ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՏԱՐՐԵՐԻ Դ. Ի. ՄԵՆԴԵԼԵԵՎԻ ՊԱՐԲԵՐԱԿԱՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԸ

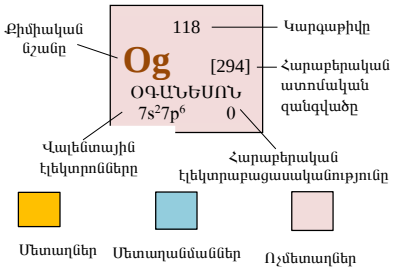
1 (I Ա)	2 (II Ա)	3 (III Բ)	4 (IV Բ)	5 (V Բ)	6 (VI Բ)	7 (VII Բ)	8 (VIII Բ)	9 (VIII Բ)	10 (VIII Բ)	11 (I Բ)	12 (II Բ)	13 (III Ա)	14 (IV Ա)	15 (V Ա)	16 (VI Ա)	17 (VII Ա)	18 (VIII Ա)
1 **H** 1,01 ՋՐԱԾԻՆ $1s^1$ 2,20																	2 **He** 4,00 ՀԵԼԻՈՒՄ $1s^2$ 0
3 **Li** 6,94 ԼԻԹԻՈՒՄ $2s^1$ 0,98	4 **Be** 9,01 ԲԵՐԻԼԻՈՒՄ $2s^2$ 1,57											5 **B** 10,81 ԲՈՐ $2s^22p^1$ 2,04	6 **C** 12,01 ԱԾԽԱԾԻՆ $2s^22p^2$ 2,55	7 **N** 14,01 ԱԶՈՏ $2s^22p^3$ 3,04	8 **O** 16,00 ԹԹՎԱԾԻՆ $2s^22p^4$ 3,44	9 **F** 19,00 ՖՏՈՐ $2s^22p^5$ 3,98	10 **Ne** 20,18 ՆԵՈՆ $2s^22p^6$ 0
11 **Na** 22,99 ՆԱՏՐԻՈՒՄ $3s^1$ 0,93	12 **Mg** 24,31 ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄ $3s^2$ 1,31											13 **Al** 26,98 ԱԼՅՈՒՄԻՆ $3s^23p^1$ 1,61	14 **Si** 28,09 ՍԻԼԻՑԻՈՒՄ $3s^23p^2$ 1,90	15 **P** 30,97 ՖՈՍՖՈՐ $3s^23p^3$ 2,19	16 **S** 32,06 ԾԾՈՒՄԲ $3s^23p^4$ 2,58	17 **Cl** 35,45 ՔԼՈՐ $3s^23p^5$ 3,16	18 **Ar** 39,95 ԱՐԳՈՆ $3s^23p^6$ 0
19 **K** 39,10 ԿԱԼԻՈՒՄ $4s^1$ 0,82	20 **Ca** 40,08 ԿԱԼՑԻՈՒՄ $4s^2$ 1,00	21 **Sc** 44,96 ՍԿԱՆԴԻՈՒՄ $4s^23d^1$ 1,36	22 **Ti** 47,87 ՏԻՏԱՆ $4s^23d^2$ 1,54	23 **V** 50,94 ՎԱՆԱԴԻՈՒՄ $4s^23d^3$ 1,63	24 **Cr** 52,00 ՔՐՈՄ $4s^13d^5$ 1,66	25 **Mn** 54,94 ՄԱՆԳԱՆ $4s^23d^5$ 1,55	26 **Fe** 55,85 ԵՐԿԱԹ $4s^23d^6$ 1,80	27 **Co** 58,93 ԿՈԲԱԼՏ $4s^23d^7$ 1,88	28 **Ni** 58,69 ՆԻԿԵԼ $4s^23d^8$ 1,91	29 **Cu** 63,55 ՊՂԻՆՁ $4s^13d^{10}$ 1,90	30 **Zn** 65,38 ՑԻՆԿ $4s^23d^{10}$ 1,65	31 **Ga** 69,72 ԳԱԼԻՈՒՄ $4s^24p^1$ 1,81	32 **Ge** 72,61 ԳԵՐՄԱՆԻՈՒՄ $4s^24p^2$ 2,01	33 **As** 74,92 ԱՐՍԵՆ $4s^24p^3$ 2,18	34 **Se** 78 ,96 ՍԵԼԵՆ $4s^24p^4$ 2,55	35 **Br** 79,90 ԲՐՈՄ $4s^24p^5$ 2,98	36 **Kr** 83,80 ԿՐԻՊՏՈՆ $4s^24p^6$ 0
37 **Rb** 85,47 ՌՈՒԲԻԴԻՈՒՄ $5s^1$ 0,82	38 **Sr** 87,62 ՍՏՐՈՆՑԻՈՒՄ $5s^2$ 0,95	39 **Y** 88,91 ԻՏՐԻՈՒՄ $5s^24d^1$ 1,22	40 **Zr** 91,22 ՑԻՐԿՈՆԻՈՒՄ $5s^24d^2$ 1,33	41 **Nb** 92,91 ՆԻՈԲԻՈՒՄ $5s^14d^4$ 1,60	42 **Mo** 95,94 ՄՈԼԻԲԴԵՆ $5s^14d^5$ 2,16	43 **Tc*** [98] ՏԵԽՆԵՑԻՈՒՄ $5s^24d^5$ 1,90	44 **Ru** 101,07 ՌՈՒԹԵՆԻՈՒՄ $5s^14d^7$ 2,28	45 **Rh** 102,91 ՌՈԴԻՈՒՄ $5s^14d^8$ 2,20	46 **Pd** 106,42 ՊԱԼԱԴԻՈՒՄ $5s^04d^{10}$ 2,20	47 **Ag** 107,87 ԱՐԾԱԹ $5s^14d^{10}$ 1,93	48 **Cd** 112,41 ԿԱԴՄԻՈՒՄ $5s^24d^{10}$ 1,69	49 **In** 114,82 ԻՆԴԻՈՒՄ $5s^25p^1$ 1,78	50 **Sn** 118,71 ԱՆԱԳ $5s^25p^2$ 1,96	51 **Sb** 121,76 ԾԱՐԻՐ $5s^25p^3$ 2,05	52 **Te** 127,60 ՏԵԼՈՒՐ $5s^25p^4$ 2,10	53 **I** 126,90 ՅՈԴ $5s^25p^5$ 2,66	54 **Xe** 131,29 ՔՍԵՆՈՆ $5s^25p^6$ 0
55 **Cs** 132,91 ՑԵԶԻՈՒՄ $6s^1$ 0,79	56 **Ba** 137,33 ԲԱՐԻՈՒՄ $6s^2$ 0,89	57 **La*** 138,91 ԼԱՆԹԱՆ $6s^25d^1$ 1,10	72 **Hf** 178,49 ՀԱՖՆԻՈՒՄ $6s^25d^2$ 1,30	73 **Ta** 180,95 ՏԱՆՏԱԼ $6s^25d^3$ 1,50	74 **W** 183,84 ՎՈԼՖՐԱՄ $6s^25d^4$ 2,36	75 **Re** 186,21 ՌԵՆԻՈՒՄ $6s^25d^5$ 1,90	76 **Os** 190,23 ՕՍՄԻՈՒՄ $6s^25d^6$ 2,20	77 **Ir** 192,22 ԻՐԻԴԻՈՒՄ $6s^25d^7$ 2,20	78 **Pt** 195,08 ՊԼԱՏԻՆ $6s^15d^9$ 2,28	79 **Au** 196,97 ՈՍԿԻ $6s^15d^{10}$ 2,54	80 **Hg** 200,59 ՍՆԴԻԿ $6s^25d^{10}$ 2,00	81 **Tl** 204.38 ԹԱԼԻՈՒՄ $6s^26p^1$ 2,04	82 **Pb** 207,20 ԿԱՊԱՐ $6s^26p^2$ 2,33	83 **Bi** 208,98 ԲԻՍՄՈՒԹ $6s^26p^3$ 2,02	84 **Po** [209] ՊՈԼՈՆԻՈՒՄ $6s^26p^4$ 2,00	85 **At** [210] ԱՍՏԱՏ $6s^26p^5$ 2,20	86 **Rn** [222] ՌԱԴՈՆ $6s^26p^6$ 0
87 **Fr** [223] ՖՐԱՆՍԻՈՒՄ $7s^1$ 0,86	88 **Ra** [226] ՌԱԴԻՈՒՄ $7s^2$ 0,97	89 **Ac**** [227] ԱԿՏԻՆԻՈՒՄ $7s^26d^1$ 1,10	104 **Rf** [267] ՌԵԶԵՐՖՈՐԴԻՈՒՄ $7s^26d^2$	105 **Db** [268] ԴՈՒԲՆԻՈՒՄ $7s^26d^3$	106 **Sg** [269] ՍԻԲՈՐԳԻՈՒՄ $7s^26d^4$	107 **Bh** [270] ԲՈՐԻՈՒՄ $7s^26d^5$	108 **Hs** [269] ՀԱՍԻՈՒՄ $7s^26d^6$	109 **Mt** [278] ՄԱՅՏՆԵՐԻՈՒՄ $7s^26d^7$	110 **Ds** [281] ԴԱՐՄՇՏԱԴՏԻՈՒՄ $7s^26d^8$	111 **Rg** [281] ՌԵՆՏԳԵՆԻՈՒՄ $7s^26d^9$	112 **Cn** [285] ԿՈՊԵՌՆԻԿՈՒՄ $7s^26d^{10}$	113 **Nh** [286] ՆԻՀՈՆԻՈՒՄ $7s^27p^1$	114 **Fl** [289] ՖԼԵՐՈՎԻՈՒՄ $7s^27p^2$	115 **Mc** [289] ՄՈՍԿՈՎԻՈՒՄ $7s^27p^3$	116 **Lv** [293] ԼԻՎԵՐՄՈՐԻՈՒՄ $7s^27p^4$	117 **Ts** [294] ՏԵՆԵՍԻՈՒՄ $7s^27p^5$	118 **Og** [294] ՕԳԱՆԵՍՈՆ $7s^27p^6$ 0
s տարրեր		d տարրեր										p տարրեր					

* Լ Ա Ն Թ Ա Ն Ո Ի Դ Ն Ե Ր (հարաբերական էլեկտրաբացասականությունը՝ 1,08-1,14)

58 **Ce** 140,12 ՑԵՐԻՈՒՄ $6s^25d^14f^1$	57 **Pr** 140,91 ՊՐԱԶԵՈԴԻՄ $6s^24f^3$	60 **Nd** 144,24 ՆԵՈԴԻՄ $6s^24f^4$	61 **Pm** [145] ՊՐՈՄԵԹԻՈՒՄ $6s^24f^5$	62 **Sm** 150,36 ՍԱՄԱՐԻՈՒՄ $6s^24f^6$	63 **Eu** 151,96 ԵՎՐՈՊԻՈՒՄ $6s^24f^7$	64 **Gd** 157,25 ԳԱԴՈԼԻՆԻՈՒՄ $6s^24f^75d^1$	65 **Tb** 158,93 ՏԵՐԲԻՈՒՄ $6s^24f^9$	66 **Dy** 162,50 ԴԻՍՊՐՈԶԻՈՒՄ $6s^24f^{10}$	67 **Ho** 164,93 ՀՈԼՄԻՈՒՄ $6s^24f^{11}$	68 **Er** 167,26 ԷՐԲԻՈՒՄ $6s^24f^{12}$	69 **Tm** 168,93 ՏՈՒԼԻՈՒՄ $6s^24f^{13}$	70 **Yb** 173,04 ԻՏԵՐԲԻՈՒՄ $6s^24f^{14}$	71 **Lu** 174,97 ԼՅՈՒՏԵՑԻՈՒՄ $6s^25d^1$

** Ա Կ Տ Ի Ն Ո Ի Դ Ն Ե Ր (հարաբերական էլեկտրաբացասականությունը՝ 1,00-1,20)

90 **Th** 232,04 ԹՈՐԻՈՒՄ $7s^26d^2$	91 **Pa** 231,04 ՊՐՈՏԱԿՏԻՆԻՈՒՄ $7s^25f^26d^1$	92 **U** 238,03 ՈՒՐԱՆ $7s^25f^36d^1$	93 **Np** [237] ՆԵՊՏՈՒՆԻՈՒՄ $7s^25f^46d^1$	94 **Pu** [244] ՊԼՈՒՏՈՆԻՈՒՄ $7s^25f^56d^1$	95 **Am** [243] ԱՄԵՐԻՑԻՈՒՄ $7s^25f^7$	96 **Cm** [247] ԿՅՈՒՐԻՈՒՄ $7s^25f^76d^1$	97 **Bk** [247] ԲԵՐԿԼԻՈՒՄ $7s^25f^9$	98 **Cf** [251] ԿԱԼԻՖՈՐՆԻՈՒՄ $7s^25f^{10}$	99 **Es** [252] ԷՅՆՇՏԵՅՆԻՈՒՄ $7s^25f^{11}$	100 **Fm** [257] ՖԵՐՄԻՈՒՄ $7s^25f^{12}$	101 **Md** [258] ՄԵՆԴԵԼԵՎԻՈՒՄ $7s^25f^{13}$	102 **No** [259] ՆՈՐԵԼԻՈՒՄ $7s^25f^{14}$	103 **Lr** [266] ԼՈՒՐԵՆՍԻՈՒՄ $7s^26d^1$
f տարրեր													



*** Քառակուսի փակագծերում բերված են կիսատրոհման առավել մեծ պարբերությամբ իզոտոպների զանգվածային թվերը

© Օ.Ա. Քամալյանի խմբագրությամբ , 2018

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

Ռ. Խ. ԱԴԱՄՅԱՆ

ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱ

Երկու հատորով

Հատոր 1

ՈՉԱՆՑՈՒՄԱՅԻՆ ՏԱՐՐԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

ԳԻՐՔ 1

ԵՊՀ ՀՐԱՏԱՐԱԿՉՈՒԹՅՈՒՆ

ԵՐԵՎԱՆ

2018

ՀՏԴ 546
ԳՄԴ24.1
Ա 192

ՀՀ ԿԳ նախարարության կողմից հաստատվել է
որպես բուհական դասագիրք

Հրատարակության է երաշխավորել
ԵՊՀ քիմիայի ֆակուլտետի գիտական խորհուրդը

Խմբագիր՝ քիմ. գիտ. դոկտոր, պրոֆեսոր Ռ. Ս. Հարությունյան

Ադամյան Ռ. Խ.

Ա 192 Անօրգանական քիմիա (երկու հատորով)/ Ռ. Խ. Ադամյան . -Եր.:
ԵՊՀ հրատ., 2018.
Հատոր 1: Ոչանցումային տարրերի քիմիա, 382 էջ:

Առաջին անգամ ներկայացվում է «Անօրգանական քիմիա» առարկայի հայերեն դասագիրք, որը համապատասխանում է Երևանի պետական համալսարանի «Անօրգանական քիմիա» առարկայի ուսումնական ծրագրին: Այն ընդգրկում է **S** և **P** տարրերի ու դրանց միացությունների քիմիան տրամաբանական հերթականությամբ և շարադրված է պարբերական համակարգի երկար պարբերությունների տարբերակով:

Դասագիրքը նախատեսված է քիմիա, կիրառական քիմիա, դեղագիտական քիմիա մասնագիտությունների, կենսաբանության, աշխարհագրության և երկրաբանության ֆակուլտետների ուսանողների համար: Այն կարող է օգտակար լինել նաև այլ բուհերի ուսանողներին, քիմիկոս գիտաշխատողներին, մագիստրանտներին, հայցորդներին, ասպիրանտներին ու հանրակրթական դպրոցների ուսուցիչներին, ինչպես նաև առհասարակ քիմիայով հետաքրքրվողներին:

ՀՏԴ 546
ԳՄԴ24.1

ISBN 978-5-8084-2288-9

© ԵՊՀ հրատ., 2018

© Ադամյան Ռ. Խ., 2018

ԱՌԱՋԱԲԱՆ

Երկու հատորից բաղկացած «Անօրգանական քիմիա» առարկայի դասագրքում, որը հիմնականում հայցեագրված է առաջին կուրսեցիներին, տարրերի և դրանց միացությունների հատկությունները ներկայացված են Դ. Մենդելեևի պարբերական համակարգի երկար պարբերությունների տարբերակով:

Չնայած կարճ պարբերությունների տարբերակի համընդհանուր օգտագործմանը՝ այն ունի զգալի թերություններ. միևնույն խմբում միավորված են տարրեր, որոնք սկզբունքորեն տարբերվում են ֆիզիկական և քիմիական հատկություններով: Այդպիսի օրինակ են ալկալիական (ամենատիպիկ մետաղները) և քիմիական բնույթով և հատկություններով դրանցից էապես տարբերվող պղնձի ենթախմբի (ամենապասիվ) մետաղները: Նույնը կարելի է ասել նաև 7-րդ խմբի մասին, որում ընդգրկված ամենաակտիվ ոչ մետաղները (հալոգենները) և մետաղները (մանգանի ենթախումբ):

Պարբերական համակարգի ժամանակակից երկար պարբերությունների տարբերակը հիմնված է ավելի ճիշտ և պարզ հիմքի վրա, այն է՝ տարրերի, ատոմների էլեկտրոնային օրբիտալների լրացումը դրանց ատոմների լիցքի աճմանը զուգընթաց: Գրքի առաջին հատորում, որը բաղկացած է երկու գրքից: Առաջին գիրքը ներառում է Ջրածին, պարբերական համակարգի 1-ին, 2-րդ, 13-րդ և 14-րդ խմբի տարրերը, իսկ երկրորդը՝ 15-18 խմբերի տարրերը: Համակարգված շարադրված է **s** և **p** տարրերի քիմիան: Գրքի ամեն մի գլխում (9 գլուխ) ներկայացված է առանձին խմբերի տարրերի քիմիան, բացառություն է կազմում միայն առաջին գլուխը, որը վերաբերում է ջրածնին, ջրին և ջրածնի պերօքսիդին:

Ամեն մի գլխում նյութի շարադրումը սկսվում է խմբի ընդհանուր բնութագրմամբ. ատոմների էլեկտրոնային ուրվագծերի անալիզով, հնարավոր օքսիդացման աստիճաններով, միացությունների ընդհանուր հատկությունների և թթվահիմնային հատկությունների պարզաբանմամբ:

Առանձնացված է յուրաքանչյուր խմբի տիպիկ (ըստ Մենդելեևի) տարրերի քիմիան, այնուհետև ներկայացվում է խմբերում ենթախմբերի քիմիան. նման մոտեցում ավելի ընդունելի է ուսանողների կողմից, իհարկե, ավելի հարմար կլիներ բոլոր տարրերը ներկայացնել առանձին-առանձին, սակայն հաշվի առնելով, որ դասագիրքի ծավալն այդպես կմեծանա, ընտրվեց նշված տարբերակը: Դասագրքի առանձնահատկությունն այն է, որ պարբերական համակարգի խմբերում և պարբերություններում քիմիական միացությունների կառուցվածքները և հատկությունները քննարկվում են այդ շար-

քերում քիմիական կապերի փոփոխության անալիզի հիմքի վրա՝ իոնայինից մինչև կովալենտային:

Դասագրքում տեղ են գտել անօրգանական միացությունների կառուցվածքների և հատկությունների ժամանակակից հայացքների արտացոլումները:

Երկատոմ պարզ մոլեկուլների, ինչպես նաև ջրի, հալոգենաջրածինների, ամոնիակի և ածխածնի (III) օքսիդի մոլեկուլների քննարկման ժամանակ օգտագործվել է մոլեկուլային օրբիտալների եղանակը, բերված են երկրորդային պարբերականության բացատրությունները:

Դասագրքում ներկայացվում են շատ բարդ անօրգանական միացությունների բանաձևերը և կառուցվածքները, ինչը մեխանիկորեն հիշել պարտադիր չէ, պարզապես դրանք բերված են ընդհանուր օրինաչափությունների լուսաբանման համար:

Դասագրքում տեղ են գտել ոչանցումային բոլոր տարրերի կիրառությունները, կոմպլեքսային միացությունները, կենսաբանական նշանակությունները, ինչպես նաև տարրերին վերաբերող պատմական ակնարկները:

Օգտվելով առիթից՝ հեղինակը շնորհակալություն է հայտնում Երևանի պետական համալսարանի քիմիայի ֆակուլտետի Անօրգանական և անալիզի քիմիայի ամբիոնի աշխատակիցներին՝ դասագրքի պատրաստմանն օժանդակելու համար: Խորին երախտագիտության է հայտնում նույն ամբիոնի վարիչ ք. գ. դ., պրոֆ. Ռ. Ս. Հարությունյանին դասագրքի խմբագրման համար, պրոֆ. Ս. Կ. Գրիգորյանին՝ ջրածին, թթվածին և սիլիցիում տարրերի քիմիայի ձևակերպման օժանդակության համար, ամբիոնի նախկին աշխատակից, դոցենտ Ռ. Ա. Սարգսյանին և Խ. Աբովյանի անվան հայկական պետական մանկավարժական համալսարանի քիմիայի և դրա դասավանդման մեթոդիկայի ամբիոնի նախկին աշխատակից, դոցենտ Ֆ. Խ. Ալեքսանյանին՝ կատարած արժեքավոր դիտողությունների համար, Հայաստանի ազգային ագրարային համալսարանի քիմիայի ամբիոնի վարիչ, պրոֆ. Օ. Ա. Քամալյանին՝ պարբերական համակարգի վերափոխման և ձևավորման համար, ինչպես նաև ԵՊՀ ֆարմացիայի ինստիտուտի աշխատակից Ա. Հ. Հարությունյանին՝ դասագրքի նկարների ձևավորման համար:

Լինելով «Անօրգանական քիմիա» առարկայի հայերեն առաջին դասագիրքը՝ այն, անշուշտ, զերծ չի լինի թերություններից, և հեղինակը սիրով ու երախտագիտությամբ կընդունի շահագրգիռ բոլոր մասնագետների այն բոլոր դիտողությունները, որոնք, անշուշտ, կնպաստեն դասագրքի որակի էլ ավելի բարձրացմանը:

ԳԼՈՒԽ 1

ՋՐԱԾԻՆ

1.1. ԴԻՐՔԸ ՊԱՐԲԵՐԱԿԱՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ: ԱՐԺԵՔԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ: ՏԱՐԱԾՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲՆՈՒԹՅԱՆ ՄԵՋ: ԻԶՈՏՈՊՆԵՐԸ

Պարբերական համակարգում **ջրածնի** գրաված դիրքի առանձնահատկությունը պայմանավորված է նրանով, որ այն, գտնվելով երկու տարր ($_1$**H** և $_2$**He**) պարունակող առաջին պարբերությունում, օժտված է **ալկալիական** մետաղներին և **հալոգեններին** բնորոշ հատկություններով:

Ջրածնի ատոմը կազմված է մեկ **պրոտոնից** և մեկ **էլեկտրոնից**: Ջրածնի **1s**^{1} էլեկտրոնային ուրվագիծը նման է ալկալիական մետաղների ատոմների (արժեքական) էլեկտրոնների ուրվագծերին: Սակայն ջրածնի մոտ ներքին էլեկտրոնային շերտի բացակայության պատճառով չի կարելի այն համարել ալկալիական մետաղների էլեկտրոնային նմանակը:

Ինչպես ալկալիական մետաղները, ջրածինը ևս համարվում է վերականգնիչ և ցուցաբերում է **+1** օքսիդացման աստիճան: Միանման է նաև շատ կարևոր միացությունների քանակաչափությունը:

Հալոգենների նման ջրածնի ատոմի էլեկտրոնային շերտը լրացնելու համար պակասում է մեկ էլեկտրոն, որով և պայմանավորված է **հիդրիդ** իոնի (**H**$^-$), գոյությունը: Հալոգենների նման մոլեկուլային ջրածինը ունի հալման և եռման ցածր ջերմաստիճաններ (համապատասխանաբար **-259,2** և **-252,8 °C**): Սակայն հալոգենների և ջրածնի հատկությունների միջև կան նաև էական տարբերություններ, օրինակ՝ ջրածնի իոնացման պոտենցիալը ավելի մեծ է, քան հալոգեններինը: Մեծ է նաև ջրածնի և ալկալիական մետաղների հատկությունների տարբերությունը:

Ի տարբերություն ալկալիական մետաղների **իոնային** բնույթի միացությունների՝ ջրածնի համար գերակշռում է **կովալենտային** կապ առաջացնելու հատկությունը, որը և պայմանավորում է ալկալիական մետաղների ու ջրածնի հատկությունների մեծ տարբե-

ությունը: Միևնույն ժամանակ պարզվում է, որ ջրածինը առաջին իոնացման էներգիայի արժեքով (I_1 = 1312 կՋ/մոլ) մոտ է 14-րդ խմբի տարրերին (ածխածնի համար I_1 = 1086 կՋ/մոլ): 14-րդ խմբի տարրերի նման ջրածինն ունի կիսով լրացված արտաքին էներգիական մակարդակ: Այսպիսով՝ ջրածինը պարբերական համակարգում զբաղեցնում է հատուկ դիրք, և պատահական չէր, որ պարբերական համակարգի առաջին տարբերակում (1869 թ.) Դ. Մենդելեևը ջրածնի համար առանձնացրել էր հատուկ սյունյակ:

Հաշվի առնելով ջրածնի քիմիական հատկությունների յուրահատկությունները՝ պետք է հաշվի առնել, որ այն պարբերական համակարգի կարճ տարբերակում (կարճ պարբերություններով) գտնվում էր և՛ I, և՛ VII խմբերում, սակայն ներկայումս համընդհանուր օգտագործվող երկար պարբերություններով տարբերակում ջրածինը պետք է գտնվի առաջին խմբում, քանի որ երկար տարբերակը կառուցված է էլեկտրոնային պարզ ուրվագծից բարդին անցնելու սկզբունքով: Բացի դրանից՝ հոմոմոլեկուլային միացություն հանդիսացող մոլեկուլային ջրածինը (H_2) միակ ջրածին պարունակող նյութն է, որում իրականացվում է առանց իոնային բաղադրիչի զուտ կովալենտային կապ: Սովորաբար ջրածնի հետ քիմիական կապերում առկա է իոնային բաղադրիչը, անգամ եթե ջրածնի և մյուս տարրի էլեկտրաբացասականությունների տարբերությունը տարաատոմային միացության մեջ շատ փոքր է:

Հիդրիդ իոնում ջրածինն ունի հելիումի ատոմի նման $1s^2$ էլեկտրոնային կառուցվածք: էլեկտրոնի հանդեպ ջրածնի H^0 ատոմի խնամակցությունը փոքր է ($\Delta H = -72,8$ կՋ/մոլ): Այդպիսի քանակությամբ ջերմության անջատումը չի փոխհատուցում մոլեկուլային ջրածնի տրոհման ծախսերը ($\Delta H = +215,9$ կՋ/մոլ), այդ պատճառով $0,5H_2 \rightarrow H^-$ փոխարկման գումարային ջերմակլանիչ արդյունքը կազմում է + 149,0 կՋ/մոլ: Նման փոխարկումները հալոգենների մոտ ուժեղ ջերմանջատիչ են, օրինակ՝ $0,5Br_2 \rightarrow Br^-$ գործընթացը բնութագրվում է $\Delta H = -326,4$ կՋ/մոլ արժեքով:

Բնական է, որ հիդրիդ իոնի առաջացման ջերմակլանիչ ռեակցիան կարող է ընթանալ, եթե ռեակցիայի արգասիքը համարվող բյուրեղային և բյուրեղային կառուցվածքի առաջացման ջերմարդյունքը փոխհատուցում է H^- իոնի առաջացման հետ կապված ծախսերը: Իրոք, այն միացությունները, որոնք պարունակում են հիդրիդ իոններ (առաջին հերթին՝ ալկալիական և հողալկալիական մետաղների հիդրիդներ), համարվում են բյուրեղային միացություններ: Սակայն, H^- իոնի մեծ շառավղի և H_2 մոլեկուլի բարձր կայունության պատճառով ալկալիական մետաղների հիդրիդների առաջացման ջերմարդյունքը 3÷4 անգամ ավելի փոքր է, քան MX հալոգենիդներինը:

Առանձին հիդրիդ իոնի շառավիղի մեծությունը (**0,208 նմ**) դրա էլեկտրոնային թաղանթի ձևափոխելիության պատճառ է: Օրինակ՝ ալկալիական մետաղների հիդրիդներում բյուրեղագիտական (այսինքն՝ փորձնականորեն որոշված) H^--ի իոնական շառավիղը կազմում է **0,130** նմ: Տեսական արժեքից այդ տարբերությունը ցույց է տալիս հիդրիդ իոնի էլեկտրոնային թաղանթի խիստ ձևափոխելիությունը, որը պայմանավորված է «աղանման» հիդրիդների առաջացման դեպքում կովալենտ ուժերի էական ներդրումով: Օրինակ՝ լիթիումի հիդրիդում՝ $Li^{+0,8}H^{-0,8}$ լիցքերի բաշխումը զգալիորեն տարբերվում է ենթադրվող իոնային Li^+H^- մոդելից: Քանի որ հիդրիդ իոնի երկրորդ էլեկտրոնը հեշտ է պոկվում, այն օժտված է ուժեղ վերականգնիչ հատկությամբ՝ $E_0(H_2/H^-)$ **= -2,25 Վ,** այն դեպքում, երբ հայտնի վերականգնիչ յոդիդ իոնի նշված հատկությունն է՝ $E_0(I_2/I^-)$ **= 0,54 Վ**:

Ջրածնի կարևորագույն արժեքական ձևը՝ **պրոտոնը** (H^+) նույնպես օժտված է **+1** կատիոններին բնորոշ մի շարք յուրահատկություններով:

Ջրածնի իոնացման պոտենցիալը (**13,60 էՎ**) գերազանցում է **քսենոն** ազնիվ գազի իոնացման պոտենցիալին (**12,13 էՎ**): ($\mathbf{H^0_{գազ} = H^{0+}_{գազ} + e}$) համապատասխան H^+-ի առաջացման էնթալպիան դրական մեծ մեծություն է՝ **ΔH = +138,1 կՋ/մոլ:** Եթե պրոտոնը առաջանում է մոլեկուլային ջրածնից, ապա այդ մեծությանը գումարվում է **ΔH = +215,9 կՋ/մոլ** արժեքով բնութագրվող ատոմացման ջերմանջատիչ արդյունքը: Պարզ է, որ մոլեկուլային ջրածնի փոխարկումը պրոտոնի էներգիապես շահավետ չէ, դրա համար, որպես կանոն, էլեկտրոնի հանդեպ պրոտոնի ունեցած մեծ խնամակցության պատճառով ջրածնական միացություններում իրականացվում է ոչ թե մաքուր իոնային կապ, այլ բևեռացված կովալենտային կապ:

Պրոտոնի մեծ բևեռացնող արդյունքն առաջին հերթին կապված է արտակարգ փոքր չափերի հետ (ջրածնի ատոմի շառավիղը մոտ **0,1 նմ.** է, իսկ պրոտոնի շառավիղը հինգ կարգով փոքր է դրանից):

Պրոտոնի մեծ բևեռացնող ազդեցության հետևանք է խտացված համակարգերում դրա անկայունությունը: Միայն **պլազմայում** կարելի է հայտնաբերել «ազատ» պրոտոն, իսկ խտացված համակարգերում այն արագորեն կապվում է միջավայրի մասնիկների հետ: Օրինակ՝ հեղուկ ջրում առաջացնում է հիդրոքսոնիում իոն, որն ուղեկցվում է մեծ քանակությամբ էներգիայի անջատումով.

$$H^+_{գազ} + (n + 1)H_2O = H_3O^+ \cdot nH_2O,\ \Delta H = -1121,3\ \text{կՋ/մոլ:}$$

Այսպիսով՝ «ազատ» պրոտոն ջրում, իրոք, գոյություն չունի, և բոլոր ռեակցիաները, կապված պրոտոն պարունակող ազդանյութերի (տրոհման) հետ, իրականում սահմանափակվում են միջավայրի մասնիկների հետ միավորումների առաջացմամբ: Ջրածնի քիմիայի յուրահատկությունը դրա՝ **ջրածնական** կապ առաջացնելու և օքսիդների պրոտոնացման ռեակցիաների մեջ է:

Ջրածնի կատիոնը՝ H^+-ը, էներգիապես այնքան ագրեսիվ է, որ սովորական պայմաններում չի կարող գոյություն ունենալ, օրինակ, ինչպես նշվեց, այն ջրում իրեն շրջապատում է ջրի մոլեկուլներով՝ առաջացնելով հիդրոքսոնիում իոններ: Հակառակը, ալկալիական մետաղների իոնները հիդրատացվում են շատ թույլ: Այդ պատճառով ջրածնի կատիոնային H^+ վիճակը, որը պետք է մոտեցներ ջրածնի քիմիան ալկալիական մետաղների քիմիային, ըստ էության, ձևական է:

Դեռևս միջին դարերից հայտնի է, որ թթուների և մետաղների փոխազդեցության ժամանակ անջատվում է այրվող գազ: 1766 թ. անգլիացի գիտնական Գ. Կևենդիշը հավաքեց և ուսումնասիրեց այդ գազը՝ անվանելով այն «**այրվող օդ**»: 1783 թ. Ա. Լավուազեն քիմիական անալիզով «այրվող օդը» դիտարկեց որպես նոր տարր՝ անվանելով այն «**հիդրոգեն**» (հունարեն «հիդրո»– «ջուր» և «գեննաու»–«ծնում» եմ, այսինքն՝ ջուր ծնող):

Ջրածինը տիեզերքի ամենատարածված տարրն է: Ջրածինը մտնում է աստղերի և միջգալակտիկական գազերի բաղադրության մեջ, արեգակի զանգվածի մոտ **50 %**-ը կազմում է ջրածինը: Ջրածինը տարրերից ամենաթեթևն է, այդ պատճառով դրա ատոմներն առավել հեշտ են հաղթահարում գրավիտացիոն դաշտը և հեռանում երկրի մթնոլորտից: Հենց դրանով է բացատրվում այն հանգամանքը, որ ատոմների թվով (**15,4 %**) ջրածինը երկրակեղևում զբաղեցնում է երրորդ տեղը՝ զիջելով ավելի ծանր թթվածնին և սիլիցիումին: Ամբողջ երկրի կեղևից ջրածնին բաժին է ընկնում մոտ **0,15 %**: Ջրածինը մեծ դեր է կատարում երկրի կեղևի «կյանքում». երկրի շատ բաղադրիչների հետ այն առաջացնում է միացություններ և պայմանավորում տարրերի տեղաշարժը (միգրացիա): Արեգակի և ուրիշ աստղերի վրա ջրածինը գտնվում է ատոմային վիճակում, իսկ միջաստղային միջավայրում՝ մասամբ իոնացված երկատոմ մոլեկուլների ձևով: Ջրածինը պարզ նյութի ձևով հետքային քանակներով գտնվում է երկրի մթնոլորտի վերին շերտերում, քիչ քանակությամբ՝ հրաբխային և նավթային գազերի բաղադրության մեջ: Միացությունների ձևով ջրածինը հիմնականում մտնում է ջրի, բազմաթիվ օրգանական և անօրգանական միացությունների բաղադրության մեջ:

Ջրածինը ունի երեք իզոտոպ, որոնք ունեն միջուկի միևնույն լիցքը և տարբեր զանգվածներ: Բնության մեջ գերակշռում է դրանցից ամենաթեթևը՝ $^{1}_{1}H$ (**99,985 %**), որն երբեմն անվանվում է **պրոտիում** (հունարեն՝ «պրոտոս»-«առաջնային»): Բնական ջրածնի միայն **0,0156 %**-ը բաժին է ընկնում «ծանր» ջրածնին՝ **դեյտերիումին** ($^{2}_{1}H$ կամ **D**), որի միջուկի մեջ պրոտոնի հետ մտնում է նաև նեյտրոն (հունարեն՝ «դեյտերիոս»–«այլ», «երկրորդային»): Պրոտիումի նման դեյտերիումը չի համարվում ճառագայթաակտիվ: Դեյտերիումի զանգվածը կրկնակի մեծ է պրոտիումի զանգվածից, այդ պատճառով դրանց առաջացրած միացությունների (**HCl** և **DCl**, H_2O և D_2O) հատկությունները տարբեր են: Դեյտերիումը մտնում է ծանր ջրի բաղադրության մեջ և ստացվում է դրա էլեկտրոլիզով:

Ջրածնի հաջորդ իզոտոպը՝ $^{3}_{1}H$ կամ **T՝ տրիտիումը** (հունարեն՝ «տրիտոս»–«երրորդ»), բնության մեջ հանդիպում է հետքային քանակով, 10^{17} ջրածնի ատոմներից միայն մեկը **T**-ն է, դրա համար զարմանալի չէ, որ այն ստացվել է արհեստականորեն՝ դեյտերիումի միացությունները ռմբակոծելով դեյտրոններով (դեյտերիումի միջուկ): Դեյտերիումի երկու միջուկների փոխազդեցության ռեակցիայի ժամանակ առաջանում են տրիտիումի և պրոտիումի միջուկներ.

$$^{2}_{1}D + ^{2}_{1}D \rightarrow ^{3}_{1}T + ^{1}_{1}H:$$

Երկրի կեղևում տրիտիումի այդպիսի չնչին պարունակությունը բացատրվում է դրա ճառագայթաակտիվությամբ: Տրիտիումի միջուկը քայքայվելով անջատում է էլեկտրոն և փոխարկվում նույն ելային տրիտիումի ատոմային զանգված ունեցող հելիումի իզոտոպի.

$$^{3}_{1}T \rightarrow ^{3}_{2}He + \beta:$$

Տրիտիումի կիսատրոհման ժամանակը **($T_{1/2}$) 12,5** տարի է: Տրիտումը առանց **γ** բաղադրիչներ պարունակող **β** ճառագայթող է, քանի որ **β** ճառագայթները օժտված են այնպիսի թափանցելիությամբ, որ կլանվում են թղթի կողմից, այդ պատճառով այն հարաբերականորեն անվտանգ է:

Տրիտիումն անընդհատ առաջանում է մթնոլորտի վերին շերտերում տիեզերական ճառագայթների ազդեցությամբ առաջացած միջուկային ռեակցիաների արդյունքում: Այդ ժամանակ առաջացած նեյտրոնները ռեակցում են ազոտի հետ.

$$^{14}_{7}N\,(^{1}_{0}n + ^{12}_{6}C)\ ^{3}_{1}T:$$

Այժմ տրիտիում ստանում են՝ միջուկային ռեակտորներում լիթիումի $^{3}_{6}Li$ իզոտոպը նեյտրոններով ճառագայթելով.

$$^{6}_{3}Li + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{3}_{1}T + ^{4}_{2}He:$$

Տրիտիումն ունի մեծ նշանակություն ջերմամիջուկային ռեակցիաների իրագործման ժամանակ, մասամբ օգտագործվում է ջրածնային ռումբում: Ջերմամիջուկային պայթման ժամանակ տեղի ունեցող ռեակցիայի հավասարումն ունի հետևյալ տեսքը.

$$^{2}_{1}D + ^{3}_{1}T \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n:$$

Նշված ռեակցիայի ընթացքում ջրածնի ավելի թեթև երկու ատոմներից ստացվում են ավելի ծանր հելիումի ատոմ և նեյտրոն, ինչն ուղեկցվում է ահռելի քանակությամբ էներգիայի անջատումով:

Պետք է նշել, որ թեթև ջրածինը՝ **(H_2)**, ունի երկու ձևափոխություններ՝ **օրթոջրածիններ** և **պարաջրածիններ,** որոնց եռման ջերմաստիճանները տարբերվում են մոտ **0,3 °C**-ով: Բացի դրանից՝ օրթոջրածիններ և պարաջրածիններ չունեն միատեսակ ջերմունակություն (պինդ վիճակում տարբերությունն ավելի մեծ է, քան գազային վիճակում): Հատկությունների տարբերությունը պայմանավորված է նրանով, որ ջրածնի մոլեկուլում օրթոջրածնի ատոմային միջուկն ունի զուգահեռ միջուկային սպիններ, իսկ պարաջրածնի մոլեկուլում՝ հակազուգահեռ: Սովորական պայմաններում ջրածինը պարունակում է **25 %** պարաջրածիններ և **75 %** օրթոջրածիններ: Ջերմաստիճանը իջեցնելիս հավասարակշռությունը տեղաշարժվում է դեպի պարաջրածնի կողմը: Այդ ձևափոխությունները կարելի է իրարից բաժանել հեղուկ ազոտի ջերմաստիճանում ածխի վրա մակակլանումով (ադսորբելով):

Պարաջրածինները և օրթոջրածինները օժտված են բացարձակապես նույն քիմիական հատկություններով:

1.2. ՋՐԱԾՆԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Արդյունաբերության մեջ ջրածին ստացվում է տարբեր եղանակներով: Մեծ քանակությամբ ջրածին ստացվում է ջրային գոլորշով պինդ վառելանյութի (կոքս) գազացումով, ընդ որում՝ ստացվում է երկու գազերի՝ **CO** և **H_2** խառնուրդ (ջրագազ կամ սինթեզ գազ).

$$C + H_2O \xrightarrow{1000^\circ C} CO + H_2:$$

Նույն արգասիքն է ստացվում նաև բնական գազի (մեթան) և ջրային գոլորշու փոխազդեցության ժամանակ (մեթանի փոխարկում).

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{1100^\circ C} CO + H_2:$$

Ստացված գազային խառնուրդը օգտագործվում է շատ օրգանական նյութերի արտադրությունում:

Եթե անհրաժեշտ է ջրածնի ելքը մեծացնել և երկու գազերը բաժանել, ապա այդ նպատակի համար ջրագազի և ջրային գոլորշու խառնուրդը անցկացնում են համապատասխան կատալիզատորի (Fe_2O_3) վրայով.

$$CO + (H_2) + H_2O \xrightarrow{450^\circ C} CO_2 + (H_2) + H_2,$$

արդյունքում տեղի են ունենում հետևյալ փոխազդեցությունները.

$$CO + Fe_2O_3 = CO_2 + 2FeO,$$

$$2FeO + H_2O = Fe_2O_3 + H_2:$$

Ստացված CO_2-ը կլանում են հիմքի լուծույթով, իսկ CO-ի մնացորդներից ազատվում են՝ ճնշման տակ տաքացված նատրիումի հիդրոքսիդի վրայով գազային խառնուրդը անցկացնելով.

$$CO + NaOH = HCOONa:$$

CO-ի մնացորդներից կարելի է ազատվել՝ գազային խառնուրդը $PdCl_2$-ի ջրային լուծույթով անցկացնելով.

$$CO + PbCl_2 + H_2O = Pb + CO_2 + 2HCl:$$

Արդյունաբերական եղանակով մաքուր ջրածին ստացվում է էլեկտրոլիտ (H_2SO_4, NaOH և այլ) պարունակող ջրի էլեկտրոլիզով, որի ժամանակ անոդի վրա անջատվում է ջրածին, իսկ կատոդի վրա՝ թթվածին՝ ըստ հետևյալ ռեակցիաների.

H_2SO_4-ի լուծույթի դեպքում.

կատոդ՝ $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$, անոդ՝ $2H_2O - 4e \rightarrow 4H^+ + O_2$:

NaOH-ի լուծույթի դեպքում.

կատոդ՝ $2H_2O + 2e \rightarrow 2OH^- + H_2$, անոդ՝ $4OH^- - 4e \rightarrow 2H_2O + O_2$:

Որպես կողմնակի նյութ՝ մեծ քանակությամբ ջրածին ստացվում է քլորի արտադրության ժամանակ՝ մեմբրանային (դիաֆրագմային) եղանակով կերակրի աղի խիտ լուծույթի էլեկտրոլիզով.

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{էլեկտրոլիզ}} 2NaOH + H_2 + Cl_2:$$

Հարց է առաջանում՝ արդյոք հնարավոր չէ այլ քիմիական եղանակներով ջուրը քայքայել պարզ նյութերի:

Արդեն հարյուր տարուց ավելի է՝ գիտնականները աշխատում են ջերմաքիմիական ցիկլի ստեղծման վրա, որը հնարավորություն կտա օգտագործելու ոչ թե էլեկտրական էներգիան, այլ ավելի էժան ջերմային էներգիան: Դեռևս 1912 թ. եղել է յուրօրինակ առաջարկ՝ կարմիր շիկացման ջերմաստիճանում (900 ÷ 1000 °C) բարիումի սուլֆիդի և մանգանի խառն օքսիդի՝ Mn_3O_4 խառնուրդով ջրային գոլորշու քայքայումը.

$$BaS + 4H_2O = BaSO_4 + 4H_2,$$

$$BaSO_4 + 8Mn_3O_4 = BaS + 12Mn_2O_3,$$

$$6Mn_2O_3 = 4Mn_3O_4 + O_2:$$

Այդպիսի շատ ցիկլեր կառուցված են O^{2-} ձևով թթվածինը մի միացությունից (թթվածնի դոնոր) մյուսին (թթվածնի ակցեպտոր) փոխանցման վրա: Շատ ցիկլերում թթվածին առաջանում է ջերմապես անկայուն օքսիդի քայքայման ժամանակ: Այդպիսի ցիկլերից մեկը հիմնված է կադմիումի սուլֆատի վրա: Աղի ջերմային քայքայումը 1000 °C-ում՝

$$CdSO_4 = CdO + SO_3,$$

$$2SO_3 = 2SO_2 + O_2,$$

համակցվում է 100 °C-ում կադմիումի օքսիդի վրայով ջրային գոլորշի և ծծմբային գազ անցկացնելիս աղի առաջացման ռեակցիայի հետ.

$$SO_2 + CdO = CdSO_3,$$

$$CdSO_3 + H_2O = CdSO_4 + H_2:$$

Այստեղ որպես թթվածնի դոնոր ծառայում է CdO-ն, իսկ ակցեպտոր՝ ծծմբի (IV) միացությունները՝ SO_2 և $CdSO_3$: Մեկ մոլ կադմիումի սուլֆատի քայքայման համար ծախսված ջերմությունը (279 կՋ/մոլ) բավարար է մեկ մոլ ջրային գոլորշին պարզ նյութերի քայքայման համար (-242 կՋ/մոլ):

Ջրածին ստացվում է նաև բնական գազի հրաքայքայման (պիրոլիզ) ժամանակ, այդ ռեակցիայի երկրորդ կարևոր արգասիքը ամորֆ ածխածինն է (մուր), որը օգտագործվում է ռեզինի արտադրության մեջ:

Լաբորատոր եղանակով ջրածինը սովորաբար ստանում են ցինկի և 20 %-անոց ծծմբական թթվի փոխազդեցությամբ.

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2:$$

Տեխնիկական ցինկը հաճախ պարունակում է քիչ քանակությամբ արսենի և անտիմոնի խառնուրդներ, որոնք անջատման պահի ջրածնով վերականգնվում են թունավոր գազերի՝ արսինի և ստիբինի: Այդպիսի խառնուրդներ պարունակող ջրածնից կարելի է թունավորվել: Քիմիական մաքուր ցինկը նույնպես ունի թերություններ, օրինակ՝ գերլարման պատճառով ռեակցիան մաքուր ցինկի հետ ընթանում է շատ դանդաղ, ռեակցիան արագացնելու համար ռեակցման խառնուրդին ավելացնում են պղնձարջասպի մի քանի բյուրեղ կամ մի քանի մլ լուծույթ: Ցինկի մակերևույթին անջատված պղինձը ստեղծում է Cu–Zn գալվանական զույգ, և ցինկի ու թթվի փոխազդեցության ռեակցիան նկատելիորեն արագանում է:

Ավելի մաքուր ջրածին ստացվում է որոշ մետաղների և ոչ մետաղների ու ալկալիների խիտ լուծույթների փոխազդեցությամբ.

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2\,[Zn(OH)_4\,] + H_2,$$

$$2Al + 2NaOH + 10H_2O = 2Na[Al(OH)_4(H_2O)_2\,] + 3H_2,$$

$$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + H_2:$$

Zn-ի և Al-ի փոխարեն կարելի է վերցնել Դևարդի համահալվածք (50 % Cu, 45 % Al և 5 % Zn): Նույնիսկ սենյակային ջերմաստիճանում այդ համահալվածքը ջրից դուրս է մղում ջրածին:

Հեշտությամբ ջրածին ստացվում է, այսպես կոչված, հիդրոգենիդի (ֆերրոսիլիցիդի փոշու, կալցիումի և նատրիումի հիդրոքսիդների խառնուրդ) այրմամբ.

$$Si + Ca(OH)_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + CaO + 2H_2:$$

Մաքուր ջրածին ստացվում է նաև երկաթ գոլորշային եղանակով, որը երկար ժամանակ եղել է արդյունաբերական եղանակ.

$$3Fe + 4H_2O \xrightarrow{1000^0C} Fe_3O_4 + 4H_2:$$

1.3. ՋՐԱԾՆԻ ԿԻՐԱՌՈՒԹՅՈՒՆԸ

Մեծ քանակությամբ ջրածին օգտագործվում է **ամոնիակի** և **քլորաջրածնի** սինթեզի համար: Ջրածնի մի մասը գնում է բուսական յուղերի հիդրոգենացման համար, օքսիդներից մետաղների (**Mo**, **W**, **Fe** և այլն) վերականգնման համար: Բարձր ջերմաստիճանային ջրածին-թթվածնային բոցը օգտագործվում է մետաղների եռակցման, կտրման և հալման ժամանակ: Լաբորատոր պրակտիկայում ջրածինը օգտագործվում է որպես վերականգնիչ:

Սինթեզ գազը օգտագործվում է մեթանոլի արտադրությունում.

$$CO + 2H_2 \xrightarrow{Cuo,\ Zno} CH_3OH,$$

ալդեհիդների ստացման համար.

$$CH_3 - CH = CH_2 + (CO + H_2) \xrightarrow{HCo(CO)_4} CH_3 - CH_2 - CH_2 - CHO,$$

ինչպես նաև որպես լվացող նյութեր (դետերգենտներ) օգտագործվող մոլեկուլային մեծ զանգվածով ալիֆատիկ սպիրտների ստացման համար.

$$CH_3 - (CH_2)_{10} - CH = CH_2 + 2(CO + H_2) \xrightarrow{HCo(CO)_4} CH_3 - (CH_2)_{12} - CH_2OH + CO:$$

Դեռևս 1930 թ. մշակվել է անօրգանական հումքից (սինթեզ գազ) ածխաջրածինների ստացման եղանակ (Ֆիշեր-Տրոպշի սինթեզ).

$$mCO + 2(m + 1)H_2 \longrightarrow C_mH_{2m+2} + mH_2O:$$

Հեղուկ ջրածինը օգտագործվում է որպես հրթիռային վառելանյութ: Բենզինի համեմատությամբ ջրածնային վառելանյութը բնապահպանական տեսանկյունից անվտանգ է և ավելի էներգակիր, այդ պատճառով հետագայում այն կարող է փոխարինել նավթամթերքներին, սակայն, պահպանման և տեղափոխման հետ կապված, ջրածնային էներգետիկան ունի բարդություններ. մեծ քանակությամբ ջրածնի տեղափոխումը շատ վտանգավոր է, այդ պատճառով դրա պահպանման և տեղափոխման համար ուսումնասիրվում են անցման շարքի մետաղների հիման վրա շատ համահալվածքներ, որոնք կարող են դառնալ բավականին քանակությամբ ջրածնի կուտակիչներ:

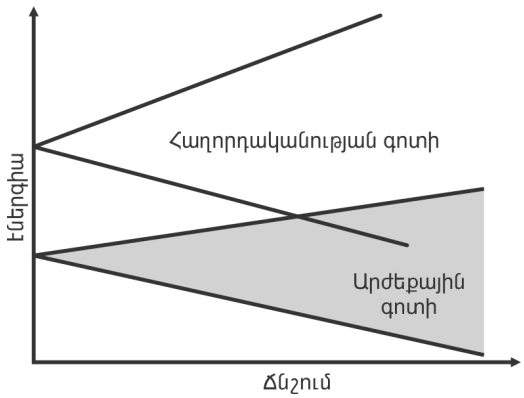
1.4. ՋՐԱԾՆԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ջրածինը սովորական պայմաններում անհոտ, անհամ և անգույն գազ է: Ջրածինը ամենաթեթև գազն է (**14,5** անգամ թեթև է օդից), նույնիսկ հեղուկ վիճակում այն ամենաթեթևն է (**0,071 գ/սմ**^{3}): Ջրածինը քիչ է լուծվում ջրում (ն.պ.-ում **100** ծավալ ջրում **2,1** ծավալ): Ջրածինը օժտված է մեծ ջերմահաղորդականությամբ: Օդի համեմատությամբ տաքացված իրերը ջրածնի միջավայրում սառչում են վեց անգամ արագ, ինչը պայմանավորված է ջրածնի մոլեկուլների փոքրության պատճառով դրանց մեծ միջին արագությամբ, նույն պատճառով ջրածնի մոլեկուլներն ի վիճակի են դանդաղ դիֆուզվելու շատ նյութերի միջով (ռեզին, ապակի, մետաղներ), որոնց օգտագործվում են ջրածինը այլ գազերից մաքրելու ժամանակ: Արդյունաբերության մեջ այդ նպատակի ծառայում են մետաղական թաղանթները (հիմնականում օգտագործվում է պալադիումային թաղանթ):

Ջրածինը ոչ մետաղ է, ինչը ցույց է տալիս դրա նմանությունը հալոգեններին: Հալոգենների նման ջրածինը մոլեկուլային նյութ է: Հարց է առաջանում, իսկ ջրածինը կարո՞ղ է լինել մետաղ, ինչպիսիք են առաջին խմբի տարրերը:

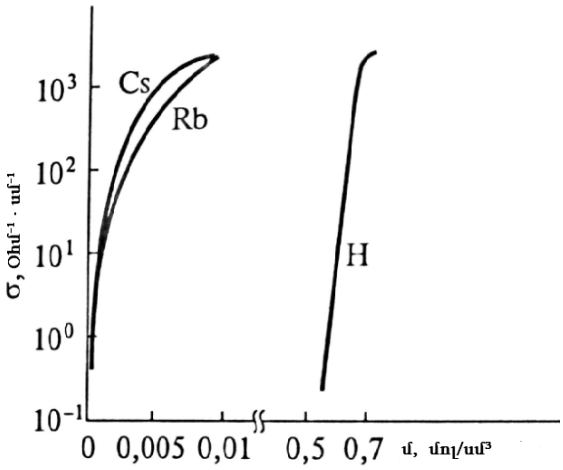
1935 թ. Ունիգերը և Խունտինգտոնը արտահայտեցին այն ենթադրությունը, որ **250** հազար մթնոլորտային ճնշման տակ ջրածնի ատոմը կարող է անցնել մետաղական վիճակի: Դա բացում է շատ գայթակղիչ հեռանկարներ, քանի որ այն կլինի ամենաթեթև մետաղը և շատ ամփոփ (կոմպակտ) հրթիռային վառելանյութը:

Մոլեկուլային ջրածնի դիէլեկտրիկական հատկությունը պարզագույն գոտիային (զոնային) ներկայացման տեսանկյունից, պայմանավորված է արժեքական գոտու (լրիվ լրացված էլեկտրոններով) և դատարկ գոտիային հաղորդականությունների միջև եղած լայն արգելված գոտիով: Արտաքին ճնշման ավելացումը հանգեցնում է նյութի սեղմելիության, հետևաբար և խտության մեծացմանը ու ինչպես արժեքային գոտու, այնպես էլ հաղորդականության գոտու լայնացմանը: Որոշակի ճնշման տակ այդ երկու գոտիները պետք է միանան, ինչը և համապատասխանում է մետաղական հաղորդականության հայտնմանը (նկ. 1.1):



Նկ. 1.1. Ջրածնի արժեքական և հաղորդականության գոտիների կախվածությունը ճնշումից:

Ներկայումս հաջողվել է **պինդ** ջրածինը սեղմել մինչև այնպիսի ճնշումների տակ, որ դրանում էլեկտրոնների խտությունը երեք անգամ մեծ է, քան սովորական մետաղներում: Սակայն այդ պայմաններում ջրածինը մնում է դիէլեկտրիկ: Պարզված է, որ **1,5-2** միլիոն մթնոլորտային ճնշման ժամանակ ջրածինը սկսում է կլանել ինֆրակարմիր ճառագայթներ, իսկ դա նշանակում է, որ ջրածնի մոլեկուլները բևեռացվում են, և նրանցում տեղի է ունենում դրական ու բացասական լիցքերի բաժանում: Հնարավոր են, որ ավելի բարձր ճնշումների ժամանակ ջրածինը դառնա մետաղ, այդ մասին է վկայում նաև բարձր ջերմաստիճանային և ճնշման տիրույթում հեղուկ ջրածնի էլեկտրահաղորդականության չափման արդյունքները: Հեղուկ ջրածնի, ռուբիդիումի և ցիզիումի էլեկտրահաղորդականության նույնաջերմային (**T = 4000 K**) կախվածությունը մոլային ատոմային խտությունից (մեծությունները հակադարձ համեմատական են արտաքին ճնշմանը) բերված է նկար 1.2-ում:



Նկ. 1.2. Հեղուկ ջրածնի, ռուբիդիումի և ցիզիումի էլեկտրահաղորդակցության (σ) կախվածությունը մ մոլային ատոմային խտությունից (KT=0,15 էՎ):

Հեշտ է նկատել, որ ջրածնին և ալկալիական մետաղներին համապատասխանող կորերը տեսքով նման են:

Երեք հեղուկներն էլ **100 մթն** կարգի ճնշման և **2000 – 4000 K** ջերմաստիճանի ժամանակ վատ են հաղորդում հոսանք: Ճնշման բարձրացումը (հետևաբար նաև ատոմային խտության) հանգեցնում է էլեկտրահաղորդականության մեծացման: Տիրույթը, որում կորը դուրս է գալիս հարթակ, համապատասխանում է մետաղական հաղորդականության հայտնմանը: Տեսությունը հուշում է, որ ջրածնի համար դա կլինի հնարավոր ատոմային խտության **0,595 մոլ/սմ^3** հասնելու ժամանակ, իսկ դա կարող է տեղի ունենալ միայն գերբարձր ճնշման ազդեցությամբ:

Ենթադրվում է որ արեգակնային համակարգի հեռավոր մոլորակների (Յուպիտեր և Սատուրն) վրա ջրածինը գտնվում է մետաղական վիճակում: Գոյություն ունի ենթադրություն, որ երկրագնդի միջուկի բաղադրության մեջ մտնում է մետաղական ջրածին, որտեղ այն գտնվում է երկրի միջնապատյանի (մանթիա) ստեղծած գերբարձր ճնշման տակ:

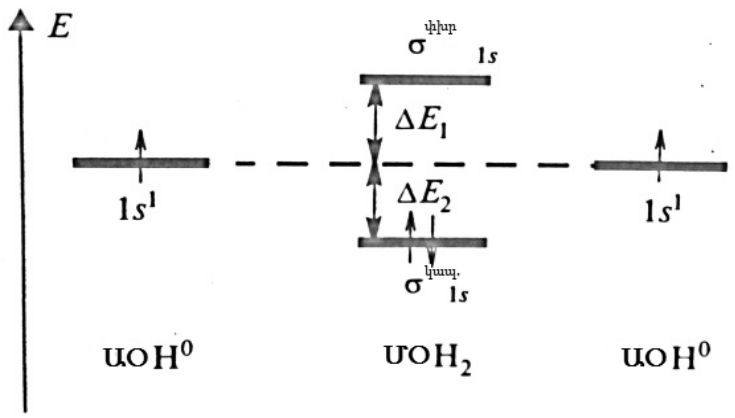
H–H կապը համարվում է ամենակայուն **σ** կապերից մեկը: Ջրածնի մոլեկուլի առաջացման ժամանակ անջատվում է **435 կՋ/մոլ** էներգիա, որն ավելի բարձր է, քան պայթյունով ուղեկցվող ջրածնի և թթվածնի փոխազդեցության ժամանակ անջատված էներգիան, այդ պատճառով ջրածնի ջերմային քայքայումը նկատելի է դառնում միայն **2000 ^{0}C**-ից բարձր ջերմաստիճանում: Դրանով է բացատրվում սենյակային ջերմաստիճանում ջրածնի ցածր ռեակցիոնունակության փաստը:

Ջրածնի մոլեկուլի տրոհումը ատոմների կարելի է իրականացնել տարբեր եղանակներով: Այսպես՝ որոշ մետաղներում, օրինակ՝ պալադիումում, ջրածնի լուծման ժամանակ մոլեկուլային ջրածնից ստացվում են ջրածնի ատոմներ, ինչը բացատրվում է լուծման ժամանակ անջատված էներգիայով, որը բավականեցնում է $H_2 \rightarrow 2H$ տրոհմանը:

Մթնոլորտային ճնշման տակ՝ **80 ^{0}C**-ում, մեկ ծավալ պալադիումը կլանում է 900 ծավալ ջրածին: Դեռևս պարզ չէ, թե այդ գործընթացի ժամանակ տեղի է ունենում քիմիական միացության առաջացո՞ւմ (պալադիումի հիդրիդ), թե՞ ջրածնի «ֆիզիկական» լուծում մետաղում: Այսպես, թե այնպես, այդ երևույթը իրականություն է: Պալադիումի առկայությամբ ջրածինը ակտիվանում է և փոխում քիմիական հատկությունները, այսպես՝ սենյակային ջերմաստիճանում և մթության մեջ այն ի վիճակի է SO_2-ը փոխարկել H_2S-ի, ClO^-_3-ը՝ Cl^--ի և այլն: Թթվածնի և ջրածնի առկայության դեպքում ջրածնով հագեցած պալադիումը N_2-ը փոխարկում է NH_4NO_2-ի, այսինքն՝ իրականացվում է սովո-

րական ջերմաստիճանի և ճնշման ժամանակ մոլեկուլյար ազոտի կապում: Այսպիսով՝ **Pd** -ի կատալիտիկ ազդեցությունը դրա մեջ լուծված ջրածնի վրա ակնհայտ է:

Ըստ մոլեկուլային օրբիտալների եղանակի՝ ջրածնի մոլեկուլի առաջացումը պատկերացվում է հետևյալ ձևով (նկ. 1.3).



Նկ. 1.3. Ջրածնի մոլեկուլի էներգիական տրամագիրը:

Տրամագրից երևում է, որ ջրածնի փոխազդող ատոմների երկու ատոմային օրբիտալներից առաջանում են ջրածնի σ տեսակի երկու մոլեկուլային օրբիտալներ՝ $\sigma^{\text{կապ}}$ **1s**, որն ունի ավելի փոքր էներգիա, քան ատոմային օրբիտալները, և $\sigma^{\text{փխր}}$ 1s, որի էներգիան ավելի մեծ է, քան ատոմային օրբիտալներինը: Տրամագրի վրա E_2-ի արժեքը բնութագրում է կապակցող օրբիտալի էներգիայի կայունացումը, իսկ E_1-ինը՝ փխրեցնող օրբիտալների էներգիայի անկայունացումը:

Ջրածնի մոլեկուլը գոյություն ունի կապակցող մոլեկուլային օրբիտալում գտնվող զույգ էլեկտրոնների հաշվին: Փխրեցնող մոլեկուլային օրբիտալը H_2-ի մոլեկուլում թափուր է:

1.5. ՋՐԱԾՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Մոլեկուլի կայունության պատճառով ջրածինը սենյակային ջերմաստիճանում հարաբերականորեն քիչ ռեակցիոնունակ է:

Սենյակային ջերմաստիճանում մոլեկուլային ջրածինը փոխազդում է ոչ մետաղներից միայն **ֆտորի** հետ, իսկ հեղուկ ջրածինը ֆտորի հետ փոխազդում է արդեն **-250**

°C-ում, այն էլ՝ պայթյունով: Տաքացման կամ ուլտրամանուշակագույն լույսի ազդեցության տակ փոխազդում է **քլորի** և **բրոմի** հետ: **Ծծմբի** հետ փոխազդում է 250 °C-ում, բարձր ջերմաստիճանում (500 °C-ից բարձր) կատալիզատորի (Pt, Al_2O_3-ով և K_2O-ով հարստացված սպունգանման երկաթ) առկայությամբ դարձելիորեն փոխազդում է **ազոտի** հետ: **Թթվածնի** հետ ջրածինը առաջացնում է «**շառաչող գազ**», որը պայթում է նույնիսկ թույլ կայծից: Օդում կամ թթվածնի միջավայրում մաքուր ջրածինը այրվում է անգույն բոցով, որի ջերմաստիճանը հասնում է մինչև 2800 °C-ի: Այրումից առաջ պետք է ստուգել ջրածնի մաքրությունը, այլապես տեղի կունենա պայթյուն: Պետք է նշել, որ ջրածնի և թթվածնի ցանկացած հարաբերություն չէ, որ պայթյունավտանգ է, այդպիսին է այն խառնուրդը, որը, ըստ ծավալի, պարունակում է 4 %-ից ոչ պակաս և 95 %-ից ոչ ավելի ջրածին: Ջրածնի և թթվածնի փոխազդեցության արագությունը կախված է ջերմաստիճանից: Եթե ջրածնի և թթվածնի խառնուրդը պահվի սենյակային ջերմաստիճանում, ապա, ինչպես ցույց են տալիս հաշվարկները, ջրի սինթեզի ռեակցիան ավարտելու համար կպահանջվեն միլիոնավոր տարիներ, 180 °C-ում արդեն ռեակցիայի արագությունը դառնում է նկատելի, 300 °C-ում այն ավարտվում է մի քանի օրում, իսկ 580 °C-ում՝ մի քանի ժամում: Կարմիր շիկացման ջերմաստիճանում (600 °C) ռեակցիան տեղի է ունենում շատ արագ, բայց առանց պայթյունի, իսկ 700 °C-ում՝ ակնթարթորեն, պայթյունով: Սակայն կատալիզատորի (պլատին, ռոդիումի միացություններ) առկայությամբ ռեակցիան հնարավոր է իրականացնել նաև սենյակային ջերմաստիճանում:

Ջրածնի ռեակցիան **հալոգենների** և **թթվածնի** հետ ընթանում է ռադիկալային մեխանիզմով: Ինչքան հեշտ է ռեակցող նյութը առաջացնում ազատ ռադիկալներ, այնքան բուռն է ընթանում գործընթացը:

Քլորի հետ փոխազդեցությունը օրինակ է ոչ ճյուղավորված շղթայական ռեակցիայի. այն սկսվում է քլորի մոլեկուլների քայքայմամբ, չզույգավորված էլեկտրոն պարունակող (այսինքն՝ ազատ ռադիկալներ) քլորի ատոմների առաջացմամբ: Դա հնարավոր է իրականացնել կա՛մ լուսային ճառագայթմամբ (լուսաքիմիական ակտիվացում), կա՛մ տաքացնելով (ջերմային ակտիվացում).

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\bullet}$$ (շղթայի հարուցում),

$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + \dot{H}$$ (շղթայի զարգացում),

$$\dot{H} + Cl^{\bullet} \rightarrow HCl$$ (շղթայի հատում):

Շառաչող գազի պայթյունը օրինակ է ճյուղավորված շղթայական ռեակցիայի, երբ շղթայի հարուցումը ընդգրկում է ոչ թե մեկ, այլ մի քանի փուլեր.

$$H_2 \xrightarrow{h\nu} 2\dot{H},$$

$$\dot{H} + O_2 \rightarrow \dot{O}H + \dot{\underset{\cdot}{O}},$$

$$\dot{O}H + H_2 \rightarrow H_2O + \dot{H},$$

$$\dot{\underset{\cdot}{O}} + H_2 \rightarrow \dot{O}H + \dot{H}:$$

Այսպիսով՝ տաքացնելով կամ այլ էներգիայի աղբյուրի ազդեցությամբ ջրածնի մոլեկուլները ինչ-որ աստիճանով տրոհվում են՝ առաջացնելով «ակտիվ» ատոմներ՝ $\dot{H}$ ռադիկալներ, որոնք, փոխազդելով մոլեկուլային թթվածնի հետ, առաջացնում են հիդրոքսիլ ($\dot{O}H$) և թթվածնի ($\dot{\underset{\cdot}{O}}$) ռադիկալներ (2-րդ ռեակցիա), այսինքն՝ մեկ ռադիկալի փոխարեն ստացվում է երկուսը (շղթայի զարգացում): Այնուհետև տեղի է ունենում ջրի սինթեզի համար ամենակարևոր ռեակցիան հիդրոքսիլ ռադիկալը փոխազդում է չգրգռված մոլեկուլային ջրածնի հետ՝ առաջացնելով ջուր և ջրածնի ակտիվ (գրգռված) ատոմ (3-րդ ռեակցիա), շղթան նորից չի ընդհատվում: Թթվածնի ատոմը, որը ստացվել էր 2-րդ ռեակցիայով, փոխազդում է մոլեկուլային ջրածնի հետ (4-րդ ռեակցիա)՝ նորից առաջացնելով հիդրոքսիլ ռադիկալ և գրգռված ջրածնի ատոմ, այլ ոչ թե ջուր, որը կարող էր շղթան փակել:

Կարևոր է նկատել, որ ջուրը առաջանում է ոչ թե ջրածնի և թթվածնի մոլեկուլների անմիջական բախումից, այլ հիդրոքսիլ ռադիկալի և մոլեկուլային ջրածնի փոխազդեցությունից:

Ջրի սինթեզի սխեմայում շատ կարևոր է այն հանգամանքը, որ ջրածնի ամեն մի չեզոք ատոմի առաջացումը հանգեցնում է ոչ թե մեկ, այլ բազմաթիվ (200 հազարից ավել) ջրի մոլեկուլների առաջացման: Դրանում է ճյուղավորված շղթայական ռեակցիայի էությունը:

Բերված քիմիական ռեակցիաներում ջրածինը **վերականգնիչ** է: Լաբորատոր պրակտիկայում ջրածինն օգտագործվում է որպես վերականգնիչ մետաղների, ցածր օքսիդացման աստիճանով օքսիդների և հալոգենիդների ստացման համար.

$$Bi_2O_3 + 3H_2 \overset{t^0}{=} 2Bi + 3H_2O,$$

$$Mn_3O_4 + H_2 \overset{t^0}{=} 3MnO + H_2O,$$

$$2FeCl_3 + H_2 \overset{t^0}{=} 2FeCl_2 + 2HCl:$$

Նորմալ ճնշման և բարձր ջերմաստիճանի պայմաններում ջրածինը վերականգնում է այն օքսիդները, որոնց գոյացման ջերմությունը փոքր է ջրի գոյացման ջերմությունից (օրինակ՝ պղնձի, երկաթի, կապարի և այլ օքսիդներ):

Այն օքսիդները, որոնց ստացման ժամանակ անջատվում է մեծ քանակությամբ ջերմություն, ջրածնով վերականգնվում են շատ դժվարությամբ կամ գործնականորեն չեն վերականգնվում: Այդպիսին են ալկալիական և հողալկալիական մետաղների, **Al**-ի, **Mg**-ի և այլ մետաղների օքսիդները:

Այն օքսիդները, որոնց առաջացման ջերմությունը չի գերազանցում 146,300 կՋ/գ-ը, **350–500 °C**-ում գործնականորեն վերականգնվում են: Բացառություն են կազմում **Cr_2O_3**-ը, **MoO_3**-ը և **MnO_2**-ը, որոնց վերականգնման համար պահանջվում է ավելի բարձր ջերմաստիճան:

Ինչքան բարձր է ջերմաստիճանը, այնքան ակտիվ է ջրածինը: 1000 °C-ում ջրածինը սուլֆատներին վերականգնում է մինչև սուլֆիդների.

$$BaSO_4 + 4H_2 = BaS + 4H_2O:$$

Կարևոր նշանակություն ունի ջրածնի փոխազդեցությունը ազոտի (II) օքսիդի հետ.

$$2NO + 2H_2 = N_2 + 2H_2O:$$

Բերված ռեակցիան օգտագործվում է ազոտական թթվի արտադրության ժամանակ մաքրող համակարգերում:

Նույնպես վերականգնիչ հատկություն ջրածինը ցուցաբերում է նաև օրգանական միացությունների հիդրման ժամանակ, ինչպես նաև հիդրոֆորմիլացման գործընթացներում, օրինակ՝

$$RCH = CH_2 + CO + H_2 = RCH_2CH_2CHO:$$

Առավել ուժեղ վերականգնիչ հատկությամբ է օժտված **ատոմային** ջրածինը, որը ստացվում է մոլեկուլային ջրածնից ցածր ճնշման պայմաններում էլեկտրական պարպման միջոցով: Վայրկյանների ընթացքում ջրածնի ատոմները վերամիավորվում են ջրածնի մոլեկուլի, որի ժամանակ տեսանելի ընդգրկույթում (դիապազոն) արձակվում է էներգիա (ջրածինը «լուսավորում») է:

Մեծ վերականգնիչ հատկությամբ է օժտված նաև **անջատման** պահի ջրածինը, որն առաջանում է մետաղի և թթվի տվյալ ակնթարթի փոխազդեցությունից («ծնման» պահի ջրածին).

$$2KMnO_4 + 5Zn + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5ZnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O:$$

Նշված օրինակում **Zn**-ի և H_2SO_4-ի փոխազդեցությունից ստացվում է ատոմային ջրածին, որը թթվային միջավայրում վերականգնում է կալիումի պերմանգանատին.

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H,$$

$$2KMnO_4 + 10H + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O:$$

Ակտիվ մետաղների հետ փոխազդեցության ժամանակ ջրածինը **օքսիդիչ** է (ինչը դրան այնքան էլ հատուկ չէ). միացնելով էլեկտրոն՝ փոխարկվում է $1s^2$ էլեկտրոնային ուրվագծով հիդրիդ իոնի (H^-).

$$H + e \rightarrow H^- - 150 \text{կՋ/մոլ}:$$

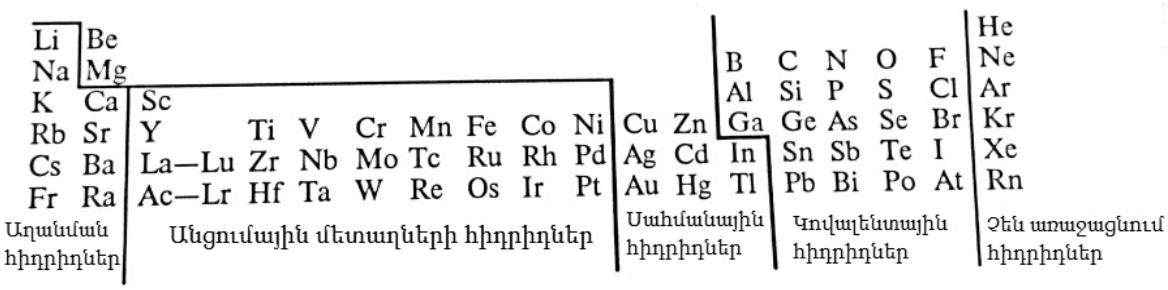
Ալկալիական և հողալկալիական մետաղների հիդրիդները ստացվում են պարզ նյութերի ուղղակի փոխազդեցությամբ, օրինակ՝

$$2Li + H_2 = 2LiH:$$

Ջրածնի մոլեկուլում կապի տրոհման համար ծախսված էներգիական ծախսերը փոխհատուցվում են հիդրիդի իոնային բյուրեղացանցի առաջացման ժամանակ անջատված էներգիայով:

1.6. ՀԻԴՐԻԴՆԵՐ

Հիդրիդները ջրածնի և այլ տարրի երկտարր միացություններն են: Ըստ բնույթի՝ տարբերակվում են **իոնային, կովալենտային** և **մետաղական** հիդրիդներ (նկ. 1.4.):



Նկ. 1.4. Հիդրիդների դասակարգումը:

Իոնային (կամ աղանման) հիդրիդներ առաջացնում են ամենաէլեկտրադրական ալկալիական և հողալկալիական մետաղները, որոնք ստացվում են՝ մետաղը ջրածնի

միջավայրում տաքացնելով: Դրանք սպիտակ նյութեր են՝ կազմված H^- անիոնից և մետաղի կատիոնից: Իոնային հիդրիդների ստացման համար պահանջվում է էներգիայի ավելի քիչ ծախս, քանի որ ջրածնի տրոհման էներգիան փոխհատուցվում է բյուրեղական ցանցի կազմավորման ժամանակ անջատված էներգիայով: Իոնական հիդրիդները օդում տրորելիս բոցավառվում են.

$$CaH_2 + O_2 = CaO + H_2O:$$

Իոնային հիդրիդները ջրով հեշտությամբ քայքայվում են և կարող են օգտագործվել քիչ քանակությամբ ջրածին ստանալու, ինչպես նաև ջրի հետքերը հեռացնելու համար.

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

Ալկալիական մետաղների հիդրիդներն ունեն NaCl-ի նման բյուրեղական կառուցվածք: Կատիոնի չափսերի մեծացման հետ կտրուկ իջնում է բյուրեղական ցանցի էներգիան, հետևաբար և ջերմային կայունությունը: Այսպես LiH-ը հալվում է առանց քայքայման, իսկ CsH-ը քայքայվում է արդեն 170 °C-ում:

Ոչ մետաղների հիդրիդները, ինչպես և պետք էր սպասել, պարունակում են H-Э կովալենտային կապ և հիմնականում ունեն **մոլեկուլային** կառուցվածք (H_2O, H_2S, NH_3, CH_4 և այլն): Քանի որ H_2-ի տրոհումը ատոմների պահանջում է մեծ էներգիա, ապա **կովալենտային** հիդրիդների սինթեզը, որպես կանոն, կատարվում է բարձր ջերմաստիճաններում: Կովալենտային հիդրիդների հատկությունները հիմնականում որոշվում է հիդրիդ առաջացնող տարրի բնույթով, և կքննարկվեն համապատասխան տարրերի բաժիններում:

Պարբերական համակարգում կան տարրեր, որոնց հիդրիդները միջանկյալ տեղ են զբաղեցնում աղանման հիդրիդների և ցնդելի ջրածնային միացությունների միջև: Դրանք առաջացնում են հիդրիդների հատուկ խումբ՝ «**բարձրամոլեկուլային**» (պոլիմերային): Պոլիմերային կառուցվածք ունեն բերիլիումի, մագնեզիումի, ալյումինի, ցինկի և որոշ այլ մետաղների հիդրիդները: Դրանցում մետաղի ատոմները միավորված են շղթաներում և շերտերում կամրջակային հիդրիդ- իոններով, որոնք մետաղի ատոմների հետ առաջացնում են եռկենտրոն երկէլեկտրոնային կապեր, օրինակ՝ Al–H–Al:

Շատ պոլիմերային հիդրիդներ նույնպես զգայուն են խոնավության հանդեպ, բայց ի տարբերություն իոնային հիդրիդների՝ դրանք հնարավոր չէ ստանալ ուղղակի սինթեզով: Այդ միացություններին հատկություններով մոտ են p տարրերի առաջացրած

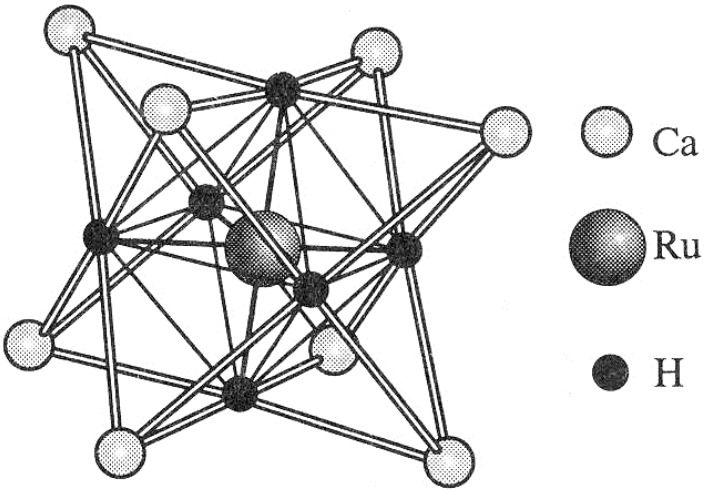
կոմպլեքս հիդրիդները: Դրանցից մեծ նշանակություն ունեն լիթիումի ալյումինահիդրիդը՝ **$Li[AlH_4]$**, և նատրիումի բորհիդրիդը՝ **$Na[BH_4]$** (ստացումը և հատկությունները կքննարկվեն 4-րդ գլխում): Երկու միացություններն էլ օգտագործվում են լաբորատոր պրակտիկայում որպես ուժեղ վերականգնիչներ:

Անցումային **d** և **f** տարրերը առաջացնում են **մետաղանման** հիդրիդներ, որոնք կա՛մ մետաղական մուգ փոշի են, կա՛մ փխրուն զանգված:

Որոշ հատկություններով (էլեկտրահաղորդականություն, ջերմահաղորդականություն, մագնիսային և մեխանիկական) դրանք հիշեցնում են մետաղներին: Մետաղական հիդրիդներում պահպանվում է մետաղական կապը, իսկ ջրածնի ատոմները զբաղեցնում են մետաղի բյուրեղացանցի դատարկ տեղերը: Դրանցում քիմիական կապը անսովոր կայուն է, որը բացատրվում է մետաղի **s** և **d** օրբիտալների հետ հիդրիդ իոնի **1s** օրբիտալի (վերջինիս չափսերը զգալիորեն գերակշռում է ջրածնի չեզոք ատոմի չափսերին) ուժեղ վերածածկումով: Մետաղական հիդրիդները օգտագործվում են փոշի վիճակում մաքուր մետաղների ստացման համար:

Անցումային շարքի շատ մետաղներ և իրենց համահալվածքները կարող են դարձելիորեն կլանել մեծ քանակությամբ ջրածին, ընդ որում՝ ջրածինը տրոհվում է ատոմների և զբաղեցնում մետաղի բյուրեղացանցի դատարկությունները: Այսպես՝ մեկ ծավալ պլատինը կարող է կլանել **100** ծավալ ջրածին, իսկ մեկ ծավալ պալադիումը՝ **900** ծավալ (բերված է ջրածնի ֆիզիկական հատկություններում):

Դարձելիորեն ջրածնի կլանման լավ արդյունքների են հասել՝ օգտագործելով այնպիսի մետաղամիացություններ, ինչպիսիք են՝ **FeTi**-ը, **$LaNi_5$**-ը, **Ca_2Ru**-ը և **Mg_2Ni**-ը: Դրանցում կլանված ջրածնի խտությունը մի քանի անգամ գերազանցում է հեղուկ ջրածնի խտությանը, ինչը միանշանակ վկայում է ոչ թե մետաղում ջրածնի «լուծման», այլ քիմիական փոխազդեցության մասին: Օրինակ՝ **Ca_2Ru**-ը, բարձր ճնշման տակ կլանելով ջրածին, առաջացնում է **K_2PtCl_6**-ի կառուցվածքին նման կառուցվածքով **Ca_2RuH_6** բաղադրությամբ հիդրիդ: Դրանում կալցիումի իոնները զբաղեցնում, **են RuH_6^{-2}** իոններով առաջացած ութանիստային ձև ունեցող կառուցվածքի կատիոնային ենթացանցի դատարկությունները (նկ. 1.5):



Նկ. 1.5. Ca_2RuH_6 – ի կառուցվածքը:

Նման կառուցվածք ունի նաև **Mg_2Ni** մետաղամիացության կողմից ջրածնի կլանման ժամանակ առաջացած հիդրիդը՝ **Mg_2NiH_4**, միայն այն տարբերությամբ, որ յուրաքանչյուր նիկել-հիդրիդային ութանիստերում բացակայում են ջրածնի երկու ատոմներ: Այդպիսի համահալվածքները օգտագործվում են ջրածնի պահեստավորման համար: Մետաղամիացությունները սովորական պայմաններում կարող են կլանել, իսկ թույլ տաքացման ժամանակ անջատել նշանակալի քանակությամբ ջրածին, ինչը հնարավորություն է տալիս դրանք օգտագործելու ջրածնի կուտակման և տեղափոխման համար:

Որոշ մետաղներ, օրինակ՝ տիտանը, ցիրկոնիումը, հաֆինիումը, առաջացնում են անիոնային ենթացանցում թափուր տեղերով, **ֆլյուորիտի** կառուցվածքով ոչ քանակաչափական **MH_x (X = 1,6 ÷ 1,8)** բաղադրությամբ հիդրիդներ: Անցման շարքի շատ մետաղների հիդրիդները առաջանում են միայն ջրածնի շատ մեծ ճնշումների տակ: Այդ միացությունները ջրի հանդեպ չեզոք են, իսկ տաքացնելիս քայքայվում են՝ անջատելով ջրածին:

Ըստ քիմիական հատկությունների՝ հիդրիդները բաժանվում են **հիմնային, թթվային** և **երկդիմի** տեսակների:

Հիմնային (իոնային) հիդրիդները հիդրոլիզվելիս առաջացնում են հիմքեր.

$$KH + H_2O = KOH + H_2:$$

Թթվային հիդրիդների (կովալենտային) հիդրոլիզից միջավայրը դառնում է թթվային.

$$SiH_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + H_2:$$

Հիմնային և թթվային հիդրիդները փոխազդում են իրար հետ՝ առաջացնելով կոմպլեքսային տեսակի հիդրիդներ.

$$KH + BH_3 = K[BH_4]:$$

Երկդիմի հիդրիդները փոխազդում են և՛ թթվային, և՛ հիմնային հիդրիդների հետ՝ նույնպես առաջացնելով կոմպլեքսային հիդրիդներ.

$$AlH_3 + 3BH_3 = Al[(BH_4)_3],$$
$$AlH_3 + KH = K[AlH_4]:$$

1.7. ՋՈՒՐ

Ջուրը յուրահատուկ հատկություններով օժտված կյանքի համար մեծ նշանակություն ունեցող ջրածնի կարևոր միացությունն է: Նկատի ունենալով ջրածնի և թթվածնի իզոտոպների գոյությունը՝ H_2O ընդհանուր բանաձևով ջրի բոլոր հնարավոր միացությունների թիվը կարող է հասնել 48-ի, որոնցից 39-ը ճառագայթաակտիվ են, իսկ կայուն հաստատուն բաղադրությամբ ջրերը ինն են՝ $H_2^{16}O$, $H_2^{17}O$, $H_2^{18}O$, $HD^{16}O$, $HD^{17}O$, $HD^{18}O$, $D_2^{16}O$, $D_2^{17}O$ և $D_2^{18}O$: Եթե հաստատվի ջրածնի ևս երկու գերծանր իզոտոպների՝ ^4H և ^5H գոյությունը, ապա հնարավոր կլինի արդեն 120 տեսակի ջուր, իսկ եթե հաշվի առնենք նաև թթվածնի գերծանր ^{24}O իզոտոպը, որը հայտնաբերվել է 1970 թ., ապա արդեն կարելի է հաշվել 135 տարբեր իզոտոպային կազմով ջրեր: Կարելի է ասել, որ բնության մեջ միայն մեկ տեսակի՝ սովորական ոչ իզոտոպային կազմով ջուր գոյություն չունի, բոլոր տեսակի ջրերն էլ ունեն խառը և փոփոխական իզոտոպային բաղադրություններ, ինչը ստեղծվում է բնության մեջ ջրի անվերջանալի բազմաբնույթ շրջապտույտից: Գոլորշիանալիս ջուրը հարստանում է պրոտիումով, դրա համար էլ անձրևի ջուրը տարբերվում է լճերի և ծովերի ջրից, իսկ գետի ջուրը նման չէ ծովի ջրին: Փակ լճերում ջուրը պարունակում է ավելի շատ դեյտերիում, քան լեռնային վտակների ջրերը, այսինքն՝ յուրաքանչյուր սկզբնաղբյուրում ջուրն ունի իր իզոտոպային բաղադրությունը:

Եթե ձմռանը լճի ջուրը սառչում է, ապա առաջացած սառույցի բաղադրությունն արդեն այլ է. դրանում փոքր է ծանր ջրածնի քանակը, փոխարենը շատ է ծանր թթվածնի պարունակությունը: Այդ պատճառով հալված սառույցի բաղադրությունը տարբեր է այն ջրի բաղադրությունից, որից առաջանում է սառույցը:

Եթե ջուրը քիմիապես քայքայվի, և անջատված ջրածինը այրվի օդում, ապա կստացվի բոլորովին այլ ջուր, քանի որ օդի թթվածինը իր իզոտոպային բաղադրությամբ տարբերվում է ջրի թթվածնից:

Այսպես կոչված «**թեթև**» ջուրը, որն ունի $^{1}H_2^{16}O$ բանաձևը, բնության մեջ ընդհանրապես գոյություն չունի. այն ստանում են լաբորատոր եղանակով՝ ջրի բաղադրության և խտության ճշգրիտ որոշման համար: Փոխարենը գոյություն ունի «**զրոյական**» ջուր, որում ջրածինն իր թեթև իզոտոպն է, իսկ թթվածինը՝ բոլոր հնարավոր կայուն իզոտոպներով: Այս տեսակի ջուրն օգտագործվում է որպես չափանմուշ (էտալոն)՝ խտությունների տարբերության միջոցով այլ ջրերում պարունակվող դեյտրիումի պարունակությունը որոշելու համար («զրոյական» ջուրը բոլորովին դեյտերիում չի պարունակում):

Իսկ ի՞նչ է **ծանր** ջուրը: Այդպիսի ջուրը բնության մեջ նույնպես չկա: Ծանր ջուրը կազմված է միայն ջրածնի և թթվածնի ծանր իզոտոպներից՝ $D_2^{18}O$, սակայն այդպիսի ջուր նույնիսկ գիտական լաբորատորիաներում գոյություն չունի: Գիտության մեջ և միջուկային տեխնիկայում պայմանականորեն ընդունված է ծանր ջուր անվանել ծանր-ջրածնային ջուրը: Այն պարունակում է միայն դեյտերիում: Այդ ջրում թթվածնի իզոտոպային բաղադրությունը համապատասխանում է օդի թթվածնի սովորական բաղադրությանը: Հետաքրքիր է, որ տարբեր իզոտոպային բաղադրությամբ այդ ջրերում թթվածնի կայուն իզոտոպային բաղադրությունը նույնն է, ինչ օդում:

Բնական ջրում կարող է գոյություն ունենալ նաև **կիսածանր** ջուր՝ **HDO**, սակայն հնարավոր չէ այն ստանալ մաքուր վիճակում, քանի որ ջրում միշտ տեղի են ունենում իզոտոպային փոխանակման ռեակցիաներ: Ջրածնի իզոտոպների ատոմները շատ շարժունակ են և անընդհատ անցնում են ջրի մեկ մոլեկուլից մյուսին.

$$2HDO = H_2O + D_2O,$$

այսինքն, կիսածանր ջուրը պետք է լինի H_2O, HDO և D_2O տարբեր իզոտոպային բաղադրության մոլեկուլների խառնուրդ:

Բացի թվարկածներից՝ գոյություն ունի նաև ծանր **թթվածնային** ջուր՝ $H_2^{18}O$, որը բնական ջրից առանձնացնելը շատ բարդ է և դժվար: Այսինքն՝ ջուրը միշտ և ամենուր տարբեր է, նույնիսկ տարբեր օրերում տեղացող ձյան իզոտոպային բաղադրությունը տարբեր է:

Ծանր ջուրը սովորական ջրից ծանր է. խտությունը **1,104 գ/սմ³** է: Ծանր ջուրը սառչում է զրոյից բարձր ջերմաստիճանում (**3,813 °C**), բարձր է նաև եռման ջերմաստի-

ճանը (**101,403 °C**): էլեկտրոլիզի ժամանակ «թեթև» և «ծանր» ջրերը քայքայվում են տարբեր արագություններով. «թեթև» ջուրը՝ համեմատաբար արագ, իսկ «ծանրը»՝ դանդաղ: Չնայած արագությունների տարբերությունը աննշան է, բայց էլեկտրոլիզարարում մնացած ջուրը մի փոքր հարստացած է լինում ծանր ջրով:

Իսկ ի՞նչ կիրառություն ունի ծանր ջուրը: Ծանր ջուրը հաջողությամբ օգտագործվում է ատոմային էներգետիկայում, մասնավորապես ատոմային ռեակտորներում՝ որպես նեյտրոնների **դանդաղեցուցիչ**: Ատոմային «կաթսայում» դանդաղեցուցիչի դերը շատ կարևոր է, որովհետև, երբ ուրան **235**-ի միջուկը տրոհվում է երկու ատոմային միջուկ բեկորների, միաժամանակ դրանից դուրս են թռչում երկու կամ երեք նեյտրոն, որոնց արագությունը հսկայական է՝ **20000 կմ/վրկ**: Մեծ արագության պատճառով նեյտրոնները ուրանի այլ ատոմների տրոհում չեն կարող հարուցել, ուստի նեյտրոնների արագությունը պետք է դանդաղեցնել մինչև **2,2 կմ/վրկ**, որպեսզի շրջապատի մոլեկուլների ջերմային շարժման հետ դրանք հասնեն հավասարակշռության, արդյունքում նեյտրոնների էներգիան փոքրանում է գրեթե **60 մլն** անգամ: Որպես դանդաղեցուցիչ՝ ամեն նյութ չէ, որ կարող է պիտանի լինել: Նախ տվյալ նյութը չպետք է կլանի նեյտրոններ ու ինքն էլ մտնի միջուկային փոխազդեցության մեջ և երկրորդ, այն պետք է կազմված լինի փոքր զանգվածային թվով թեթև տարրերից: Ծանր միջուկի հետ բախվելիս նեյտրոնների արագությունը գրեթե չի փոխվում այնպես, ինչպես պատին կպչելուց հետո թռչող գնդակի արագությունը:

Ամենալավ դանդաղեցուցիչը կլիներ թեթև ջրածինը, եթե այն որոշ չափով չկլաներ նեյտրոններ, իսկ ծանր ջրածինը դրանք գրեթե չի կլանում: Ծանր ջրում հայտնված նեյտրոնին բավական է **25** անգամ բախվել ծանր ջրածնի հետ, որպեսզի կորցնի իր բարձր էներգիան և ձեռք բերի ուրանի հետ փոխազդելու ունակություն:

Ծանր ջուրը անհրաժեշտ է նաև քիմիական, ֆիզիկական և կենսաբանական գործընթացների մեխանիզմները ուսումնասիրելու համար, որովհետև չկա մի բնական գործընթաց, որին ջրածինը կամ ջուրը չմասնակցեն: Ծանր ջրածնի ատոմները կարևոր նշանակիր ատոմներ են, դրա համար էլ այժմ արդեն արագ զարգանում է գիտության ինքնուրույն բնագավառ՝ իզոտոպային փոխանակման քիմիան, որի խնդիրն է դեյտերիումի օգնությամբ ուսումնասիրել միացությունների ստացման ժամանակ ընթացող քիմիական ռեակցիաների մեխանիզմը և հետազոտել այդ նյութերի կառուցվածքը:

Բացի նշվածներից՝ ծանր ջուրը կարող է լինել նաև էներգիայի աղբյուր:

Ճշգրիտ որոշված են ջրածնի իզոտոպների զանգվածները՝ պրոտիում՝ $^{1}_{1}H$ **-1,007825,** դեյտերիում՝ $^{2}_{1}D$ **-2,014102** և տրիտում՝ $^{3}_{1}T$ **-3,016049 :**

Վաղուց հայտնի է թեթև ատոմների միջև տեղի ունեցող միջուկային ռեակցիաների հնարավորությունը, այդ թվում՝ դեյտերումի ատոմների միջև ընթացող ռեակցիան.

$$^{2}_{1}D + ^{2}_{1}D = ^{1}_{1}H + ^{3}_{1}T\ :$$

Այդ ռեակցիայի համար կիրառելի չէ զանգվածի պահպանման օրենքը: Ռեակցիայի արդյունքում ստացվում է զանգվածների տարբերություն.

(2 x 2,014102 - 1,007825 - 3,016049) = 0,00433 գ:

Դա փոքր տարբերություն չէ, քանի որ, եթե ստեղծվեն պայմաններ, որում երկու մոլ ծանր ջրածինների միջև ընթանա փոխազդեցություն, ապա ըստ էյնշտեյնի հավասարման՝ $E = mC^2$, հնարավոր կլինի ստանալ շատ մեծ էներգիա.

$0,00433 \times (3,01 \times 10^{10})^2$ էրգ = $3,9 \cdot 10^{11}$ Ջոուլ:

Հետաքրքիր է, որ այդպիսի մեծ էներգիա ստանալու համար պետք է այրել ոչ ավել ոչ պակաս **13,5 տ** որակյալ ածուխ, մինչդեռ միջուկային ռեակցիայի համաձայն՝ այդպիսի էներգիա կարելի է ստանալ՝ ծախսելով ընդամենը **2 մոլ** դեյտերիում, որը պարունակում է **1 մոլ** ծանր ջուրը:

Քննարկենք, այսպես կոչված, սովորական ջրի ֆիզիկական և քիմիական հատկությունները:

Ամենամաքուր բնական ջուրը մթնոլորտային տեղումների ջուրն է, ամենակեղտոտը՝ ծովերի և օվկիանոսների ջուրը: Ջրի խառնուրդներն իրենց բնույթով կարող են լինել օրգանական և անօրգանական, որոնք կարող են լինել լուծված ու կախույթի ձևով:

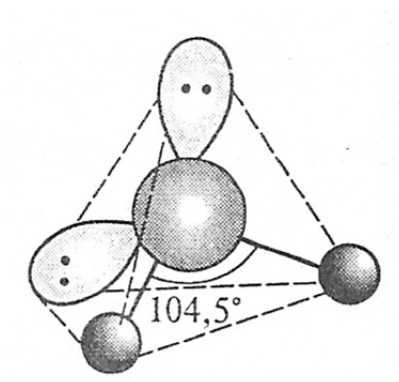
Ջրի խառնուրդներ են CO_2-ը, ազոտը, թթվածինը, $CaCO_3$-ը, $Ca(HCO_3)_2$-ը, **սուլֆատները**, **ալկալիական** ու **հողալկալիական** մետաղների **հալոգենիդները** և զանազան **օրգանական** նյութեր:

Հանքային ջուրը, բացի նշված խառնուրդներից, պարունակում է **ծծմբաջրածին**, **սուլֆիդներ** և **բորաթթվի** աղեր:

Մաքուր (թորած) ջուրը մի քիչ տհաճ համով, թափանցիկ շարժուն հեղուկ է, բարակ շերտում այն թվում է անգույն, սակայն հաստ շերտում ունի կապույտ գույն: Մնացած նյութերի ֆիզիկական հատկությունները համեմատելու համար մաքուր ջրի հատկությունները բնութագրող ֆիզիկական հաստատունները ընդունվում են որպես չափորինակ՝ **$t_{եռ}$ = 100 °C, $t_{սառ}$ = 0 ^{0}C (P = 1 մթն)**. ջրի տեսակարար զանգվածը **1 գ/սմ^3** է **(4 ^{0}C), 1գ H_2O-ն 1 ^{0}C**-ով տաքացնելու համար անհրաժեշտ ջերմությունը կոչվում է տեսակարար ջերմունակություն և կազմում է **1 կալ = 4,18 Ջոուլ**:

Ջերմաստիճանի հանդեպ ջուրը բավականին կայուն միացություն է, ջրածնից և թթվածնից ջրի սինթեզը ուղեկցվում է ուժեղ ջերմանջատիչ երևույթով (էկզոէֆֆեկտ), որոշակի պայմանակարգում (ռեժիմում)՝ նույնիսկ պայթյունով, սակայն բարձր ջերմաստիճաններում ջուրը որոշ աստիճանով քայքայվում է ջրածնի և թթվածնի (**8-9%՝ 2000 °C**-ում, ավելի քան **11 %՝ 2500 ^{0}C**-ում):

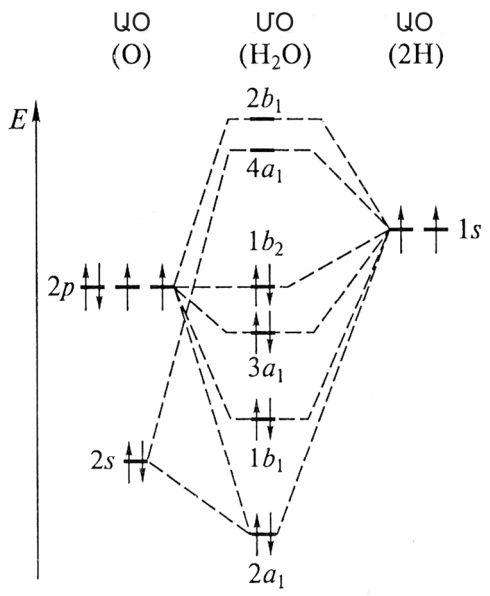
Ջրի մոլեկուլը ունի **HOH ∠104,5 ^{0}** անկյունով, քառանիստայինին մոտ անկյունային կառուցվածք (նկ. 1.6):



Նկ. 1.6. Ջրի մոլեկուլի կառուցվածքն ըստ արժեքային կապերի եղանակի:

Համաձայն վալենտային կապերի եղանակի՝ սովորաբար դիտարկում են, որ ջրի մոլեկուլում թթվածինը գտնվում է **sp^3** – խաչասերված վիճակում:

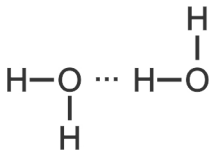
Չորս խաչասերված օրբիտալներից երկուսը մասնակցում են **O – H** երկու կապերի առաջացմանը, իսկ մյուս երկու **sp^3** – խաչասերված օրբիտալներում գտնվում են չբաժանված երկու էլեկտրոնային զույգերը: Սակայն այդպիսի հասարակ մոտեցումը չի կարող բացատրել, թե ինչու է միջմոլեկուլային փոխազդեցության ժամանակ չբաժանված էլեկտրոնային զույգերից մեկն ավելի ակտիվ, քան մյուսը: Այդ հարցին պատասխանում է մոլեկուլային օրբիտալների շրջանակներում ջրի մոլեկուլի նկարագրությունը (նկ. 1.7):



Նկ. 1.7. Ջրի մոլեկուլի օրբիտալային տրամագիրը:

Ինչպես երևում է տրամագրից, $2\alpha_1$ և $1b_1$ կապակցող օրբիտալների էլեկտրոնները առաջացնում են O – H կապեր, իսկ չկապակցող ($3\alpha_1$ $1b_2$) օրբիտալների էլեկտրոնները համապատասխանում են ջրի մոլեկուլի ազատ էլեկտրոնային զույգերին, ինչպես դա ներկայացվում է վալենտային կապերի եղանակի շրջանակներում: Սակայն, այդպիսի դիտարկումից հետևում է, որ H_2O-ի չբաժանված երկու էլեկտրոնային զույգերը համարժեք չեն. դրանցից մեկը ($1b_2$) տեղակայված է թթվածնի ատոմի վրա և ունի մաքուր p բնույթ այն դեպքում, երբ մյուսը՝ ($3\alpha_1$), ունի ցածր էներգիա և համարվում է չտեղայնացված, քանի որ առաջացել է ջրածնի և թթվածնի ատոմային օրբիտալների մասնակցությամբ: Էլեկտրոնների տեղայնացումը $1b_2$ մոլեկուլային օրբիտալի վրա հանգեցնում է նրան, որ ջրի մոլեկուլում բացասական լիցքը կենտրոնացված է թթվածնի ատոմի մոտ, իսկ դրականը՝ ջրածնի ատոմի մոտ: Այսպիսով՝ պարզվուում է, որ ջրի մոլեկուլը բևեռային է (դիպոլ մոմենտը՝ μ = 1,84 D): Այդ բոլորը համապատասխանում են էլեկտրաբացասականության պարզ պատկերացումներին. կապակցող էլեկտրոնները թեքվում են դեպի ավելի էլեկտրաբացասական ատոմի կողմը:

Ջրի մեծ բևեռայնությունը ջրի մոլեկուլների խմբավորումների առաջացման պատճառներից մեկն է: Ջրի մոլեկուլները դիպոլի ծայրերի հակառակ լիցքերի փոխադարձ ձգողականության շնորհիվ կարող են առաջացնել երկու, երեք և ավելի մոլեկուլներից կազմված խմբավորումներ: Սակայն, $(H_2O)_n$ խմբավորումների առաջացման գլխավոր պատճառ են ջրածնային կապերը.

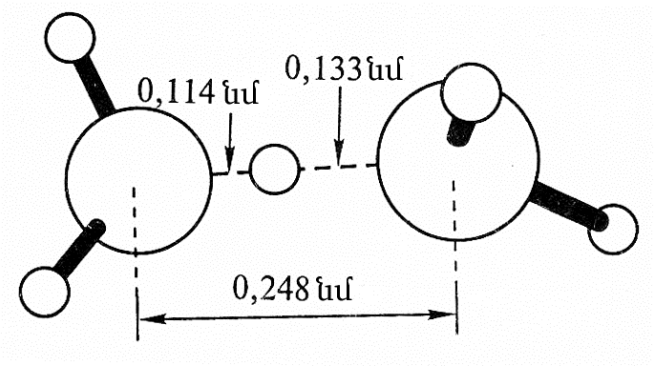


Ջրում ջրածնային կապի կայունությունը կազմում է **~2,1 կՋ/մոլ**, որը զգալիորեն փոքր է ջրում **O–H** ներմոլեկուլային կապը բնութագրող արժեքից՝ **286 կՋ/մոլ**:

Ջրի մոլեկուլների $(H_2O)_n$ խմբավորումը բնութագրական է ինչպես հեղուկ, այնպես էլ պինդ վիճակներին, իսկ գոլորշին հիմնականում կազմված է չնչին քանակությամբ $(H_2O)_2$ դիմեր պարունակող ջրի մոլեկուլների մոնոմերներից:

Հեղուկ ջրի փոքր խտությունը (**~1 գ/սմ^3**), համեմատած այն խտության հետ (**1,84 գ/սմ^3**), որը հաշվարկված է ջրի մոլեկուլների խիտ դասավորության ենթադրությամբ (ընդունելով, որ հեղուկ ջրի մոլեկուլի շառավիղը պետք է լինի **0,138 նմ**, ինչպիսին սառույցինն է), վկայում է այն մասին, որ, ամենայն հավանականությամբ, ջրի ոչ բոլոր մոլեկուլներն են մասնակցում խմբավորումների առաջացմանը:

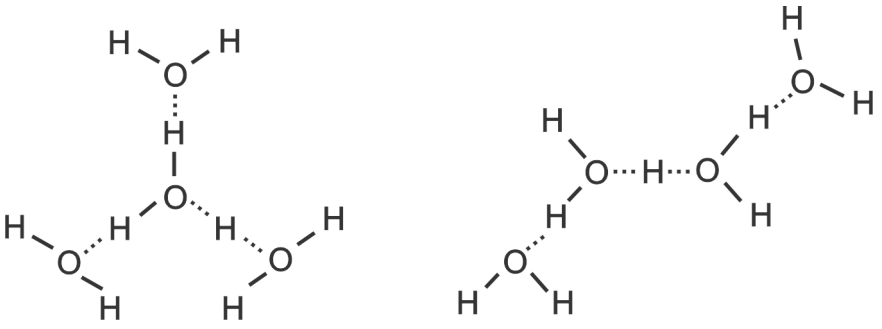
Ջրի մոլեկուլները կայուն ջրածնային կապ առաջացնում են ոչ միայն իրար հետ, այլ նաև այլ մասնիկների, առաջին հերթին, իոնների հետ: Ամենաբարձր աստիճանով հիդրատացված է ջրածնի իոնը՝ H^+. ջրային լուծույթում այն գոյություն ունի $(H_{2n+1}O_n)^+$ հիդրատի ձևով: $(H_5O_2)^+$ (նկ. 1.8) և $(H_9O_4)^+$ մասնիկները կայունացվել են AsF_6^-, SbF_6^-, PtF_6^- և՛ այլ անիոնների կողմից, և՛ կարող են անջատվել բյուրեղային տեսքով:



Նկ. 1.8. $(H_5O_2)^+$-ի կառուցվածքը:

Մեծ չափսերի շնորհիվ նշված իոնները անիոնների հետ առաջացնում են ավելի կայուն բյուրեղային կառուցվածքներ, քան անջուր H^+-ը: Այդպիսի իոնները մտնում են թթուների «հիդրատների» բաղադրության մեջ, այսպես՝ պերքլորական թթվի մոնոհիդրատը՝ $HClO_4 \cdot H_2O$, ներկայացնում է հիդրոքսոնիումի պերքլորատ՝ $[H_3O]^+[ClO_4]^-$, որն առաջացնում է **55 ^{0}C**-ում հալվող, ամոնիումի պերքլորատի կառուցվածքին նման բյու-

ռեղներ: Այլ «հիդրատների» բաղադրության մեջ մտնում են $H_7O_3^+$ և $H_9O_4^+$. իոններ: $H_9O_4^+$. իոնը կարող է գոյություն ունենալ երկու իզոմեր ձևերից մեկի տեսքով.

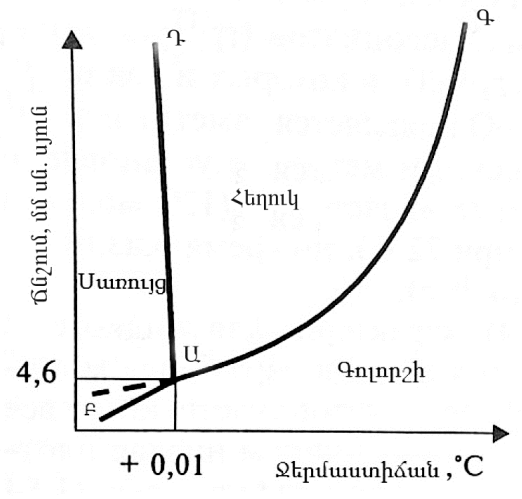


Ջրի **ջերմունակությունը** մնացած հեղուկների (բացառությամբ հալված մետաղների) համեմատած, բավականին մեծ է: Սառչելիս ջուրն անջատում է արտակարգ շատ ջերմություն, բնականաբար, մնացած շատ նյութերի համեմատությամբ ջուրը տաքացնելիս պետք է ծախսվի ավելի շատ ջերմություն: Դրանով է բացատրվում ծովային կլիմայի փափկությունը. ծովերի և օվկիանոսների ափամերձ երկրները ջրի կարգավորիչ դերի շնորհիվ չեն ենթարկվում ջերմային մեծ տատանումների ազդեցության: Ջերմաստիճանից կախված՝ ջրի ջերմունակությունը փոխվում է անկանոն (անոմալ)՝ մինչև **150 ^{0}C** այն աճում է, իսկ այնուհետև՝ նվազում:

Ջրի **էլեկտրահաղորդականությունը** շատ փոքր է, սակայն ջերմաստիճանի բարձրացման հետ աճում է:

Ջրի կրիտիկական ջերմաստիճանը և ճնշումը համապատասխանաբար հավասար են՝ **374,2 ^{0}C** և **221 մթն**:

Ջրի վիճակի տրամագրի վրա (նկ. 1.9) հեղուկ և գոլորշի ֆազերի հավասարակշռությունը ցույց տվող ԱԳ կորի ծայրային Գ կետը համապատասխանում է կրիտիկական ջերմաստիճանին ու ճնշմանը, և այդ պայմաններում հեղուկ ու գոլորշի ֆազերի միջև տարբերությունը վերանում է, այսինքն՝ ջուրն անցնում է գերկրիտիկական վիճակի, որը բնութագրվում է հավասարակշռային հեղուկ ֆազի անհայտացմամբ:



Նկ. 1.9. Ջրի վիճակի տրամագիրը:

Գերկրիտիկական պայմաններում ջուրն օժտված է քիմիական բարձր ակտիվությամբ. այդպիսի միջավայրում հեշտ են ընթանում բարդ եթերների և ամիդների հիդրոլիզի և շատ օրգանական նյութերի, օրինակ՝ սպիրտների ջրազրկման ռեակցիաները: Գերկրիտիկական պայմաններում ջրի հատկությունները խստորեն կախված են ջերմաստիճանից (աղ. 1.1):

Աղյուսակ 1.1

Ստանդարտ և գերկրիտիկական վիճակներում ջրի հատկությունները

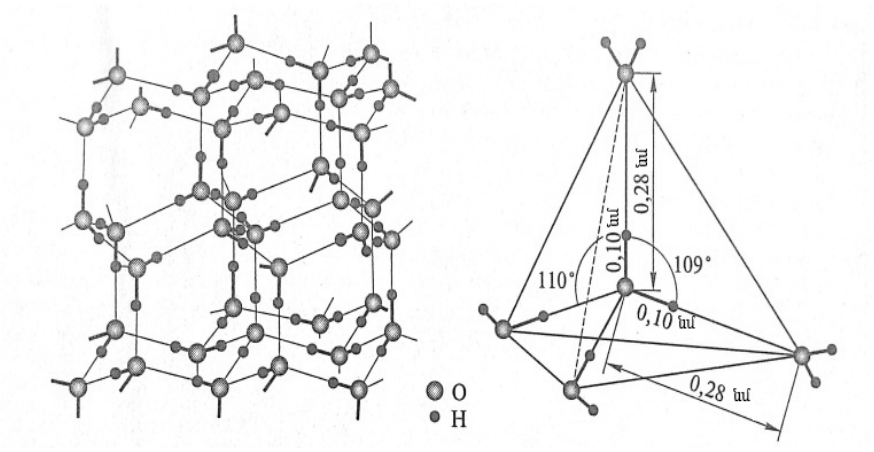
Պայմանները	Հատկությունները			
	t ^{0}C	ՄՊա	գ/սմ^3	$-\mathbf{lgK_{H_20}}$
Ստանդարտ	25	0,1	0,997	14,0
Գերկրիտիկական	400	25,0	0,170	19,4
	400	50,0	0,580	11,9

Պետք է նկատել, որ ջրի վիճակի տրամագրի վրա սառույց-հեղուկ հավասարակշռությանը համապատասխանող ԱԴ կորը թեքված է դեպի ձախ: Կորի այդ թեքվածությունը նշանակում է, որ ջրի հալման ջերմաստիճանը նվազում է արտաքին ճնշման աճման հետ:

Մթնոլորտային ճնշման տակ ջուրը հալման կետում սառչելիս ստացվում է վեցանիստային կառուցվածքով սառույցի այլաձևությունը (հայտնի են սառույցի տասը այլաձևություններ), որը շատ տարածված է բնության մեջ:

Ջրածնային կապերի հետևանքով սառույցի վեցանիստային կառուցվածքում ջրի յուրաքանչյուր մոլեկուլ միացած է հարևան երեք մոլեկուլների հետ: Այդպիսի ուժեղ միջմոլեկուլային փոխազդեցության հետևանքով առաջանում է SiO_2-ի ձևափոխություն-

ներից մեկի՝ **տրիդիմիտի** կառուցվածքը հիշեցնող հիմնակմախք: Հիմնակմախքում ջրի յուրաքանչյուր մոլեկուլ, օգտագործելով երկու չբաժանված էլեկտրոնային զույգերը, մասնակցում է երկու ջրածնային կապերի առաջացմանը (նկ. 1.10):



ա) բ)

Նկ. 1.10. Սառույցի վեցանիստային կառուցվածքը (ա) և միջմոլեկուլային կապերի համակարգը (բ):

Սառույցի հալրումը հանգեցնում է երկու ջրածնային կապերից մեկի գրեթե լրիվ խզման հաշվին հիմնակմախքի քայքայման, որի հատվածներից մի մասը **0 ^{0}C**-ում դեռևս պահպանվում է: Խմբավորումների քայքայման ժամանակ առաջացած ջրի մոլեկուլների մի մասը թափանցում է մնացած հիմնակմախքի ներսը, ինչը պատճառ է դառնում **0 ^{0}C**-ից մինչև **4 ^{0}C** ջրի խտության անկանոն աճի (**0,92 ÷ 1 գ/սմ^3**): Ջրի խտությունը **3,98 ^{0}C**-ում հասնում է առավելագույնի: Հետագա տաքացումը հանգեցնում է հիմնակմախքի ավելի փոքր խմբավորումների քայքայման, օրինակ՝ ցիկլոհեքսանի նման գոյություն ունեցող երկու համաձև, բազկաթոռի և տաշտակի ձևի հեքսամերի **$(H_2O)_6$** առաջացման:

Ջրածնային կապերի ծավալային համակարգը պահպանվում է ընդհուպ մինչև եռման ջերմաստիճանը: Գոլորշին, ընդհակառակը, կազմված է քիչ քանակությամբ **$(H_2O)_2$** խմբավորումներ պարունակող **H_2O** մոլեկուլներից:

Շնորհիվ նրա, որ սառույցի տեսակարար զանգվածն ավելի փոքր է, քան հեղուկ ջրինը, սառույցը բնական ջրավազաններում մնում է մակերևույթին և պահպանում է ջուրը հետագայում սառչելուց, ինչն ունի կարևոր կենսաբանական նշանակություն:

Սովորաբար, պինդ նյութի խտությունը ավելի մեծ է, քան նրա հեղուկ վիճակի խտությունը: Սառույցի փոքր խտությունը պայմանավորված է նրանով, որ հեղուկ ջրի **$(H_2O)_n$** խմբավորումներում ջրի մոլեկուլներն ավելի խիտ են դասավորված, քան սառույցի բյուրեղական կառուցվածքում:

Հեղուկ ջուրն ի վիճակի է **գերսառեցման**:

Ջրի վիճակի տրամագրի վրա կետագծերով նշված է գերսառեցված ջրի վրա գոլորշու ճնշումը. նույն ջերմաստիճանում այն ավելի բարձր է, քան սառույցի վրա (սառույց-գոլորշի հավասարակշռությունը ցույց տվող ԱԲ կոր): Գերսառեցված ջուրը փոփոխակայուն ֆազ է և կարող է անցնել պինդ վիճակի, եթե դրա մեջ ավելացվի սառույցի բյուրեղախայծ:

Ջրի գոլորշիների կտրուկ սառեցման դեպքում (մինչև -120 ^{0}C) ստացվում է խորանարդային սառույց, որը կայուն է -140 ^{0}C-ից մինչև -120 ^{0}C միջակայքում, դրա կառուցվածքը նման է վեցանիստային սառույցին և հիշեցնում է SiO_2-ի մեկ այլ ձևափոխություն՝ **կրիստոբալիտ**: Ջրային գոլորշին մինչև -160 ^{0}C սառեցնելիս ստացվում է սառույցի **ապակենման** ձևափոխությունը: Սառույցի մի քանի ձևափոխություններ առաջանում են բարձր ճնշումների ժամանակ:

Ջրի վիճակի տրամագրի վրա Ա կետը համապատասխանում է եռյակ կետին, այսինքն՝ այդ կետում գոյություն ունեն ջրի երեք ֆազերը:

Ինչպես նշվել է, սառույցի բյուրեղացանցում կան ազատ խոռոչներ, դրանք կարող են «բնակեցնել» տարբեր նյութեր՝ առաջացնելով, այսպես կոչված, **կլատրատներ** (լատիներեն՝ «ցանցով պաշտպանություն» բառից):

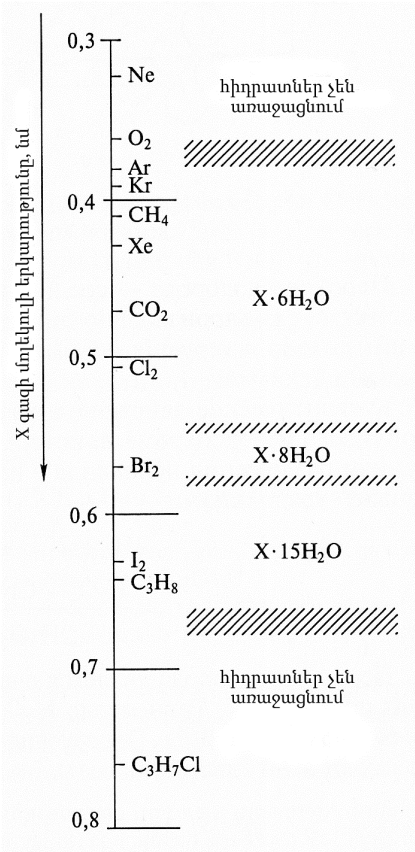
Կլատրատային ներառման միացությունները կամ կլատրատները այն միացություններն են, որոնք առաջանում են առանց քիմիական կապի գոյացման, մեկ նյութի մոլեկուլի («հյուր»), մեկ այլ նյութի («տիրոջ») բյուրեղացանցի մեջ դարձելի ներառումով: Կլատրատ առաջանում է այն դեպքում, երբ «տիրոջ» բյուրեղում խոռոչը կամ առանձին մակրոմոլեկուլը համապատասխանում է «հյուրի» մոլեկուլի չափսերին:

Կլատրատի առաջացման գործընթացը դարձելի է. այն կարող է քայքայվել ջերմաստիճանի կամ ճնշման փոփոխության ժամանակ:

Շատ գազերի մոլեկուլներ ցածր ջերմաստիճաններում ջրի հետ առաջացնում են կայուն կլատրատներ: Նման միացություններից է քլորի հիդրատը, որն առաջին անգամ XIX դարի սկզբում անջատել է Դևին:

Ավելի ուշ, օգտագործելով բարձր ճնշում և ցածր ջերմաստիճաններ, հաջողվել է ստանալ այլ գազերի կլատրատներ, որոնցում գազի մոլեկուլները դասավորված են սառույցի բյուրեղային կառուցվածքի խոռոչներում: Գազերը (H_2S, CO_2, SO_2, CH_4, N_2O, PH_3, ինչպես նաև Ar, Kr և Xe), որոնց մոլեկուլներն ունեն 0,52 նմ-ից փոքր տրամագիծ, առաջացնում են $8X \cdot 46H_2O$ (X – գազ) բաղադրությամբ հիդրատներ: Այդպիսի հիդրատների տարրական բջիջում պարունակվում են 46 մոլեկուլ ջուր և «հյուրի» ութ մոլեկուլ:

Ավելի մեծ չափսերով մոլեկուլները ի վիճակի են զբաղեցնելու միայն սառույցի կառուցվածքում մեծ դատարկությունները, այդ պատճառով դրանք առաջացնում են այլ բաղադրություններով կլատրատներ, օրինակ՝ $Br_2 \cdot 8H_2O$ և $I_2 \cdot 15H_2O$ և այլն: Մոլեկուլները, որոնց տրամագիծը մեծ է **0,69 նմ**-ից, ընդհանրապես, հիդրատներ չեն առաջացնում (նկ 1.11):



Նկ. 1.11. Գազի մոլեկուլի չափսերից կախված հիդրատների առաջացումը:

Որպես կանոն, հիդրատները, ջերմաստիճանի բարձրացման կամ ճնշման իջեցման ժամանակ հեշտությամբ կարող են քայքայվել: Նշված հատկության վրա է հիմնված պրոպանի օգնությամբ ջրի աղազրկման հեռանկարային եղանակը: Բարձր ճնշման ժամանակ, նույնիսկ սենյակային ջերմաստիճանում, պրոպանը առաջացնում է պինդ հիդրատ, իսկ աղերը, որոնք պարունակվում են ջրում, հիդրատի բաղադրության մեջ չեն մտնում և մնում են լուծույթում: Թույլ տաքացման ժամանակ հիդրատը քայքայվում է պրոպանի և քաղցրահամ ջրի:

Ջրի **դիէլեկտրիկական** թափանցելիությունը մեծ է՝ **81**, ինչը բացատրվում է մոլեկուլների որոշակի կողմնորոշմամբ և նկատելի էլեկտրական մոմենտ առաջացնող **O – H ··· O** կապեր պարունակող խմբավորումների գոյությամբ:

Ջուրը բավականին ռեակցիաունակ նյութ է:

Ջրի քիմիական հատկությունները որոշվում են ինչպես **պրոտոլիտային**, այնպես էլ **օքսիդավերականգնման** գործընթացներին դրա մասնակցությամբ:

Ջուրը համարվում է տիպիկ ամֆոլիտ (երկդիմի էլեկտրոլիտ).

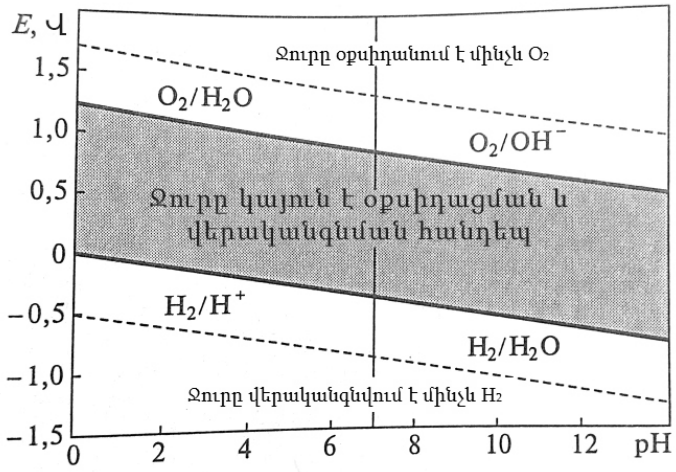
$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-, \quad K_{H_2O} = [H^+]\,[OH^-] = 10^{-14}\ (22\ °C):$$

Ջուրը ռեակցում է թթվային և որոշ հիմնային օքսիդների հետ, առաջացնում է բյուրեղահիդրատներ, ինչպես նաև շատ փոխազդեցությունների ժամանակ ջուրը և ջրային գոլորշին համարվում են կատալիզատոր:

Ջրի օքսիդավերականգնման երկակիությունը պայմանավորված է հետևյալ երկու գործընթացների ընթանալու հնարավորությամբ.

1. ջրածնի վերականգնում $H_2O + e = {}^1/_2\,H_2 + OH^-$, $E^o(pH = 7) = -0{,}410$ Վ,
2. թթվածնի օքսիդացում $H_2O - 2e = {}^1/_2\,O_2 + 2H^+$, $E^o(pH = 7) = 0{,}815$ Վ:

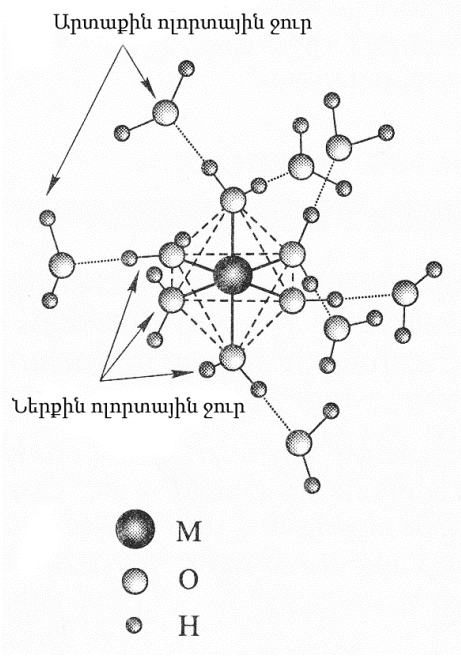
Այսպիսով՝ ջրային լուծույթում երկար չեն կարող գոյություն ունենալ ինչպես ուժեղ օքսիդիչները [$E^0(pH = 7) > 0{,}815$ Վ, օրինակ՝ BiO_3^-)], այնպես էլ ուժեղ վերականգնիչները [$E^0(pH = 7) < -0{,}410$ Վ, օրինակ՝ Ti^{2+})]: Երկու պոտենցիալներն էլ կախված են pH-ից. ջրի օքսիդիչ հատկություններն ավելի ուժեղ դրսևորվում են թթվային միջավայրում, իսկ վերականգնիչը՝ հիմնային միջավայրում (նկ. 1.12):



Նկ. 1.12. E – pH տրամագիրը:

Շատ նյութերի հետ ջուրը առաջացնում է բյուրեղահիդրատներ: Դրանք բյուրեղային նյութեր են, որոնց բաղադրությունում պարունակվում են ջրի առանձին մոլեկուլներ կամ ագլոմերատներ:

Պարզագույն բյուրեղահիդրատները պարունակում են բյուրեղաջրի առանձին մոլեկուլներ, որոնք բյուրեղում պահվում են կա՛մ մետաղի իոնի հետ կովալենտ կապի (ներքին ոլորտի ջուր), օրինակ՝ $[Al(H_2O)_6]Cl_3$, կա՛մ էլ ջրածնական կապի շնորհիվ (արտաքին ոլորտի ջուր), օրինակ՝ $[Fe(OH)_6]\ SO_4 \cdot H_2O$ (նկ. 1.13):



Նկ. 1.13. Ակվակոմպլեքսում արտաքին և ներքին ոլորտների ջուրը:

Ինչպես նշվել է ջրային գոլորշին և ջուրը մի շարք փոխազդեցությունների համար կատալիզատոր են: Այսպես՝ մետաղական նատրիումը և կալիումը չոր թթվածնի միջավայրում առանց ջրային գոլորշու չեն օքսիդանում, AlI_3-ի ուղղակի սինթեզը տեղի է ունենում միայն մի քանի կաթիլ ջրի առկայության դեպքում: Քննարկենք ջրի կատալիտիկ ազդեցությունը AlI_3-ի ստացման ժամանակ: Ջուրը մասամբ փոխազդում է I_2-ի հետ.

$$H_2O + I_2 = HI + HIO:$$

Ինչպես գիտենք, մետաղական ալյումինը միշտ պատված է օքսիդի նուրբ թաղանթով, որի հետ, որպես հանքային ամենաուժեղ թթուներից մեկը, փոխազդում է ստացված HI-ը.

$$Al_2O_3 + 6HI = 2AlI_3 + 3H_2O:$$

Այս փոխազդեցության հետևանքով ալյումինի մակերևույթը տեղ-տեղ բացվում է (Al_2O_3-ի թաղանթը քայքայվում է), որի պատճառով ալյումինը սկսում է ակտիվ փոխազ-

դել օդի թթվածնի հետ, ինչը ուղեկցվում է մեծ քանակությամբ ջերմության անջատմամբ.

$$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3 + Q:$$

Անջատված ջերմության հաշվին I_2-ը սկսում է փոխազդել Al-ի հետ.

$$2Al + 3I_2 = 2AlI_3 + Q:$$

Վերջին փոխազդեցությունը նույնպես ուղեկցվում է ջերմության անջատմամբ, որի հետևանքով տեղի է ունենում ռեակցիոն խառնուրդի ուժեղ տաքացում, սա էլ իր հերթին հանգեցնում է նրան, որ մետաղի փոշու վրա օքսիդային թաղանթը ճաքճքում է, և ստեղծվում են պայմաններ գործընթացի հետագա զարգացման համար:

Քանի որ ջուրը՝ որպես սառեցնող ազդանյութ, հաճախ օգտագործվում է միջուկային վառելանյութի արտադրությունում և ատոմային էլեկտրակայաններում, ապա շատ կարևոր է ջրի ճառագայթումային հատկությունը:

Միջուկային արդյունաբերությունը օգտագործում է շատ ճառագայթաակտիվ նյութեր: Ջրային միջավայրում դրանց ճառագայթումը ուղեկցվում է ջրի ճառագայթատարրալուծմամբ (ռադիոլիզով).

1. $H_2O \rightarrow H_2O^+ + e$,
2. $H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3\overset{+}{O} + \dot{O}H$,
3. $H_2O + e \rightarrow \dot{H} + \dot{O}H^-$,
4. $H_2O + e \rightarrow e \cdot H_2O$
5. $\dot{H} + \dot{O}H \rightarrow H_2O$,
6. $\dot{O}H + \dot{O}H \rightarrow H_2O_2$,
7. $H_2O_2 \rightarrow H_2O + \dot{O}$,
8. $\dot{H} + \dot{H} \rightarrow H_2$,
9. $\dot{O} + \dot{O} \rightarrow O_2$,
10. $O_2 + \dot{O} \rightarrow O_3$,
11. $\dot{O}H + \dot{O} \rightarrow \dot{H}O_2$:

Այսպիսով՝ γ ճառագայթների ազդեցության տակ H_2O-ի մոլեկուլը փոխարկվում է H_2O^+ իոնի (1), որը, փոխազդելով H_2O-ի չեզոք մոլեկուլի հետ, առաջացնում է հիդրոքսոնիում իոն և $\dot{O}H$ ռադիկալ (2): Այդ դեպքում անջատված էլեկտրոնները նույնպես փոխազդում են ջրի մոլեկուլների հետ՝ առաջացնելով հիդրոքսիդ իոն և ջրածնի ռադիկալ (3):

Շատ հետաքրքիր է ջրի ճառագայթաքայքայման ժամանակ տեղի ունեցող կողմնակի 4-րդ ռեակցիան. ջրի մոլեկուլը միացնում է էլեկտրոն՝ առաջացնելով հիմնային լուծույթներում կապույտ գույնի, այսպես կոչված, հիդրատացված էլեկտրոն: Հեղուկ ազոտի ջերմաստիճանում γ ճառագայթներով ճառագայթված հիմքերի սառեցված ջրա-

յին լուծույթները, հատկապես հիդրատացված էլեկտրոնի առկայության շնորհիվ, ունեն կապույտ գույն:

5 և 6 ռեակցիաների արդյունքում ստացվում են ջուր և ջրածնի պերօքսիդ, որը մասամբ քայքայվում է՝ անջատելով թթվածնի ռադիկալ (7): Վերջինս կարող է մտնել տարբեր փոխազդեցությունների մեջ՝ առաջացնելով O_2 (9), օզոն (10) կամ ոչ սովորական ռադիկալ՝ $\dot{H}O_2$ (11): Ջրածնի երկու ռադիկալները միանալով առաջացնում են ջրածին (8):

1.8. ՋՐԱԾՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴ

Ջրածնի և թթվածնի կարևոր միացություն է ջրածնի **պերօքսիդը՝** H_2O_2:

Ազատ վիճակում ջրածնի պերօքսիդը հանդիպում է մթնոլորտի ներքին շերտերում՝ մթնոլորտային տեղումներում (ամպրոպների ժամանակ **60 կգ** ջրում՝ **11 մգ**), ինչպես նաև որպես արգասիք առաջանում է օրգանական և անօրգանական նյութերի դանդաղ օքսիդացման ժամանակ:

Արդյունաբերական եղանակով H_2O_2-ի ստացման համար նախկինում կիրառվում էր **պերօքսոերկծծմբական** թթվի՝ $H_2S_2O_8$, հիդրոլիզը, որը ստանում էին ծծմբական թթվի էլեկտրոլիզով (**1 լ** ջրում **300գ** H_2SO_4, պլատինե անոդ, ցածր ջերմաստիճան, հոսանքի մեծ լարում).

$$2HSO_4^{2-} - 2e \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2H^+:$$

Պերօքսոերկծծմբական թթուն այնուհետև փոխարկվում էր **պերօքսոմոնոծծմբական (Կարոյի)** թթվի՝ H_2SO_5.

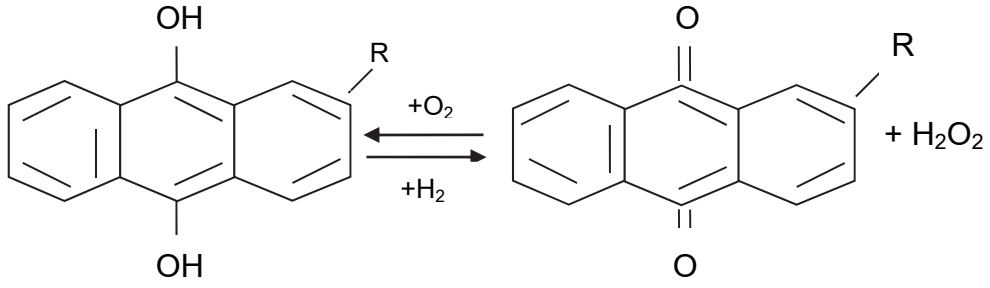
$$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_4 + H_2SO_5:$$

Կարոյի թթուն հիդրոլիզի վերջնական փուլում քայքայվում է ծծմբական թթվի և ջրածնի պերօքսիդի.

$$H_2SO_5 + H_2O = H_2SO_4 + H_2O_2:$$

Ծծմբական թթվից ջրածնի պերօքսիդը բաժանում էին ցածր ճնշման տակ թորելով:

Այժմ ջրածնի պերօքսիդի հիմնական քանակությունը (80 %) ստանում են օրգանական լուծիչում օդի թթվածնով հիդրոանտրախինոնի օքսիդացմամբ.



Ստացված ջրածնի պերօքսիդը լուծահանում են ջրով, իսկ անտրախինոնը վերականգնում են ջրածնով և նորից օգտագործում H_2O_2-ի ստացման համար:

Ջրածնի պերօքսիդի ստացման համար կիրառվում է նաև **իզոպրոպանոլի** կատալիտիկ օքսիդացումը.

$$(CH_3)_2CH(OH) + O_2 = (CH_3)_2CO + H_2O_2:$$

Միաժամանակ որպես կարևոր կողմնակի արգասիք ստացվում է **ացետոն**:

Լաբորատոր եղանակով H_2O_2-ի լուծույթ ստացվում է բարիումի պերօքսիդի և աղաթթվի փոխազդեցությամբ.

$$BaO_2 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O_2:$$

Ստացված բարիումի քլորիդը նստեցնում են սուլֆատի ձևով: Աղաթթուն ծծմբական թթվով փոխարինելու ժամանակ $BaSO_4$-ը միանգամից նստում է BaO_2-ի մակերևույթին՝ իջեցնելով ռեակցիայի արագությունը և H_2O_2-ի ելքը:

Խորհուրդ չի տրվում H_2O_2 ստանալ ալկալիական մետաղների պերօքսիդների և նշված թթուների փոխազդեցությամբ, քանի որ առաջացած H_2O_2-ը հնարավոր չէ բաժանել ստացված լուծելի աղերի լուծույթներից: Ջրածնի պերօքսիդ չի ստացվի նաև ալկալիական մետաղների պերօքսիդների և ջրի փոխազդեցությամբ, քանի որ այդ ժամանակ H_2O_2-ը միջանկյալ նյութ է և հիմքի առկայության դեպքում արագ քայքայվում է թթվածնի ու ջրի: Դրան հակառակ՝ լաբորատոր եղանակով ջրածնի պերօքսիդ կարելի է ստանալ նատրիումի **պերբորատի** կամ բարիումի **պերկարբոնատի** հիդրոլիզով.

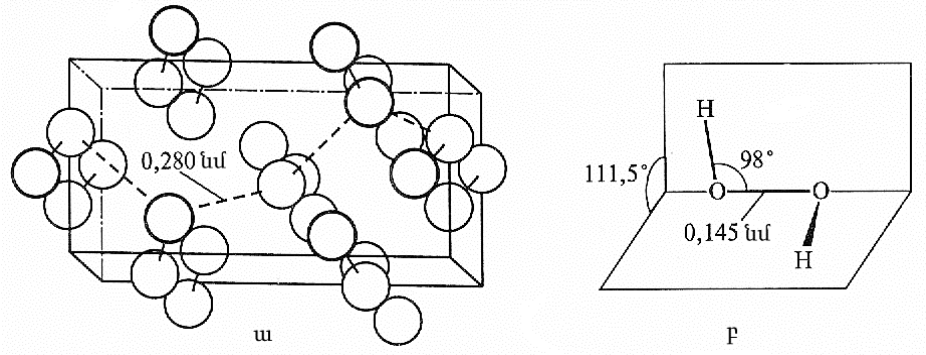
$$NaBO_3 + H_2O = NaBO_2 + H_2O_2,$$
$$BaC_2O_6 + H_2O = BaCO_3 + H_2O_2 + CO_2:$$

Բազմազան են ջրածնի պերօքսիդի կիրառությունները: Ջրածնի պերօքսիդը՝ որպես օքսիդիչ, օգտագործվում է հին նկարների վերականգնման համար, որպես սպիտակեցնող նյութ՝ թղթի, կաշվի և մանածագործական արտադրություններում, բարձր

արդյունավետությամբ օժտված սպիտակեցնող նյութերի (պերբորատներ և պերկարբոնատներ) ստացման համար, նաև հրթիռային վառելանյութի օքսիդիչ: Ջրածնի պերօքսիդի լուծույթները օգտագործվում են որպես ախտահանող միջոցներ:

Ջրածնի պերօքսիդը անգույն, անհոտ, մետաղական տհաճ համով, ջրում, սպիրտում և եթերում ցանկացած հարաբերությամբ լուծվող մածուցիկ հեղուկ է:

Ջրածնի պերօքսիդի մոլեկուլը կազմված է թթվածնային (պերօքսիդային) կամրջակով կապված երկու **O – H** խմբերից: Բոլոր պերօքսիդների բնութագրական կառուցվածքային հատված է համարվում **O – O** խմբավորումը: Ջրածնի պերօքսիդը ունի տարածական կառուցվածք, ինչը պայմանավորված է թթվածնի ատոմների չբաժանված էլեկտրոնային զույգերի և **O – H** կապի էլեկտրոնների միջև փոխադարձ վանողականությամբ: Ջրածնի պերօքսիդի բաղադրության մեջ գտնվող երկու հիդրոքսիլ խմբերի միջև գործում է կովալենտային կապ, **HOO** կապի անկյունը կազմում է 98^0, իսկ երկու **O – H** խմբեր պարունակող հարթությունների միջև անկյունը փոխվում է՝ կախված ջերմաստիճանից և շրջապատից (նկ. 1.14): Այսպես՝ անկյունները տարբեր են պինդ պերօքսիդում, գոլորշում և հիդրոպերիտում (միզանյութի ներառման միացություն, որում H_2O_2-ի մոլեկուլները շարված են միզանյութի միջմոլեկուլային դատարկություններում):



Նկ. 1.14. Ջրածնի պերօքսիդի բյուրեղի (ա) (ջրածնի ատոմները ցույց չեն տրված) և բյուրեղում առանձին մոլեկուլի (բ) կառուցվածքները:

Քանի որ ջրածնի մոլեկուլում **O – H** կապերը դասավորված են անհամաչափորեն (ասիմետրիկ), ապա ջրածնի պերօքսիդի մոլեկուլը խիստ բևեռացված է (μ = **2,1D**): Ջրածնի պերօքսիդի մոլեկուլների միջև առաջանում է բավականին կայուն ջրածնական կապ, և ջրի նման առաջացնում են մոլեկուլային խմբավորումներ, այդ պատճառով այն ունի բավականին բարձր եռման ջերմաստիճան: Ուղիղ եղանակով H_2O_2-ի եռման ջերմաստիճանը հնարավոր չէ որոշել, քանի որ եռմանը նախորդում է ջրածնի պերօքսիդի լրիվ քայքայում: Այդ պատճառով եռման ջերմաստիճանը որոշելու համար օգտագործ-

վում է քայքայման ջերմաստիճանից ցածր որոշված գոլորշու ճնշման արտարկման եղանակը, որով հաստատվել է ջրածնի պերօքսիդի եռման ջերմաստիճանի արժեքը՝ մոտ **150** ^{0}**C**: Ցածր ճնշումների պայմաններում, օրինակ՝ **29 մմ.ս.ս**, եռում է **69** ^{0}**C**-ում: H_2O_2-ը պնդանում է **-0,43** ^{0}**C**-ում, այսինքն՝ մի փոքր ցածր, քան ջուրը:

Ի տարբերություն ջրի՝ ջրածնի պերօքսիդը անկայուն միացություն է, նույնիսկ նոսր լուծույթներում սենյակային ջերմաստիճանի պայմաններում լույսի ազդեցության տակ և հատկապես կատալիզատորի առկայությամբ արագ ենթարկվում է անհամամասնացման.

$$H_2O_2 = H_2O + O,$$ (թթվածնի ծնման պահին) կամ

$$2H_2O_2 = H_2O + O_2:$$

Անհամամասնացման ռեակցիան կատալիզվում է անցման շարքի մետաղների իոններով, քլորիդ իոնով, որոշ սպիտակուցներով և երկքրոմատ իոնով:

Երկքրոմատ իոնի կատալիտիկ ազդեցությունը հիմնված է անկայուն պերօքսոքրոմատի առաջացման վրա, որը քայքայվում է երկքրոմատի և թթվածնի: Ջրածնի պերօքսիդի քայքայման մեխանիզմը քլորիդ իոնի առկայությամբ կարելի է ներկայացնել հետևյալ ռեակցիաներով.

$$2H^+ + 2Cl^- + H_2O_2 = Cl_2 + 2H_2O,$$

$$H_2O_2 + Cl_2 = 2H^+ + 2Cl^- + O_2$$

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2:$$

Ջրածնի պերօքսիդի կայունացման համար օգտագործում են քիչ քանակությամբ նատրիումի պիրոֆոսֆատ կամ ֆոսֆորական թթու:

Հիմնային միջավայրը նպաստում է H_2O_2-ի կատալիտիկ քայքայմանը, իսկ թթվային միջավայրը, ընդհակառակը, դժվարացնում:

Ջրային լուծույթներում ջրածնի պերօքսիդը համարվում է գրեթե HPO_4^{2-} իոնի ուժեղության թույլ թթու ($K = 1,78 \cdot 10^{-12}$).

$$H_2O_2 + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + HOO^-:$$

Հավասարակշռությունը ուժեղ կերպով թեքված է դեպի ձախ: Այդ տեսանկյունից մետաղների և ամոնիումի պերօքսիդները կարելի է դիտարկել որպես այդ թթվի աղեր.

$$H_2O_2 + 2NaOH = Na_2O_2 + 2H_2O:$$

Սակայն որպես թթու՝ H_2O_2-ն ավելի ուժեղ է, քան ջուրը, ինչը արդյունք է O – H կովալենտային կապի թուլացման, քանի որ ջրածնի պերօքսիդում թթվածնի արժեքային հնարավորությունները օգտագործվում են O–O խմբավորումների առաջացման համար, իսկ ջրում՝ ջրածնի երկրորդ կապի առաջացման համար:

Ջրածնի պերօքսիդում թթվածնի ատոմները գտնվում են -1 օքսիդացման աստիճանում, որը և պայմանավորում է ջրածնի պերօքսիդի հնարավորությունը հանդես գալու և՛ որպես **օքսիդիչի**, և՛ որպես **վերականգնիչի** դերում, սակայն դրան ավելի բնութագրական է օքսիդիչ հատկությունը.

H_2O_2	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$	(թթվային միջավայր):
Օքսիդիչ	$H_2O_2 + 2e \rightarrow 2OH^-$	(հիմնային միջավայր):

H_2O_2	$H_2O_2 - 2e \rightarrow 2H^+ + O_2$	(թթվային միջավայր):
Վերականգնիչ	$H_2O_2 + 2OH^- - 2e \rightarrow 2H_2O + O_2$	(հիմնային միջավայր):

Ուժեղ օքիդիչների հետ փոխազդեցության ժամանակ H_2O_2-ը հանդես է գալիս վերականգնիչի դերում՝ օքսիդանալով մինչև թթվածին.

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5O_2 + 8H_2O,$$

$$2AgNO_3 + H_2O_2 = 2Ag + O_2 + 2HNO_3,$$

$$KIO_4 + H_2O_2 = KIO_3 + H_2O + O_2:$$

Ուժեղ վերականգնիչների առկայությամբ H_2O_2-ը արդեն ցուցաբերում է օքսիդիչ հատկություններ.

$$2KI + H_2O_2 = I_2 + 2KOH:$$

Նշենք, որ H_2O_2/H_2O (1,776 Վ) և O_2/H_2O_2 (0,682 Վ) էլեկտրոդային պոտենցիալները խիստ կախված են միջավայրի pH-ից. օքսիդիչ հատկությունները ցայտուն են թթվային և չեզոք միջավայրերում, իսկ վերականգնիչը՝ հիմնային.

$$Cl_2 + H_2O_2 + 2NaOH = NaCl + 2H_2O + O_2,$$

$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O:$$

Վերջին փոխազդեցության վրա է հիմնված ջրածնի պերօքսիդի կիրառությունը հին նկարների վերականգնման համար:

Երբեմն միջավայրի pH-ի չնչին փոփոխությունը հանգեցնում է ջրածնի պերօքսիդի օքսիդավերականգնման դերի արմատական փոփոխության: Որպես օրինակ՝ կարելի է բերել հետևյալ ռեակցիաները.

$$I_2 + 5H_2O_2 = 2HIO_3 + 4H_2O \qquad (pH = 1),$$
$$2HIO_3 + 5H_2O_2 = I_2 + 6H_2O + 5O_2 \qquad (pH = 2):$$

Ջրածնի պերօքսիդը որոշ անօրգանական թթուների աղերի հետ փոխազդեցության ժամանակ առաջացնում է պերօքսոածանցյալներ (K_2SO_5, $K_2S_2O_8$, K_2CO_4, $NaBO_3$ և այլն), քանի որ պերօքսոաղերը պարունակում են պերօքսոխմբավորումներ, ապա ջրածնի պերօքսիդի նման դրանք ուժեղ օքսիդիչներ են: Ստացված են նաև այդ աղերին համապատասխան պերօքսոթթուները, որոնք բոլորը անկայուն են:

Հայտնի են նաև շատ օրգանական պերօքսիդներ, որոնցից շատերը, օրինակ՝ ացետոնի պերօքսիդը, համարվում են պայթուցիկ նյութերի ճայթիչներ (դետոնատոր): Բենզոիլի պերօքսիդը ռադիկալային ռեակցիաների հարուցիչ է, օգտագործվում է նաև մաշկային հիվանդությունների բուժման համար:

1.9. ՋՐԱԾԻՆԸ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ

Ջրածինը կատիոնային վիճակում (H^+) այլ կոմպլեքսագոյացուցիչների՝ մետաղների կատիոնների համեմատ դրսևորում է ուժեղ բևեռացնող ազդեցություն, որպեսզի H^+ միացությունները սովորական լիգանդների հետ (F^-, Cl^-, Br^-, I^-, H_2O, NO_3^-, NH_3, CN^- և այլն) հնարավոր լինեն դիտարկել որպես կոմպլեքսներ: Որպես կանոն, այդ լիգանդների հետ H^+-ի փոխազդեցությունից առաջանում են կովալենտ բևեռային միացություններ (HF, HCl և այլն), որոնք լուծույթներում դրսևորում են տարբեր ուժեղության թթուների հատկություններ:

Կոմպլեքսագոյացմանը ջրածնի մասնակցության երկրորդ ձևը միաժամանակ ածխաջրածնային ռադիկալներ և տարբեր դոնորային ատոմներ (թթվածին, ազոտ, ծծումբ, հալոգեններ և այլն) պարունակող բազմաթիվ օրգանական լիգանդների բաղադրության մեջ գտնվելն է:

Ջրածին պարունակող ամենակարևոր անօրգանական լիգանդը ջուրն է: Իրոք, մետաղների կատիոնների հիդրատացումը, օրինակ՝ $[Al(OH)_6]^{3+}$, ակվա իոնի առաջացումը կարելի է դիտարկել որպես կոմպլեքսագոյացման գործընթաց: Հիդրատների կայունութ-

յունը և բաղադրությունը նախնառաջ որոշվում է կատիոնի (M^{n+} իոնի) և H_2O-ի դիպոլի իոն-դիպոլային փոխազդեցությամբ, ընդ որում՝ այդ դեպքում առաջնահերթ են համարվում կատիոնի չափսը և լիցքը: Քանի որ ջուրը համարվում է թույլ դաշտի լիգանդ, ապա M^{n+}-ի բևեռացման բնութագրերը հիմնականում չեն ազդում հիդրատի բաղադրության վրա: Հաճախ +1 լիցքավորված «փափուկ» կատիոնները՝ Ag^+ (0,133 նմ) և Tl^+ (0,194 նմ), առաջացնում են աղեր, օրինակ՝ քլորիդներ և նիտրատներ, որոնք բյուրեղանում են առանց բյուրեղաջրի: Առանց ջրի բյուրեղանում են նաև «կոշտ» կատիոններ (Na^+ 0,102 նմ), K^+ (0,138 նմ) և Rb^+ (0,152 նմ) պարունակող աղերը: Դրա հետ մեկտեղ հիդրատային (ներքին ոլորտի) ջրի վիճակը խիստ կախված է ջուրը կոորդինացնող մետաղի կատիոնի հատկություններից: Կախված M^{n+}–H_2O կապի բնույթից և կայունությունից՝ փոխվում են հիդրատային ջրի թթվահիմնային հատկությունները: Բազմալիցք կատիոնների, ինչպիսիք են՝ Al^{3+}-ը և Fe^{3+}-ը, կոորդինացման ոլորտի բաղադրության մեջ մտնող ջրի մոլեկուլները M^{n+}-ի կողմից պրոտոնների վանման պատճառով դառնում են ուժեղ թթուներ: Կոորդինացված ջրի թթվային հատկության ուժեղացման արդյունք է դրանց՝ հիդրատացված աղերի լուծույթների pH-ի նվազմամբ ուղեկցվող հիդրոլիզը: Եթե «ազատ» ջրի pK-ի (-lgK) արժեքը մոտ 16 է, ապա Mg^{2+}-ի, Al^{3+}-ի, Cr^{3+}-ի, Fe^{3+}-ի, և Ti^{4+}-ի կոորդինացման ոլորտ մտնող ջրի pK-ի արժեքները համապատասխանաբար հավասար են՝ 11,4; 4,95; 3,9; 2,0 և 1,1: Այսպիսով՝ ջուրը կոորդինացնող M^{n+}-ի կողմից ջրի բևեռացումը այնքան մեծ է, ինչքան մեծ է M^{n+} կատիոնի լիցքը և փոքր՝ չափսը: Կարևոր դեր է խաղում նաև M^{n+}-ի «փափկությունը»: «Կոշտ» կատիոնները (Al^{3+}) հիդրատային ջուրն ավելի ցածր աստիճանով են բևեռացնում, քան «փափուկները» (օրինակ՝ Fe^{3+}), այդ պատճառով «փափուկ» կատիոնների աղերի հիդրոլիզը ընթանում է ավելի խորը, քան լիցքով և շառավղով նման «կոշտ» կատիոններինը:

Որպես լիգանդ՝ ջրածինը կոմպլեքսագոյացմանը մասնակցում է չեզոք ատոմների, հիդրիդ իոնի, ինչպես նաև մոլեկուլային ձևով: Կոմպլեքս միացություններում ատոմային ջրածնի և հիդրիդ իոնների կոորդինացման թիվը փոփոխվում է 1÷6, օրինակ՝ $[ReH_9]^{2-}$ կոմպլեքսային իոնում ջրածնի կոորդինացիոն թիվը 1 է, երկբորանում $[B_2H_6]$՝ 2, իսկ $[HNb_6I_{11}]$ կոմպլեքսում՝ 6: Շատ կոմպլեքս միացություններում ջրածինը, կապելով երկուսից մինչև վեց կենտրոնական ատոմներ, դառնում է կամրջակ, օրինակ՝ $[(\mu_3 - H)Rh_3(C_5H_5)_4]$, $[(\mu_4 - H)Ru_8(CO)_{21}H]^{2-}$, $[(\mu_6 - H)\ Ni_{12}(CO)_{21}]^{3-}$ (μ_n–կամրջակային ատոմ):

Ջրածնի քիմիայի զարգացման մեջ կարևոր դեր խաղաց անցումային տարրերի բազմահիդրիդներում ջրածնի երկդենտային մոլեկուլի (η^2–H_2) հայտնաբերումը (η^n n–դենտատնություն): Ջրածնի այդպիսի կոորդինացիամբ, մասամբ բացատրվում է

ջրածնի պինդ կուտակիչների արտադրությունում օգտագործվող $LaNi_5$-ի նման մետաղամիացություններում լուծված ջրածնի վիճակը:

Որպես լիգանդ՝ մոլեկուլային ջրածին պարունակող կոմպլեքս միացությունները հիմնականում ստացվում են երկու եղանակով:

Առաջին եղանակը կազմված է 16 էլեկտրոնային կոմպլեքսում (կոորդինացման ոլորտում չզբաղեցված տեղում) H_2-ի մոլեկուլների ներմուծմամբ, կամ էլ 18 էլեկտրոնային կոմպլեքսներում՝ CO-ի, H_2O-ի և Cl-ի նման լիգանդների տեղակալմամբ:

$$[W(CO_3\{P(i-C_3H_7)_3\}_2)] + H_2 = [W(CO)_3(\eta^2-H_2)\{P(i-C_3H_7)_3\}_2],$$
$$[Cr(CO)_6] + H_2 = [Cr(CO)_5(\eta^2-H_2)] + CO:$$

Երկրորդ եղանակն օգտագործում է բազմահիդրիդային կոմպլեքսները՝ $HBF_4 \bullet (C_2H_5)O$-ի նման ուժեղ թթուներով պրոտոնացումը.

$$[Rh\{P(CH_2CH_2PPh_2)_3\}] + H^+ = [Rh(\eta^2-H_2)\{P(CH_2CH_2PPh_2)_3\}]^+,$$

որտեղ $Ph = C_6H_5$:

Որպես լիգանդ՝ մոլեկուլային ջրածին պարունակող կոմպլեքսների կայունությունը փոխվում է լայն միջակայքում: Ստացվում են կոմպլեքսներ, որոնք կայուն են ցածր ջերմաստիճանային մամլամայրերում, բայց կան միացություններ, որոնց հետ կարելի է աշխատել սենյակային ջերմաստիճաններում:

Ջրածին պարունակող այլ անօրգանական լիգանդներից պետք է հիշել մետաղների կատիոններով ակտիվորեն կոորդինացվող, տարբեր բաղադրություններով պերօքսիդային կոմպլեքսներ առաջացնող ջրածնի պերօքսիդը, ինչպես նաև ամոնիակը, ֆոսֆինը և այլ ոչ մետաղների հիդրիդները:

1.10. ՋՐԱԾՆԻ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ԴԵՐԸ

Քանի որ ջրածինը (ինչպես նաև կյանքի համար անհրաժեշտ ոչ մետաղները, ածխածին, թթվածին, ազոտ և այլն) մտնում է սպիտակուցների, ճարպերի, ածխաջրերի, ֆերմենտների և այլ միացությունների բաղադրության մեջ, կենդանի օրգանիզմի անփոխարինելի տարր է: Բացի դրանից՝ ջրածինը միշտ մասնակցում է կենդանի օրգանիզմի էներգիական համակարգին մեծ ներդրում բերող հիդրոլիզի և թթվահիմնայնության փոխանակման գործընթացներին:

Ի վերջո, ջրածինը մտնում է ջրի բաղադրության մեջ, այսինքն՝ ստեղծում է այն հիմնական միջավայրը, որտեղ առաջանում և զարգանում է կյանքը:

ԳԼՈՒԽ 2

ԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ՄԵՏԱՂՆԵՐ

2.1. ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

Պարբերական համակարգի առաջին խմբի մեջ մտնում են **լիթիումը՝** $_{3}$**Li**, **նատրիումը՝** $_{11}$**Na**, **կալիումը՝** $_{19}$**K**, **ռուբիդիումը՝** $_{37}$**Rb**, **ցեզիումը՝** $_{55}$**Cs** և **ֆրանցիումը՝** $_{87}$**Fr**: Քանի որ նշված տարրերի **հիդրոքսիդները կծու ալկալիներ** են, ապա ավանդաբար դրանք անվանվում են ալկալիական մետաղներ: Խմբի վերջին տարրը՝ ֆրանցիումը, ճառագայթաակտիվ է և հետազոտման համար քիչ մատչելի. ֆրանցիումի ամենաերկարակյաց իզոտոպի ($^{223}_{87}$**Fr**) կիսատրոհման պարբերությունը կազմում է **21,8** րոպե: Ալկալիական մետաղների էլեկտրոնային ուրվագծերը և որոշ հատկություններ բերված են աղյուսակ 2.1-ում:

Աղյուսակ 2.1

Առաջին խմբի տարրերի հատկությունները

Հատկությունը	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Հիմնական վիճակում էլեկտրոնային ուրվագիծը	[He]$2s^1$	[Ne]$3s^1$	[Ar]$4s^1$	[Kr]$5s^1$	[Xe]$6s^1$	[Rn]$7s^1$
Մետաղական շառավիղը, $r_{մետ}$*, նմ	0,152	0,186	0,227	0,248	0,265	0,270
Իոնային շառավիղը, $r_{իոն}$*, նմ	0,074	0,102	0,138	0,149	0,170	0,180
Հիդրատացված իոնային շառավիղը, $r_{հիդ}$, նմ	0,340	0,276	0,232	0,228	0,228	_
Իոնացման էներգիան կՋ/մոլ.						
I_1	520,2	495,8	418,8	403,0	375,7	(380)
I_2	7298	4562	3052	2633	2234	(2100)
էլեկրաբացասականությունը՝						
ըստ Պոլինգի	0,98	0,93	0,82	0,82	0,79	0,70
ըստ Օլլրեդ - Ռոխովի	0,97	1,01	0,91	0,89	0,86	0,86

* Վեց կոորդինացման թվի համար:

Ալկալիական մետաղների ատոմների շառավիղները վերևից ներքև կարգաթվի աճմանը զուգընթաց մեծանում են, ինչը բնորոշ է բոլոր խմբերի տարրերին: **Կալիումից ռուբիդիում**, այնուհետև **ցեզիում** անցման ժամանակ շառավղի հարաբերականորեն քիչ

մեծացումը պայմանավորված է համապատասխանաբար **3d** և **4d** ենթամակարդակների լրացումով, ինչը հանգեցնում է միջուկի էկրանացման փոքրացման, միաժամանակ՝ դրա արդյունավետ լիցքի մեծացման:

Ալկալիական մետաղների իոնային շառավիղները զգալիորեն փոքր են ատոմայինից, ինչը կապված է միակ արժեքային էլեկտրոնի կորստի հետ: Դրանք նույնպես օրինաչափորեն մեծանում են Li^+-ից Cs^+ անցման ժամանակ: Հիդրատացված կատիոնների չափսերը փոխվում են հակառակ ուղղությամբ, ինչը բացատրվում է պարզագույն էլեկտրաստատիկային մոդելով: Չափսերով ամենափոքր Li^+ իոնը խմբի մնացած իոններից ուժեղ է ձգում ջրի բևեռային մոլեկուլներին՝ առաջացնելով ամենամեծ հիդրատային թաղանթ: Հաշվարկները ցույց են տվել, որ լուծույթում Li^+ կատիոնը շրջապատված է 26 մոլեկուլ ջրով, որոնցից միայն 4-ն են գտնվում կոորդինացման ոլորտում: Իզուր չէ, որ լիթիումի շատ աղեր, այդ թվում՝ **քլորիդը, պերքլորատը, սուլֆատը,** ինչպես նաև **հիդրոքսիդը** լուծույթից անջատվում են բյուրեղահիդրատի ձևով: M^+ կատիոնի իոնային շառավղի մեծացմանը զուգընթաց ջրի մոլեկուլների հետ դրա էլեկտրաստատիկ փոխազդեցության ուժը թուլանում է, ինչը հանգեցնում է հիդրատային թաղանթի նվազման, հետևաբար նաև $[M(H_2O)_n]^+$ (որտեղ **n = 17, 11, 10** և **10** համապատասխանաբար, $M^+ = Na^+$, K^+, Rb^+ և Cs^+ իոնների համար) հիդրատացված իոնի շառավղի նվազման: Իոնացման էներգիայի I_1 ցածր արժեքը ցույց է տալիս, որ արտաքին էներգիական մակարդակի միակ էլեկտրոնը միջուկի հետ թույլ է կապված: Ալկալիական մետաղների ատոմները հեշտությամբ իոնացվում են՝ վերածվելով այդ տարրերի շատ միացությունների բաղադրության մեջ մտնող M^+-ի: Բոլոր ալկալիական մետաղների I_2 -ի արժեքն այնքան մեծ է, որ M^{2+} իոն չի առաջանում: Ալկալիական մետաղների ատոմների էլեկտրաբացասականությունը փոքր է. դրանց միացություններն ավելի էլեկտրաբացասական տարրերի (հալոգենիդներ, նիտրիդներ և այլն) հետ համարվում են **իոնային**:

Լիթիումի Li^+ իոնի ամենափոքր իոնային շառավիղը և լիցքի մեծ խտությունը հանգեցնում է նրան, որ լիթիումի միացություններն իրենց հատկություններով մոտ են մագնեզիումի նույնանման միացություններին (անկյունագծային նմանություն) և միևնույն ժամանակ տարբերվում են մնացած ալկալիական մետաղների միացություններից: Ալկալիական մետաղների կատիոնները գունավոր միացություններ չեն առաջացնում, քանի որ սպեկտրի տեսանելի մարզում դրանք էներգիա չեն կլանում: Սակայն էլեկտրոնների ուժեղ գրգռումը, օրինակ՝ այդ տարրերի պարզ և բարդ միացությունների նշանակալից տաքացման դեպքում հարուցում է դրանց անցումն ավելի բարձր էներգիական

մակարդակներ, իսկ վերադարձը դեպի հիմնական մակարդակ ուղեկցվում է սպեկտրի տեսանելի մարզում էներգիայի անջատմամբ, որի հետևանքով այդ նյութերի գոլորշիներն ունեն բնութագրական գունավորումներ՝ Li-ը՝ **բոսորագույն** (որդան կարմիր), Na-ը՝ **դեղին**, K-ը՝ **մանուշակավարդագույն**, Rb-ը՝ **սպիտակավարդագույն**, Cs-ը՝ **մանուշակավարդագույն**:

2.2. ԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ՄԵՏԱՂՆԵՐԸ ԲՆՈՒԹՅԱՆ ՄԵՋ: ԻԶՈՏՈՊԱՅԻՆ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Քիմիական մեծ ակտիվության շնորհիվ ալկալիական մետաղները բնության մեջ հանդիպում են միայն միացությունների ձևով:

Բնության մեջ ավելի շատ տարածված են նատրիումը (**2, 27** զանգ. %) և կալիումը (**1,84** զանգ. %), իսկ լիթիումի (**1,8 • 10^{-3}** զանգ. %), ռուբիդիումի (**7,8 • 10^{-4}** զանգ. %) և հատկապես՝ ցեզիումի (**2,6 • 10^{-4}** զանգ. %) միացությունները բնության մեջ հանդիպում են հազվադեպ, այդ պատճառով նշված տարրերը դասվում են **հազվագյուտ** և **ցրված** տարրերի շարքին: Այստեղ լավ իրականացվում է Մենդելեևի երկրաքիմիական կանոնը. թեթև նատրիումը և կալիումն ունեն ավելի մեծ տարածվածություն, քան ծանր ռուբիդիումը և ցեզիումը: Բացառություն է կազմում լիթիումը, որի «չափազանց» ցածր կլարկը (քիմիական տարրերի տարածվածությունը երկրակեղևում բնութագրվում է ատոմային կամ կշռային կլարկներով, ատոմային կլարկը ատոմների հարաբերական պարունակությունն է տոկոսներով, կշռային կլարկը՝ տարրի զանգվածային բաժինը տոկոսներով) երբեմն կապում են պարբերական համակարգի սկզբի տարրերի ատոմային միջուկների զանգվածների **արատի** (դեֆեկտի) անկանոն բարձր արժեքներին:

Ալկալիական մետաղների երկրաքիմիան բարդ է: Դրանք հանդիպում են ինչպես առաջնային (հրաբխային), այնպես էլ որպես նստվածքային ապարների բաղկացուցիչ մասերի (երբեմն որպես հիմնական) ձևով:

Իրենց բնույթով բոլոր ալկալիական մետաղները, լինելով **քարամետ** (լիտոֆիլային), ձգտում են դեպի երկրի վերին շերտերը. դրանք քիչ են երկրի **մանթիայում** և ընդհանրապես չկան դրա միջուկում:

Քանի որ այսուհետև ներկայացվելու են տարրերի տարածվածությունը երկրակեղևում կամ դրա միջուկում, հարկ է նշել երկրի կառուցվածքը:

Երկրի մակերևույթից մինչև կենտրոն մոտ **6400 կմ** է: Երկիրը կազմված է ապարներից և մետաղների տարբեր շերտերից: Գոյություն ունեն երեք հիմնական գոտիներ՝

արտաքին կեղևը, մանթիան ներքևում, և միջուկը՝ կենտրոնում: Արտաքին կեղևը կազմված է ապարներից և բաժանվում է երկու մասի՝ մայրցամաքային կեղևի և օվկիանոսային կեղևի: Մանթիան կազմված է հրահեղուկ ապարներից և ունի մոտ **2800** կմ հաստություն: Երկրի միջուկը հիմնականում կազմված է երկաթից և նիկելից: Միջուկը բաղկացած է երկու մասից՝ արտաքին (հեղուկ) և ներքին (կարծր) միջուկ:

Նատրիումի և **կալիումի** ստացման հիմնական աղբյուր են հետևյալ հանքատեսակները՝ **քարաղը** (գործնականորեն մաքուր **NaCl**), **գլաուբերյան** աղը կամ **միրաբիլիտը** ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), **սիլվինը** (**KCl**), **սիլվինիտը** (**KCl • NaCl**), **կառնալիտը** (**KCl • $MgCl_2 \cdot 6H_2O$**) և այլն:

Չնայած **ռուբիդիումը** երկրակեղևում իր պարունակությամբ մի քանի անգամ գերազանցում է լիթիումին և ցեզիումին, բայց և այնպես, ինքնուրույն հանքանյութ չի առաջացնում, այլ ուղեկցում է կալիումին, ինչը բացատրվում է դրանց իոնային շառավիղների նմանությամբ: Ալկալիական մետաղները մտնում են շատ սիլիկատների և այլումինասիլիկատների բաղադրության մեջ. դրանցից կարևոր են **սպոդումենը** ($LiAlSi_2O_6$) և **պոլուցիտը** ($C_{S2}[Al_2\ Si_4O_{12}] \cdot H_2O$), որոնք ծառայում են որպես հումք նշված մետաղների ստացման համար:

Ալկալիական մետաղներն աղերի, հիմնականում **քլորիդների** և **սուլֆատների** ձևով գտնվում են ծովային և օվկիանոսային ջրերում:

Չնայած գործնականում **Na**-ի և **K**-ի գրեթե նույն տարածվածությանը՝ ծովային և օվկիանոսային ջրերում նատրիումի քլորիդի պարունակությունը 20 անգամ գերազանցում է կալիումի քլորիդի պարունակությանը, ինչը պայմանավորված է K^+ իոնի համեմատ հողի կողմից Na^+ իոնի քիչ կլանվելու հատկությամբ. անձրևաջրերն ու հեղեղային ջրերը հեշտությամբ են հողից Na^+ իոնները տեղափոխում գետեր և այնուհետև ավելի մեծ ջրատարածքներ:

Ալկալիական մետաղների իզոտոպային բաղադրությունը բնորոշ է կենտ ատոմային կարգաթիվ ունեցող տարրերին: Նատրիումը և ցեզիումը «միայնակ» տարրեր են (ունեն միայն մեկ կայուն իզոտոպ): Բնական լիթիումը ^7Li և ^6Li երկու կայուն իզոտոպների խառնուրդ է: Կալիումն ունի երեք իզոտոպ, որոնցից տարածվածը (**93, 26 %**) ^{39}K-ն է: ^{41}K-ի տարածվածությունը մի կարգով ցածր է, իսկ ^{40}K իզոտոպը անկայուն է և ցուցաբերում է **β** ճառագայթաակտիվություն, որը շատ մեծ չէ. կիսատրոհման պարբերությունը կազմում է մոտ 10^9 տարի:

Ռուբիդիումն ունի երկու իզոտոպ՝ կայուն ^{85}Rb (**77,8 %**) և թույլ ճառագայթաակտիվ ^{87}Rb:

Բացի նշված իզոտոպներից՝ ալկալիական մետաղներն ունեն շատ ճառագայթա-**նուկլիդներ** (նուկլիդ - ատոմների տարատեսակ), որոնցից չի կարելի չնշել ^{137}**Cs** իզոտոպը՝ միջուկային վառելանյութի տրոհման ժամանակ առաջացող ամենաերկարակյաց (**$T_{½}$ = 30 տ**) «բեկորներից» մեկը: Հատկապես ^{137}**Cs**-ի հետ է կապված Չեռնոբիլի աղետի հետևանքների վերացումը, քանի որ հողից դրա իսպառ հեռացումը կարող էր տևել 300 տարի:

2.3. ՊԱՏՄԱԿԱՆ ԱԿՆԱՐԿ

Լիթիումից - ցեզիում տարրերն անվանում են ալկալիական այն պատճառով, որ դրանք առաջացնում են ջրում լավ լուծելի շատ միացություններ: Հին սլավոներենում «լուծվել» բառը համարժեք էր «ալկահանում» կամ «լվացահանում» բառերին: Ռուսաստանում (ինչպես նաև շատ այլ երկրներում) մարդիկ վառարանի մոխիրը լուծում էին ջրում և ստանում «մոխրաջուր»՝ մաքրող հատկությամբ օժտված լուծույթ, ինչը պայմանավորված է լուծույթում առկա հիդրոլիզի ենթարկվող և հիմնային միջավայր ստեղծող ալկալիական մետաղների կարբոնատներով, ընդ որում՝ այդ դեպքում ջուրը դառնում է ավելի փափուկ: Քանի որ ալկալիական մետաղների միացությունները հայտնի են շատ վաղուց, հին տերմինաբանության արձագանքները պահպանվել են ոչ միայն ալկալիական մետաղների անվանման մեջ, այլև դրանց միացությունների անվանումներում՝ «**կծու կալի», «կծու նատր», «պոտաշ»** և այլն:

1817 թ. շվեդ քիմիկոս Ա. Արֆվեդսոնը **պետալիտ** հանքաքարի՝ **[(LiNa) ($AlSi_4O_{10}$)]** անալիզի ժամանակ պարզեց, որ դրանում պարունակվում է բնույթով մինչ այդ անհայտ ալկալի: Արֆվեդսոնի ուսուցիչ Ի. Բերցելիուսն առաջարկեց այն անվանել «լիտիոն» (հունարեն՝ «լիտոս» – «քարային»), քանի որ ստացվել էր միներալից (ի տարբերություն **NaOH**-ի և **KOH**-ի), իսկ այդ ալկալու «հիմք» հանդիսացող տարրն անվանեց **լիթիում**: 1818 թ. անգլիացի Գ. Դևին Մետաղական լիթիում ստացավ **LiOH**-ի էլեկտրոլիզով:

Դեռևս հին ժամանակներից հայտնի են **նատրիումի** (կերակրի աղ, սոդա և այլն) և **կալիումի** (պոտաշ, կծու կալի և այլն) միացությունները: 1807 թ. Գ. Դևին խոնավ **NaOH**-ի և **KOH**-ի էլեկտրոլիզով դրանցից անջատեց դեռևս անհայտ, ոչ սովորական հատկություններով մետաղներ, որոնք օդում արագ օքսիդանում էին և ջրի մակերևույթին լողում՝ անջատելով ջրածին: Գ. Դևին այդ մետաղներն անվանեց «սոդիյ» և «պոտասիյ»: Ավելի ուշ առաջարկվեց դրանց անվանել «նատրոնիում» և «կալիում»: Բերցելիուսն

առաջին անվանումը կրճատեց մինչև «նատրիում» (հունարեն՝ «նիտրոն» - «սոդա» բառից): «Կալիում» անվանումն առաջացել է արաբերեն «ալկալի» (հիմնային նյութ) բառից:

Սպեկտրալ անալիզի եղանակի հիմնադիրներ Ռ. Բունզենը և Գ Կիրխհոֆն այդ եղանակը կիրառեցին հանքանյութերի ուսումնասիրության համար և 1860 թ. սպեկտրի մանուշակագույն մասում հայտնաբերեցին նոր տարրին պատկանող երկու կապույտ վառ գծեր: Նոր տարրը նրանք անվանեցին **ցեզիում** (լատիներեն՝ «երկնային կապույտ» բառից): Պետք է նշել, որ պարբերական համակարգում **ցեզիումը** սպեկտրալ անալիզի օգնությամբ հայտնաբերված առաջին տարրն է: Մետաղական ցեզիումն ստացվել է 1882 թ. էլեկտրոլիզով:

Նույն գիտնականները 1861 թ.՝ **լեպիդոլիտ [(Li,Rb,Cs) [$Al_2Si_3O_9$(F,OH)]** հանքանյութի ուսումնասիրության ժամանակ, սպեկտրի կարմիր մասում երկու գծերով հայտնաբերեցին նոր տարր և անվանեցին **ռուբիդիում** լատիներեն՝ «կարմիր» (սպեկտորի կարմիր մասում կլանման պատճառով):

Մետաղական ռուբիդիում ստացել է Բունզենը՝ 1863 թ. ռուբիդիումի հիդրոտարտրատը մրով վերականգելով:

Պարբերական համակարգի **87**-րդ տարրի (ըստ Մենդելեևի «էկացեզիումի») հայտնաբերման փորձերն ավարտվեցին անհաջողությամբ, ֆրանսուհի Մ. Պերեյը միայն 1939 թ.՝ ճառագայթաակտիվ **ակտինիումի** միջուկի տրոհման ուսումնասիրության ժամանակ, բացահայտեց, որ **1000** դեպքից 12-ում ^{237}**Ac**-ը ճառագայթում է ոչ թե **β** մասնիկներ (^{227}**Th**-ի առաջացումով), այլ **α** մասնիկներ՝ փոխարկվելով **ֆրանցիումի** ($T_{1/2}$ = 22 րոպե).

$$^{227}_{89}Ac \rightarrow ^{223}_{87}Fr + ^{4}_{2}He:$$

Ի պատիվ իր հայրենիքի՝ Պերեյն առաջարկեց նոր տարրն անվանել «ֆրանցիում»: Հետագայում ստացվել են ֆրանցիումի էլ ավելի անկայուն իզոտոպներ:

2.4. ԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Առաջին խմբի բոլոր տարրերն ուժեղ վերականգնիչներ են, և այդ պատճառով դրանք ստացվում են **էլեկտրաքիմիական** եղանակով: Ստացումը պահանջում է էներգիկական մեծ ծախսեր: Օրինակ՝ **1 կգ** նատրիում ստանալու համար ծախսվում է **10 կՎտ** էներգիա:

Ալկալիական մետաղների մետաղագործությունը հիմնված է աղերի հալույթների էլեկտրոլիզի կիրառման վրա: Այդ մետաղներից ամենաշատ քանակությամբ ստանում են **նատրիում**, հիմնականում՝ NaCl-ի հալույթի էլետրոլիզից: Քանի որ մաքուր NaCl-ի հալման ջերմաստիճանը բավական բարձր է (800 ^{0}C), ապա հալման ջերմաստիճանն իջեցնելու համար ավելացնում են 60 % $CaCl_2$, որի արդյունքում խառնուրդի հալման ջերմաստիճանն իջնում է մինչև 580 ^{0}C: Էլետրոլիզարարի կառուցվածքն այնպիսին է (անոդային և կատոդային տարածությունները բաժանող թաղանթի առկայություն), որ բացառում է էլեկտրոլիզի գործընթացի ժամանակ ստացված քլորի և նատրիումի փոխազդեցությունը:

Կատոդի վրա անջատվում է հալված Na-ի և Ca-ի խառնուրդ, որի սառեցման ժամանակ առաջինը բյուրեղանում է կալցիումը (հալման ջերմաստիճանն ավելի բարձր է), իսկ հալված նատրիումից այն բաժանելու համար 105 - 110 ^{0}C-ում ֆիլտրում են մետաղական ցանցով:

Մետաղական նատրիում ստանալու համար օգտագործվում է նաև NaOH-ի հալույթի էլեկտրոլիզը: Այդ եղանակի առավելությունն այն է, որ էլեկտրոլիտը ունի ավելի ցածր հալման ջերմաստիճան (320-330 ^{0}C): Էլեկտրոլիզը տեղի է ունենում հետևյալ սխեմայով.

$$2NaOH \leftrightarrows 2Na^+ + 2OH^-,$$

կատոդի վրա՝ $2Na^+ + 2e \rightarrow 2Na$,

անոդի վրա՝ $2OH^- - 2e \rightarrow ½O_2 + H_2O$:

Անոդի վրա առաջացած ջրի մեծ մասը գոլորշիանում է, իսկ մնացորդը ենթարկվում է էլեկտրոլիզի՝ կատոդի վրա ջրածնի, իսկ անոդի վրա թթվածնի անջատմամբ:

Լիթիումն ստացվում է նատրիումի նման՝ LiCl-ի հալույթի էլեկտրոլիզով, իսկ LiCl ստացվում է **սպոդումենից**:

Արդյունաբերության մեջ մշակված են սպոդումենի վերամշակման մի քանի եղանակներ: Ըստ այդ եղանակներից մեկի՝ մանրացված հանքը կալցիումի օքսիդի ավելցուկի հետ շիկացնում են 1200 ^{0}C-ում, առաջացած հալույթը, որը պարունակում է կալցիումի սիլիկատ, լիթիումի ալյումինատ և չռեակցված կալցիումի օքսիդ, մշակում են ջրով, տեղի են ունենում հետևյալ փոխազդեցությունները.

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2,$$

$$2LiAlO_2 + Ca(OH)_2 = 2LiOH + Ca(AlO)_2:$$

Կալցիումի ալյումինատի նստվածքի հեռացումից հետո լուծույթի գոլորշիացումից անջատվում է լիթիումի հիդրօքսիդի հիդրատի բյուրեղներ, որից հետո ստանում են լիթիումի քլորիդ:

Կալիումը և ավելի ծանր ալկալիական մետաղները նույնպես կարելի է ստանալ էլեկտրոլիզով, սակայն բարձր ջերմաստիճաններում դրանց քիմիական մեծ ակտիվության պատճառով գործնականում նշված եղանակով չեն ստանում:

Քանի որ հալված ալկալիական մետաղները վակուումում նկատելիորեն գոլորշիանում են, ապա դրանք կարելի է ստանալ ավելի քիչ ակտիվությամբ (քիչ ցնդող) մետաղով, կոքսով կամ սիլիցիումով դրանց աղերի, օքսիդների կամ հիդրօքսիդների վերականգնմամբ: Ստացված ալկալիական մետաղը ռեակցման միջավայրից հեռանում է գոլորշու ձևով, ինչը համգեցնում է հավասարակշռության դեպի աջ տեղաշարժի: Կալիումն արդյունաբերության մեջ ստացվում է՝ կալիումի քլորիդի կամ հիդրօքսիդի հալույթի վրա նատրիումի գոլորշիներով ազդելով.

$$KCl + Na \xrightarrow{t^0} NaCl + K,$$

ստացվում է **Na – K** համահալվածք, որը բաժանում են թորումով: **Ռուբիդիումը** և **ցեզիումը** ստանում են՝ քլորիդները կալցիումով վերականգնելով.

$$2RbCl + Ca \xrightarrow{700-800\,^0C} 2Rb + CaCl_2:$$

Որպես վերականգնիչ՝ հաճախ օգտագործվում է բացառիկ կայուն օքսիդ առաջացնող ցիրկոնիում.

$$2Cs_2CO_3 + Zr \xrightarrow{650\,^0C} ZrO_2 + 2CO_2 + 4Cs:$$

Վերականգման եղանակը հայտնի է նաև թեթև ալկալիական մետաղների համար, օրինակ՝

$$2Li_2O + Si + 2CaO \xrightarrow{300\,^0C} 4Li + Ca_2SiO_4,$$

$$3Na_2O + 2Al \xrightarrow{300\,^0C} 6Na + Al_2O_3:$$

Մինչև էլեկտրոլիզի եղանակը նատրիում ստանում էին փակ հալքանոթներում ածխով սոդայի վերականգնմամբ: Այդ ժամանակ մետաղի գոլորշիները խտանում են հալքանոթի կափարիչի վրա.

$$Na_2CO_3 + 2C \xrightarrow{t^0} 2Na + 3CO:$$

Որոշ ձեռնարկություններում մինչև հիմա կալիում ստանում են Գրեյսխեյմի եղանակով՝ կալիումի ֆտորիդը կալցիումի կարբիդի հետ 1000 ^{0}C-ում հալեցնելով.

$$2KF + CaC_2 \xrightarrow{t^0} 2K + CaF_2 + 2C:$$

Քիչ քանակությամբ **Na**, **K**, **Rb** և **Cs** կարելի է ստանալ դրանց միացությունների (հիդրիդներ, նիտրիդներ և ազիդներ) ջերմային քայքայումով, օրինակ՝

$$2NaN_3 \xrightarrow{300\ ^0C} 2Na + 6N_2:$$

Նույն եղանակով լիթիում ստանալ հնարավոր չէ, քանի որ դրա համապատասխան միացությունները կայուն են:

2.5. ԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ԿԻՐԱՌՈՒԹՅՈՒՆԸ

Տեխնիկայում ալկալիական մետաղների կիրառությունները բազմազան են: Մետաղական **նատրիումի** կիրառման հիմնական ոլորտներից մեկը երկար ժամանակ որպես ամենաարդյունավետ հակաճայթուցիչ շարժիչային վառելանյութին ավելացվող կապարի քառաէթիլի սինթեզի համար օգտագործվող **NaPb** համահալվածքի ստացման բնագավառն է:

Նատրիումի նշանակալի բաժինը օգտագործվում է մետաղագործությունում վերականգնման ճանապարհով **$TiCl_4$**-ից մետաղական տիտանի ստացման համար.

$$TiCl_4 + 4Na = 4NaCl + Ti:$$

Նատրիումի կիրառման կարևոր ոլորտը կապված է բազմաթիվ օրգանական և անօրգանական նյութերի սինթեզի համար անհրաժեշտ նատրիումային ածանցյալների ստացման հետ: Այդ միացություններում կան ուժեղ վերականգնիչներ (**NaH**, **CH_3ONa**) և օքսիդիչներ (**Na_2O_2**, **NaO_3**): Որպես ամենաարդյունավետ վերականգնիչ՝ օգտագործվում է նատրիումի ամալգամը (**Na/Hg**): Բացի նշվածներից՝ մետաղական նատրիումը՝ որպես ջերմակիր, օգտագործվում է նաև արագ նեյտրոններով աշխատող որոշ միջուկային ռեակտորների սառեցման համակարգում:

Մետաղական նատրիումի և կալիումի կիրառությունները նման են, սակայն թանկության պատճառով կալիումը ստացվում և օգտագործվում է ավելի փոքր քանակներով:

Մետաղական **կալիումից** ստանում են գերպերօքսիդ՝ KO_2, որը թթվածնի՝ ցածր ջերմաստիճանային պինդ արտադրիչ (գեներատոր) է.

$$4KO_2 + 2CO_2 = 2K_2CO_3 + 3O_2$$

կամ

$$4KO_2 + 2H_2O + 4CO_2 = 4KHCO_3 + 3O_2:$$

Չնայած կալիումն ունի ավելի մեծ ատոմային զանգված, քան նատրիումը, բայց KO_2-ում թթվածնի տոկոսային պարունակությունն ավելի մեծ է, քան նատրիումի համար ավելի կայուն Na_2O_2-ում, ինչը KO_2-ի կիրառությունը դարձնում է գերադասելի: Ատոմային ռեակտորների սառեցման համար **Na/K** (**40-90 % K**) համահալվածքը նատրիումի հանդեպ ունի բավականին առավելություն: Մետաղական կալիումն օգտագործվում է նաև լուսատարրերի (ֆոտոէլեմենտ) պատրաստման և օրգանական ու անօրգանական բազմաթիվ նյութերի կալիումական ածանցյալներ ստանալու համար: Նատրիում - կալիումային համահալվածքը սնդիկի փոխարեն օգտագործվում է բարձր ջերմաստիճանային ջերմաչափներում:

Մետաղական **լիթիումի**, **ռուբիդիումի** և **ցեզիումի** կիրառությունները չափազանց բազմազան են: Կիրառման տեսանկյունից **լիթիումն** ավելի թանկ մետաղ է. այն օգտագործվում է ալյումինի, մանգանի, պղնձի և այլ համահալվածքների լեգիրման (մետաղի բարելավում՝ դրա հալվածքի մեջ այլ մետաղներ ներմուծելով) (լիթիումը մետաղներին տալիս է կարծրություն, մեխանիկական կայունություն և պլաստիկություն), ինչպես նաև տարբեր համահալվածքներից ջրածնի, թթվածնի, ծծմբի, ազոտի և ֆոսֆորի հեռացման համար (լիթիումն այդ տարրերի հետ առաջացնում է միացություններ, որոնք անցնում են խարամ): Ծանր ալկալիական մետաղները՝ **ռուբիդիումը** և **ցեզիումը,** անփոխարինելի են լուսատարրերի արտադրության համար: Ռուբիդիումի և ցեզիումի որոշ աղեր օգտագործվում են ինդիումի, պղնձի, կապարի և այլ մետաղների որոշման միկրոքիմիական անալիզում: Rb_3/Sb միջմետաղական միացությունն օժտված է կիսահաղորդիչային հատկությամբ:

2.6. ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ազատ վիճակում առաջին խմբի տարրերը դյուրահալ, **արծաթասպիտակ** (լիթիում, նատրիում, կալիում և ռուբիդիում) կամ **ոսկեդեղին** (ցեզիում), բարձր փափկու-

թյամբ և պլաստիկությամբ օժտված մետաղներ են: Համեմատաբար **կարծր** է լիթիումը, մնացածը հեշտությամբ կտրվում են դանակով և կարող են գլանվել նրբաթիթեղի: Բյուրեղական վիճակում դրանք ունեն մետաղական կապով ծավալակենտրոնացված խորանարդային բյուրեղավանդակ: Ընդհանուր օգտագործման դրվող մեկ արժեքային էլեկտրոնի առկայությամբ են պայմանավորված ատոմացման (փոշեցրման) և բյուրեղային ցանցի էներգիայի ցածր արժեքները, մետաղական փայլը, բարձր էլեկտրահաղորդականությունը, հալման և եռման ցածր ջերմաստիճանները (աղ. 2.2): Այսպես՝ զոդված սրվակում նատրիումը հալվում է եռացող ջրում (t_h = 98 ^{0}C), ցեզիումը՝ ձեռքի ջերմությունից (28,5 ^{0}C), իսկ 22,8 % նատրիում և 77,2 % կալիում պարունակող համահալվածքը՝ արդեն 12 ^{0} C-ում:

Աղյուսակ 2.2

Առաջին խմբի տարրերի և իոնների ֆիզիկական հատկությունները

Հատկությունը	Li	Na	K	Rb	Cs
Ատոմացման էներգիան $\Delta H_{ատ.}$, կՋ/մոլ (298 K)	161	108	30	82	78
M_2-ում M – M-ի դիսոցման էներգիան, կՋ/մոլ (298 K)	110	74	55	49	44
Հալման ջերմաստիճանը, ^{0}C	180	98	64	40	29
Եռման ջերմաստիճանը, ^{0}C	1342	883	759	688	671
Խտությունը, գ/սմ^3 (20 ^{0}C)	0,534	0,971	0,862	1,532	1,870
Կարծրությունն ըստ Մոսսի	0, 6	0,4	0,5	0,3	0,2
Վերականգնման ստանդարտ պոտենցիալը $E^0(M^+/M)$, Վ (ջրային լուծույթ)	-3, 04	-2,71	-2,93	-2,98	-3,03
Վերականգնման ստանդարտ պոտենցիալը E^0 (M^+/M), Վ (հալույթ)	-2,10	-2,43	-2,61	-2,74	-2,91
Վերականգնման ստանդարտ պոտենցիալը $E^0(M^+/M)$, Վ (հեղուկ ամոնիակում)	-2, 34	-1,89	-2,04	-2,06	-2,08

Մետաղական կապի առաջացմանը մասնակցող ns^1 էլետրոնները գտնվում են հաղորդականության գոտում: Այսպիսով, ի տարբերություն մնացած մետաղների, չկան էլեկտրոններ, որոնք կարող են իրականացնել կովալենտային տեսակի մետաղ - մետաղ կապեր: Սակայն ալկալիական մետաղների համար M_2 կովալենտային երկատոմ մոլեկուլների առաջացումը հնարավոր է, ինչն ապացուցված է տեսականորեն և փորձնականորեն:

Գազային վիճակում ալկալիական մետաղները գոյություն ունեն երկատոմային մոլեկուլների և ատոմների ձևով, ընդ որում՝ առաջինների բաժինը գոլորշում նվազում է ջերմաստիճանի աճմանը զուգընթաց (1 % Na_2, 350 ^{0}C): Կովալենտային կապի կայունությունը M_2 մոլեկուլում օրինաչափորեն նվազում է Li-ից Cs (աղ. 2.2):

Ալկալիական մետաղների մոտ թույլ միջատոմային փոխազդեցությունը պայմանավորում է ոչ միայն դրանց **դյուրահալությունը**, այլև ցածր **խտությունը**: Ալկալիական մետաղներից ամենաթեթևը՝ լիթիումը (**0,534 գ/սմ^3,** աղ. 2.2), նույնիսկ թեթև կերոսինի (թորած նավթ) մակերևույթին լողում է, ինչը դժվարացնում է լիթիումի մեկուսացումը մթնոլորտի ազդեցությունից և բարդացնում դրա պահելը:

Լիթիումը պահվում է հերմետիկորեն փակվող տարաներում գտնվող բացարձականացված անջուր լուծիչներում:

Li – **Cs** շարքում մետաղների խտությունն աճում է, սակայն ոչ կանոնավոր. մետաղական կալիումի խտությունը փոքր է մետաղական նատրիումի խտությունից: Նատրիումի ատոմի հետ համեմատած՝ կալիումի ատոմի շառավղի նշանակալիորեն մեծացումը (աղ. 2.1) պայմանավորված է նրանով, որ, չնայած կալիումի մոտ թափուր **3d** թաղանթի (օրբիտալ) առկայությանը, էլեկտրոններով լրացվում է **4s** թաղանթը:

2.7. ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Առաջին խմբի բոլոր մետաղները քիմիապես շատ ակտիվ են, ինչը պայմանավորված է **ատոմացման** և **իոնացման** փոքր էներգիաներով (աղ. 2.1 և 2.2): Ստանդարտ **E°(M$^+$/M)** պոտենցիալների արժեքները բացասական են: Խմբում վերևից ներքև ատոմացման, իոնացման և հիդրատացման գործընթացների գումարային էներգիաների արժեքների տարբերությունը համահարթվում է, ինչը հանգեցնում է լուծույթում լիթիումի և ցեզիումի համար **E°(M$^+$/M)** պոտենցիալների հավասարության:

Ալկալիական մետաղների քիմիական ակտիվության բնութագիր է ջրածնի անջատումով դրանց փոխազդեցությունը ջրի հետ.

$$2M + 2H_2O = 2MOH + H_2 + Q:$$

Այդ ջերմանջատիչ ռեակցիան ընթանում է շատ արագ. **նատրիումը** հաճախ բոցավառվում է, իսկ ավելի ծանր նմանակները ռեակցում են պայթյունով: Ձրի հանդեպ **լիթիումի** ակտիվությունը հարաբերականորեն փոքր է, ինչը որոշվում է ոչ թե թերմոդինամիկական, այլ կինետիկական պատճառներով. լիթիումն ալկալիական մետաղներից ամենակարծրն է և ունի ամենաբարձր հալման ջերմաստիճանը, այդ պատճառով այն դանդաղ է մասնատվում կաթիլների և հանգիստ փոխազդում է ջրի հետ:

Որպեսզի կանխվի ալկալիական մետաղների փոխազդեցությունը օդի թթվածնի և ջրային գոլորշու հետ, դրանք պահվում են ածխաջրածնային լուծիչների շերտի տակ (հաճախ կերոսին կամ վազելինային յուղ), սակայն լիթիումի, նատրիումի և կալիումի

հետ կարելի է աշխատել օդում՝ պահպանելով համապատասխան չափով նախազգուշություն, իսկ ռուբիդիումի և ցեզիումի հետ աշխատանքները պահանջում են չեզոք միջավայր:

Բոլոր ալկալիական մետաղները հեշտությամբ օքսիդանում են թթվածնով և հալոգեններով, ընդ որում, ինչպես ջրի հետ փոխազդեցության դեպքում, նույնպես և այդ դեպքում, թեթև մետաղից ծանրի անցման ժամանակ ակտիվությունն ուժեղանում է: Որպեսզի լիթիումի և նատրիումի օքսիդացումն ընթանա արագ և լուսարձակումով, պետք է նախապես տաքացնել, իսկ ծանրերը՝ ինքնաբեր այրվում են:

Տաքացման պայմաններում ալկալիական մետաղները փոխազդում են ջրածնի, ծծմբի, ֆոսֆորի, սելենի և տելուրի հետ: Ազոտի հետ հեշտ փոխազդում է միայն լիթիումը: Չնայած այդ փոխազդեցությունը տեղի է ունենում դանդաղ նաև սենյակային ջերմաստիճանում, սակայն ինչպես մնացած ալկալիական մետաղների և ազոտի փոխազդեցության ժամանակ, այն իրականացվում է տաքացման պայմաններում:

Լիթիումը կամ նատրիումը ածխի կամ ացետիլենի հետ տաքացնելիս ստացվում է M_2C_2 բաղադրությունով **ացետիլենիդներ**: Ծանր ալկալիական մետաղները **կարբիդներ** չեն առաջացնում, սակայն ի վիճակի են ներդրվելու գրաֆիտի շերտերի արանքում՝ առաջացնելով C_nM (**n = 8, 24, 36, 48** և **60**) տեսակի **ներառման** միացություններ:

Ոչ մետաղներից, ալկալիական մետաղները չեն փոխազդում միայն ազնիվ գազերի հետ:

Օժտված լինելով մեծ քիմիական ակտիվությամբ (ինչը պայմանավորված է արտաքին էլեկտրոնային թաղանթում միայն մեկ էլեկտրոնի առկայությունով, որն էլեկտրոնային կառուցվածքը դարձնում է շատ անկայուն և հեշտ փլզվող), ալկալիական մետաղները փոխազդում են շատ մետաղների հետ: Հայտնի են նույնիսկ միջմետաղական միացություններ տարբեր ալկալիական մետաղների միջև: Օրինակ՝ Na_2Cs_2, K_2Cs, K_2Cs_8 և այլն: Գոյություն ունեն հսկայական թվով դրանց միջմետաղամիացություններ, որոնք գոյանում են անցումային և հետանցումային տարրերի հետ ալկալիական մետաղների փոխազդեցության ժամանակ: Օրինակ կարող են հանդիսանալ սնդիկի հետ առաջացրած միացությունները, որոնք կարող են ունենալ տարբեր բաղադրություններ:

Սնդիկի հետ ալկալիական մետաղների համահալույթները՝ **ամալգամները**, կախված ելանյութերի քանակական հարաբերությունից, կարող են լինել հեղուկ կամ մածուցիկ: Ալկալիական մետաղների ամալգամներից կիրառական նշանավորություն ունի նատրիումի ամալգամը, որը սովորաբար ստացվում է՝ մանր կտրտված նատրիումի և սնդիկի խառնուրդը հավանգում զգուշորեն տրորելով: Քանի որ, այն ջրով քայքայվում է

բավականին դանդաղ և հանգիստ, ապա ջրային միջավայրում իրականացվող սինթեզի ժամանակ հարմար վերականգնիչ է, օրինակ՝ անկայուն ենթաազոտային թթվի աղերի՝ հիպոնիտրիտների ստացման համար.

$$2NaNO_2 + 4Na\ /Hg + 2H_2O = Na_2N_2O_2 + 4NaOH + 4Hg:$$

Գործընթացի ժամանակ հնարավոր է նաև ջրածնի անջատում:

Ալկալիական մետաղները կարող են օքսիդներից և հալոգենիդներից վերականգնել այլ մետաղներ: Օրինակ՝ ալյումինի քլորիդի և նատրիումի փոխազդեցությունը երկար ժամանակ օգտագործվել է ալյումինի ստացման համար.

$$AlCl_3 + 3Na \xrightarrow{t^0} 3NaCl + Al:$$

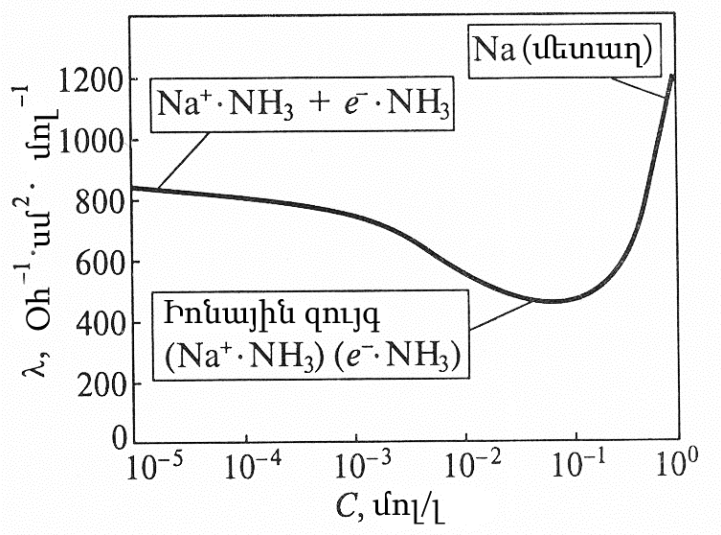
Ալկալիական մետաղներն ակտիվորեն փոխազդում են թթուների հետ, բայց քանի որ այդ ռեակցիաները տեղի են ունենում շատ բուռն, ապա դրանք չունեն գործնական նշանակություն, և նպատակահարմար է համապատասխան աղը ստանալ տվյալ մետաղի հիդրոքսիդի չեզոքացմամբ:

Ալկալիական մետաղները շատ լավ լուծվում են հեղուկ ամոնիակում՝ առաջացնելով գունավոր լուծույթներ, ընդ որում՝ գույնը կախված է կոնցենտրացիայից: Պարզված է, որ ալկալիական մետաղների լուծման ժամանակ լուծույթի ծավալը մեծանում է, իսկ խտությունը՝ նվազում, ինչը տեղի չի ունենում պինդ նյութերի ջրային լուծույթներում:

Հեղուկ ամոնիակում ալկալիական մետաղների նոսր լուծույթները պարունակում են մետաղի **սոլվատացված** կատիոններ և էլեկտրոններ.

$$nNH_3 + M_{(պ)} = [M(NH_3)_{n-x}]^+ + e \bullet xNH_3:$$

Սոլվատացված էլեկտրոնները լուծույթին տալիս են գեղեցիկ կապույտ գույն (գույնը կախված չէ մետաղի բնույթից): Սոլվատացված էլեկտրոնների լույսի կլանման գոտին գտնվում է ենթակարմիր (ինֆրակարմիր) մարզին մոտ, բայց երբեմն ընկնում է սպեկտրի տեսանելի մարզ, ինչը և պայմանավորում է կապույտ գույնի հայտնվելը: Սակայն այդ էլեկտրոնները չեն կարող ազատ տեղաշարժվել, քանի որ կապված են NH_3-ի մոլեկուլների հետ, դրա համար պարզվում է, որ այդպիսի լուծույթների տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունը փոքր է ($10^{-8} \bullet Oh^{-1} \bullet սմ^{-1}$-ից փոքր), ինչը բնորոշ է դիէլեկտրիկներին: Մետաղի ավելի բարձր կոնցենտրացիաների դեպքում լուծույթի էլեկտրահաղորդականությունը սկզբից աննշան նվազում է, այնուհետև՝ կտրուկ աճում (մինչև 10^4 Oh^{-1}-$սմ^{-1}$)՝ մոտենալով մետաղների էլեկտրահաղորդականությանը (նկ. 2.1):



Նկ. 2.1. Հեղուկ ամոնիակում նատրիումի լուծույթի (λ) էլեկտրահաղորդականության կախվածությունը նատրիումի կոնցենտրացիայից (C) (λ= σ/c):

Լուծույթի կապույտ գույնը փոխվում է բրոնզագույնի: Էլեկտրահաղորդականության նվազումը կապում են լուծույթում առաջացող իոնային զույգերի հետ.

$$[M(NH_3)_{n-3}]^+ + e \cdot xNH_3 \rightarrow [M(NH_3)_{n-3}]^+ [e \cdot xNH_3]^-,$$

իսկ էլեկտրահաղորդականության հաջորդական բարձրացումը՝ սպին - զուգավորված էլեկտրոնային զույգի հետ.

$$e \cdot xNH_3 + e \cdot xNH_3 \rightarrow (e \cdot xNH_3)_2:$$

Հեղուկ NH_3-ում լիթիումի խիտ լուծույթը սովորական պայմաններում ամենաթեթև հեղուկն է (20 ^{0}C-ում խտությունը կազմում է 0,48 գ/սմ^3), և միևնույն ժամանակ դա ամենադյուրահալ «հեղուկ մետաղն է». պնդանում է -183 ^{0}C-ում:

Հեղուկ NH_3-ում ալկալիական մետաղների լուծույթները NH_3-ի եռման ջերմաստիճանում (-33 ^{0}C) և թթվածնի բացակայության դեպքում գոյություն ունեն բավականին երկար ժամանակ, սակայն դրանք փոփոխակայուն են.

$$Na^+ \cdot NH_3 + e \cdot NH_3 = NaNH_2 \cdot NH_3 + ½ H_2:$$

2.8. ՋՐԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ալկալիական մետաղների **հիդրիդների** սինթեզը կապված է մի շարք դժվարությունների հետ: Այսպես՝ ալկալիական մետաղների և գազային ջրածնի փոխազդեցության ժամանակ մետաղի մակերևույթը փակվում է հիդրիդի խիտ թաղանթով, ինչը դժվարացնում է ազդանյութերի (ռեագենտների) հետագա փոխազդեցությունը, այդ պատճառով քանակաչափական (ստեխիոմետրական) բաղադրությամբ (**MH**) հիդրիդները ստանում են միայն ջրածնի բարձր ճնշման պայմաններում, բացի դրանից՝ մետաղ - ջրածին փոխազդեցությունը հեշտանում է, եթե ալկալիական մետաղը հալեցնում են բարձրաեռ օրգանական հեղուկի շերտի տակ: Այդ պայմաններում հիդրիդի թաղանթը չի խանգարում մետաղի լրիվ հիդրացմանը:

Բացի ուղղակի սինթեզից, որը, կախված մետաղի բնույթից, իրականացվում է տարբեր ջերմաստիճաններում (օրինակ՝ լիթիումի հիդրիդի դեպքում՝ **700-800 ^{0}C**, իսկ նատրիումի հիդրիդի դեպքում՝ **400 ^{0}C**-ում), ստացվում են նաև **օքսիդների**, **նիտրիդների** և ջրածնի փոխազդեցությամբ, իսկ որոշ դեպքերում՝ **ամիդների** քայքայմամբ.

$$Cs_2O + 2H_2 \xrightarrow{t^0} 2CsH + H_2O,$$

$$2Li_3N + 3H_2 \xrightarrow{t^0} 6LiH + N_2,$$

$$2NaNH_2 \xrightarrow{t^0} 2NaH + N_2 + H_2:$$

Ալկալիական մետաղների հիդրիդներն ունեն **աղանման** բնույթ: Դրանք պարունակում են քանակաչափական հարաբերությամբ կատիոն և հիդրիդ իոն և ունեն **NaCl**-ի կառուցվածք: Հալույթում հիդրիդները դիսոցվում են իոնների, իսկ հալույթի վրայի գոլորշիները կազմված են միայն **MH** մոլեկուլներից:

Բացի ալկալիական տարրերից՝ միայն հողալկալիական և հազվագյուտ հողերի (ինչպես նաև որոշ ակտինանմանների) տարրերն են առաջացնում աղանման հիդրիդներ, այսինքն՝ կապի իոնական բնույթի գերակշռմամբ ջրածնային միացություններ: Դա բացատրվում է նրանով, որ հիդրիդ իոնը՝ H^-, կայուն է միայն թույլ բևեռացնող հատկություններով օժտված կատիոնների հետ շփման ժամանակ:

Ալկալիական մետաղների հիդրիդներում կապի իոնային բնույթը հաստատվում է փորձնական ճանապարհով և Բերն - Գաբերի ցիկլի միջոցով հաշվարկված (ենթադրելով, որ կապը իոնային է) առաջացման ջերմությունների արժեքների համընկնումով (աղ. 2.3):

Աղյուսակ 2.3

Ալկալիական մետաղների հիդրիդների առաջացման ջերմությունները

Միացություններ	Առաջացման ջերմությունը, կՋ/մոլ	
	Հաշվարկային	Փորձնական
LiH	912, 9	905, 8
NaH	845,2	810, 9
KH	707,1	714, 2
RbH	709, 2	687, 9
CsH	648, 5	653, 1

MH հիդրիդների անգունությունը, բավականին բարձր հալման ջերմաստիճանները, դրանց էլեկտրահաղորդականության բնույթը և բարձր արժեքները նույնպես հաստատում են **իոնային** մոդելի ենթադրությունը: Սակայն պետք է նշել, որ միայն լիթիումի հիդրիդն է հալվում առանց քայքայման, մնացած ալկալիական մետաղների հիդրիդների հալույթ ստանալու համար օգտագործվում է **նոսրացուցիչ** (հալոգենիդների կամ հիդրօքսիդների էվտեկտիկ խառնուրդ, օրինակ՝ **LiCl** – **KCl**): Այդպիսի նոսրացված հալույթներում ալկալիական մետաղների հիդրիդները կայուն են մինչև մոտ **600** ^{0}**C**:

Ալկալիական մետաղների հիդրիդների քիմիական ակտիվությունն աճում է լիթիումից ցեզիում անցման ժամանակ: Դրանց հիդրիդները համարվում են ուժեղ **վերականգնիչներ**, օրինակ՝ ջրից անջատում են ջրածին.

$$MH + H_2O = MOH + H_2:$$

Դրանք գործնականում օգտագործվում են մետաղների մակերևույթը օքսիդի շերտերից մաքրելու համար.

$$Fe_3O_4 + 4NaH = 3Fe + 4NaOH:$$

Ալկալիական մետաղների հիդրիդների օգնությամբ ստացվում են այլ տարրերի հիդրիդներ, ինչպես նաև մաքուր տարրեր.

$$2BF_3 + 6NaH \xrightarrow{t^0} B_2H_6 + 6NaF,$$

$$TiCl_4 + 4NaH \xrightarrow{t^0} Ti + 4NaCl + 2H_2:$$

Նատրիումի հիդրիդի բացառիկ վերականգնիչ հատկությունն օգտագործվում է ծծմբային գազից երկթիոնատի, իսկ ածխաթթու գազից՝ նատրումի ֆորմիատի ստացման համար.

$$2SO_2 + 2NaH = Na_2S_2O_4 + H_2,$$

$$CO_2 + NaH = HCOONa:$$

Հայտնի են նաև լիթիումի և նատրիումի կրկնակի հիդրիդները, օրինակ՝ $LiAlH_4$ և $NaBH_4$, որոնք օգտագործվում են որպես վերականգնիչներ, ինչպես նաև օրգանական քիմիայում՝ լուծիչները չորացնողներ և կատալիզատորներ:

2.9. ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

M^+-անիոն կապում իոնային բնույթի գերակշռությունը, որը բացատրվում է M^+ միալիցք կատիոնների փոքր բևեռացնող ազդեցությամբ, բնորոշ է ալկալիական մետաղների բոլոր միացություններին, այդ թվում՝ նաև թթվածնային միացություններին: Li – Cs շարքում ամենափոքր բևեռացնող ազդեցությամբ պետք է որ օժտված լիներ Cs-ը, սակայն Cs^+ իոնի մեծ չափսերի պատճառով դրան հատուկ է ինչ-որ աստիճանի լրացուցիչ բևեռացման հնարավորություն: Դրա համար Cs^+-ի և բևեռացնող անիոնների միացություններում Cs^+-ի էլեկտրոնային թաղանթը ջերմաստիճանը բարձրացնելիս ենթարկվում է ձևափոխության (դեֆորմացիա), ինչն էլ հանգեցնում է առաջացող կապում բավականաչափ կովալենտային կապի բաժնի աճին: Միայն CsF-ը F^--ի «կոշտության» պատճառով չի ենթարկվում նման ազդեցությունների, սակայն արդեն CsCl-ում Cl^--ի «փափուկ» բնույթի հետևանքով դիտվում է լիցքի նկատելի տեղաշարժ քլոր իոնից դեպի ցեզիում իոն: Արդյունքում ցեզիումի կատիոնի արդյունարար դրական լիցքը քլորիդում +1-ից փոքր է: Պայմանավորված բևեռացման լրացուցիչ արդյունքով՝ ցեզիումի թթվածնային միացությունները նույնպես ունեն անկանոն հատկություններ:

Ալկալիական մետաղների թթվածնային միացություններն ստացվում են համապատասխան մետաղն օդում կամ թթվածնում այրելու ժամանակ, ընդ որում՝ M_2O, M_2O_2 և MO_2 թթվածնային միացությունների կայունությունը Li – Cs շարքում փոխվում է տարբեր ձևով, և ստացված արգասիքների բաղադրությունը կախված է մետաղի բնույթից: Միայն լիթիումն է առաջացնում Li_2O: Օդում նատրիումի այրման ժամանակ առաջանում է պերօքսիդ՝ Na_2O_2, իսկ ավելի ծանր ալկալիական մետաղների այրման արգասիքներում թթվածնի պարունակությունն էլ ավելի բարձր է. հիմնականում առաջանում են MO_2 բաղադրությամբ գերպերօքսիդներ: Մշակված են բոլոր ալկալիական մետաղների M_2O, M_2O_2 և MO_2 բաղադրություններով թթվածնավոր միացությունների ստացման եղանակներ:

M_2O բաղադրությամբ օքսիդները ստացվում են տաքացման պայմաններում, չեզոք միջավայրում կամ վակուումում պերօքսիդների կամ գերպերօքսիդների քայքայմամբ, ալկալիական մետաղի և դրա ազիդի ու նիտրատի կամ նիտրիտի փոխազդեցությունով.

$$10K + 2KNO_3 = 6K_2O + N_2,$$
$$5NaN_3 + NaNO_3 = 3Na_2O + 8N_2:$$

Նատրիումի օքսիդի ստացման հարմար եղանակ է մետաղական նատրիումի փոխազդեցությունը նատրիումի պերօքսիդի կամ հիդրօքսիդի հալույթի հետ.

$$Na_2O_2 + 2Na = 2Na_2O,$$
$$2NaOH + 2Na = 2Na_2O + H_2,$$

ինչպես նաև նատրիումի պերօքսիդն արծաթի կամ ածխի հետ տաքացնելով.

$$NaO_2 + Ag = Na_2O + Ag_2O,$$
$$Na_2O_2 + C = Na_2O + CO:$$

Նատրիումի օքսիդը ստացվում է նաև նատրիումի քլորիդի և բարիումի օքսիդի խառնուրդի տաքացումով.

$$NaCl + BaO = Na_2O + BaCl_2:$$

Չնայած սովորական պայմաններում (ուղղակի սինթեզ, նիտրատի և կարբոնատի ջերմային քայքայում և այլն) ստացվում է կայուն **Li_2O**, հայտնի են նաև անկայուն **Li_2O_2**-ի ստացման եղանակներ, օրինակ՝ **LiOH**-ի եռացող սպիրտային լուծույթի և հաշվարկային քանակով վերցված **30%**-անոց **H_2O_2**-ի լուծույթի փոխազդեցությունը, որի արդյունքում ստացված հիդրոպերօքսիդը վակուումում տաքացնելիս փոխարկվում է անջուր **Li_2O_2**-ի.

$$2LiOH + 2H_2O_2 + H_2O = 2LiOOH \cdot 3H_2O,$$

$$2LiOOH \cdot 3H_2O \xrightarrow{300\ ^\circ C} Li_2O_2 + 4H_2O + {}^1/_2\ O_2:$$

Հատուկ պայմաններում (թթվածնի բարձր ճնշման տակ) նատրիումի այրումով ստացվում է դեղին գույնի **NaO_2**:

Ավելի ծանր մետաղների՝ **գերպերօքսիդների** ստացման համար «հատուկ» պայմաններ պետք չեն, քանի որ բևեռացնող ազդեցության նվազման պատճառով **Li – Cs** շարքում դրանց կայունությունն աճում է:

Ալկալիական մետաղների բոլոր թթվածնային միացություններն ունեն **իոնային** բյուրեղացանց: Պերօքսիդները պարունակում են **$[O_2]^{2-}$ դիամագնիսական** իոն, իսկ գերպերօքսիդները՝ **$[O_2]^{-}$ պարամագնիսական** իոն:

Չնայած **O^{2-}**-ը համարվում է ավելի քիչ բևեռացվող անիոն, բայց և այնպես, ալկալիական մետաղների թթվածնային միացություններում առկա է կովալենտային բաղադրիչ, ինչն ապացուցում է **Li** – **Cs** շարքում օքսիդների գույնի մգացումը.

Li_2O	**Na_2O**	**K_2O**	**Rb_2O**	**Cs_2O**
Սպիտակ	**սպիտակ**	**դեղնագույն**	**դեղին**	**նարնջագույն**

Ցեզիումի գերպերօքսիդում **Cs – O** կապի կովալենտային բաղադրիչ բաժինն ավելի մեծ է, քան **Cs_2O**-ում, որն ապացուցում է **CsO_2**-ի ցնդելիությունը, ըստ երևույթին, **CsO_2**-ի կառուցվածքը մոտ է մոլեկուլայինին: Հետաքրքիր է, որ **Cs_2O**-ում արձանագրվել է **Cs** – O իոնային ձևի կապի անկանոն ամենակարճ երկարությունը, ինչը նույնպես վկայում է կովալենտային կապի ինչ-որ բաժնի առկայություն: **Cs_2O**-ը միակ օքսիդն է, որն ունի **$CdCl_2$**-ի նման շերտավոր կառուցվածք՝ թույլ **Cs** – **Cs** (ոչ մետաղական) կապերով:

Ալկալիական մետաղների օքսիդների հատկությունները ցույց են տալիս, որ նույնիսկ էլեկտրաբացասականություններով իրարից խիստ տարբերվող տարրերի առաջացրած տարաատոմային միացություններում չկան մաքուր իոնային կապեր:

M_2O օքսիդները ջրում լուծելիս առաջանում է ուժեղ հիմնային միջավայր.

$$H_2O + M_2O = 2MOH,$$

պերօքսիդների, գերպերօքսիդների ու ջրի փոխազդեցության ժամանակ անջատվում է թթվածին.

$$2Na_2O_2 + 2H_2O = 4NaOH + O_2,$$

$$4KO_2 + 2H_2O = 4KOH + 3O_2:$$

Պերօքսիդները և գերպերօքսիդները տաքացնելիս քայքայվում են.

$$2M_2O_2 = 2M_2O + O_2,$$

դրանց ջերմային կայունությունն ավելանում է կատիոնի շառավղի մեծացմանը զուգահեռ: Դրանք կլանում են ածխաթթու գազ՝ անջատելով թթվածին.

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2,$$

$$4KO_2 + 2CO_2 = 2K_2CO_3 + 3O_2:$$

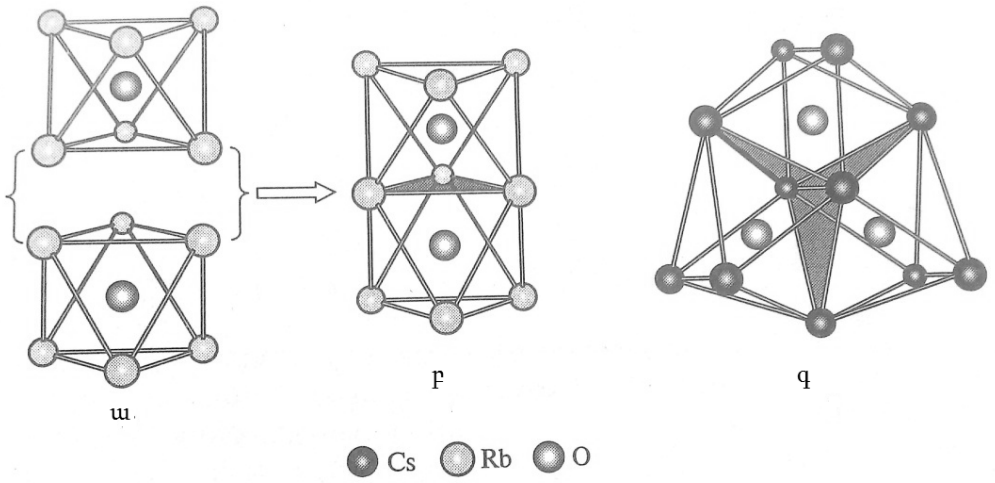
Նշված ռեակցիաներն օգտագործվում են փակ տարածություններում CO_2-ի կլանման և թթվածնի ստացման համար:

Ալկալիական մետաղների պերօքսիդները և գերպերօքսիդները ուժեղ **օքսիդիչներ** են.

$$4Na_2O_2 + PbS + 4H_2SO_4 = PbSO_4 + 4Na_2SO_4 + 4H_2O,$$

$$2Na_2O_2 + CO = Na_2CO_3:$$

Բացի նշված թթվածնային միացություններից՝ ծանր ալկալիական մետաղներն առաջացնում են նաև **ենթօքսիդներ** (կամ ցածր օքսիդներ): Հայտնի են Rb_6O, Rb_9O_2, Cs_7O, $Cs_{11}O_3$ միացությունները, որոնք ստացվում են ցածր ջերմաստիճաններում Rb-ի և Cs-ի մասնակի օսիդացմամբ: Դրանք կազմված են կենտրոնում թթվածնի իոններ պարունակող և ընդհանուր եզրերով միացած M_6 ութանիստերից (նկ. 2.2):



Նկ. 2.2. Ենթօքսիդների կառուցվածքը՝
Rb_6O (ա), Rb_9O_2 (բ), $Cs_{11}O_3$ (գ):

Ոչ քանակաչափական բաղադրություններով ենթօքսիդներում մետաղի օքսիդացման աստիճանը ճիշտ ներկայացնելու համար, կարելի է, օրինակ, Rb_6O-ի բանաձևը գրառել $(Rb^+)_6(O_2^-)4e$ տեսքով՝ դրանով իսկ ընդգծելով միացությունում ազատ էլեկտրոնների առկայությունը:

Ալկալիական մետաղների թթվածնային միացություններից հարկ է նշել նաև **օզոնիդները**, որոնք ստացված են բոլոր ալկալիական մետաղների համար: Օզոնիդները

ստացվում են՝ ալկալիական մետաղների պերօքսիդների, գերպերօքսիդների կամ հիդրօքսիդների վրա օզոնով ազդելով.

$$4KOH + 4O_3 = 4KO_3 + 2H_2O + O_2,$$

$$KO_2 + O_3 = KO_3 + O_2,$$

$$Na_2O_2 + 2O_3 = 2NaO_3 + O_2,$$

ինչպես նաև մետաղի և օզոնի փոխազդեցությամբ, օրինակ՝

$$K + O_3 = KO_3:$$

Նշված բոլոր օզոնիդները չափազանց պայթյունավտանգ և անկայուն, նարնջակարմիր բյուրեղային նյութեր են: Օզոնիդների բաղադրության մեջ մտնում է $[O_3]^-$ պարամագնիսական իոն (մեկ չզույգված էլեկտրոնով):

Ալկալիական մետաղների օզոնիդները լուծվում են ջրում և միաժամանակ փոխազդում դրա հետ՝ անջատելով թթվածին.

$$4KO_3 + 2H_2O = 4KOH + 5O_2:$$

Օզոնիդներն ուժեղ **օքսիդիչներ** են: Տաքացնելիս քայքայվում են նույն ձևով, ինչ պերօքսիդները և գերպերօքսիդները:

Ալկալիական մետաղների շատ թթվածնային միացություններ օգտագործվում են որպես թթվածնի արտադրիչներ (գեներատոր), ինչպես նաև օրգանական և անօրգանական սինթեզում օգտագործվող անփոխարինելի ազդանյութեր են:

2.10. ԱՌԱՋԻՆ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴՆԵՐԸ

Գոյություն ունեն ալկալիական մետաղների հիդրօքսիդների ստացման տարբեր եղանակներ: Գործնականում ամենից շատ կիրառվում է սինթեզի էլեկտրաքիմիական եղանակը: Առաջին խմբի մետաղների հիդօքսիդներից ավելի շատ արդյունաբերական կիրառություն ունի նատրիումի հիդրօքսիդը (կծու նատրիում, կաուստիկ (այրող) սոդա):

Նատրիումի հիդրօքսիդն ստացվում է կերակրի աղի լուծույթի (**300գ NaCl/լ 60 – 90 ^{0}C, 3,6 Վ** լարում, հոսանքի ուժը՝ **1000** Ա) էլեկտրոլիզով, ինչն իրականացվում է երկու եղանակով (ներկայացված է քլորի ստացման բաժնում):

Էլեկտրաքիմիական եղանակով ստացված **NaOH**-ի լուծույթը գոլորշիացնում են, ստանում պինդ հիմք, իսկ հատիկավորման համար՝ հալեցնում և բարակ շիթով լցնում

երկաթե թիթեղի վրա: Մաքուր **NaOH** ստանալու համար կիրառվում է էլեկտրոլիզի սնդիկային եղանակը: Նույն եղանակով ստացվում են նաև մնացած ալկալիական մետաղների հիդրոքսիդները, սակայն **ռուբիդիումի** և **ցեզիումի** հիդրոքսիդները հարմար է ստանալ փոխանակման ռեակցիայով.

$$Rb_2SO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4 + 2RbOH:$$

Պետք է նշել, որ մինչև էլեկտրաքիմական եղանակը, **NaOH**-ը նույնպես ստացվում էր փոխանակման ռեակցիայով սոդայի և հանգած կրի փոխազդեցությամբ («սոդայի» կաուստիկացում).

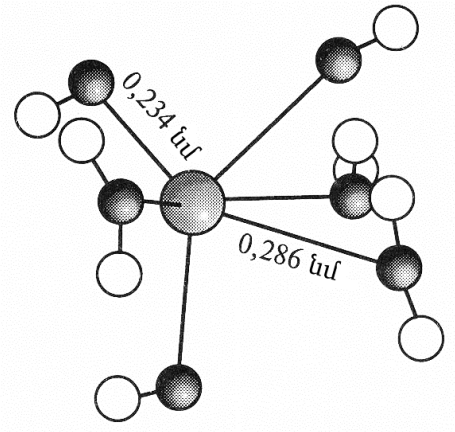
$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftarrows NaOH + CaCO_3:$$

Բերված ռեակցիան դարձելի է (հավասարման երկու կողմերում կան դժվարալույծ նյութեր՝ $Ca(OH)_2$ և $CaCO_3$), այդ պատճառով ստացված **NaOH**-ը միշտ պարունակում է սոդայի խառնուրդ:

Ալկալիական մետաղների հիդրոքսիդներն ուժեղ հիմքեր են: Պինդ վիճակում անգույն, օդում հեշտ ճապաղվող ու աստիճանաբար կարբոնատի փոխարկվող նյութեր են: Լավ լուծվում են ջրում և սպիրտում (լուծելիությունը նկատելիորեն աճում է **LiOH** – **CsOH** շարքում): Քանի որ սպիրտային լուծույթներում առկա են էթիլատ իոններ, ապա դրանք համարվում են ուժեղ հիմքեր.

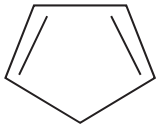
$$C_2H_5OH + OH^- \rightleftarrows C_2H_5O^- + H_2O:$$

Հիդրատացման մեծ էներգիայի պատճառով ջրում հիդոքսիդների լուծման ժամանակ անջատվում է մեծ քանակությամբ ջերմություն: Բոլոր կծու ալկալիներն առաջացնում են կայուն հիդրատներ, որոնցից մի քանիսն անջատվել են պինդ վիճակում: Նկար 2.3-ում դրված է $NaOH \cdot H_2O$ միացության կառուցվածքը:

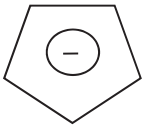


Նկ. 2.3. Նատրումի իոնի կոորդինացման շրջապատը $NaOH \cdot H_2O$-ի կառուցվածքում:

Ջրային լուծույթում կայուն հիդրատներ առաջացնելու ձգտումն այնքան մեծ է, որ որոշ թույլ թթուների, օրինակ՝ ցիկլոպենտադիենի (C_5H_6) դեպրոտոնացման գործընթացը դարձնում է բարեհաջող.



$$+ 2KOH \rightarrow K^+$$



$$+ KOH \cdot H_2O:$$

Ստացված կալյումական աղն օգտագործվում է շատ մետաղների ցիկլոպենտադիենիլային կոմպլեքսների ստացման համար:

Առաջին խմբի մետաղների հիդրօքսիդներն առաջացնում են տարբեր պոլիմորֆ ձևափոխություններ, օրինակ՝ KOH-ի համար հայտնի է NaCl-ի կառուցվածք ունեցող բարձր ջերմաստիճանային ձևափոխությունը, որտեղ քլորիդ իոնի դիրքը զբաղեցնում է OH^- իոնը:

Բացի LiOH-ից, որը 600 ^{0}C-ում քայքայվում է LI_2O-ի և H_2O-ի, մնացած մետաղների պինդ հիդրօքսիդները հալվում են առանց քայքայման: Պարզված է, որ դրանց գոլորշիները պարունակում են $[MOH]_2$ երկմոլեկուլներ, իսկ 1000 ^{0}C-ից բարձր ջերմաստիճանում՝ միայն MOH մոլեկուլներ: NaOH-ի և KOH-ի ջերմային կայունությունը շատ բարձր է. դրանք քայքայվում են միայն 2000 ^{0}C-ից բարձր ջերմաստիճանում:

Ալկալիական մետաղների հիդրօքսիդների փոխազդեցությունը թթուների և թթվային օքսիդների հետ համգեցնում է աղերի առաջացման: Գործնականում կարևոր է համարվում նատրիումի հիդրօքսիդի հալույթի և շմոլ գազի փոխազդեցության ժամանակ նատրիումի ֆորմիատի առաջացումը.

$$NaOH + CO = NaCOOH:$$

Ալկալիական մետաղների հիդրօքսիդները համարվում են բավականին ակտիվ ազդանյութեր: Այսպես՝ տաքացնելիս ալկալիների լուծույթներում ակտիվ շատ ոչ մետաղներ անհամամասնացվում են, օրինակ՝ P_4-ը՝ PH_3-ի և $H_2PO_2^-$-ի, S_8-ը՝ S^{2-}-ի և ծծումբ պարունակող օքսոանիոնների, Cl_2-ը՝ Cl^--ի և ClO^--ի (կամ ClO_3^--ի՝ կախված ջերմաստիճանից): Կայուն հիդրիդներ չառաջացնող ոչ մետաղները (Si,As) և որոշ մետաղներ (Zn, Be, Al) փոխազդում են ալկալիների հետ՝ անջատելով ջրածին.

$$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2,$$

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

2.11. ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՂԵՐԸ

Թթվածնային թթուների հետ ալկալիական մետաղների առաջացրած աղերի մեծ մասը ստացվում է համապատասխան հիմքը անօրգանական կամ օրգանական թթուներով չեզոքացնելով: Օրինակ՝ ալկալիական մետաղների **ացետատներն** ստացվում են ալկալիների և քացախաթթվի փոխազդեցությամբ.

$$MOH + CH_3COOH = CH_3COOM + H_2O:$$

Բազմահիմն թթուների համար, բացի միջին աղերից, հնարավոր է նաև թթու աղերի ստացումը.

$$MOH + H_2SO_4 = MHSO_4 + H_2O,$$
$$MOH + H_2CO_3 = MHCO_3 + H_2O,$$
$$MOH + H_3PO_4 = MH_2PO_4 + H_2O,$$
$$2MOH + H_3PO_4 = M_2HPO_4 + 2H_2O:$$

Լուծույթներից պինդ աղերը սովորաբար անջատվում են գոլորշիացման միջոցով: Աղերի հիդրատային բաղադրությունը կախված է M^+ կատիոնի բնույթից, թթվի անիոնի հատկությունից և բյուրեղացման պայմաններից: Այսպես՝ նատրիումի միջին սուլֆատը կարող է ստացվել տասը բյուրեղաջրով՝ $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (գլաուբերյան աղ, օդում հողմահարվող հատվածակողմ բյուրեղային նյութ), փոփոխակայուն յոթ բյուրեղաջրով՝ $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ (փոստային ծրար հիշեցնող թիթեղաձև բյուրեղային նյութ), և անջուր Na_2SO_4 (մանրաբյուրեղային փոշու տեսքով բյուրեղանում է $t > 32\ ^0C$-ում):

Ալկալիական մետաղների որոշ թթվածնային աղեր բնության մեջ հանդիպում են հանքային կուտակումների ձևով:

Առաջին խմբի տարրերի աղերի մեծ մասը լավ լուծվում են ջրում (բացառություն են կազմում լիթիումի աղերը), սակայն գործնականորեն անլուծելի են ոչ ջրային լուծիչներում: Ջրում ցածր լուծելիությամբ օժտված են լիթիումի աղերը՝ LiF, Li_2CO_3, Li_2SiO_3, Li_3PO_4, ինչպես նաև խոշոր անիոնների հետ K^+, Rb^+ և Cs^+ կատիոնների աղերը՝ հիդրոտարտրատները՝ $MHC_4H_4O_6$, քլորատները՝ $MClO_3$, պերքլորատները՝ $MClO_4$, ֆոսֆորմոլիբդենական թթվի աղերը՝ $M_3[PMo_{12}O_{40}]$, և սիլիցիում վոլֆրամական թթվի աղերը՝ $M_4[SiW_{12}O_{40}]$: Նատրիումի աղերից փոքր լուծելիությամբ օժտված են միայն $Na[Sb(OH)_6]$-ը և $NaM\ (UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O$-ը ($M = Mg, Zn$)-ը:

Նշված աղերի փոքր լուծելիության պատճառներից մեկը բուրեղացանցի մեծ էներգիան է, ինչը կատիոնի և անիոնի կառուցվածքային (չափսերի մոտիկություն) համապատասխանության դեպքում դառնում է բարձր:

Թթվածնային թթուների աղերի ջերմային կայունությունը, մասամբ և կարբոնատներինը, օրինաչափորեն փոխվում է **Li** – **Cs** շարքում:

Այս կամ այն անիոնի վրա ալկալիական մետաղի կատիոնի բևեռացնող ազդեցության ընդհանուր դատողություններից հետևում է, որ տաքացման ժամանակ ավելի հեշտորեն պետք է քայքայվի լիթիումի կարբոնատը, ընդ որում՝ թթու աղը պետք է լինի ավելի անկայուն, քան միջին աղը: Իրոք, պինդ Li_2CO_3-ը **735** ^{0}**C**-ում քայքայվում է Li_2O-ի և CO_2-ի, համապատասխանաբար **853** ^{0}**C** և **891** ^{0}**C**-ում Na_2CO_3-ը և K_2CO_3-ը հալվում են առանց քայքայման, Rb_2CO_3-ը քայքայվում է **870** ^{0}**C**-ից բարձր ջերմաստիճանում, իսկ լիթիումի հիդրոկարբոնատն այնքան անկայուն է, որ, ի տարբերություն մնացած հիդրոկարբոնատների, լուծույթից պինդ վիճակում անջատել հնարավոր չէ:

Կարելի է ենթադրել, որ առավել բարձր ջերմաստիճանում պետք է քայքայվեն ցեզիումի աղերը, սակայն այդ օրինաչափությունը զգալիորեն բարդանում է ոչ միայն **Li** – **Cs** շարքում ալկալիական մետաղների բյուրեղային կառուցվածքի փոփոխության պատճառով, այլ նաև քայքայման արգասիքների բաղադրությունների և հատկությունների տարբերության պատճառով: Օրինակ, եթե լիթիումի **կարբոնատի** ջերմատարրալուծման ժամանակ առաջանում են CO_2 և Li_2O, ապա մնացած ալկալիական մետաղների կարբոնատների ջերմատարրալուծման ժամանակ նույնիսկ չեզոք միջավայրում M_2O օքսիդներ չեն առաջանում: Մասամբ Cs_2CO_3-ի ջերմատարրալուծման առաջին պահին առաջանում է CO_2 և Cs_2O, սակայն վերջինս արագ անհամամասնացվում է մետաղական ցեզիումի և ցեզիումի գերպերօքսիդի CsO_2: Քանի որ CsO_2-ն օժտված է նկատելի ցնդելիությամբ, կարբոնատի (ինչպես նաև նիտրատի) ջերմատարրալուծման պայմաններում Cs_2CO_3-ի ջերմային դիսոցման հավասարակշռությունը թեքվում է աջ, ինչը հանգեցնում է Cs_2CO_3-ի քայքայման (ջերմաստիճանը՝ մոտ **793** ^{0}**C)**, այսինքն հակառակ հասարակ բևեռացնող մոդելի՝ ավելի ցածր ջերմաստիճան, քան ռուբիդիում կարբոնատի քայքայման ջերմաստիճանը:

2.12. ԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԸ

Հայտնի են ալկալիական մետաղների բոլոր **հալոգենիդները**: Հալոգենիդների սինթեզն իրականացվում է տարբեր եղանակներով: Որպես ելային նյութ՝ լաբորատորիայում օգտագործվում են մոլեկուլային հալոգեններ կամ հալոգենաջրածիններ, իսկ ալկալիական տարրերը՝ մետաղական, թթվածնավոր միացությունների, աղերի, երբեմն՝ հիդրիդների ձևերով, օրինակ՝

$$2Na + Br_2 = 2NaBr,$$

$$K_2CO_3 + 2HI = 2KI + CO_2 + H_2O,$$

$$RbOH + HCl = RbCl + H_2O,$$

$$2LiH + I_2 = 2LiI + H_2:$$

Խորհուրդ չի տրվում հալոգենիդ ստանալ ալկալիական մետաղի և համապատասխան հալոգենաջրածնական թթվի փոխազդեցությամբ (ռեակցիան կարող է ուղեկցվել պայթյունով):

Արդյունաբերության մեջ սովորաբար օգտագործվում են ալկալիական մետաղների բնական հալոգենիդները: Այսպես՝ **քարաղը** (NaCl) ծառայում է որպես հումք նատրիումի այլ միացությունների ստացման համար: Բնական աղը պարունակում է շատ քիչ խառնուկներ (գումարային ընդամենը 1 % $CaSO_4$, $MgSO_4$, $MgCl_2$ և օրգանական խառնուկներ): Ca^{2+}-ից և Mg^{2+}-ից մաքրելու համար աղի լուծույթին ավելացվում է սոդա, արդյունքում նստում են $CaCO_3$ և մագնեզիումի հիդրոկարբոնատ՝ $Mg(HCO_3)_2$:

Քանի որ նատրիումի քլորիդի լուծելիությունը, կախված ջերմաստիճանից, քիչ է փոխվում, ապա պարզ վերաբյուրեղացմամբ NaCl-ի մաքրումը դժվար է, այդ պատճառով մայր լուծույթը վակուումում գոլորշիացնում են:

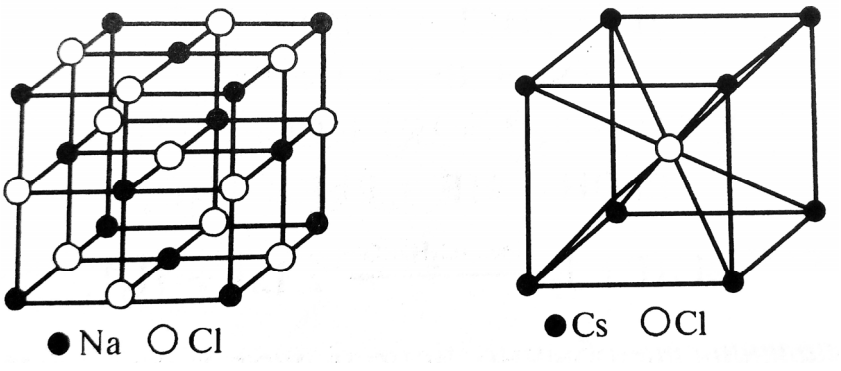
Կալիումի բնական հալոգենիդները ծառայում են կալիումի մնացած միացությունների ստացման համար: Որպես հիմնական սկզբնաղբյուր՝ այդ միացություններից հիմնականը սիլվինիտն է՝ $xKCl \cdot yNaCl$:

Կալիումի և նատրիումի քլորիդների բաժանման համար սիլվինիտը նախօրոք մշակում են KCl-ով և NaCl-ով հագեցած տաք լուծույթով: Լուծելիության վրա միանման անիոններով աղերի փոխադարձ ազդեցության կանոնին համապատասխան՝ լուծույթ է անցնում բարձր ջերմաստիճանում մեծ լուծելիությամբ օժտված KCl-ի լրացուցիչ քանակություն, իսկ NaCl-ն անջատվում է նստվածքում և հեռացվում է ֆիլտրումով: Սառը լուծույթից բյուրեղանում է KCl: Այսպիսով՝ KCl-ի և NaCl-ի բաժանումը հիմնված է սովորական և բարձր ջերմաստիճաններում KCl-ի լուծելիության մեծ տարբերության վրա (20 ^{0}C-ում 34,4 գ/լ, իսկ 100 ^{0}C-ում 52,2 գ/լ):

Հազվագյուտ ալկալիական մետաղների հալոգենիդների և դրանց այլ միացություններ ստացման հումք են բնական ալյումինասիլիկատները:

Ալկալիական մետաղների հալոգենիդները պինդ վիճակում անգույն բյուրեղային նյութեր են, որոնցում սովորական ջերմաստիճանում իոնների կոորդինացման թիվը **6** է: Դրանք հակադիր լիցքավորված իոնների հավասարաչափ դասավորություններով և ութանիստային շրջափակումներով միացություններ են՝ նման **NaCl**-ի կառուցվածքին (նկ. 2.4 ա):

Միայն **CsX** (**X** = **Cl**, **Br**, **I**) հալոգենիդների կառուցվածքը տարբերվում է **NaCl**-ի կառուցվածքից: **CsCl**-ի կառուցվածքային ձևը (իոնների կոորդինացման թիվը **8** է) ավելի է ապահովում դասավորվածության մեծ խտությունը, քան **NaCl**-ի կառուցվածքային ձևը (նկ. 2.4 բ):

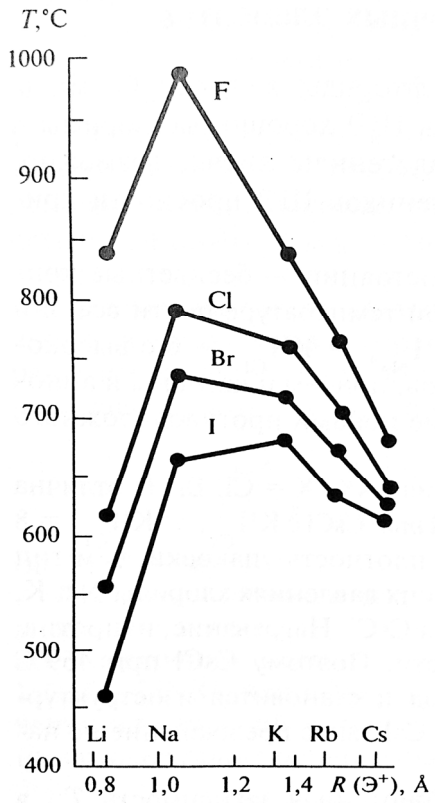


ա բ

Նկ. 2.4. NaCl-ի (ա) և CsCl-ի (բ) կառուցվածքները:

Զարմանալի չէ, որ բարձր ճնշումների դեպքում **K**-ի, **Na**-ի և **Rb**-ի քլորիդները ձեռք են բերում **CsCl**-ի կառուցվածքային ձևը: Տաքացումը, ընդհակառակը, օժանդակում է խտության նվազմանը, այդ պատճառով **CsCl**-ը **469** ^{0}**C**-ում ենթարկվում է բազմաձևային ձևափոխության՝ ձեռք բերելով **NaCl**-ի բյուրեղացանցի նման կառուցվածք: Հետաքրքիր է, որ **CsBr**-ի և **CsI**-ի մոտ նման փոխարկում չի նկատվում:

Ալկալիական մետաղների հալոգենիդներին հատուկ է այդ մետաղների շարքում հալման ջերմաստիճանի անկանոն կախվածություն (նկ 2.5):



Նկ. 2.5. Ալկալիական մետաղների հալոգենիդների հալման ջերմաստիճանի կախվածությունը մետաղի և հալոգենի բնույթից:

Հալման ջերմաստիճանի առավելագույն արժեքը միշտ բաժին է ընկնում ալկալիական մետաղների շարքի կենտրոնի տարրերին, ինչը պայմանավորված է ալկալիական մետաղների կատիոնների և հալոգենների անիոնների բևեռային փոխազդեցության երկակիությամբ: Մի կողմից, թեթև ալկալիական մետաղների կատիոններն ազդում են ինչպես ուժեղ բևեռացնողներ, ինչը բացատրում է տաքացման ժամանակ հալոգենիդի կառուցվածքի զգալի շեղումը մաքուր իոնային մոդելից, մյուս կողմից, ալկալիական մետաղների ծանր կատիոնները (օրինակ՝ յոդիդների դեպքում) բևեռացնում են այդ անիոնը, և միաժամանակ իրենք բևեռանում, որի արդյունքում այդ հալոգենիդների կառուցվածքը, այս կամ այն կերպ պայմանավորված բևեռվածության արդյունավետություններով, ինչ-որ աստիճանով դառնում է «մոլեկուլային»: Դա հանգեցնում է բյուրեղական կառուցվածքի կայունության նվազման և հալման ջերմաստիճանի իջեցման: Պետք է նշել, որ յուրաքանչյուր ալկալիական տարրի համար հալման ջերմաստիճանը ֆտորիդների մոտ ամենաբարձրն է, իսկ յոդիդների մոտ՝ ամենացածրը:

Նատրիումի քլորիդը քիմիական տեխնոլոգիայում օգտագործվում է մետաղական նատրիումի, քլորի, նատրիումի հիդրօքսիդի և սոդայի արտադրությունում: **Սոդան** քի-

միական արդյունաբերությունում ամենաշատ արտադրվող նյութերից մեկն է: Որպես ամենաէժան հիմնային ազդանյութ՝ սոդան օգտագործվում է ապակու արտադրությունում, ալյումինի ստացման ժամանակ բոքսիտները մաքրելու, քրոմային երկաթաքարի ($FeCr_2O_4$) մշակման համար և այլն:

Կալիումի աղերի արտադրության **80 %**-ից ավելին, այդ թվում՝ նաև **KCl**-ը (ելային հումք է **KOH**-ի և պոտաշի՝ K_2CO_3-ի, սինթեզի համար), կալիումական սելիտրան (KNO_3), կալիումի սուլֆատը (K_2SO_4) և շենիտը ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$), օգտագործվում է որպես պարարտանյութ:

Բացի հալոգենիդներից՝ ալկալիական մետաղները առաջացնում են նաև այլ երկտարր միացություններ: Դրանցից պետք է նշել նաև **կարբիդները**, **նիտրիդները**, **ֆոսֆիդները** և **քալկոգենիդները**, որոնք ունեն իոնային բնույթ և մեծ մասամբ ստացվում են ուղղակի սինթեզով: Ստացումները և հատկությունները բերված են համապատասխան տարրի բաժնում: Նշված բոլոր միացությունները ջրում հիդրոլիզվում են.

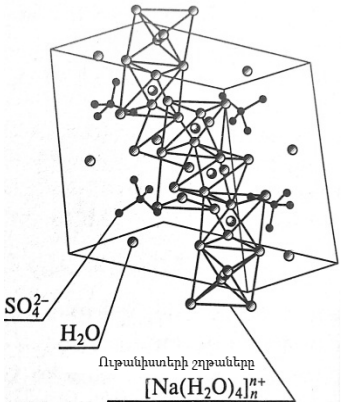
$$M_2C_2 + 2H_2O = 2MOH + H_2C_2,$$

$$M_3N + 3H_2O = 3MOH + NH_3,$$

$$M_2S + H_2O = MOH + MHS\ (H_2S):$$

2.13. ԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Նոսր ջրային լուծույթներում ալկալիական մետաղների կատիոնները գոյություն ունեն **ակվակոմպլեքսների** ձևով: Պայմանավորված լիթիումի փոքր շառավղի և կապի մեծ կովալենտային բաժնով, դրանք ավելի կայուն են լիթիումի համար: Նատրիումի աղերը հաճախ նույնպես բյուրեղանում են բյուրեղաջրով, օրինակ՝ $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (բյուրեղային սոդա), $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (մետաբիլիտ կամ գլաուբերյան աղ): Գլաուբերյան աղի բյուրեղային կառուցվածքը կազմված է ընդհանուր կողերով $[Na(H_2O)_4]_n^{n+}$ շղթաներում միացած $[Na(H_2O)_6]^{n+}$-ի ութանիստերից (նատրումի ատոմները տեղավորված են ութանիստերի կենտրոնում) (նկ. 2.6):



Նկ. 2.6. Գլաուբերյան աղի կառուցվածքը:

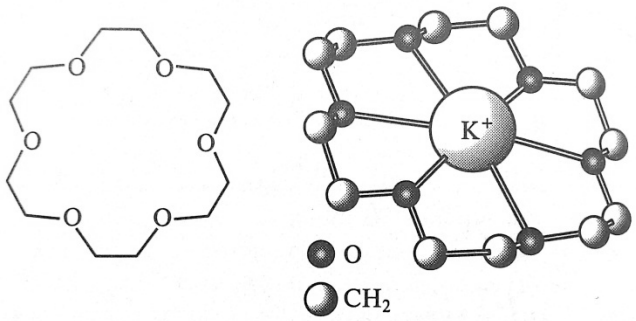
Երկու մոլեկուլ ջուրը հանդիսանում է արտաքին ոլորտային: Այսինքն՝ գլաուբերյան աղի բանաձևը ճիշտ է ներկայացնել $[Na(H_2O)_4]_2SO_4 \cdot 2H_2O$ տեսքով:

Կերակրի աղի հիդրատը՝ $NaCl \cdot 2H_2O$, կայուն է 0,2 ^0C-ից ցածր: Ծանր ալկալիական մետաղների կատիոններին հիդրատներ այնքան էլ բնութագրական չեն:

Հայտնի են **ամոնիակային** կոմպլեքսներ, օրինակ՝ $[Li(NH_3)_4]^+$ և $[Na(NH_3)_4]^+$, որոնց կայունությանը համապատասխանաբար իոնային շառավղի աճման և իոն - դոնորային փոխազդեցության նվազմանը զուգընթաց Li^+-ից Na^+ ընկնում է: Այդ միացությունների սինթեզն իրականացվում է ոչ ջրային միջավայրում:

Բազմադենտատային լիգանդների, օրինակ՝ $[P_2O_7]^{4-}$-ի հետ առաջացրած կոմպլեքսների կայունությունը նույնպես նվազում է $Li^+ > Na^+ > \cdots > Cs^+$ շարքում:

Ներկայումս ստացված են ալկալիական մետաղների կոմպլեքս միացություններ **կրաուն – եթերների ցիկլիկ բազմաեթերների** հետ: Այդ կոմպլեքսներից 18 – կրաուն – 6 կոմպլեքսում (18-ը ցիկլում ածխածնի ու թթվածնի ատոմների ընդհանուր թիվն է, իսկ 6-ը՝ ցիկլում թթվածնի ատոմների թիվը) (նկ. 2.7 ա) K^+ իոնը կոորդինացված է թթվածնի 6 ատոմներով (նկ. 2.7 բ):



Նկ. 2.7. 18 – կրաուն – 6 մակրոցիկլիկ բազմաեթերի (ա) և $[K(18 – կրաուն – 6)]^+$ իոնի (բ) կառուցվածքները:

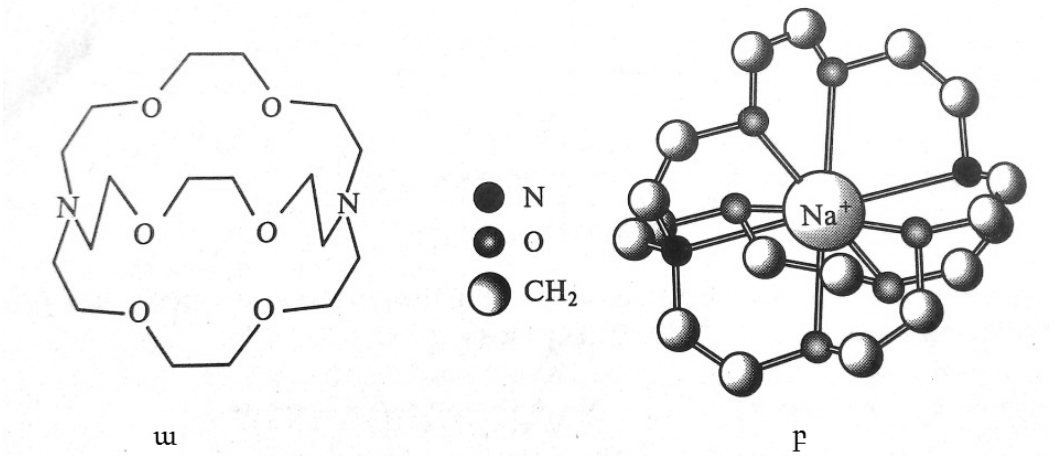
Օղակի ներսում այդ կրաուն - եթերի «խոռոչի» չափը (**0,14 նմ**) մոտ է կալիումի իոնի չափսին (**0,138նմ**): Ացետոնում **[M(18 – կրաուն – 6)]**$^+$ կոմպլեքսների առաջացման հաստատունները

$$M^+ + 18 - \text{կրաուն} - 6 \rightleftarrows [M(18 - \text{կրաուն} - 6)]^+,$$

նվազում են $K^+ > Rb^+ > Cs^+ \approx Na^+ > Li^+$ շարքում: Քանի որ տարբեր կրաուն եթերների խոռոչները տարբերվում են չափսերով, ապա յուրաքանչյուր ալկալիական մետաղի համար կարելի է ընտրել չափսերով մոտ կրաուն - եթեր, ինչը հնարավորություն է տալիս ընտրողաբար կապելու այս կամ այն իոնը:

Ալկալիական մետաղների կոմպլեքսները **կրաուն - եթերների** հետ ունեն բավականին մեծ չափսեր և **ջրամերժ** են (հիդրոֆոբ), այդ պատճառով, չնայած կապի իոնային բնույթին, դրանց հետ առաջացրած աղերը լուծելի են նաև օրգանական լուծիչներում: Օրինակ՝ կալիումի պերմանգանատը **18** – կրաուն – **6**-ի հետ առաջացնում է **[K(18** – կրաուն – **6)][MnO$_4$]** կոմպլեքսը, որը բենզոլում լավ լուծելի է և հաճախ օգտագործվում է պրեպարատիվ օրգանական քիմիայում:

Վերջին տարիներին մեծ ուշադրություն է դարձվում **կրիպտատներին**՝ ալկալիական մետաղների կոմպլեքսներին **N** – և **O** – դոնորային կիսացիկլիկ լիգանդների հետ (**կրիպտանդներ**): Նկ. 2.8 (ա)-ում բերված է կրիպտանդ **-222**-ի (**222** թվերը ցույց են տալիս յուրաքանչյուր երրորդ շղթայում դոնորային թթվածնի ատոմների թիվը) կառուցվածքը:



Նկ. 2.8. Կրիպտանդ -222-ի (ա) և [Na(կրիպտանդ -222)]$^+$ Na$^-$ ալկալիդում կատիոնի (բ) կառուցվածքները

Կրիպտանդները, ի տարբերություն կրաուն - եթերների, ցուցաբերելով մեծ ընտրողականություն, ավելի արդյունավետ են շրջապատում (օրինակ՝ մետաղի կատիոնը): Այլ կրիպտանդներ (**-221, -222**), որոնք ունեն խոռոչի համապատասխանաբար **0,08 նմ** և

0,1 նմ չափսեր, ավելի կայուն կոմպլեքսներ են առաջացնում լիթիումի և նատրիումի կատիոնների հետ: Կրիպտանդները հաճախ օգտագործվում են անկայուն միացությունների անջատման համար, օրինակ՝ լիթիումի օզոնիդը **[Li(**կրիպտանդ **-222)][O_3]** կոմպլեքսի ձևով: Նատրիումի և կալիումի կրիպտանդները համարվում են բջջային թաղանթի միջով **Na^+** և **K^+** իոնների տեղափոխման ուսումնասիրության լավ նմուշներ:

Ալկալիական մետաղները վառ գունավորված լուծույթներ առաջացնում են ոչ միայն հեղուկ ամոնիակում, այլև ամինների և եթերների (քառահիդրոֆուրան) նման դոնորային լուծիչներում, սակայն այդ լուծիչները, ի տարբերություն **NH_3**-ի, ավելի վատ են սոլվատացնում էլեկտրոնները, այդ պատճառով դրանք ալկալիական մետաղը վերականգնում են անիոնի՝ **ալկալիդի**.

$$M + e^- \bullet solv = M^- \bullet solv:$$

Հաջողվել է M^- իոնները կայունացնել ալկալիդներում (կրիպտանդների հետ միացություններ), օրինակ՝ **[Na(**կրիպտանդ **-222)]$^+$Na$^-$** (նկ. 2.8 բ): Նշված միացությունն ունի իոնային կառուցվածք, որը կարելի է դիտարկել որպես դատարկություններում նատրիումի անիոնով տեղավորված կոմպլեքսային կատիոնների խիտ դասավորություններ:

Կրիպտանդի մեծ կոնցենտրացիայի դեպքում առաջանում են էլեկտրիդներ, որոնց կառուցվածքում կատիոնային ենթացանցի դատարկություններում գտնվում են սոլվատացված էլեկտրոններ:

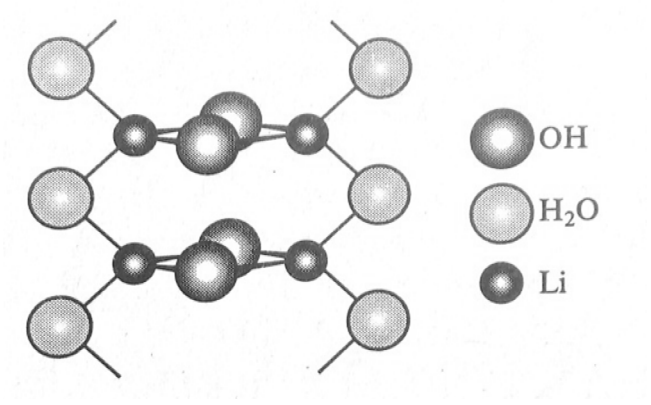
2.14. ԼԻԹԻՈՒՄԻ ՔԻՄԻԱՅԻ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Լիթիումի ատոմի չափսը և որպես դրա հետևանք հանդիսացող լիցքի մակերևույթային բարձր խտությունը ու փոքր կոորդինացիոն թիվը դարձնում են լիթիումի քիմիան մնացած ալկալիական մետաղների քիմիայից տարբերվող: Պարզվում է, որ շատ հատկություններով լիթիումի քիմիան ավելի մոտ է մագնեզիումի քիմիային: Լիթիումի և մնացած ալկալիական մետաղների քիմիայի տարբերությունը արտահայտվում է հետևյալ ձևով.

1. Լիթիումն առաջացնում է կայուն **հիդրիդ՝ LiH** ($t_{քայք.}$ **= 850 ^{0}C**), համեմատության համար՝ **NaH**-ը քայքայվում է **420 ^{0}C**-ում, **KH**-ը՝ **400 ^{0}C**-ում, **RbH**-ը՝ **360 ^{0}C**-ում, իսկ **CsH**-ը՝ **390 ^{0}C**-ում:

2. Լիթիումը միակ ալկալիական մետաղն է, որն առաջացնում է կայուն **նիտրիդ՝** Li_3N:
3. Լիթիումը փոխազդում է ածխածնի հետ՝ առաջացնելով **կարբիդներ՝** Li_2C_2 և Li_4C_3:
4. Լիթիումի **հիդրօքսիդը** 600 ^0C-ից բարձր ջերմաստիճանում սկսում է քայքայվել օքսիդի և ջրի այն դեպքում, երբ մնացած ալկալիական մետաղների հիդրօքսիդները հալվում են առանց քայքայման:
5. Օդում այրման ժամանակ լիթիումն առաջացնում է **օքսիդ՝** Li_2O:
6. Լիթիումը **շիբեր** չի առաջացնում:
7. Լիթիումի **հիդրօքսիդը, կարբոնատը, օրթոֆոսֆատը** և **ֆտորիդը** ջրում դժվարալույծ են:
8. Լիթիումի **կարբոնատը** 800 ^0C-ից բարձր ջերմաստիճանում տաքացնելիս քայքայվում է:
9. Լիթիումի **քլորիդը, բրոմիդը, յոդիդը** և **պերքլորատը** լուծվում են էթանոլում:
10. Լիթիումն առաջացնում է ավելի կայուն կոմպլեքս միացություններ, քան մնացած ալկալիական մետաղները:

Լիթիումի շատ միացություններում քիմիական կապը մասամբ կրում է **կովալենտային** բնույթ: Օրինակ՝ լիթիումի հիդրօքսիդի հիդրատը (**$LiOH \cdot H_2O$**) պինդ վիճակում կազմված է ջրի կամրջակային մոլեկուլներով՝ կապված $Li_2(OH)_2$ դիմերներից (նկ. 2.9): Նման դիմերները նույնիսկ 800 ^0C-ում գերակշռում են նաև գոլորշում:



Նկ. 2.9. $LiOH \cdot H_2O$-ի կառուցվածքը:

2.15. ԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ԴԵՐԸ

Ալկալիական մետաղներն ամենատարբեր կենսաբանական գործընթացներում կատարում են արտակարգ կարևոր դեր: **Նատրիումը** և **կալիումը** դասվում են ամենակարևոր կենսատարրերի շարքին: Կենդանի օրգանիզմում դրանք գտնվում են բացարձակապես միայն իոնների ձևով: Մարդու օրգանիզմում միջինը պարունակվում է **170 գր** կալիում և **70 գր** նատրիում: Կալիումը կենտրոնացված է բջիջներում, իսկ նատրիումը՝ միջբջջային հեղուկներում: Այսպես, K^+ իոնների կոնցենտրացիան բջջի ներսում **35** անգամ բարձր է, քան դրանից դուրս, իսկ Na^+-ի պարունակությունը **15** անգամ ցածր է:

Կալիումի և նատրիումի իոնները մասնակցում են **նյարդային** իմպուլսների (ազդակ) փոխանցմանը և **մկանների** աշխատանքին, օժանդակում են օրգանիզմում ջրի հաստատուն ծավալի պահպանմանը: Քանի որ նատրիումի իոնների նույնիսկ բարձր կոնցենտրացիաները օրգանիզմի համար թունավոր չեն, ապա ֆիզիոլոգիական ակտիվ անիոնների հետ նատրիումի աղերը (**NaI**, **Na_2SO_4**, **NaBr**, **$NaHCO_3$**) շատ հաճախ օգտագործվում են որպես դեղանյութեր: Կերակրի աղի ձևով մարդն օրական օգտագործում է մոտ 5 գր նատրիում, ինչը մի քանի անգամ գերազանցում է օրգանիզմի համար այդ նյութի իրական պահանջը: Կերակրի աղի ավելորդ օգտագործումն առաջացնում է հիպերտոնիկ հիվանդություն:

Կալիումի իոնների ավելցուկն ազդում է սրտի աշխատանքի վրա, այդ պատճառով կալիումի պատրաստուկների օգտագործումն անհրաժեշտ է խիստ վերահսկել:

Արյան օսմոտիկ ճնշմանը հավասար օսմոտիկ ճնշում ունեցող ֆիզիոլոգիական լուծույթը (**0,9 % NaCl**) օգտագործվում է վերքերի, քթի լորձաթաղանթի և աչքերի լվացման համար:

Ընդհանուր ձևով կարելի է ներկայացնել, որ կենսաբանական ոլորտում ալկալիական մետաղների դերը շատ կարևոր է հատկապես այն առումով, որ նատրիումը և կալիումը կենդանի օրգանիզմում կարգավորում են նյութափոխանակությունը: Դրանք և մնացած ալկալիական մետաղներն օգտագործվում են բժշկական պրակտիկայում՝ կատիոնային փոխանակությունից կախված **նյութափոխանակության** նորմալ ընթացքի խանգարման ժամանակ:

ԳԼՈՒԽ 3

ԵՐԿՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

3.1. ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

Պարբերական համակարգի երկրորդ խմբի տարրերն են՝ **բերիլիումը՝** $_4$**Be**, **մագնեզիումը՝** $_{12}$**Mg**, **կալցիումը՝** $_{40}$**Ca**, **ստրոնցիումը՝** $_{38}$**Sr**, **բարիումը՝** $_{56}$**Ba** և **ռադիումը՝** $_{88}$**Ra**: Բացի խմբի առաջին և երկրորդ տարրերից՝ մնացածը ավանդաբար միավորվում են **հողալկալիական** մետաղների ենթախմբում (դրանց օքսիդները, որոնք փոխազդելով ջրի հետ, առաջացնում են հիմքեր, հնում անվանվում էին «հողեր»): **Ռադիումը** ճառագայթաակտիվ տարր է և առաջանում է ^{238}**U** իզոտոպի **α** տրոհման ժամանակ:

II խմբի տարրերի էլեկտրոնային ուրվագծերը և որոշ հատկություններ բերված են աղյուսակ 3.1-ում:

Աղյուսակ 3.1

Երկրորդ խմբի տարրերի հատկությունները

Հատկությունները	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Հիմնական վիճակում էլեկտրոնային ուրվագիծը	[He] $2s^2$	[Ne] $3s^2$	[Ar] $4s^2$	[kr] $5s^2$	[Xe] $6s^2$	[Rn] $7s^2$
Մետաղական շառավիղը $r_{մետ}$*, նմ	0,112	0,160	0,197	0,215	0,217	0,223
Իոնային շառավիղը $r_{իոն}$**, նմ	0,027	0,72	0,100	0,126	0,142	0,148
Իոնացման էներգիան, կՋ/ մոլ						
I_1	899,5	737,7	589,8	549,5	502,8	509,3
I_2	1757	1451	1145	1064	965	979
I_3	14850	7733	4912	4138	3619	3300
էլեկտրաբացասականությունը՝						
ըստ Պոլինգի	1,57	1,31	1,00	0,95	0,89	0,90
ըստ Օլլրեդ - Ռոխովի	1,47	1,23	1,04	0,99	0,97	0,97

* 12 կոորդինացման թվի համար

** 4 կոորդինացման թվով՝ Be^{2+}-ի և 6 կոորդինացման թվով՝ այլ Me^{+2} իոնների համար

էլեկտրոնային կառուցվածքով երկրորդ խմբի տարրերը մոտ են ալկալիական մետաղներին: Դրանք ունեն արտաքին էլեկտրոնային մակարդակը երկու **s** էլեկտրոններով լրացված համապատասխան ազնիվ գազերի էլեկտրոնային կառուցվածք: Միևնույն ժամանակ ալկալիական մետաղներից տարբերվում են **Be–Ba** շարքում նվազող, ավելի մեծ իոնացման էներգիայով: Այդ միտումը խախտվում է **ռադիումի** մոտ: **Բարիումի** համեմատությամբ, **Ra**-ի I_1 և I_2 արժեքների մեծացումը բացատրվում է $6s^2$ էլեկտրոնային զույգի չեզոքության երևույթով: Եթե ալկալիական մետաղներին բնութագրական է I_1 և I_2 արժեքների զգալի տարբերությունը, ապա երկրորդ խմբի տարրերի մոտ նման թռիչքը դիտվում է I_2 և I_3 արժեքների միջև: Այդ պատճառով հատկապես բարդ միացություններում ալկալիական մետաղները ցուցաբերում են միայն +1 օքսիդացման աստիճան, իսկ երկրորդ խմբի տարրերը՝ **+2**:

Բերիլիումի դեպքում I_1-ի և I_2-ի արժեքների միջև մեծ տարբերությունը թույլ է տալիս ենթադրել միարժեք Be միացության գոյությունը: Իրոք, վակուումում **BeO**-ից պատրաստված հալքանոթում բերլիումի գոլորշիացման գործընթացը ընթանում է ըստ հետևյալ ռեակցիայի.

$$BeO + Be = Be_2O,$$

որը հաստատում է ցնդելի Be_2O միացության առաջացումը:

Քանի որ արժեքական էլեկտրոնները կորցնելու ժամանակ 2-րդ խմբի տարրերի ատոմները ձեռք են բերում համապատասխան ազնիվ գազերի էլեկտրոնային կառուցվածքը, ապա դրանց բոլոր տարաատոմ միացությունները անգույն են. սպեկտրի տեսանելի մարզում լույսի կլանման ժամանակ տեղի չի ունենում էլեկտրոնների անցում ավելի բարձր էներգիական մակարդակ: Սակայն, եթե M^0 ատոմները կամ M^{2+} իոնները ենթարկվեն ուժեղ գրգռման, օրինակ՝ բարձր ջերմության ազդեցության, ապա էլեկտրոնները կանցնեն ավելի բարձր էներգիական մակարդակ: Այդ մակարդակից էլեկտրոնների վերադարձը հիմնական մակարդակ կուղեկցվի ճառագայթմամբ: Այսպես, կալցիումի միացությունները գոլորշու բոցը գունավորում են **վարդանարնջագույն**, ստրոնցիումինը՝ **կարմրամորեգույն**, իսկ բարիումինը՝ **կանաչ**:

Խմբում հատկությունների փոփոխությունը ընթանում է նույն օրինաչափություններով, ինչը նկատվում է ալկալիական մետաղների խմբում:

Լիթիումի նման **բերիլիումն**, իր հատկություններով զգալիորեն տարբերվում է խմբի մնացած տարրերից: Այսպես՝ պարզվում է, որ շնորհիվ փոքր իոնային շառավղի (**0,027 նմ**) լիցքի մեծ խտության, ատոմացման և իոնացման էներգիաների մեծ արժեք-

ների Be^{2+} իոնը կայուն է միայն բարձր ջերմաստիճաններում գազ ֆազում: Այդ պատճառով նույնիսկ ամենաէլեկտրաբացասական տարրերի հետ առաջացրած երկտարր միացություններում (**BeO**, **BeF_2**) քիմիական կապը օժտված է **կովալենտայնության** մեծ բաժնով: Բերիլիումի միացությունների ջրային լուծույթների քիմիան նույնպես ունի իր յուրահատկությունները. բերիլիումի կոորդինացման առաջին ոլորտում կարող են գտնվել միայն չորս լիգանդ (**$[Be(H_2O)_4]^{2+}$**, **$[Be(OH)_4]^{2+}$**), ինչը պայմանավորված է մետաղի փոքր իոնային շառավղի և d օրբիտալների (էլեկտրոնային ուղեծրերի) բացակայությամբ:

Հողալկալիական մետաղները (**Ca**, **Sr**, **Ba**, **Ra**) առաջացնում են տարրերի միասնական ընտանիք, որի սահմաններում որոշ հատկություններ (հիդրատացման էներգիա, աղերի ջերմային կայունություն և լուծելիություն) իոնային շառավղի աճման հետ միալար փոխվում են, իսկ դրանց շատ միացություններ համարվում են նմանաձև (իզոֆորմ):

Հողալկալիական մետաղներին բնութագրական են իոնային կապ առաջացնելը և բարձր կոորդինացման թիվը՝ 6, 7 և 8 (համապատասխանաբար՝ կալցիումի, ստրոնցիումի և բարիումի համար): **Մագնեզիումը** զբաղեցնում է միջանկյալ դիրք. մի կողմից շատ նման է հողակալիական մետաղներին (իոնային միացությունների գերակշռություն, **$[Mg(H_2O)_6]^{2+}$** իոնի առաջացում), իսկ որոշ հատկություններով (աղերի և հիդրօքսիդի լուծելիություն, հիդրօքսիդի հիմնայնություն) ՝ բերիլիումին:

Հողալկալիական մետաղների էլեկտրաբացասականությունն ավելի մեծ է, քան առաջին խմբի տարրերինը: Այդ պատճառով աղերում և հիդրօքսիդներում կապի իոնականության աստիճանը ավելի ցածր է, քան ալկալիական մետաղների համապատասխան միացություններում: Շատ դեպքերում բյուրեղային կառուցվածքում կապն այնքան կայուն է, որ հողալկալիական մետաղների աղերը (սուլֆատներ, կարբոնատներ, օրթոֆոսֆատներ) քիչ լուծելի են: Աղերի լուծելիությամբ հողալկալիական մետաղները խիստ տարբերվում են ինչպես բերիլիումից և մագնեզիումից, այնպես էլ ալկալիական մետաղներից:

Պարբերական համակարգի հարևան խմբերում նկատվում է, այսպես կոչված, **անկյունագծային** նմանություն, այսինքն՝ հարևան խմբերում անկյունագծով տեղավորված տարրերի միատեսակ միացությունների հատկությունների մոտիկություն, օրինակ՝ անկյունագծային նմանությունը բնութագրական է **Li**-ին և **Mg**-ին, **Be**-ին և **Al**-ին, **B**-ին և **Si**-ին:

Շատ հատկություններով **բերիլիումն** այնքան նման է ալյումինին, որ XIX դարում այդ տարրը համարում էին **եռակովալենտային**: Այսպես՝ մետաղական բերիլիումը և ալ-

յումինը պասիվանում են խիտ ազոտական թթվով: Բերիլիումի և ալյումինի կարբիդներն ունեն իոնային կառուցվածք և համարվում են մեթանիդներ: Երկու մետաղներն էլ փոխազդում են հիմքերի լուծույթների հետ՝ անջատելով ջրածին, դրանց հիդրօքսիդները նույնպես լուծվում են ալկալիներում՝ առաջացնելով կոմպլեքսներ.

$$Be(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Be(OH)_4]:$$

Բերիլիումի և ալյումինի աղերը հեշտությամբ հիդրոլիզվում են: Դրանց սուլֆատները ցուցաբերում են նման ջերմային կայունություն: Անջուր հալոգենիդները համարվում են Լյուիսի թթուներ.

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

Անկյունագծային նմանությունը ավանդաբար բացատրվում է երկու տարրերի **իոնային պոտենցիալների** արժեքների մոտիկությամբ: Իոնային պոտենցիալը իոնի լիցքի հարաբերությունն է իր շառավղին և համապատասխանաբար Be^{2+}-ի և Al^{3+}-ի համար կազմում է՝ **2 : 0,034 = 58,8 նմ$^{-1}$** և **3 : 0,0535 = 56 նմ$^{-1}$**: Իոնային պոտենցիալների մոտ արժեքներ ունեցող իոնները իրենց շուրջը ստեղծում են լիցքի գրեթե նույն խտություն:

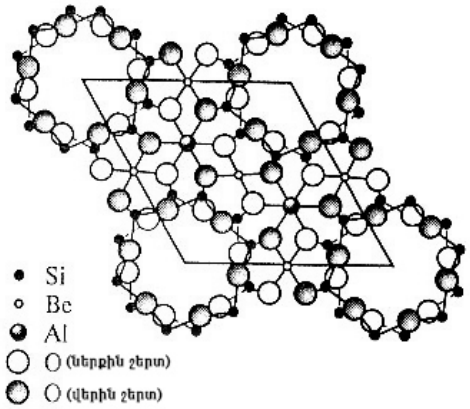
Անկյունագծային նմանությունը բնութագրական է նաև **լիթիումի** և **մագնեզիումի** համար: Երկու մետաղն էլ օդում այրվելիս առաջացնում են օքսիդներ՝ Li_2O և MgO, ինչպես նաև նիտրիդներ՝ Li_3N և Mg_2N_3, այն դեպքում, երբ նույն պայմաններում, մնացած ալկալիական մետաղներն առաջացնում են պերօքսիդներ և գերպերօքսիդներ, իսկ ազոտի հետ գործնականորեն չեն փոխազդում: Լիթիումը և մագնեզիումը ունեն մեծություններով գրեթե հավասար իոնային շառավիղներ (**0,076 նմ** և **0,072 նմ**) և առաջացնում են մեծ բևեռացնող ազդեցություն, այդ պատճառով դրանց պերօքսիդները անկայուն են: Լիթիումի և մագնեզիումի հիդրօքսիդների լուծելիությունը, համեմատած իրենց ծանր նմանակների հիդրօքսիդների լուծելիության հետ, բավականին փոքր է: Ինչպես լիթիումը, այնպես էլ մագնեզիումը, առաջացնում են քիչ լուծելի ֆտորիդ, կարբոնատ և օրթոֆոսֆատ: Տաքացման ժամանակ լիթիումի և մագնեզիումի նիտրատներն անմիջապես քայքայվում են օքսիդի այն դեպքում, երբ 1-ին և 2-րդ խմբի մնացած տարրերի նիտրատները սկզբում առաջացնում են նիտրիտ, այնուհետև՝ օքսիդ (հետագա տաքացմամբ):

3.2. ՏԱՐԱԾՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲՆՈՒԹՅԱՆ ՄԵՋ: ԻԶՈՏՈՊԱՅԻՆ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Բնության մեջ երկրորդ խմբի տարրերից ավելի տարածված են **մագնեզիումը** և **կալցիումը**: Երկրակեղևում դրանց պարունակությունը համապատասխանաբար **1,4** և **1,5** զանգ. % է, իսկ **ստրոնցիումի** (**3,8 • 10^{-2}** զանգ. %) և **բարիումի** (**3,9·10^{-2}** զանգ. %) պարունակությունը երկու կարգով փոքր է: **Բերիլիումը** (**2 • 10^{-4}** զանգ. %) դասվում է հազվագյուտ տարրերի շարքին: Երկրակեղևում այդ տարրի ցածր պարունակությունը բացատրվում է նրանով, որ աստղերում քիմական տարրերի առաջացման հիմնական գործընթացը հանգեցնում է միայն **^{8}Be նուկլիդի** սինթեզին, որն արագ տրոհվում է երկու **α** մասնիկների:

Պարբերական համակարգի 2-րդ խմբի բոլոր տարրերը **քարամետ** են, ինչը պայմանավորված է թթվածնի հանդեպ դրանց խնամակցությամբ: Ունենալով ձևափոխվելու հակում չունեցող ազնիվ գազերի էլեկտրոնային ամպ՝ այդ տարրերի կատիոնները **O^{2-}** իոնների (օքսիդներ) և թթվածին պարունակող բարդ անիոնների (սիլիկատ, ալյումինասիլիկատ, ֆոսֆատ և այլն) հետ միացություններում առաջացնում են շատ կայուն բյուրեղային կառուցվածք:

Բերիլիումի կարևոր հանքատեսակ է **բերիլը**՝ բերիլիումի ալյումինասիլիկատը **($Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$)**: Դրանում բերիլիումի ատոմները դասավորված են **$[BeO_4]$** քառանիստերի կենտրոնում, իսկ ալյումինի ատոմները՝ **$[AlO_6]$** ութանիստերի կենտրոնում (նկ. 3.1):



Նկ. 3.1. Բերիլի կառուցվածքը:

Քառանիստերը և ութանիստերն ինչպես միմյանց, այնպես էլ յուրաքանչյուրը վեց սիլիցիում-թթվածնային քառանիստերից կազմված **[Si_6O_{18}]** օղակների հետ կապված են ընդհանուր կողերով:

Բերիլ հանքատեսակն սովորաբար գունավորված չէ, և նույնիսկ միաբյուրեղային վիճակում հազվագյուտ հանքատեսակ չէ: Բերիլի գույնը կախված է խառնուրդների բնույթից: Բերիլի միաբյուրեղային գունավոր նմուշները համարվում են թանկարժեք քարեր: Քրոմ **+3** իոն պարունակող բերիլի միաբյուրեղն ունի կանաչ գույն (**զմրուխտ**), **Fe^{3+}** և **Fe^{2+}** իոններ պարունակողը՝ կապույտ (**ակվամարին-ծովակն**), իսկ **Fe^{3+}** իոն պարունակողը՝ դեղին (**գելիոդոր**):

Ալումինասիլիկատներից բացի՝ բնության մեջ հանդիպում են նաև բերիլիումի սիլիկատները և ալյումինատները, օրինակ՝ շպինելի կառուցվածքով դեղնականաչ **խրիզոբերիլը՝** $Be(AlO_2)_2$:

Մագնեզիումը քարոլորտի արտաքին շերտում գտնվում է նստվածքային ապարի ձևով՝ մագնեզիումի և կալցիումի կարբոնատների խառնուրդ (**$MgCO_3 \cdot CaCO_3$՝ դոլոմիտ**): Մեծ քանակությամբ մագնեզիումը **սուլֆատի** կամ **հիդրոկարբոնատի** ձևով առկա է բնական ջրերում:

Հրաբխային ապարները նույնպես պարունակում են մագնեզիում, օրինակ՝ **օլիվինը** (երկրի մանթիայի հիմնական բաղկացուցիչ մասը) **$(Mg,Fe)_2SiO_4$** բաղադրությամբ մագնեզիումի և երկաթի **օրթոսիլիկատ** է:

Երկրի կեղևում **կալցիումը** առկա է հրաբխային (առաջնային) և նստվածքային (երկրորդային) ապարների ձևով: Կալցիումի մեծ մասը մտնում է սիլիկատների և ալյումինասիլիկատների բաղադրության մեջ: Նստվածքային լեռնային ապարները՝ **կավիճը** և **կրաքարը**, կազմված են հիմնականում **կալցիտ ($CaCO_3$)** հանքատեսակից, իսկ **մարմարը**, մեծ ճնշումների ազդեցությամբ վերաբյուրեղացած կալցիտի և դոլոմիտի խառնուրդ է:

Կալցիումի երկրորդային հանքատեսակի թվին են պատկանում **գիպսը՝** **$CaSO_4 \cdot 2H_2O$**, և դրա **անհիդրիդը՝** **$CaSO_4$**: Արդյունաբերական մեծ արժեք ունի **ֆլյուորիտը՝** **CaF_2** (ֆտորի ստացման սկզբնական ելանյութ, քիմիական սարքավորումների պատրաստման նյութ և այլն): Մագնեզիումի նման կալցիումը ևս լուծելի աղերի ձևով (սուլֆատ, հիդրոկարբոնատ) առկա է բնական ջրերում:

Ստրոնցիումը և **բարիումը** հանդիպում են **կարբոնատների** և **սուլֆատների** ձևով (**ստրոնցիանիտ՝** **$SrCO_3$**, **ցելեստին՝** **$SrSO_4$**, **վիտերիտ՝** **$BaCO_3$** և **բարիտ՝** **$BaSO_4$**):

Ռադիումը՝ որպես ուրանի ճառագայթային տրոհման արգասիք, առկա է ուրանի հանքերում:

Երկրորդ խմբի տարրերից շատերի համար իրականացվում են Գարկինսի (խմբում զույգ տարրերը տարածված են մի քանի անգամ շատ, քան կենտ տարրերը) և Օդդոյի (առավել տարածված տարրերի ատոմային զանգվածները արտահայտվում են չորսի բազմապատիկ կամ դրանից շատ քիչ տարբերվող թվերով) երկրաքիմիական կանոնները:

Երկրորդ խմբի տարրերի իզոտոպային բաղադրությունները բնութագրական են զույգ թվով նուկլոններով ատոմային միջուկների համար: Դրանց մոտ կայուն իզոտոպները շատ են, բացառություն է կազմում միայն **բերիլիումը**, որն ունի միայն մեկ կայուն իզոտոպ՝ $^{9}_{4}Be$ (**100 %**): Օդդոյի կանոնին համապատասխան՝ պետք է ամենաշատը տարածված լիներ $^{8}_{4}Be$ իզոտոպը, սակայն արհեստականորեն սինթեզված այդ իզոտոպը՝ **1 վրկ** կիսատրոհման պարբերությամբ ճառագայթային է: Բերիլիումի մնացած իզոտոպները նույնպես անկայուն են:

Ատոմային ֆիզիկայի համար շատ կարևոր և հետաքրքիր են $^{9}_{4}Be$ իզոտոպի միջուկային հատկությունները. նեյտրոնների կլանման հատվածը փոքր է (**0,01 б** (բարն), այսինքն՝ իրականում բերիլիումը նեյտրոններ չի կլանում (**1 б = 10^{-28} մ^2**): Դա ունի մեծ նշանակություն ռեակտորների կառուցման համար. նեյտրոնները անդրադարձվում են «կաթսայի» բերիլիումային պատերից և վերադառնում ռեակտորից ներս:

XX դարի 30-ական թվականներին պարզվել է, որ **α** մասնիկներով բերիլիումի ռմբակոծումը հանգեցնում է նոր «բերիլիումային» ճառագայթների առաջացման, սակայն հետագայում հաստատվեց, որ դա նեյտրոնների հոսք է.

$$^{9}_{4}Be + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{1}_{0}n + ^{12}_{6}C :$$

Այսպիսով՝ բերիլիումը եղել է նեյտրոնների հայտնաբերման անմիջական «մասնակից»:

Բնական **մագնեզիում** տարրը կազմված է երեք կայուն իզոտոպների խառնուրդից՝ **^{21}Mg (78,60 %), ^{25}Mg (10,11 %)** և **^{26}Mg (11,29 %)**, իսկ կալցիումը՝ **40, 42, 43, 44, 46** և **48** զանգվածային թվերով իզոտոպների խառնուրդից, դրանցից ավելի տարածված է **^{40}Ca (99,76%)** իզոտոպը:

Ստրոնցիումի և **բարիումի** կայուն իզոտոպների թիվը համապատասխանաբար հավասար է **4** և **7**, որոնցից ամենատարածվածներն են **^{88}Sr-ը (82,58 %) և ^{138}Ba-ը (71,70 %)**:

Հարկ է նշել, որ հողալկալիական մետաղները, բացի նշված կայուն իզոտոպներից, ունեն նաև ճառագայթաակտիվ իզոտոպներ:

Ուրանի կամ պլուտոնիումի միջուկի տրոհման շղթայական ռեակցիայի ժամանակ առաջանում են մոտ **200** ճառագայթաակտիվ իզոտոպներ, որոնց թվում են նաև հողալկալիական մետաղների իզոտոպները հետևյալ կիսատրոհման ժամանակներով՝ **^{45}Ca–164** օր, **^{140}Ba–12,8** օր, **^{89}Sr–51** տարի **և ^{90}Sr–27,7** տարի:

Հայտնի է, որ Հերոսիմա և Նագասակի քաղաքներում ատոմային ռումբի պայթման ժամանակ զոհվեցին տասնյակ հազարավոր մարդիկ, սակայն ողբերգությունը շարունակվեց պայթմանը հաջորդող տարիներին, և մարդկային զոհերի թիվը աճեց. դրանում «մեղքի» իր մեծ բաժինն ուներ **^{90}Sr**-ի իզոտոպը:

Միջուկային պայթյունից հետո **^{90}Sr**-ը կարող է մարդու օրգանիզմ ընկնել շնչառության ժամանակ, ինչպես նաև սննդի և ջրի հետ: Օրգանիզմ թափանցած **^{90}Sr**-ը երկար ժամանակ օրգանիզմից չի հեռանում, քանի որ ի վիճակի է նույնաձև փոխանակել կալցիումին ոսկրային հյուսվածքներում և ողնուղեղում, և դրանից հետո սկսվում է դրա քայքայիչ «աշխատանքը»: **^{90}Sr**-ը ճառագայթում է նկատելի իոնացնող ազդեցությամբ **β** մասնիկներ (էլեկտրոններ), որոնք առաջացնում են ողնուղեղի և ոսկրային այլ հյուսվածքների ուժեղ ճառագայթային ախտահարում:

3.3. ՊԱՏՄԱԿԱՆ ԿԱՐՃ ՏԵՂԵԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Բերիլիումի հանքատեսակները, որոնք հայտնի են որպես թանկարժեք քարեր **ակվամարին, զմրուխտ, ալեքսանդրիտ** (խրիզոբերիլի տարատեսակ և այլն), օգտագործվել են ոսկերչության մեջ դեռևս մինչև մեր թվարկությունը:

Ֆրանսիացի քիմիկոս Լ. Վոլկլենը երբ 1798 թ. փորձում էր պարզել բերիլ միներալի և զմրուխտի բաղադրության ընդհանրությունը, օքսիդի ձևով («բերիլիումային հող») հայտնաբերեց բերիլիումը: 1828 թ., գերմանացի Ֆ. Վյոլերը և ֆրանսիացի Ա. Բյուսսինը, իրարից անկախ, ստացան բերիլիումը՝ որպես առանձին տարր՝ բերիլիումի քլորիդը մետաղական կալիումով վերականգնելով.

$$BeCl_2 + 2K = Be + 2KCl:$$

Բերիլիումի լուծելի աղերը քաղցրահամ են, և այդ պատճառով սկզբում բերիլիումին անվանել են **«գլիցիում»** (հունարեն «քաղցր» բառից) կամ **«գլիցիյ»**: Այնուհետև, քա-

նի որ բերիլիումը գտնվում էր **բերիլ** միներալի բաղադրությունում և հայտնաբերվեց այդ միներալից, անվանվեց **«բերիլիում»**: Իր հերթին միներալի անվանումը առաջացել է գերմաներեն **«բրիլլե»–«ակնոց»** բառից (անգույն բերիլից հնում պատրաստում էին ակնոցի ապակի):

Մագնեզիում պարունակող հանքանյութերը, ինչպիսիք են՝ **տալկը, մագնեզիտը** և **անկիզաքարը** (ասբեստ), հայտնի են եղել և օգտագործվել են դեռևս շատ հին ժամանակներում, մասամբ ասբեստի թելիկներից պատրաստված պատրույգները հին լուսատուների համար համարվել են «անմար»: Սակայն այդ հանքատեսակները համարել են կրաքարի տարատեսակներ:

Մագնեզիումի՝ որպես առանձին տարրի հայտնաբերմանը օգնել է անգլիացի բժիշկ Ն. Գրուն, ով 1695 թ. էպսոնական լճի (Անգլիա) ջրից (այն ուներ բուժիչ հատկություններ և օգտագործվում էր որպես լուծողական) անջատեց աղ, որն անվանվեց **դառը** կամ **անգլիական**: Պարզվեց, որ այդ աղը անհայտ մետաղի սուլֆատ է: Աղի լուծույթի վրա սոդա ազդելիս, ի տարբերություն «սև մագնեզիումի» (պիրոլուզիտ), նստում էր «սպիտակ մագնեզիում» (մագնեզիումի հիդրոկարբոնատ):

Մուգ դարչնագույն հանքանյութերի և հանքերի (մագնիսական երկաթաքար, պիրոլուզիտ, պիրիտ և այլն) գույնը նշելու համար մինչև XVIII դարը օգտագործվող «մագնեզիա» բառի անվանումն առաջացել է միջինասիական հնագույն Մագնեսիա (մոտակայքում եղել է մագնիսական երկաթաքարի կուտակումներ) քաղաքի անունից:

Մետաղական մագնեզիում ստանալու համար Դևին խոնավ $Mg(OH)_2$-ը խառնեց սնդիկի օքսիդի հետ և խառնուրդով անցկացրեց էլեկտրական հոսանք: Կատոդի վրա անջատվեց նոր տարրի ամալգամ, և որպեսզի այդ ժամանակ մանգան անվանվող **«մագնեզիյ»** բառից տարբերվի, Դևին նոր տարրն անվանեց **«մագնիյ»**: Հետագայում, երբ մանգանը վերանվանվեց, Դևին իր հայտնաբերած տարրը անվանեց **«մագնեզիում»**:

1829 թ.՝ մաքուր վիճակում մետաղական մագնեզիում հաջողվեց ստանալ Ա. Բյուսսին հալված մագնեզիումի քլորիդը կալիումով վերականգնելով:

Կալցիումի բնական միացությունները (կրաքար, մարմար և գիպս) դեռևս շատ հին ժամանակներից օգտագործվել են շինարարական գործում: Հաճախ օգտագործվել է **կիր** (կրաքարի շիկացման արգասիք), ինչը երկար ժամանակ համարվում էր պարզ նյութ՝ «հող»: 1808 թ. Դևին խոնավ հանգած կրի էլեկտրոլիզով սնդիկե կատոդի վրա ստացավ անհայտ մետաղի ամալգամ. այդ մետաղը նա անվանեց **«կալցիում»** (լատիներեն «կիր» բառից):

«Ստրոնցիում» անվանումը առաջացել է շոտլանդական Ստրոնցիան գյուղի անվանումից: Այդտեղ գտնվել է **$SrCO_3$** (**ստրոնցիանիտ**) հանքատեսակը: Օքսիդի ձևով («ստրոնցիումային հող») ստրոնցիումը բացահայտվել է մի քանի անգամ. Անգլիայում հայտնաբերել են Ա. Կլաուֆորդը (1790 թ.) և Տ. Խոպը (1792 թ.), Գերմանիայում՝ Մ. Կլապրոտը (1793 թ.) և Ռուսաստանում՝ Տ. Լովիցը (1795 թ.): Մետաղական ստրոնցիում առաջին անգամ (ամալգամի ձևով) ստացել է նույն Դևին 1808 թ:

Բոլոնիացի կոշկակար և միևնույն ժամանակ ալքիմիկոս Կասցիարոլլոն նկատեց, որ ինչ-որ հանքատեսակ (հետագայում անվանվեց **բարիտ**) ածխի և օլիֆի խառնուրդում շիկացնելուց հետո արգասիքը ֆոսֆորեսցենտում է («բոլոնյան լուսարձակող քար»): Միայն 1704 թ. շվեդացի քիմիկոս Կ. Շելյեն պարզեց, որ այդ հանքատեսակի բաղադրության մեջ մտնում է նոր օքսիդ (նոր «հող»), իսկ 1808 թ. Դևին հալված աղերի էլեկտրոլիզով ստացավ մետաղական **բարիում** (ամալգամի ձևով): Տարրն իր անվանումը ստացել է հունարեն **«բարուս»՝ «ծանր»** բառից:

3.4. ԵՐԿՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Ինչպես ալկալիական, այնպես էլ երկրորդ խմբի մետաղները իրենց բարձր քիմիական ակտիվության պատճառով հնարավոր չէ ստանալ ջրային լուծույթներից:

Բերիլիումը ստացվում է **բերիլ** հանքատեսակի խտանյութից: Մետաղական բերիլիում կորզելու համար բերիլ հանքատեսակի արդյունաբերական մշակումը, որը շատ բարդ է և աշխատատար, իրականացվում է տարբեր եղանակներով (կքննարկվի ստորև), իսկ մետաղական բերիլիում ստացվում է մոտ **1300 °C**-ում բերիլիումի ֆտորիդի մագնեզիումաջերմային վերականգնումով.

$$BeF_2 + Mg = Be + MgF_2:$$

Քանի որ բերիլիումը և մագնեզիումը համահալվածք չեն առաջացնում, ապա մագնեզիումի ավելցուկը գործընթացի համար վտանգավոր չէ:

Բերիլիում ստացվում է նաև բերիլիումի քլորիդի ($t_հ$ **= 415 °C**) և նատրիումի քլորիդի խառնուրդի հալույթի էլեկտրոլիզով (**NaCl** ավելացվում է հալման ջերմաստիճանի իջեցման և էլեկտրահաղորդականության բարձրացման համար):

Բերիլ հանքատեսակում միաժամանակ առկա են հատկություններով շատ մոտ **բերիլիում** և **ալյումին** տարրերը, ու դրանց բաժանումը կարևոր տեխնոլոգիական խնդիր

է, ինչը իրագործելու համար կիրառվում են այդ մետաղների քիմիական վարքի որոշ տարբերություններ:

Հայտնի են բերիլը լուծելի վիճակի անցկացման հետևյալ եղանակները՝ **թթվային, հիմնային, ֆտորիդային** և **քլորիդային**:

Թթվային (ծծմբաթթվական) եղանակով **300 °C**-ում բերիլը մշակում են ծծմբական թթվով, այնուհետև ստացված եռահալվածքը ալկահանում (լուծազատում) ջրով.

$$Be_3Al_2[Si_6O_{18}] + 6H_2SO_4 = 3BeSO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 6SiO_2 + 6H_2O:$$

Ստացված լուծույթը պարունակում է բերիլիումի և ալյումինի սուլֆատներ, որոնց բաժանումը կատարվում է ամոնիումի կարբոնատով: Նստվածք է անցնում ալյումինի հիդրոքսիդը, իսկ լուծույթում մնում է բերիլիումը ամոնիակային կոմպլեքսի՝ $(NH_4)_2[Be(CO_3)_2]$ ձևով:

Երբեմն սկզբում բերիլը եռակալում են կրաքարի հետ.

$$Be_3Al_2[Si_6O_{18}] + 6CaCO_3 = Be_3Al_2O_6 + 6CaSiO_3 + 6CO_2,$$

այնուհետև եռակալվածքը մշակում խիտ ծծմբական թթվով.

$$Be_3Al_2O_6 + CaSiO_3 + 7H_2SO_4 = 3BeSO_4 + Al_2(SO_4)_3 + CaSO_4 + SiO_2 \cdot H_2O + 6H_2O:$$

Առաջացած նստվածքը ($CaSO_4$ և $SiO_2 \cdot H_2O$) բաժանում են, իսկ լուծույթում մնացած բերիլիումի և ալյումինի սուլֆատները բաժանելու համար ավելացվում է կալիումի սուլֆատ. ալյումինը նստում է դժվարալույծ շիբի ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) ձևով: Այդպիսի թթվային մշակման տարատեսակը անվանվում է **կրաքարասուլֆատային** եղանակ:

Հիմնային մշակման ժամանակ բերիլի բյուրեղային կառուցվածքը քայքայվում է սոդայի կամ պոտաշի հետ եռակցմամբ.

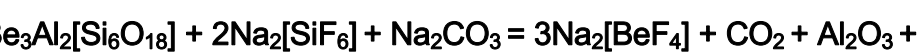
$$Be_3Al_2[Si_6O_{18}] + 10K_2CO_3 = 3K_2BeO_2 + 2KAlO_2 + 6K_2SiO_3 + 10CO_2:$$

Ստացված բերիլատը և ալյումինատը լուծահանում են ջրով և լուծույթը մշակում ծծմբական թթվով, ինչը հնարավորություն է տալիս բաժանելու սիլիկաթթուն, իսկ ալյումինը նստեցնում են շիբի ձևով:

Ֆտորիդային եղանակը (Կոպոյի եղանակ) հիմնված է **750 °C**-ում բերիլը նատրիումի հեքսաֆտորսիլիկատի հետ եռակալման վրա: Ռեակցման խառնուրդի շիկացման ժամանակ քայքայվում է բերիլի շատ կայուն բյուրեղային կառուցվածքը, և առաջանում է նատրիումի քառաֆտորբերիլատ.

$$Be_3Al_2[Si_6O_{18}] + 6Na_2[SiF_6] = 3Na_2[BeF_4] + 2Na_3[AlF_6] + 3SiF_4 + 9SiO_2:$$

Ի տարբերություն կրիոլիտի՝ բերիլիումի ֆտորիդային կոմպլեքսը ջրում լավ լուծվում է, որի վրա էլ հիմնված է դրանց բաժանումը: Սոդայի ավելացումը հնարավորություն է տալիս բավականին կրճատելու հեքսաֆտորսիլիկատի ծախսը և բարձրացնելու բաժանման արդյունավետությունը.



$$Be_3Al_2[Si_6O_{18}] + 2Na_2[SiF_6] + Na_2CO_3 = 3Na_2[BeF_4] + CO_2 + Al_2O_3 + 8SiO_2:$$

Քլորիդային եղանակով բերիլը ածխի առկայությամբ 1000 °C-ում շիկացնում են քլորի միջավայրում.

$$Be_3Al_2[Si_6O_{18}] + 18C + 18Cl_2 = 3BeCl_2 + 2AlCl_3 + 6SiCl_4 + 18CO:$$

Ստացված քլորիդները բաժանում են՝ օգտագործելով դրանց ցնդելիությունների տարբերությունը:

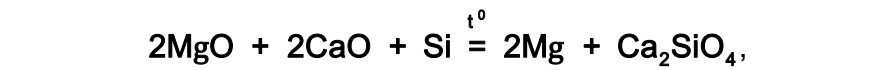
Ի տարբերություն իոնային կառուցվածքով ալյումինի ոչ ցնդելի $[Al_3O(CH_3COO)_6](CH_3COO)$ օքսոացետատային կոմպլեքսի բերիլիումի և ալյումինի բաժանման համար կիրառվում է նաև առանց քայքայման ցնդելի $[Be_4O(CH_3COO)_6]$ օքսոացետատային կոմպլեքս առաջացնելու բերիլիումի հատկությունը:

Բերիլիումի և ալյումինի հիդրոքսոկոմպլեքսներ պարունակող լուծույթից այդ միացությունները կարելի է բաժանել՝ օգտվելով դրանց տարբեր ջերմակայունությունից: Այդպիսի լուծույթը նոսրացնելիս և եռացնելիս $[Be(OH)_4]^{2-}$ իոնը քայքայվում է հիդրոքսիդի առաջացումով, իսկ $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$ իոնը այդ պայմաններում մնում է լուծույթում:

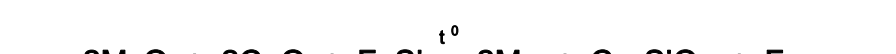
Երկրորդ խմբի տարրերից՝ որպես արդյունաբերական նշանակություն ունեցող, ամենաշատը արտադրվում է **մագնեզիում** (տարեկան մոտ 400 հազար տ):

Մետաղական մագնեզիում հիմնականում ստացվում է ջերմային վերականգնման եղանակով՝ բարձր ջերմաստիճանում տարբեր վերականգնիչներով օքսիդի, անջուր քլորիդի կամ կառնալիտի վերականգնումով:

Դոլոմիտի շիկացումից ստանում են մագնեզիումի և կալցիումի օքսիդների խառնուրդ ու ցածր ճնշման պայմաններում վերականգնում կոքսով, սիլիցիումով կամ ֆերրոսիլիցիդով.



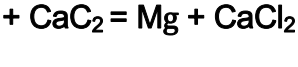
$$2MgO + 2CaO + Si \overset{t^0}{=} 2Mg + Ca_2SiO_4,$$



$$2MgO + 2CaO + FeSi \overset{t^0}{=} 2Mg + Ca_2SiO_4 + Fe:$$

Գործընթացը կատարվում է 1200 °C-ում նիկելե ռեակտորում. այդ պայմաններում մագնեզիումը հեռացվում է գոլորշու ձևով և այնուհետև խտացվում:

Անջուր մագնեզիումի քլորիդը (կամ կառնալիտը) չեզոք միջավայրում, բարձր ջերմաստիճանում վերականգնում են նատրիումով (կալիումով) կամ կալցիումի կարբիդով.



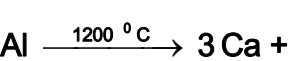
$$MgCl_2 + 2Me = Mg + MeCl_2, \ (Me = Na, K),$$

$$MgCl_2 + CaC_2 = Mg + CaCl_2 + 2C:$$

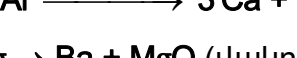
Մագնեզիումի գոլորշիների օքսիդացումից խուսափելու համար արագ սառեցնում են ջրածնի միջավայրում:

Մագնեզիումի ստացման այլ եղանակ է մագնեզիումի քլորիդի և մագնեզիումի ու կալիումի քլորիդի էվտեկտիկ բաղադրության (հալման ջերմաստիճանը իջեցնելու համար) խառնուրդի հալույթի էլեկտրոլիզը: Նշված եղանակներով ստացված մագնեզիումը օքսիդների, նիտրիդների և այլ խառնուրդներից մաքրելու համար չեզոք միջավայրում այն մի քանի անգամ վերահալում են:

Հողալկալիական մետաղները ստացվում են մագնեզիումի նման՝ քլորիդների (ֆտորիդի ավելացումով) հալույթի էլեկտրոլիզով կամ մետաղաջերմային վերականգնման եղանակով.

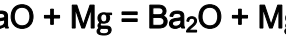


$$4CaO + 2Al \xrightarrow{1200\ ^0C} 3\,Ca + CaAl_2O_4,$$



$$BaO + Mg \rightarrow Ba + MgO \text{ (վակուումում)},$$

Վերջին դեպքում միջանկյալ ստացվում է Ba_2O.



$$2BaO + Mg = Ba_2O + MgO,$$

$$2Ba_2O = BaO + Ba:$$

Մետաղական **ռադիումի** սինթեզը իրականացվում է ամալգամային եղանակով՝ $RaCl_2$-ի լուծույթի էլեկտրոլիզով:

3.5. ԵՐԿՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ԿԻՐԱՌՈՒԹՅՈՒՆԸ

Բերիլիումը ամենաթեթև մետաղնեից մեկն է, դիամագնետիկ է, ունի բարձր ջերմահաղորդականություն և բարձր հալման ջերմաստիճան (1289 °C), օդում կայուն է և բնութագրվում է նեյտրոնների կլանման ցածր հատույթով: Այդ բոլորի շնորհիվ բերիլիումը և դրա հիման վրա ստացված համահալվածքները (բերիլիումային բրոնզ) օգտագործվում են ինքնաթիռաշինության և հրթիռաշինության մեջ, միջուկային էներգետիկայում, ճառագայթային խողովակների արտադրությունում: Բերիլիումը թեթև ատոմներով

ռմբակոծելու ժամանակ կարող ճառագայթել նեյտրոններ և օգտագործվում է որպես նեյտրոնների աղբյուր

$$^{9}_{4}Be + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{12}_{6}C + ^{1}_{0}n,$$

$$^{9}_{4}Be + ^{2}_{1}D = ^{10}_{4}Be + ^{1}_{0}n:$$

Քանի որ ձայնային ալիքները մաքուր բերիլիումի միջով անցնում են մեծ արագությամբ, ապա այն օգտագործվում է ձայնագիտությունում (ակուստիկա):

Եթե չլիներ բերիլիումի սահմանափակ քանակությունը և թանկարժեքությունը, ապա այն իր վերականգնիչ, դժվարահալության և օքսիդի հեշտ ցնդելիության (~1000 °C) հատկություններով մետաղագործությունում կլիներ ամենալավ «թթվածնազրկողը»:

Բերիլիումի լայն կիրառությանը խանգարում են ոչ միայն դրա թանկարժեքությունը, այլ նաև միացությունների մեծ թունավոր հատկությունները: Հատկապես շատ թունավոր են օքսիդի գոլորշիները:

Երկրորդ խմբի տարրերից լայն կիրառություն ունի **մագնեզիումը** և առաջին հերթին դրա համահալվածքները ալյումինի և որոշ հազվագյուտ հողային մետաղների հետ: Մագնեզիումի առկայությունը համահալվածքներին տալիս է մեծ մեխանիկական ամրություն և կերամաշվածության հանդեպ կայունություն, միևնույն ժամանակ նաև «թեթևություն» (մագնեզիումի խտությունը **1,74 գ/սմ^3** է): Այդ պատճառով մագնեզիում ալյումինային համահալվածքները (մագնալիում, էլեկտրոն և այլն) օգտագործվում են ինքնաթիռաշինության և մեքենաշինության բնագավառներում: Մագնեզիումի փոշին օգտագործվում է ազդանշանային հրթիռներում: Քանի որ մագնեզիումը վերականգնում է օքսիդները և սուլֆիդները՝ հալված մետաղներում չլուծվող միացությունների առաջացմամբ, ապա մետաղագործությունում շատ մետաղների թեթև համահալվածքների ստացման ժամանակ մետաղական մագնեզիումը «թթվածնազրկող» և հակածծմբային ազդանյութ է: Մագնեզիումի որոշ միացություններ, օրինակ՝ դառն աղը **($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)** օգտագործվում է բժշկության մեջ:

Կալցիումը մետաղագործությունում ծառայում է շատ մետաղների (ալկալիական մետաղներ, երկաթ, տիտան, ցիրկոնիում և այլն) ստացման համար որպես վերականգնիչ, պողպատի հալման ժամանակ որպես «թթվածնազրկող», ինչպես նաև օգտագործվում է բերիլիումի, մագնեզիումի, ալյումինի և այլ մետաղների հետ տարբեր համահալվածքներ ստանալու համար:

Հանգած և **չհանգած** կիրը լայնորեն օգտագործվում է շինարարությունում, մետալուրգիայում, քիմիական արդյունաբերությունում, շաքարի, թղթի, ապակու, քլորակրի և

սպիտակեցնող փոշիների արտադրություններում: Կծու նատրիումի խիտ լուծույթին հանգած կիր ավելացնելով՝ ստանում են նատրոնակիր՝ $Ca(OH)_2$-ի և NaOH-ի խառնուրդ, որն օգտագործվում է լաբորատորիաներում ածխաթթու գազը կլանելու համար: **Գիպսը** օգտագործվում է բժշկության մեջ:

Թուջի և տիտանային համահալվածքների մեջ որպես հավելանյութ **ստրոնցիում** ավելացնելը թույլ է տալիս նկատելիորեն բարելավել դրանց մեխանիկական հատկությունները: Ստրոնցիումի օքսիդը արդյունավետ կլանում է ռենտգենյան ճառագայթները և դրա հիման վրա ստացված ապակիները օգտագործվում են գունավոր հեռուստացույցների պատկերացույցերի (կինեսկոպ) արտադրությունում: Ստրոնցիումի աղերն օգտագործվում են որոշ մաշկային հիվանդությունների (եղինջային դողերոցք, էկզեմա) բուժման համար:

Մետաղական **բարիումը** օգտագործվում է ամերիցիումի և կյուրիումի ջերմամետաղական վերականգնման համար: Մետաղական բարիումը ակտիվորեն փոխազդում է շատ գազերի հետ (ներառյալ թթվածինը և ազոտը) և օգտագործվում է վակուումային խողովակների արտադրության ժամանակ որպես **գազակլանիչ** (գետտեր): Բարիումի սուլֆատն օգտագործվում է որպես սպիտակ գունանյութ (պիգմետ), ինչպես նաև լցանյութի ձևով հատուկ տեսակների թղթերի արտադրությունում:

Ռադիումի միացությունները կիրառվում են բժշկության մեջ՝ բուժիչ ռադոնային լոգանքների համար որպես ռադոնի աղբյուր:

3.6. ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ազատ վիճակում երկրորդ խմբի տարրերը **սպիտակաարծաթագույն** մետաղներ են: **Բերիլիումը** խմբի մնացած մետաղներից տարբերվում է մեծ կարծրությամբ և համեմատաբար փոքր խտությամբ, հեշտությամբ փշրվում է բեկորների: **Մագնեզիումը** և **հողալկալիական** մետաղները կռելի և թիթեղավորվող են, համեմատաբար փափուկ, չնայած զգալիորեն կարծր են ալկալիական մետաղներից: Երկրորդ խմբի մետաղները, համեմատած ալկալիական մետաղների հետ, օժտված են մեծ խտությամբ, կարծրությամբ և բնութագրվում են ավելի բարձր հալման ջերմաստիճաններով (աղ. 3.2): Այսպես՝ բերիլիումը հալվում է լիթիումից **1100 °C** բարձր ջերմաստիճանում, իսկ **բարիումը՝** ցեզիումից **700 °C** բարձր, իսկ խտությամբ գերազանցում է դրան ավելի քան երեք անգամ: Այդ բոլորը վկայում են, որ մետաղական կապը երկրորդ խմբի

մետաղներում զգալիորեն կայուն է, քան ալկալիական մետաղներում: Երկրորդ խմբի մետաղների մոտ մետաղական կապի առաջացմանը մասնակցում են արժեքական երկու էլեկտրոններն էլ, իսկ ատոմային շառավղի նվազումը համգեցնում է օրբիտալների ավելի ամուր վերածածկմանը:

Աղյուսակ 3.2

Երկրորդ խմբի տարրերի ֆիզիկական հատկությունները

Հատկությունները	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Ատոմային էներգիան, կՋ/մոլ (25 °C)	324	146	178	164	178	130
Հալման ջերմաստիճանը (t, °C)	1289	650	842	769	729	700
Եռման ջերմաստիճանը (t, °C)	2472	1090	1494	1382	1805	1500
Խտությունը 20 °C-ում (գ/սմ^3)	1,86	1,74	1,55	2,63	3,74	5
Կարծրությունն ըստ Մոսսի սանդղակի	4	2,5	1,5	1,8	3	–
Վերականգնման ստանդարտ պոտենցիալը $E^o(M^{2+}/M)$, Վ	-1,85	-2,37	-2,87	-2,89	-2,90	-2,92

Պետք նշել երկրորդ խմբի տարրերի որոշ հատկությունների (հալման ջերմաստիճան և ատոմացման էներգիան) ոչ կանոնավոր փոփոխությունները, ինչը կապված է խմբում վերևից ներքև բյուրեղային կառուցվածքի տեսակի փոփոխության հետ:

3.7. ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Երկրորդ խմբի բոլոր մետաղների ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալները բացասական են և հաջորդաբար նվազում են **բերիլիումից ռադիում** շարքում: Սակայն, **բերիլիումը** և **մագնեզիումը** հատկություններով զգալիորեն տարբերվում են հողալկալիական մետաղներից, ինչը առաջին հերթին պայմանավորված է կինետիկական գործոններով: Եթե հողալկալիական մետաղներն ալկալիական մետաղների նման օդում արագ ծածկվում են օքսիդի և կարբոնատի թաղանթով, ապա բերիլիումը և մագնեզիումը երկար ժամանակ պահպանում են մետաղական փայլը:

Օդում բերիլիումը բոցավառվում է մոտ **900 °C**-ում, մագնեզիումը՝ **650 °C**-ում, հողալկալիական մետաղները՝ մոտ **500 °C**-ում: Բերիլիումի և մագնեզիումի այրման ժամանակ **MO** օքսիդների հետ մեկտեղ առաջանում են նաև M_3N_2 բաղադրությամբ նիտրիդներ:

Հողալկալիական մետաղները ջրածնի միջավայրում տաքացնելիս առաջացնում են **MH_2 հիդրիդներ**, **մագնեզիումը** նույն պայմաններում փոխազդում է միայն բարձր ճնշման տակ, իսկ **բերիլիումը** ընդհանրապես չի փոխազդում:

Բերիլիումը և մագնեզիումը ինչպես նաև հողալկալիական մետաղները ակտիվորեն փոխազդում են հալոգենների հետ, իսկ ծծմբի և ազոտի հետ՝ տաքացման ժամանակ:

Բարձր ջերմաստիճաններում ածխածնի հետ երկրորդ խմբի մետաղների փոխազդեցությունը համգեցնում է տարբեր արգասիքների առաջացման: Այսպես, բերիլիումը առաջացնում է **Be_2C** բաղադրությամբ **կարբիդ**, իսկ մնացած մետաղները՝ **$[C \equiv C]^{2-}$** իոն պարունակող **MC_2** բաղադրությամբ **կարբիդներ**: Մագնեզիումի համար հայտնի է նաև **$[C = C = C]^{4-}$** անիոնով **Mg_2C_3** կարբիդը, որը ստացվում է՝ **MgC_2**-ը կամ մագնեզիումը **650–700 °C**-ում պենտանի հետ շիկացնելով (կարբիդների ստացումը, դասակարգումը և հատկությունները բերված են 5-րդ գլխում):

Քանի որ երկրորդ խմբի տարրերի ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալները բացասական են, ապա դրանք սովորական պայմաններում թերմոդինամիկորեն անկայուն են և հակված են անցնելու **M^{2+}** վիճակի:

Լարվածության շարքում գտնվելով ջրածնից բավականին ձախ՝ այդ մետաղները պետք է ջրից հեշտությամբ դուրս մղեին ջրածին, սակայն բերիլիումը նույնիսկ կարմիր շիկացման ջերմաստիճանում ջրի հետ չի փոխազդում, իսկ մագնեզիումը դանդաղ փոխազդում է եռացող ջրի և ջրային գոլորշու հետ.

$$Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2:$$

Ձրի հանդեպ բերիլիումի և մագնեզիումի կայունությունը պայմանավորված է մետաղի մակերևույթին առաջացող և ջրում վատ լուծվող օքսիդների պաշտպանիչ թաղանթով: Այդ թաղանթի բնույթով և հաստությամբ բերիլիումը նման է ալյումինին: Մագնեզիումի օքսիդի պաշտպանիչ հատկությունը ավելի թույլ է արտահայտված:

Հողալկալիական մետաղները ջրային գոլորշու հետ փոխազդում են նույնիսկ սառը պայմաններում, իսկ հեղուկ ջրում արագորեն լուծվում են՝ առաջացնելով հիմքերի հատկություն ունեցող **$M(OH)_2$** հիդրօքսիդներ:

Երկրորդ խմբի մետաղները հեշտությամբ լուծվում են ոչ օքսիդիչ նոսր թթուներում, օրինակ.

$$Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2:$$

Ֆտորիդի ցածր լուծելիության պատճառով **մագնեզիումը** պլավիկյան թթվում չի լուծվում: Խիտ ազոտական թթուն **բերիլիումին** պասիվացնում է:

Ի տարբերություն խմբի մնացած մետաղների՝ **բերիլիումը** հիմքերի նոսր լուծույթներում տաքացնելիս լուծվում է՝ առաջացնելով հիդրոքսոբերիլատներ, ինչը ապացուցում է բերիլիումի հիդոքսիդի երկդիմիությունը.

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

Ամոնիակի ջրային լուծույթները երկրորդ խմբի տարրերի վրա չեն ազդում, սակայն **մագնեզիումը** նույնիսկ սենյակային ջերմաստիճանում դանդաղորեն փոխազդում է ամոնիումի աղերի լուծույթների հետ, օրինակ.

$$Mg + 2NH_4Cl + 2H_2O = MgCl_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O) + H_2:$$

Ամոնիումի աղերի լուծույթները **բերիլիումի** վրա չեն ազդում. այն կայուն ֆտորիդային կոմպլեքսի առաջացման հետևանքով լուծվում է միայն ամոնիումի ֆտորիդի (կամ հիդրոֆտորիդի) խիտ լուծույթում.

$$Be + 4NH_4F + 2H_2O = (NH_4)_2[BeF_4] + 2(NH_3 \cdot H2O) + H_2:$$

Հողալկալիական մետաղները ալկալիական մետաղների նման, լուծվում են հեղուկ ամոնիակում՝ առաջացնելով սոլվատացված էլեկտրոններ պարունակող կապույտ լուծույթներ: Այդ լուծույթներից կարելի է անջատել ոսկեգույն, անկայուն $[M(NH_3)_6]$ ($M = Ca, Sr, Ba$) բաղադրություններով ամիակատներ, որոնք դանդաղորեն քայքայվում են մինչև համապատասխան ամիդի.

$$[M(NH_3)_6] = M(N_2)_2 + 4NH_3 + H_2:$$

Շատ մետաղների հետ հողալկալիական մետաղները առաջացնում են համահալվածքներ, իսկ մի շարք դեպքերում՝ միջմետաղամիացություններ:

3.8. ՋՐԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ուշագրավ է երկրորդ խմբի տարրերի **հիդրիդների** (MH_2) քիմիան: **Բերիլիումի** և **մագնեզիումի** հիդրիդները զգալիորեն տարբերվում են հողալկալիական մետաղների հիդրիդներից: Եթե վերջիններս պատկանում են իոնային հիդրիդների շարքին և իրենց կառուցվածքով ու հատկություններով նման են ալկալիական մետաղների

հիդրիդներին, ապա բերիլիումի և մագնեզիումի ջրածնային միացությունները մեծ չափով կրում են կովալենտային բնույթ և համարվում են պոլիմերներ, որոնցում MH_2 մոնոմերները կապված են ջրածնի կամրջակային ատոմներով:

Հողալկալիական մետաղների հիդրիդները ալկալիական մետաղների հիդրիդների նման, ուժեղ վերականգնիչներ են, ինչը հնարավորություն է տալիս դրանց օգտագործելու անօրգանական սինթեզում:

Համապատասխան մետաղների նման ջրի հանդեպ շատ ռեակցանունակ են, օրինակ.

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

Հողալկալիական մետաղների հիդրիդները ստացվում են՝ բարձր ջերմասիճաններում մետաղների օքսիդները ջրածնով վերականգնելով, մետաղների և մեթանի փոխազդեցությամբ, ինչպես նաև տաքացման պայմաններում մետաղների և ջրածնի անմիջական փոխազդեցությամբ.

$$SrO + 2H_2 \xrightarrow{750\,^0C} SrH_2 + H_2O,$$

$$5Ca + 2CH_4 \xrightarrow{800\,^0C} 4CaH_2 + CaC_2,$$

$$Ba + H_2 \overset{t^o}{=} BaH_2:$$

Բերիլիումի և **մագնեզիումի** ջրածնային միացությունները, ինչպես նաև կովալենտային կապով այլ մետաղ-տարրերի հիդրիդները, նշված եղանակներով հնարավոր չէ ստանալ: Դրանք ստացվում են ավելի ակտիվ մետաղների հետ առաջացրած համահալվածքների թթվային քայքայմամբ, ինչպես նաև դրանց հալոգենիդների և ալկալիական մետաղի հիդրիդի կամ ալկալիական մետաղի ալյումինահիդրիդի փոխազդեցությամբ.

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

$$2MgCl_2 + LiAlH_4 = 2MgH_2 + LiCl + AlCl_3:$$

Հողալկալիական մետաղների հիդրիդները օգտագործվում են ջրածնի ստացման և դրա չորացման համար, անալիտիկ քիմիայում՝ օրգանական լուծիչներում ջրի հետքերի որոշման համար, մետաղագործությունում՝ որոշ մետաղների (տիտան, ցիրկոնիում, ուրան և այլն) ստացման համար, օրգանական քիմիայում՝ որպես կատալիզատոր ջրածնավորման ռեակցիաներում:

Բերիլիումի և մագնեզիումի համար հայտնի են կրկնակի հիդրիդներ՝ $M(BH_4)_2$ և $M(AlH_4)_2$, որոնք ստացվում են հետևյալ ռեակցիաներով.

$$BeCl_2 + 2LiBH_4 \xrightarrow{\text{եթեր}} Be(BH_4)_2 + 2LiCl,$$

$$MgCl_2 + 2LiAlH_4 \xrightarrow{\text{եթեր}} Mg(AlH_4)_2 + 2LiCl,$$

$$BeH_2 + B_2H_6 = Be(BH_4)_2:$$

3.9. ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Երկրորդ խմբի բոլոր տարրերը առաջացնում են MO բաղադրությունով օքսիդներ, որոնք ստացվում են՝ համապատասխան մետաղը թթվածնի միջավայրում այրելով, օրինակ՝

$$2Mg + O_2 = 2MgO,$$

կամ այդ մետաղների թթվածնավոր թթուների աղերի և հիդրոքսիդների ջերմատարրալուծմամբ.

$$MCO_3 = MO + CO_2,$$

$$M(OH)_2 = MO + H_2O:$$

Երկրորդ խմբի բոլոր մետաղների օքսիդները դժվարահալ են (աղ. 3.3), ինչը վկայում է կատիոն (M^{2+}) – անիոն (O^{2-}) կապի իոնային տեսակի գերակշռության մասին:

Բերիլիումի օքսիդը բյուրեղանում է վյուրիցիտի տիպի բյուրեղային կառուցվածքում, իսկ մնացած մետաղների օքսիդներն ունեն NaCl-ի նման կառուցվածք:

Աղյուսակ 3.3

Երկրորդ խմբի օքսիդների ֆիզիկական հատկությունները

Հատկությունները	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
Հալման ջերմաստիճանը (t, °C)	2470	2850	2614	2420	1920
Գոյացման ջերմությունը $E_{թյ}$, կՋ/մոլ	4590	3810	3520	3320	3127
Խտությունը, գ/սմ^3	3,0	3,6	3,4	4,7	5,7
Կարծրությունն ըստ Մոսսի սանդղակի	9,0	6,5	4,5	3,5	3,0
Օքսիդի հիդրացման ջերմությունը $E_{հիդ}$, կՋ/մոլ	2,26	37,2	66,1	83,7	102,5

Ինչպես երևում է աղյուսակից, օքսիդների հալման ջերմաստիճանները միալար նվազում են MgO–BaO շարքում, որը պայմանավորված է նույն շարքում կատիոնի չա-

փերի մեծացման հետևանքով M^{2+}–O^{2-} կապի էլեկտրաստատիկ փոխազդեցության և բյուրեղային ցանցի էներգիայի նվազման հետ:

Մագնեզիումի օքսիդի համեմատ **բերիլիումի** օքսիդի մի քիչ ցածր հալման ջերմաստիճանի արժեքը, հավանաբար, պայմանավորված է B^{2+}-ի ուժեղ բևեռացնող ազդեցության հետևանքով Be–O կապի մեծ կովալենտային բաղադրիչով: Օքսիդների գոլորշիները, բացառությամբ BeO-ի, որի գոլորշիներում գոյություն ունեն $(BeO)_n$ ցիկլեր, պարունակվում են MO մոնոմերներ:

Բյուրեղային օքսիդների գոյացման էներգիաների արժեքները հիմնականում լավ հարաբերակցվում են դրանց հալման ջերմաստիճանների հետ: Չնայած Be–Ba շարքում օքսիդների խտությունը աճում է, սակայն դրանց կարծրությունը նվազում է: Բոլոր օքսիդների գոյացման բարձր (Be–Ba շարքում քիչ փոխվող) ջերմությունները և դրանց դժվարահալությունը 2-րդ խմբի մետաղներին դարձնում են մետաղագործությունում թանկարժեք թթվածնազրկողներ:

Օդում պահելիս, բացառությամբ BeO-ի, մնացած բոլոր օքսիդները կլանում են ջուր և ածխաթթու գազ:

Բոլոր MO օքսիդիները լուծվում են թթուներում, օրինակ՝

$$MO + 2HCl = MCl_2 + H_2O,$$

իսկ BeO-ն, ի տարբերություն մնացած օքսիդների, լուծվում է նաև հիմքերում.

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

Պետք է նշել, որ բերիլիումի և մագնեզիումի օքսիդների հեշտ լուծվելը կախված է նրանից, թե նախապես դրանք որքան ուժեղ են շիկացվել:

Երկրորդ խմբի տարրերի օքսիդներն ունեն բազմազան կիրառություններ:

Բերիլիումի օքսիդն օգտագործվում է որպես կատալիզատոր, ապակու արտադրությունում, ինչպես նաև որպես հրահեստային նյութ՝ հալքանոթների ու վառարանների ներքին երեսապատման համար և այլն:

Մագնեզիումի օքսիդն օգտագործվում է մագնեզիումային ցեմենտի արտադրությունում, լաբորատոր սարքավորումների (հալքանոթ, նավակ, շրջակաձող և այլն), ինչպես նաև հրահեստ աղյուսների պատրաստման համար:

Կալցիումի օքսիդն օգտագործվում է աղյուսապատման, կալցիումի հիդրօքսիդի և կարբիդի ստացման համար, ապակու արտադրությունում, օրգանական քիմիայում՝ որպես կատալիզատոր: CaO-ի օգնությամբ հեռացնում են համամահալվածքներում պարունակվող հալված սուլֆիդների ծծումբը:

Ստրոնցիումի օքսիդն օգտագործվում է ապակու արտադրությունում և շինարարությունում, արծնի (էմալ) ստացման համար, ինչպես նաև նախնական հումք է ստրոնցիումի մի շարք միացությունների ստացման համար:

Բարիումի օքսիդը կիրառվում է ապակու, արծնի և ջերմակատալիզատորների ստացման ժամանակ: Ցեմենտում կալցիումի օքսիդը բարիումի օքսիդով փոխարինելիս ստացվում է ջրի հանդեպ բացառիկ կայուն ցեմենտ:

Երկրորդ խմբի տարրերը, բացի բերիլիումից, առաջացնում են **պերօքսիդներ**: Կատիոնի շառավղի աճման հետ, ինչպես **MO**-ի, այնպես էլ **MO_2**-ի բյուրեղացանցերի գոյացման էներգիաների տարբերությունը նվազում է, որը հանգեցնում է խմբում վերևից ներքև այդ միացությունների ջերմային կայունության բարձրացման: Բացի դրանից՝ միայն **Ba^{2+}**-ը, որը ցուցաբերում է ամենաթույլ բևեռացնող ազդեցությունը, առաջացնում է կայուն պերօքսիդ՝ **BaO_2**: Հիշեցնենք, որ ալկալիական մետաղների մոտ նույնպես համեմատաբար կայուն պերօքսիդային միացություններ են խմբի ծանր մետաղների՝ ռուբիդիումի և ցեզիումի պերօքսիդները:

Մագնեզիումի և **հողալկալիական մետաղների** պերօքսիդները հիդրատների ձևով ստացվում են համապատասխան մետաղի օքսիդի կամ հիդրօքսիդի լուծույթի և ջրածնի պերօքսիդի փոխազդեցությամբ.

$$M(OH)_2 + H_2O_2 + 6H_2O = MO_2 \cdot 8H_2O:$$

Զրազրկման նպատակով տաքացնելու ժամանակ մագնեզիումի և կալցիումի նման միացությունները քայքայվում են:

Ստրոնցիումի և **բարիումի** պերօքսիդները կարող են ստացվել նաև անջուր վիճակում՝ դրանց օքսիդները համապատասխանաբար **300–350 °C**-ում և **550–600 °C**-ում թթվածնի միջավայրում տաքացնելով.

$$2BaO + O_2 = 2BaO_2:$$

Ջերմաստիճանի բարձրացման ժամանակ գործընթացը տեղի է ունենում հակառակ ուղղությամբ, ինչը հնում օգտագործվել է օդից թթվածնի բաժանման համար: Այդ պերօքսիդների և նոսր թթուների փոխազդեցության ժամանակ անջատվում է **H_2O_2**.

$$SrO_2 + 2HCl = SrCl_2 + H_2O_2,$$

դրանք հանդիսանում են ուժեղ **օքսիդիչներ**, ինչպես, օրինակ, վերոնշյալ ռեակցիան, խիտ աղաթթվի հետ տեղի է ունենում հետևյալ ընթացքով.

$$SrO_2 + 4HCl = SrCl_2 + Cl_2 + 2H_2O:$$

Իրենց օքսիդիչ հատկության շնորհիվ դրանց խառնուրդները ակտիվ մետաղների հետ օգտագործվում են հրատեխնիկայում: **BaO_2**-ը օգտագործվում է նաև որպես սպիտակեցնող նյութ: Սակայն պետք է նշել, որ ինչպես ջրածնի պերօքսիդը, այնպես էլ քննարկվող պերօքսիդները ուժեղ օքսիդիչների առկայությամբ ցուցաբերում են վերականգնիչ հատկություններ, որպես օրինակ կարելի է ներկայացնել բարիումի պերօքսիդի և արյան կարմիր աղի հետ տեղի ունեցող ռեակցիան, որը հնում օգտագործվել է թթվածնի ստացման համար.

$$BaO_2 + 2K_3[Fe(CN)_6] = K_4[Fe(CN_6] + K_2Ba[Fe(CN)_6] + O_2:$$

Մագնեզիումը, **ստրոնցիումը** և **բարիումը** առաջացնում են նաև **$M(O_2)_2$** բաղադրությամբ անկայուն **գերպերօքսիդներ**, որոնք ստացվում են համապատասխան պերօքսիդի հիդրատի և խիտ ջրածնի պերօքսիդի խառնուրդի տաքացմամբ.

$$BaO_2 \cdot 8H_2O + 2H_2O_2 = Ba(O_2)_2 + 10H_2O:$$

Ստրոնցիումի և բարիումի համար հայտնի են նաև անկայուն **օզոնիդները՝ $M(O_3)_2$**:

3.10. ՀԻԴՐՕՔՍԻԴՆԵՐԸ

Գործնական և տեսական մեծ հետաքրքրություն է ներկայացնում **Be–Ba** շարքի մետաղների օքսիդների հիդրատացման գործընթացը: Ինչպես երևում է աղյուսակ 3.3-ից, այդ շարքում օքսիդների հիդրատացման ջերմությունը կանոնավոր աճում է, և **BaO**-ի համար այն գրեթե 5 անգամ մեծ է, քան **BeO**-ինը:

Չրի հանդեպ **բերիլիումի** և **մագնեզիումի** օքսիդների չեզոքության պատճառով դրանց հիդրօքսիդները ստացվում են ոչ թե օքսիդների հիդրատացմամբ, այլ անուղղակի եղանակով, օրինակ՝ հիմնային ազդանյութ ավելացված լուծելի աղերի հիդրոլիզով.

$$BeSO_4 + 2(NH_3 \cdot H_2O) + nH_2O = Be(OH)_2 \cdot nH_2O + (NH_4)_2SO_4,$$
$$MgCl_2 + 2NaOH + nH_2O = Mg(OH)_2 \cdot nH_2O + 2NaCl:$$

Նշված եղանակով հողալկալիական մետաղների հիդրօքսիդների ստացումը ձեռնտու չէ, քանի որ ջրում դրանց մեծ լուծելիությունը խոչընդոտում է օգտագործված աղի անիոնից հիմքերի մաքրմանը:

Երկրորդ խմբի տարրերի հիդրօքսիդների շարքում տարրերի կարգաթվի աճմանը զուգընթաց հիդրօքսիդների հատկությունները օրինաչափորեն փոխվում են: Այս-

պես՝ $Be(OH)_2$-ը թույլ հիմք է ($K = 5,0 \cdot 10^{-11}$), $Mg(OH)_2$-ը համարվում է միջին ուժեղության հիմք ($K = 52,5 \cdot 10^{-3}$), իսկ հողալկալիական մետաղների հիդրոքսիդները ուժեղ հիմքեր են:

Բերիլիումի հիդրոքսիդը ջրում վատ է լուծվում (**~4 • 10^{-8} մոլ/լ**), իսկ $M(OH)_2$ շարքում (**M = Mg, Ca, Sr և Ba**) հիդրոքսիդների լուծելիությունը մեծանում է (համապատասխանաբար՝ $2 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-2}$, $6 \cdot 10^{-2}$ և $2 \cdot 10^{-1}$ մոլ/լ): Նույն շարքում աճում է նաև ջերմային կայունությունը. այսպես, եթե բերիլիումի հիդրոքսիդը քայքայվում է արդեն **140 °C**-ում, ապա մագնեզիումինը՝ **350 °C**-ում, կալցիումինը՝ **580 °C**-ում, իսկ ստրոնցիումի և բարիումի հիդրոքսիդները կծու ալկալիների նման հալվում են առանց քայքայման:

Ինչպես երևում է **հողալկալիական մետաղների** հիդրոքսիդների լուծելիության արժեքներից, դրանց լուծելիությունը այնքան էլ մեծ չէ, այդ պատճառով անօրգանական սինթեզում օգտագործվող հողալկալիական մետաղների հիդրոքսիդների տվյալ ջերմաստիճանում կոնցենտրիկ լուծույթները պատրաստում են ոչ թե «ըստ կշռի», այլ լուծույթը պինդ $M(OH)_2$-ով հագեցնելով: Անօրգանական սինթեզում հաճախ օգտագործում են հողալկալիական մետաղների հիդրոքսիդների կախույթները: $Ca(OH)_2$-ի կախույթը ջրում ավանդաբար կրում է **«կրային կաթ»** անվանումը, իսկ $Ba(OH)_2$-ինը՝ **«բարիտային ջուր»** անվանումը:

Հողալկալիական մետաղների հիդրոքսիդները գերհագեցած ջրային լուծույթներից բյուրեղանում են հիդրատների ձևով.

$$Ca(OH)_2 \cdot 4H_2O,\ Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O \text{ և } Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O:$$

Բերիլիումի հիդրոքսիդը տիպիկ երկդիմի հիդրոքսիդի օրինակ է, և այդ պատճառով, ի տարբերություն հողալկալիական մետաղների աղերի, բերիլիումի աղերը ուժեղ հիդրոլիզվում են:

Հանքային թթուների, օրինակ՝ H_2SO_4-ի կամ HCl-ի ազդեցության ժամանակ լավ լուծելի սուլֆատի կամ քլորիդի առաջացման շնորհիվ հիդրոքսիդը արագ լուծվում է.

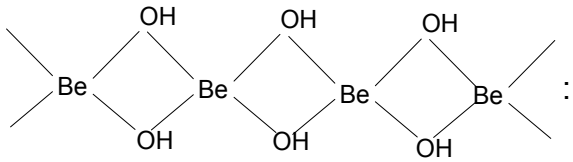
$$Be(OH)_2 + H_2SO_4 = BeSO_4 + 2H_2O:$$

Բերիլիումի հիդրոքսիդի վրա ալկալու ավելացումը նույնպես համգեցնում է դրա լուծմանը, սակայն հիմքի հետ փոխազդեցությունը տեղի է ունենում ոչ այնքան բուռն, ինչպես թթուների դեպքում, ինչը բացատրվում է ռեակցիայի այլ բնույթով. բերիլիումի հիդրոքսիդի երկդիմիությունը պայմանավորված է կոմպլեքսագոյացմամբ.

$$Be(OH)_2 + 2NaOH \leftrightarrows Na_2[Be(OH)_4]:$$

Հիմքերի և բերիլիումի հիդրօքսիդի խառնուրդների հալույթներում առկա են M_2BeO_2 և M_3BeO_4 բաղադրություններով **բերիլատներ**, որոնք ջրային լուծույթում անդարձելիորեն հիդրոլիզվում են մինչև $Be(OH)_2$-ի:

Բերիլիումի հիդրօքսիդը պոլիմերացված է.



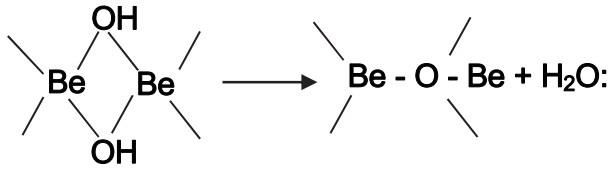
:

Պոլիմերում կամրջակային դեր կատարող հիդրօքսիլ խմբերը միաժամանակ պատկանում են Be^{2+} երկու կատիոնների: Այդ հիդրօքսիլային կամրջակները կրում են **օլովներ** անվանումը, իսկ հիդրօքսիդների պոլիմերացումը օլովներ կամրջակների առաջացման հաշվին անվանում են **օլացում**:

Հատկապես օլացիումն է պայմանավորում հիդրօքսիդի լուծելիության նվազմամբ և նստվածքագոյացմամբ ուղեկցվող մոնոմերի փոխարկումը պոլիմերի.

$$n[Be(OH)_2] \leftrightarrows [Be\ (OH)_2]n:$$

Ժամանակի ընթացքում հիդրօքսիլային կամրջակները ջրի անջատմամբ օքսոկամրջակներով փոխարկման հետևանքով լուծույթը ինքնաթթվեցվում է («ծերանում է»).



Նշված գործընթացը (անվանվում է **օկսոլիացիա**) բերում է հիդրօքսիդների լուծելիության և ռեակցաունակության նվազման, այսինքն՝ դրանց ծերացման: Հատկապես դրանով պետք է բացատրել այն փաստը, որ նոր նստեցված հիդրօքսիդներն ավելի ռեակցաունակ են, քան նույնիսկ լուծույթի շերտի տակ պահված հիդրօքսիդները:

Մագնեզիումի հիդրօքսիդը նկատելի երկդիմություն չի ցուցաբերում: Հանքային թթուների ազդեցության ժամանակ դրա նստվածքը ակնթարթորեն լուծվում է, իսկ հիմքերում գործնականում չի լուծվում: Սակայն պետք է նշել, որ ալկալիների խիտ լուծույթներում (65%-անոց) երկար ժամանակ եռացնելիս ստացվում է հիդրօքսոկոմպլեքս՝ $M_2[Mg(OH)_4]$:

Միևնույն ժամանակ, պետք է նշել, որ $Mg(OH)_2$-ի նստվածքը թույլ դիսոցվող $NH_3 \bullet H_2O$-ի առաջացման հաշվին լուծվում է ամոնիումի աղերի լուծույթներում.

$$Mg(OH)_2 + 2NH_4^+ \leftrightarrows Mg^{2+} + 2(NH_3 \bullet H_2O):$$

Բերիլիումի և մագնեզիումի հիդրոքսիդների վարքի տարբերությունը բացատրվում է Be^{2+}-ի համեմատությամբ Mg^{2+} իոնի զգալի մեծ չափսով: Հարաբերական մեծ Mg^{2+} իոնը թույլ է պահում նույնիսկ այն երկու հիդրոքսիլ իոնները, որոնք մտնում են $Mg(OH)_2$-ի բաղադրության մեջ, այդ պատճառով $Mg(OH)_2$-ը պատկանում է միջին ուժեղության հիմքերի թվին, իսկ մագնեզիումի աղերը շատ թույլ են ենթարկվում հիդրոլիզի:

Հիմնային հատկություններն ավելի ուժեղ են արտահայտված **հողալկալիական մետաղների** հիդրոքսիդների մոտ, որոնք նույնիսկ ոչ շատ նոսր լուծույթներում ամբողջովին դիսոցվում են և ուժեղ հիմքեր են: Երկդիմության այնպիսի նշաններ, ինչպիսիք են հիմնային լուծույթներում հիդրոկոմպլեքսների առաջացումը, դրանց մոտ բացակայում են: Ուժեղ թթուների հետ առաջացրած աղերը գործնականորեն հիդրոլիզի չեն ենթարկվում:

Հարկ է նշել, որ կատիոն պարունակող աղերի հիդրոլիզվելու հատկությունը նույնպես երկդիմության հայտանիշ է: Իրոք, ինչքան ուժեղ է տարր-մետաղի կատիոնը բևեռացնում հիդրատային ջուրը $[M(H_2O)_n]^{2+}$ ակվակոմպլեքսում, այնքան կայուն է ակվա կոմպլեքսը, և այնքան ուժեղ է հիդրատացված ջրի հիդրոլիզային անջատումը:

Այսպիսով՝ երկրորդ խմբի տարրերի երկլիցք կատիոնների թթվահիմնային հատկությունները մեկ անգամ ևս հաստատում են մենդելեևյան այն կարևոր սկզբունքներից մեկը, որի համաձայն՝ նույն խմբում թեթև մետաղներից ծանր մետաղներին անցնելիս հիմնային հատկությունները աստիճանաբար աճում են:

3.11. ՕՔՍՈԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՂԵՐԸ

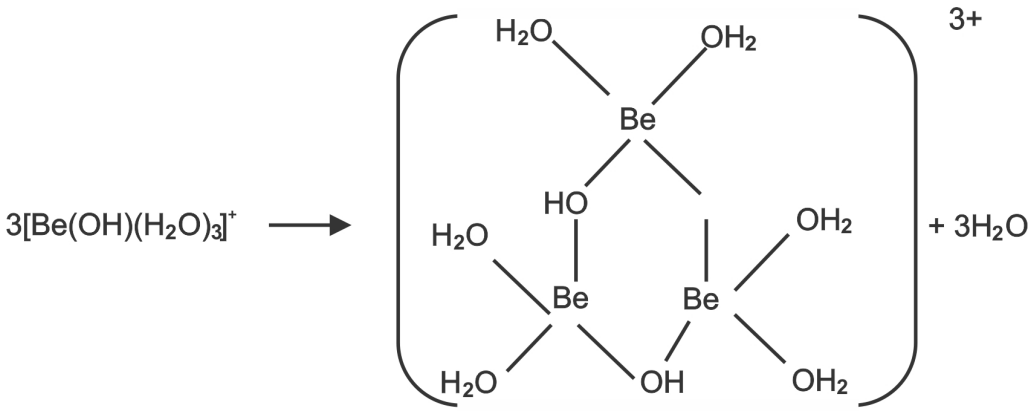
Ուժեղ թթվածնավոր թթուների **բերիլիումի** աղերը ջրային լուծույթներից բյուրեղանում են կառուցվածքում $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ իոն պարունակող բյուրեղահիդրատի ձևով (իոնն ունի քառանիստի ձև): Թույլ թթվային միջավայրում $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ իոնները լուծիչի մոլեկուլների հանդեպ հանդես են գալիս որպես Բրեստեդի թթու.

$$[Be(H_2O)_4]^{2+} + H_2O \leftrightarrows [Be(H_2O)_3(OH)]^+ + [H_3O]^+:$$

Հիդրոլիզի գործընթացն ուղեկցվում է խտացմամբ և պոլիմերացմամբ.

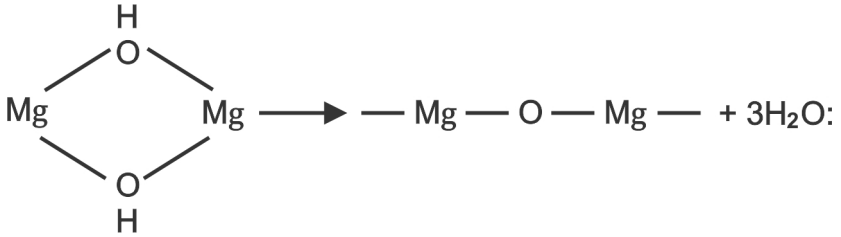
$$[Be(H_2O)_4]^{2+} + [Be(OH)(H_2O)_3]^+ \rightarrow [(H_2O)_3\,Be - \underset{\underset{H}{|}}{O} - Be(H_2O)_3]^{3+} + H_2O:$$

Ավելի կայուն են բերիլիումի պերքլորատի թույլ թթվային լուծույթներում գերակշռող օղակաձև եռաչափերը.



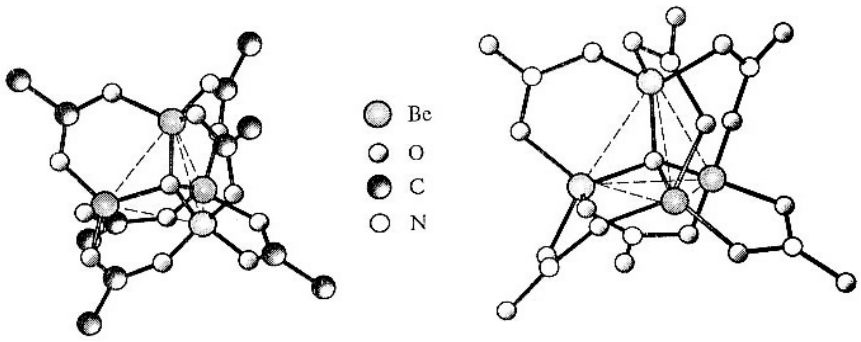
Եթե անիոնը ցուցաբերում է լիգանդի հատկություն, ապա այն մետաղի կոորդինացման ոլորտի տեղի համար նույնպես մրցակցում է ջրի մոլեկուլների և հիդրոքսիդ իոնների հետ, օրինակ՝ բերիլիումի ֆտորիդի ջրային լուծույթում գոյություն ունեն **$[Be(H_2O)_3F]^+$**, **$[Be(H_2O)_2F_2]$ և $[Be(H_2OF_3)]^-$** խառը իոնները: Ամոնիակի առկայությամբ բերիլիումի հիդրոքսիդի և խիտ պլավիկյան թթվի փոխազդեցության ժամանակ առաջանում է ուժեղ, բայց անկայուն քառաֆտոր-բերիլիումական թթվի ամոնիումի աղի (**$(NH_4)_2[BeF_4]$**) նստվածք:

Մագնեզիումի քլորիդի խիտ լուծույթներն ի վիճակի են կլանել բավականին քանակությամբ **MgO**՝ առաջացնելով իրար հաջորդող, հիդրոքսո և օքսո կամրջակներով կապված մագնեզիումի ատոմներ պարունակող խմորանման պոլիմերային զանգված: Ժամանակի ընթացքում այդ զանգվածը ենթարկվում է օկսոլյացիայի, որի շնորհիվ առաջանում է կայուն նյութ՝ մագնեզիլային ցեմենտ.



Շատ դեպքերում թույլ թթուներով բերիլիումի հիդրոքսիդի չեզոքացման ժամանակ միջին աղերի անջատումը դրանց հիդրոլիզի պատճառով հնարավոր չէ, օրինակ՝ բերիլիումի հիդրոքսիդի և խիտ քացախաթթվի փոխազդեցության ժամանակ լուծույթում առաջացած **$Be(CH_3COO)_2$**-ը թույլ տաքացման դեպքում փոխարկվում է կայուն օքսոաղի՝ **$[Be_4(\mu_4\text{–}O)(\mu\text{–}O_2CCH_3)_6]$**: Այդ միացության կառուցվածքում (նկ.3.2, ա), թթվածնի կենտրոնական ատոմը միացած է բերիլիումի չորս ատոմների հետ, որոնք

բոլորն ունեն 4 կոորդինացիոն թիվ: Նման կառուցվածք ունի նաև բերիլիումի օքսոնիտրատը՝ $[Be_4(\mu_4–O)(\mu–O_2\ NO)_6]$ (նկ.3.2, բ), որը ստացվում է վակուումում անջուր բերիլիումի նիտրատը 125 °C տաքացնելիս.



ա բ

Նկ. 3.2. Բերիլիումի օքսոացետատի (ա), օքսոնիտրատի (բ) կառուցվածքները:

$M(NO_3)_2$ նիտրատների լուծույթներ ստանալու համար օքսիդները, հիդրօքսիդները, կարբոնատները, ինչպես նաև համապատասխան մետաղները մշակում են ազոտական թթվով, օրինակ՝

$$BeO + 2HNO_3 = Be(NO_3)_2 + H_2O,$$

$$Ca(OH)_2 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + H_2O,$$

$$BaCO_3 + 2HNO_3 = Ba(NO_3)_2 + H_2O,$$

$$4Mg + 10HNO_{3(ա)} = 4Mg(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O:$$

Ձրային լուծույթների գոլորշիացման ժամանակ Be-ի, Mg-ի և Ca-ի նիտրատները բյուրեղանում են բյուրեղաջրով՝ $Be(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, իսկ ստրոնցիումի և բարիումի նիտրատները՝ անջուր աղերի ձևով, եթե բյուրեղացումը կատարվում է 30 °C-ից բարձր:

Նիտրատները ջրում լավ լուծվող անգույն բյուրեղային նյութեր են: Սովորական ճնշման տակ բերիլիումի և մագնեզիումի նիտրատների հիդրատների տաքացումը համգեցնում օքսիդի փոխարկմամբ ջերմատարրալուծման.

$$2(Be(NO_3) \cdot 4H_2O) \overset{t^0}{=} 2BeO + 4NO_2 + O_2 + 8H_2O:$$

Վեց բյուրեղաջրով **մագնեզիումի** նիտրատը մինչև 95 °C տաքացնելիս փոխարկվում է երկհիդրատի, որը 130 °C-ում անցնում է հիմնային նիտրատի, և անջատվում է ազոտական թթու.

$$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O = Mg(OH)NO_3 + HNO_3 + H_2O,$$

իսկ հետագա տաքացումը հանգեցնում է **MgO**-ի առաջացման.

$$4Mg(OH)NO_3 = 4MgO + 4NO_2 + O_2 + 2H_2O:$$

Հողալկալիական մետաղների նիտրատների հիդրատների տաքացման ժամանակ սկզբում տեղի է ունենում դրանց ջրազրկում, այնուհետև՝ քայքայում, օրինակ՝

$$Ca(NO_3) \cdot 4H_2O = Ca(NO_3)_2 + 4H_2O,$$
$$2Ca(NO_3)_2 = 2CaO + 2NO_2 + O_2:$$

Բերիլիումի և **մագնեզիումի** անջուր նիտրատներ դրանց անդարձելի հիդրոլիզի պատճառով հնարավոր չէ ստանալ հիդրատների դեհիդրատացիայով: Սովորաբար դրանք ստացվում են անջուր քլորիդների և N_2O_4-ի փոխազդեցությամբ.

$$BeCl_2 + 4N_2O_4 = [NO]_2[Be(NO_3)_4] + 2NOCl,$$

առաջացած աղը վակուումում թույլ տաքացման պայմաններում քայքայվում է.

$$[NO]_2\,[Be(NO_3)_4] \xrightarrow{50\ ^0C} Be(NO_3)_2 + 4NO_2:$$

Բերիլիումի նիտրատը օգտագործվում է շիկացման օղագոտիների պատրաստման համար: **Կալցիումի** նիտրատը օգտագործվում է որպես պարարտանյութ: Շնորհիվ այն հատկության, որ **ստրոնցիումի** և **բարիումի** նիտրատները հակված չեն հիդրատացվելու (այդ թվում՝ նաև ճապաղվելու և թրջվելու), ապա դրանք օգտագործվում են հրատեխնիկայում. ($Sr(NO_3)_2$-ը տալիս է կարմրամորեգույն գունավորում, իսկ $Ba(NO_3)_2$-ը՝ կանաչ):

Ձրում **սուլֆատների** լուծելիությունը **Be–Ba** շարքում պակասում է, իսկ դրանց ջերմային կայունությունը՝ աճում: Լուծելիության անկումը կապված է նույն շարքում երկարժեք կատիոնների հիդրատացման էներգիաների նվազման և M^{+2} կատիոնի ու SO_4^{2-} անիոնի կառուցվածքային համապատասխանության աճման հետ: Ըստ երևույթին, $BeSO_4$–$BaSO_4$ շարքում հիդրատացման էներգիան ավելի է նվազում, քան բյուրեղային կառուցվածքի առաջացման էներգիան:

Be–Ba շարքում M^{2+} իոնների հիդրատացման էներգիաների նվազումը հանգեցնում է նրան, որ արդեն Ca^{2+} իոնները ջրի ներկայությամբ առաջացնում են անջուր սուլֆատ, (հիդրատների հետ), իսկ $SrSO_4$-ը և $BaSO_4$-ը միշտ բյուրեղանում են առանց հիդրատային ջրի այն դեպքում, երբ ջրային լուծույթներից $BeSO_4$-ը և $MgSO_4$-ը անջատվում են միայն հիդրատների ձևով:

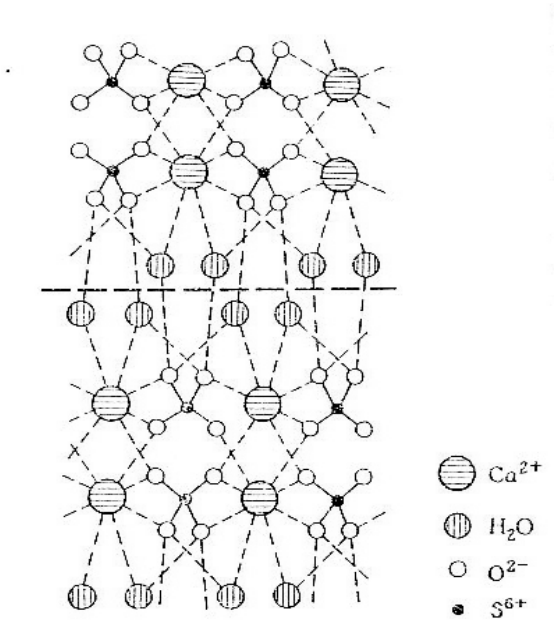
Այսպիսով՝ **Be–Ba** շարքում **$CaSO_4$**-ը զբաղեցնում է միջին տեղ միշտ հիդրատացված և անջուր սուլֆատների միջև: Դրա վառ ապացույցն է այն, որ կալցիումի սուլֆատը բնության մեջ հանդիպում է ինչպես անջուր վիճակում (անհիդրիդ), այնպես էլ՝ երկհիդրատի ձևով (գիպս):

Ձրում վատ լուծվող կալցիումի սուլֆատը ջրային լուծույթներից անջատվում է երկհիդրատի ձևով: Տաքացման ժամանակ այն աստիճանաբար կորցնում է ջուրը՝ անցնելով ալեբաստրի (լուսնակուճ), այնուհետև՝ անհիդրիդի, որը ուժեղ շիկացման ժամանակ փոխարկվում է օքսոաղի, այնուհետև՝ օքսիդի.

$$\underset{\text{գիպս}}{CaSO_4\cdot 2H_4O} \xrightleftharpoons{100\ ^\circ C} \underset{\text{ալեբաստր}}{CaSO_4\cdot 0,5H_2O} \xrightleftharpoons{160\ ^\circ C} \underset{\text{անհիդրիդ}}{CaSO_4} \xrightarrow{900\ ^\circ C}$$

$$\underset{\text{հիդրավլիկական գիպս}}{xCaSO_4\cdot yCaO} \xrightarrow{1200\ ^\circ C} CaO:$$

Գիպսն ունի բարդ կառուցվածք, որում **Ca^{2+}** և **SO_4^{2-}** իոններով առաջացած շերտերը միացած են իրար ջրի մոլեկուլներով (նկ. 3.3): **Ալեբաստրն** ունի նման կառուցվածք, սակայն դրանում բացակայում են ջրի մոլեկուլների շերտերը: Ձրի առկայությամբ ալեբաստրը փոխարկվում է գիպսի՝ վերականգնելով բյուրեղային կառուցվածքը, պնդանալով մի քանի րոպեի ընթացքում: Դրա վրա հիմնված գիպսե ծեփապատճեններ-ի և դրոշմահետքերի պատրաստումը:



Նկ. 3.3. Գիպսի կառուցվածքը:

Ձրում քիչ լուծվող կալցիումի սուլֆատը հեշտությամբ անցնում է լուծույթ խիտ ծծմբական թթու կամ ամոնիումի սուլֆատ ավելացնելիս, ինչը պայմանավորված է $H_2[Ca(SO_4)_2]$ կոմպլեքսային թթվի կամ դրա ամոնիումային աղի առաջացմամբ: Նույն եղանակով լուծույթ են անցնում նաև ստրոնցիումի և բարիումի սուլֆատները: Բարիումի սուլֆատի համար որպես լուծիչ օգտագործվում են նաև ցիրկոնիումի նիտրատը, նատրիումի թիոսուլֆատը և ալկալիական մետաղների մետաֆոսֆատները ու հիդրոկարբոնատները:

Գործնականորեն անլուծելի **կալցիումի, ստրոնցիումի** և **բարիումի** բնական սուլֆատների տեխնիկական մշակման առաջին փուլը համարվում է բարձր ջերմաստիճաններում դրանց վերականգնումը տարբեր վերականգնիչներով.

$$MSO_4 + 2S \overset{t^0}{=} MS + 2SO_2,$$

$$MSO_4 + 4CO \overset{t^0}{=} MS + 4CO_2,$$

$$MSO_4 + CH_4 \overset{t^0}{=} MS + CO_2 + 2H_2O:$$

Երկրորդ խմբի տարրերի սուլֆատները շիկացնելիս քայքայվում են.

$$2MSO_4 \overset{t^0}{=} 2MO + 2SO_2 + O_2,$$

ընդ որում՝ **Be–Ba** շարքում սուլֆատների ջերմային կայունությունն աճում է: Այսպես, եթե $BeSO_4$-ը քայքայվում է արդեն **600 °C**-ում, ապա բարիումի սուլֆատի քայքայումը սկսվում է **1600 °C**-ից:

Երկրորդ խմբի տարրերի սուլֆատները, բացառությամբ բարիումի, ալկալիական մետաղների սուլֆատների հետ առաջացնում են $M^{I}_2M^{II}_2(SO_4)_2$ բաղադրություններով կրկնակի աղեր:

Երկրորդ խմբի տարրերի սուլֆատները կարելի է ստանալ տարբեր եղանակներով՝ այդ մետաղների, դրանց օքսիդների, հիդրօքսիդների և կարբոնատների ու ծծմբական թթվի, լուծելի աղերի լուծույթների և ծծմբական թթվի կամ լուծելի սուլֆատների լուծույթների փոխազդեցությամբ, թիոսուլֆատների ու սուլֆիտների ջերմային քայքայմամբ և այլն.

$$BeO + H_2SO_4 = BeSO_4 + H_2O \quad \text{(սպիրտի միջավայրում)},$$

$$Mg(OH)_2 + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O,$$

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2NaCl,$$

$$4SrSO_3 \overset{t^0}{=} 3SrSO_4 + SrS,$$

$$4BaS_2O_3 \overset{t^0}{=} 3BaSO_4 + BaS + 4S:$$

Սուլֆատները ունեն կիրառման լայն բնագավառներ: **Մագնեզիումի** սուլֆատն օգտագործվում է գործվածքների երեսամշակման, կրակադիմացկուն գործվածքների և թղթի արտադրությունում՝ կաշվի դաբաղման համար, մանածագործական արդյունաբերությունում՝ որպես խածանյութ, դառն աղը՝ բժշկության մեջ: **Կալցիումի** սուլֆատը օգտագործվում է շինարարությունում, թղթի արտադրությունում, բժշկության մեջ: **Ստրոնցիումի** սուլֆատը հումք է ստրոնցիումի շատ միացությունների ստացման համար: Ռենտգենյան ճառագայթների ուժեղ կլանման հատկության շնորհիվ **բարիումի** սուլֆատն օգտագործվում է աղեստամոքսային ռենտգենադիտարկման համար: Բարիումի սուլֆատը յուղաներկերի համար համարվում է գունանյութ (պիգմենտ) և օգտագործվում է լուսանկարչական թղթի արտադրությունում: Բարիումի և ցինկի սուլֆատների խառնուրդն է **լիթոպոնը** (սպիտակ ներկ):

Երկրորդ խմբի տարրերի քիմիայում կարևոր տեղ են զբաղեցնում դրանց **կարբոնատները**:

Բերիլիումի և **մագնեզիումի** քլորիդների լուծույթներին ամոնիումի կարբոնատի լուծույթ ավելացնելիս առաջանում են հիմնային աղերի սպիտակ նստվածքներ.

$$2BeCl_2 + 2(NH_4)_2CO_3 + H_2O = Be(OH)_2 \cdot BeCO_3 + 4NH_4Cl + CO_2,$$

$$2MgCl_2 + 5(NH_4)_2CO_3 + 2H_2O = Mg(OH)_2 \cdot 3MgCO_3 + 10NH_4Cl + MgCO_3:$$

Բերիլիումի հիմնային կարբոնատի իրական բաղադրությունը որոշվում է սինթեզի պայմաններով (ջերմաստիճանով, ազդանյութերի հարաբերությամբ, դրանց խառնման հերթականությամբ): Նկարագրված են $Be(OH)_2)_n \cdot BeCO_3 \cdot mH_2O$ բաղադրությամբ միացություններ, որտեղ $n = 2, 3, 4, 5, 7$, իսկ $m = 1, 2, 3$: Մագնեզիումի հիմնային կարբոնատն ունի մոտավոր $Mg(OH)_2 \cdot 3MgCO_3 \cdot 3H_2O$ բաղադրություն:

Բերիլիումի հիմնային կարբոնատը լուծվում է թույլ հիմնային ռեակցիա ունեցող ամոնիումի կարբոնատի լուծույթի ավելցուկում, որը պայմանավորված է $(NH_4)_2[Be(CO_3)_2]$ բաղադրությամբ կոմպլեքսի առաջացմամբ.

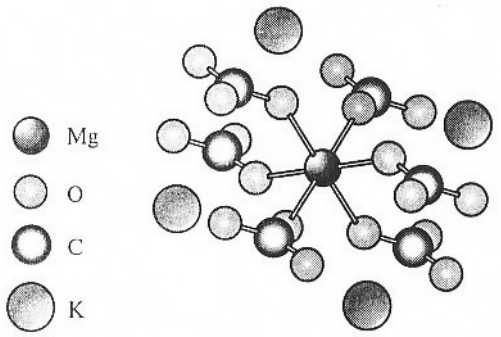
$$Be(OH)_2 \cdot BeCO_3 + 3(NH_4)_2CO_3 = 2(NH_4)_2[Be(CO_3)_2] + 2(NH_3 \cdot H_2O):$$

Փոքր չափսերով, բայց դրական լիցքի մեծ խտությամբ Be^{2+} իոնը կոորդինացնում է երկու երկդենտատնային CO_3^{2-} իոններին, որի արդյունքում Be^{2+} իոնը իրեն շրջապատում է երկու կարբոնատ իոններին պատկանող չորս թթվածնի ատոմներով: Նշված միացությունն անկայուն է, և տաքացման ժամանակ նորից առաջանում է հիմնային կարբոնատի նստվածք.

$$2(NH_4)_2[Be(CO_3)_2] \overset{t^0}{=} Be(OH)_2 \cdot BeCO_3 + 4NH_3 + 3CO_2 + H_2O:$$

Ամոնիումի կարբոնատի ավելցուկում բերիլիումի հիմնային կարբոնատի լուծելիությունը կարևոր է բերիլի մշակման տեխնոլոգիայի համար: Հատկապես այդ եղանակով են բաժանում բերիլիումը ալյումինից, որը կարբոնատային կոմպլեքս չի առաջացնում և բերիլի ամոնիումի կարբոնատով մշակման ժամանակ մնում է նստվածքում:

Ի տարբերություն բերիլիումի՝ **մագնեզիումի** կարբոնատը կոմպլեքսներ առաջացնում է միայն ալկալիական մետաղների կարբոնատների խիտ լուծույթներում: Փոխազդեցությունը դժվարանում է նրանով, որ առաջացած միացությունը, օրինակ՝ $K_2[Mg(CO_3)_2]$, քիչ լուծելի է: Այդ միացությունների փոքր լուծելիությունը դրանց պոլիմերային կառուցվածքի հետևանք է. մագնեզիումի ատոմները շերտերում միացած են իրար հետ կարբոնատային խմբերի կամրջակներով (նկ.4.4): Դրանց կառուցվածքում մագնեզիումի յուրաքանչյուր ատոմ գտնվում է վեց տարբեր կարբոնատ իոններին պատկանող թթվածնի վեց ատոմների շրջապատում, իսկ կալիումի իոնները զբաղեցնում են բյուրեղացանցի դատարկությունները:



Նկ. 4.4. $K_2[Mg(CO_3)_2]$ կոմպլեքսային աղի հատվածի կառուցվածքը:

Նման միացությունների տեսակին է պատկանում նաև բնական դոլոմիտը՝ $Ca[Mg(CO_3)_2]$:

Բերիլիումի միջին աղը հաջողվել է ստանալ միայն հիդրատի ձևով՝ $Be(OH)_2$-ի ջրային կախույթով CO_2-ի ուժեղ հոսք անցկացնելու ժամանակ.

$$Be(OH)_2 + CO_2 + 3H_2O = [Be(H_2O)_4]CO_3:$$

Ստացված աղը հիդրոլիզի հետևանքով հիմնային աղի փոխարկման պատճառով հնարավոր չէ ջրազրկել:

Ի տարբերություն բերիլիումի՝ մագնեզիումը առաջացնում է ոչ միայն **հիմնային**, այլ նաև բավականին կայուն **միջին** և նույնիսկ **թթվային** կարբոնատներ:

Մագնեզիումի միջին կարբոնատը նստում է թույլ հիմնային միջավայրում.

$$MgCl_2 + 2NaHCO_3 = MgCO_3 + 2NaCl + H_2O + CO_2:$$

Եթե $MgCO_3$-ի ջրային կախույթի միջով անցկացվի CO_2-ի հոսք, ապա լավ լուծվող հիդրոկարբոնատի առաջացման հետևանքով նստվածքը կլուծվի.

$$MgCO_3 + H_2O + CO_2 = Mg(HCO_3)_2:$$

Նույնը տեղի է ունենում նաև հիմնային կարբոնատը CO_2-ի հոսքով մշակելիս.

$$Mg(OH)_2 \cdot 3MgCO_3 \cdot 3H_2O + 5CO_2 = 4Mg(HCO_3)_2:$$

Հիդրոկարբոնատի լուծույթը եռացնելիս նստում է միջին աղը.

$$Mg(HCO_3)_2 \overset{t^0}{=} MgCO_3 + CO_2 + H_2O:$$

Բերված գործընթացն օգտագործվում է ջրի կոշտության վերացման համար:

Բնության մեջ CO_2 պարունակող թթվային ջրերի ազդեցության տակ, անընդհատ տեղի է ունենում մագնեզիումի բնական կարբոնատների, օրինակ՝ դոլոմիտի, լուծման գործընթաց, որի հետևանքով առաջանում է մագնեզիումի լուծելի հիդրոկարբոնատ, որն էլ բնական ջրերում Mg^{2+} իոնի առկայության հիմնական աղբյուրն է:

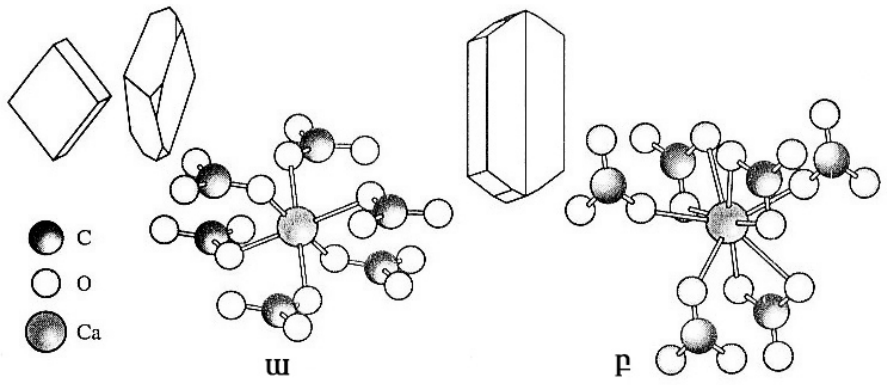
Հողալկալիական մետաղներին բնութագրական են դժվարալույծ կարբոնատները (MCO_3) և լավ լուծվող հիդրոկարբոնատները ($M(HCO_3)_2$): Ի տարբերություն բերիլիումի և մագնեզիումի՝ հողալկալիական մետաղները հիմնային կարբոնատներ չեն առաջացնում: Դրանց միջին աղերը նստում են տվյալ մետաղի լուծելի աղերի լուծույթների վրա սոդայով ազդելով, օրինակ՝

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaCl:$$

Այժմ հայտնի են կալցիումի կարբոնատի հինգ բազմաձևություններ, որոնցից երկուսը՝ **կալցիտը** և **արագոնիտը**, հանդիպում են բնության մեջ: Ավելի տարածված է մարմարի, կրաքարի, տուֆի և կավճի հիմնական բաղադրիչը կազմող կալցիտը: Այն թերմոդինամիկորեն ավելի կայուն է չափավոր և բարձր ջերմաստիճաններում՝ համեմատաբար ցածր ճնշման պայմաններում: Ցածր ջերմաստիճաններում և բարձր ճնշումների ժամանակ կալցիտը փոխարկվում է արագոնիտի, սակայն այդ անցումը կինետիկորեն դժվար է իրականացվում:

Բնության մեջ արագոնիտը կալցիտի համեմատությամբ ավելի հազվադեպ է հանդիպում: Երկրի մակերևութային շերտերում այն դանդաղ փոխարկվում է կալցիտի: **Մարմարը**, ինչպես նաև **մարգարիտը** և կակղամորթների խեցիների վրայի սադափային շերտը այդ երկու ձևափոխությունների բարդ խառնուրդներ են:

Կալցիտը և արագոնիտն ունեն նման բյուրեղային կառուցվածքներ. կալցիումի ատոմը գտնվում է վեց կարբոնատային խմբերի շրջապատման մեջ: Սակայն, եթե կալցիտում (նկ. 3.5, ա) յուրաքանչյուր CO_3^{2-} խումբ կալցիումի հետ կապված է թթվածնի մեկ ատոմով (կալցիումի կոորդինացման թիվը 6 է), ապա արագոնիտում (նկ. 3.5, բ), ի հաշիվ լրացուցիչ թթվածնի երեք ատոմների կոորդինացիայի, կալցիումի կոորդինացման թիվը հասնում է 9-ի և առաջանում է ավելի խիտ բյուրեղային կառուցվածք:



Նկ. 3.5. Կալցիումի բյուրեղների ձևն ու ատոմների շրջապատը կալցիտում (ա) և արագոնիտում (բ):

Հայտնի են կալցիումի կարբոնատի մի քանի բյուրեղահիդրատներ՝ $CaCO_3 \cdot nH_2O$ (**n = 2, 5 և 6**), որոնք առաջանում են հիդրոկարբոնատի լուծույթից աղի դանդաղ բյուրեղացման ժամանակ, սակայն դրանք բոլորը հեշտությամբ կորցնում են ջուրը:

Լուծույթում կայուն, բայց պինդ վիճակում գոյություն չունեցող հիդրոկարբոնատների առաջացման հետևանքով հողալկալիական մետաղների կարբոնատների լուծելիությունը ջրում մեծանում է:

Բնության մեջ կալցիումի տեղաշարժի ժամանակ կարևոր դեր են խաղում կալցիումի կարբոնատի առաջացման և հիդրոկարբոնատի փոխարկման ռեակցիաները:

Թթվային ջրերում (CO_2 պարունակող) կալցիտ հանքանյութի լուծվելը հանգեցնում է կարստային խոռոչների (լուծվող ապարներում խոռոչային տարածք), երբեմն **ստալակտիտներով** (**շթաքարեր**) և **ստալագմիտներով** (**պտկաքարեր**) զարդարված քարանձավների առաջացման, ինչպես նաև բնական ջրերի կոշտության ու թթվայնության մեծացման: Քանի որ $Ca(HCO_3)_2$-ը պինդ վիճակում գոյություն չունի,

ապա ստալակտիտները և ստալագմիտները կազմված են ոչ թե ջրերում պարունակվող կալցիումի հիդրոկարբոնատից, այլ միջին կարբոնատից: Երբ ջրի կաթիլները (CO_2-ի առկայության պատճառով թթվային), քարանձավի թաղի (կամարի) կողմից ներծծվելով կամ դրա հատակին ընկնելով, չորանում են, ապա լուծված հիդրոկարբոնատը փոխարկվում է վատ լուծվող կարբոնատի՝ կրաքարի.

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

Կալցիումի կարբոնատի նստեցումը, այնուհետև՝ CO_2-ի ազդեցության տակ լուծումը և տաքացման ժամանակ կրկնական նստեցումը, օգտագործվում են շաքարի արտադրությունում՝ շաքարահյութը խառնուրդներից մաքրելու համար ($CaCO_3$-ի նստվածքը կլանում է խառնուրդները՝ դրանով օժանդակելով շաքարահյութի, «կրազտմանը»):

Տեսական և գործնական մեծ հետաքրքրություն է ներկայացնում երկրորդ խմբի տարրերի կարբոնատների ջերմային տարրալուծումը:

Ելնելով բևեռացման տեսությունից՝ կարելի է կանխատեսել, որ ջերմապես ամենաանկայունը **բերիլիումի** կարբոնատն է, իսկ ամենակայունը՝ **բարիումի** կարբոնատը: Իրոք, դա հաստատվում է օքսիդներից կարբոնատի առաջացման ռեակցիաներում Գիբսի ստանդարտ էներգիաների փոփոխությամբ: Կարբոնատների քայքայման ջերմաստիճանները կորելացվում (հարաբերակցվում) են ΔG^o-ի արժեքների հետ.

տարր	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
ΔG^o, կՋ	+32	-65	-130	-183	-216
$t_{քայք.}$ MCO_3, °C	250	540	825	1350	1450

Հողալկալիական մետաղների կարբոնատները կարելի է հալեցնել միայն ջերմատարրալուծումը ճնշող ածխաթթու գազի բարձր ճնշման պայմաններում: Ածխաթթու գազի **30 մթն** ճնշման ժամանակ այդ մետաղների կարբոնատներն ունեն հալման հետևյալ ջերմաստիճանները.

Կարբոնատ	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BeCO_3$
$t_{հալ.}$, °C	1360	1497	1740

Ուժեղ թթուների ազդեցությամբ պղպջակների բուռն առաջացմամբ ուղեկցվող ածխաթթու գազի անջատումը երկրորդ խմբի տարրերի կարբոնատների բնութագրական հատկությունն է.

$$MCO_3 + 2HCl = MCl_2 + CO_2 + H_2O:$$

Բերված ռեակցիան օգտագործվում է դաշտային պայմաններում մագնեզիումի և հողալկալիական մետաղների կարբոնատ պարունակող հանքանյութերի անալիզի համար:

Երկրորդ խմբի տարրերի **ֆոսֆատներից** գործնականում ավելի կարևոր են կալցիումի բնական հանքատեսակները՝ կալցիումի **օրթոֆոսֆատները** (ֆոսֆորիտներ և ապատիտներ): Կալցիումի ֆոսֆատները կատարում են կենսաբանական կարևոր դեր. մասնակցում են ոսկրային հյուսվածքների և ռիբոնուկլեինային թթուների առաջացմանը: Պարարտանյութերի ստացման համար կալցիումի օրթոֆոսֆատները փոխարկում են ավելի լուծելի հիդրոֆոսֆատների: Կալցիումի օրթոֆոսֆատների լուծելիության աճի պատճառ է հանդիսանում դրանց բաղադրության մեջ մտնող օրթոֆոսֆորական թթվի թթվային մնացորդի պրոտոնացման չափի հետ կապված $Ca_3(PO_4)_2$–$CaHPO_4$–$Ca(H_2PO_4)_2$ շարքում բյուրեղական կառուցվածքի կայունության նվազումը: Համապատասխանաբար $2,0 \cdot 10^{-29}$ և $2,7 \cdot 10^{-7}$ լուծելիության արտադրյալներ ունեցող $Ca_3(PO_4)_2$-ի և $CaHPO_4$-ի լուծման համար օգտագործվող թթվի ուժեղությունից կախված՝ փոխազդեցության արգասիքներ են ֆոսֆորական թթուն կամ կալցիումի երկհիդրոֆոսֆատը (ԼԱ = $1 \cdot 10^{-3}$).

$$Ca_3(PO_4)_2 + 6HCl = 3CaCl_2 + 2H_3PO_4,$$

$$2CaHPO_4 + 2CH_3COOH = Ca(H_2PO_4)_2 + Ca(CH_3COO)_2:$$

Քանի որ ֆոսֆատ իոնների թթվածնի ատոմների պրոտոնացումը հանգեցնում է դրանց լիցքերի նվազմանը և հետևաբար նաև կատիոն-անիոն կայունության նվազմանը, ապա կալցիումի ֆոսֆատների վերը բերված շարքում լուծելիության աճմանը զուգընթաց, տեղի է ունենում ջերմային կայունության նվազում: Այսպես, եթե $Ca_3(PO_4)$-ը 1670 °C-ում հալվում է առանց քայքայման, իսկ $CaHPO_4$-ը քայքայվում է 900 °C-ում.

$$2CaHPO_4 = Ca_2P_2O_7 + H_2O,$$

ապա $Ca(H_2PO_4)_2$-ը քայքայվում է արդեն 150 – 200 °C-ում.

$$2Ca(H_2PO_4)_2 = Ca_2P_2O_7 + 2H_3PO_4 + 2H_2O:$$

Լաբորատոր եղանակով կալցիումի միջին աղը կարելի է ստանալ՝ կալցիումի օքսիդը կամ հիդրոքսիդը օրթոֆոսֆորական թթվով չեզոքացնելով, ինչպես նաև թույլ հիմնային միջավայրում նատրիումի երկտեղակալված հիդրոֆոսֆատով կալցիումի լուծելի աղերի լուծույթները մշակելով.

$$3CaCl_2 + 2Na_2HPO_4 + 2NH_3 = Ca_3(PO_4)_2 + 4NaCl + 2NH_4Cl_2:$$

Մեկտեղակալված և երկտեղակալված հիդրոֆոսֆատները ստացվում են հետևյալ ռեակցիաներով.

$$CaO + 2H_3PO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + H_2O,$$
$$CaHPO_4 + H_3PO_4 = Ca(H_2PO_4)_2,$$
$$Ca_3(PO_4)_2 + 4HCl = Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaCl_2,$$
$$Ca(H_2PO_4)_2 + Ca_3(PO_4)_2 = 4CaHPO_4,$$
$$2CaCl_2 + (NH_4)_2HPO_4 + (NH_4)H_2PO_4 = 2CaHPO_4 + 3NH_4Cl + HCl,$$
$$CaCl_2 + Na_2HPO_4 = CaHPO_4 + 2NaCl,$$
$$Ca(OH)_2 + H_3PO_4 = CaHPO_4 + 2H_2O:$$

Գրեթե նույն եղանակով են ստացվում երկրորդ խմբի մնացած տարրերի ֆոսֆատները՝ բացի բերիլիումի միջին ֆոսֆատից, որը ստացվում է՝ բերիլիումի լուծելի աղերը տաքացման պայմաններում նատրիումի երկտեղակալված ֆոսֆատի լուծույթի ավելցուկով մշակելով.

$$3Be(NO_3)_2 + 2Na_2HPO_4 = Be_3(PO_4)_2 + 4NaNO_3 + 2HNO_3:$$

Երկրորդ խմբի մետաղների թթվածնավոր թթուների աղերից հարկ է նշել **մագնեզիումի պերքլորատը՝** $Mg(ClO_4)_2$, որը տեխնիկական «անգիդրոն» անունով օգտագործվում է որպես չորացնող նյութ, իր արդյունավետությամբ նման է P_2O_5-ին, սակայն դրանից տարբերվում է նրանով, որ անգիդրոնը, ի տարբերություն P_2O_5-ի, կարող է բազմիցս վերարտադրվել, քանի որ $Mg(ClO_4) \cdot (H_2O)x$-ը ջրազրկման ժամանակ չի հիդրոլիզվում: Մագնեզիումի պերքլորատը ստացվում է՝ մագնեզիումի օքսիդը, հիդրօքսիդը կամ կարբոնատը պերքլորական թթվով մշակելով.

$$Mg(OH)_2 + 2HClO_4 = Mg(ClO_4)_2 + 2H_2O:$$

Չորացնող հատկությամբ է օժտված նաև բարիումի պերքլորատը:

Ինչպես սուլֆատների, այնպես էլ $MCrO_4$ բաղադրությամբ (Mg^{2+} – Ba^{2+}) քրոմատների մոտ լուծելիությունը ամենափոքրն է բարիումի աղի համար, իսկ դրան հակառակ՝ $BaCr_2O_7$-ը լավ լուծվում է ջրում:

Լայն կիրառական նշանակություն ունի (որպես աղտահանող և սպիտակեցնող նյութ) քլորակրի հիմնական բաղադրիչը համարվող կալցիումի **հիպոքլորիտը՝** $Ca(OCl)_2$:

3.12. ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԸ

Երկրորդ խմբի տարրերի MX_2 բաղադրությամբ **հալոգենիդների** հալման և եռման ջերմաստիճանները էականորեն տարբերվում են (աղ.3.5), ինչը որոշվում է մի քանի գործոնների ազդեցությամբ, որոնցից գլխավոր են՝ կատիոնների և անիոնների չափսերը և M^{2+} կոշտ կատիոնների ազդեցության տակ անիոնի բևեռացվելու ունակությունը:

Աղյուսակ 3.5

Անջուր MX_2 հալոգենիդների ջերմային բնութագրերը

M	MF_2		MCl_2		MBr_2		MI_2	
	$t_{հալ}$, °C	$t_{եռմ}$, °C	$t_{հալ}$, °C	$t_{եռմ.}$, °C	$t_{հալ}$, °C	$t_{եռմ}$, °C	$t_{հալ}$, °C	$t_{եռմ.}$, °C
Be	821	1160	425	550	509	520	480	488
Mg	1236	2260	714	1418	710	1430	650	1014
Ca	1410	2500	782	2000	760	1800	784	-
Sr	1400	2460	873	2030	643	-	515	-
Ba	1353	2260	902	1830	853	-	740	-
Ra	-		900	-	728	-	-	-

Քիմիական կապի բնույթը MX_2 հալոգենիդներում **բերիլիում–բարիում** շարքում (որոշ չափով նաև մագնեզիումի համար) փոխվում է կովալենտայինից իոնայինի: Եթե չլինեին բևեռացնող էֆեկտները, ապա հալման և եռման ջերմաստիճանները կլինեին այնքան բարձր, ինչքան փոքր կլինեին հալոգենիդի բաղադրության մեջ մտնող կատիոնի և անիոնի իոնային շառավիղները: Այդ դեպքում ամենադժվարահալը կլիներ BeF_2-ը, իսկ ամենահեշտահալը՝ BaI_2-ը:

Իրականում դիտվում է հակառակ օրինաչափությունը. **բերիլիումի** բոլոր հալոգենիդները հալվում են **400–200 °C**-ով ավելի ցածր ջերմաստիճաններում, քան մագնեզիումի նման միացությունները: Էլ ավելի մեծ է բերիլիումի և հողալկալիական մետաղների նման հալոգենիդների հալման և եռման ջերմաստիճանների տարբերությունը: Բերիլիումի հալոգենիդներն ունեն մոլեկուլային կառուցվածք՝ ներմոլեկուլային կովալենտային կապի մեծ բաժնով այն դեպքում, երբ բերիլիումի ծանր նմանակներին բնութագրական են հալոգենիդ իոնների խիտ դասավորությունների միջև M^{2+} կատիոններ պարունակող կառուցվածքները, ինչը խոսում է մետաղ-անիոն կապի իոնային տեսակի գերակշռության մասին:

Անջուր բերիլիումի **ֆտորիդը** ստացվում է ամոնիումի քառաֆտորբերիլիատի ջերմային քայքայմամբ.

$$(NH_4)_2BeF_4 \xrightarrow{t^0} 2NH_4F + BeF_2:$$

Բերիլիումի ֆտորիդն ունի β կրիստոբալիտի կառուցվածք, ինչը բնութագրական է կովալենտային կապով միացություններին: Ջրային լուծույթներում գոյություն ունեն ջուր պարունակող (ակվա) $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ իոններ. հիդրատացման այդպիսի գործընթացը թերմոդինամիկորեն ձեռնտու է ($\Delta G^o_{հիդ}$ = - 2410 կՋ/մոլ):

Անջուր բերիլիումի **քլորիդը** ստացվում է՝ բերիլիումի օքսիդը 600 °C-ում ֆոսգենով կամ 800 °C-ում քառաքլոր ածխածնով քլորացնելով, ինչպես նաև բելիլիումի օքսիդի և ածխածնի խառնուրդը քլորի հոսքում շիկացնելով.

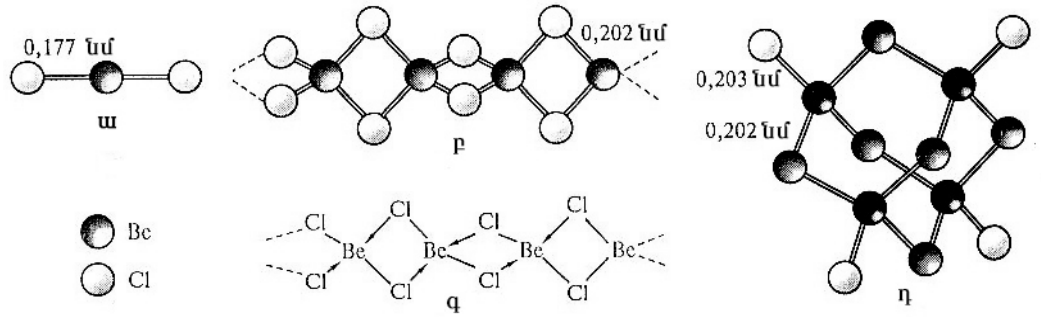
$$2BeO + CCl_4 \overset{t^0}{=} BeCl_2 + CO_2,$$

$$BeO + C + Cl_2 \overset{t^0}{=} BeCl_2 + CO:$$

Նման եղանակով ստացվում են նաև այն մետաղների քլորիդները, որոնց համապատասխան քլորիդների հիդրատների ջրազրկումը բերիլիումի քլորիդի հիդրատի ջրազրկման նման ուղեկցվում է անդարձելի հիդրոլիզով.

$$[Be(H_2O)_4]Cl_2 \overset{t^0}{=} BeO + 2HCl + 3H_2O:$$

Գազային վիճակում (800 °C-ից բարձր) $BeCl_2$-ը գոյություն ունի գծային մոլեկուլների ձևով (նկ. 3.6, ա), իսկ ավելի ցածր ջերմաստիճաններում գոլորշում ի հայտ են գալիս նաև երկչափեր: Գոլորշուց խտանում են անվերջ շղթաներից կազմված (նկ. 3.6, բ), թափանցիկ խոնավածուծ բյուրեղներ, իսկ 405 °C-ից՝ եռչափ: Այդ նյութերում բերիլիումի յուրաքանչյուր ատոմ գտնվում է քլորի ատոմների քառանիստային շրջապատման մեջ: Այդտեղ Be–Cl կապերը ավելի երկար են, քան մոնոմերային մոլեկուլում:



Նկ. 3.6. Բերիլիումի քլորիդի կառուցվածքը. գազային ֆազում (ա), պինդ վիճակում (բ), պոլիմերային $BeCl_2$-ում կապերի առաջացումը (գ) և գոլորշուց առաջացած մոլեկուլային ձևափոխությունը (դ) (t<400 °C):

Պոլիմերում և եռաչափում բերիլիումի ատոմները դիտվում են որպես sp^3 խաչասերված, և կապի առաջացման համար քլորի յուրաքանչյուր ատոմ իր երեք չբաժանված էլեկտրոնային զույգերից մեկը տալիս է բերիլիումի դատարկ օրբիտալին (նկ. 3.6, գ):

Այդ մոտեցումով էլ կարելի է բացատրել բերիլիումի հալոգենիդների վարքը որպես Լյուիսի թթուներ (առաջացնում են $[BeF_4]^{2-}$, $[BeCl_4]^{2-}$ իոններ և $BeCl_2 \cdot 2L$ բաղադրությամբ նյութեր, L= եթեր, ալդեհիդ կամ կետոն):

Բերիլիումի քլորիդի ջրային լուծույթները ստացվում են սովորական չեզոքացման եղանակով, օրինակ՝

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

Բերիլիումի քլորիդը $AlCl_3$-ի նման Ֆրինդլեյ–Կրաֆտսի ռեակցիայի կատալիզատոր է:

Անջուր բերիլիումի **բրոմիդը** և **յոդիդը** ստացվում են 500–600 ^{0}C-ում բերիլիումի փոշու կամ 600–800 ^{0}C-ում բերիլիումի կարբիդի վրա բրոմի ու յոդի գոլորշիներով կամ գազային բրոմաջրածնով ու յոդաջրածնով ազդելով: $BeBr_2$ ստացվում է նաև $BeCl_2$-ի նման՝ բերիլիումի օքսիդի և ածխի խառնուրդը բրոմի գոլորշիների հոսքում շիկացնելով:

Մագնեզիումի և **հողալկալիական** մետաղների անջուր **ֆտորիդները** ստացվում են անմիջական փոխազդեցությունով, մետաղների և գազային ֆտորաջրածնի փոխազդեցությամբ, քլորիդները ալկալիական մետաղների ֆտորիդների հետ հալեցնելով, բարիումի ֆտորիդը ստացվում է նաև չեզոք միջավայրում բարիումի հեքսաֆտոր սիլիկատի ջերմային քայքայմամբ.

$$Mg + F_2 \overset{t^0}{=} MgF_2,$$

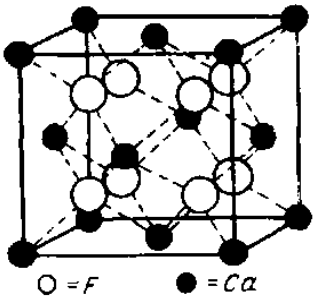
$$Ca + 2HF \overset{t^0}{=} CaF_2 + H_2,$$

$$SrCl_2 + 2KF \overset{t^0}{=} SrF_2 + 2KCl,$$

$$Ba[SiF_6] \overset{t^0}{=} BaF_2 + SiF_4:$$

Մագնեզիումի և հողալկալիական մետաղների ֆտորիդները բարձր հալման ջերմաստիճանով իոնային միացություններ են:

Բյուրեղային MgF_2-ն ունի ռութիլի կառուցվածք, իսկ մնացած ֆտորիդները բյուրեղանում են ֆլյուորիտի նման կառուցվածքով (նկ. 3.7):



Նկ. 3.7. Ֆլյուորիտի կառուցվածքը:

Ֆլյուորիտի կառուցվածքում խորանարդի գագաթներում գտնվող Ca^{2+}-ի յուրաքանչյուր իոն շրջապատված է ութ F^- իոններով, իսկ աղավաղված քառանիստի գագաթներում դասավորված F^- իոնները՝ չորս Ca^{2+} իոններով: Ca^{2+} և F^- իոնների մինչև եղած հեռավորությունը **0,236 նմ** է:

Ֆլյուորիտի տիպի կառուցվածքը հատուկ է շատ անօրգանական երկտարր միացությունների: Ֆլյուորիտի կառուցվածքային տեսակի պատկանելիությունը այդպիսի միացությունների իոնային բնույթի հայտանիշ է:

Ի տարբերություն BeF_2-ի՝ երկրորդ խմբի մնացած տարրերի ֆտորիդները Լյուիսի թթուները չեն: Դրանք վատ են լուծվում ջրում (MgF_2-ի, CaF_2-ի, SrF_2-ի և BaF_2-ի լուծելիության արտադրյալները համապատասխանաբար հավասար են՝ $7,42 \cdot 10^{-11}$, $1,46 \cdot 10^{-10}$, $4,33 \cdot 10^{-9}$ և $1,84 \cdot 10^{-7}$):

Mg-ի ֆտորիդը օգտագործվում է մետաղները կերամաշումից պաշտպանելու համար, փայլատ ապակու արտադրությունում, **կալցիումի** ֆտորիդը՝ պլավիկյան թթվի ստացման համար, իսկ քիչ քանակությամբ՝ որպես մանրէասպան, **բարիումի** ֆտորիդը՝ արծնի և օպտիկական ապակիների ստացման համար:

Մագնեզիումի քլորիդը, բրոմիդը և յոդիդը ջրային լուծույթներից անջատվում են բյուրեղահիդրատի ձևով, որոնց ջրազրկումը ուղեկցվում է մասնակի հիդրոլիզով, այդ պատճառով անջուր **$MgCl_2$-ը $MgBr_2$-ը և MgI_2-ը** ստանում են պարզ նյութերի փոխազդեցությամբ կամ ածխի առկայությամբ մագնեզիումի օքսիդի հալոգենացմամբ, իսկ անջուր մագնեզիումի քլորիդը կարելի է նաև ստանալ՝ բացարձակ սպիրտի միջավայրում մագնեզիումի վրա քլորաջրածնով ազդելով:

Արդյունաբերական անջուր **$MgCl_2$** ստանալու համար օգտագործվում է մագնեզիումի բնական կարբոնատը: Այն աղաթթվով մշակելու և գոլորշիացնելու ժամանակ ստացվում է մագնեզիումի քլորիդի բյուրեղահիդրատը՝ $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, որը տաքացնելիս ենթարկվում է հետևյալ փոխարկումների.

$$MgCl_2 \cdot 6H_2O \xrightarrow{120\ ^\circ C} MgCl_2 \cdot 4H_2O + 2H_2O, (1)$$

$$MgCl_2 \cdot 4H_2O \xrightarrow{150\ ^\circ C} MgCl_2 \cdot 2H_2O + 2H_2O, (2)$$

$$MgCl_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{240\ ^\circ C} MgCl_2 \cdot H_2O + H_2O, (3)$$

$$MgCl_2 \cdot H_2O \xrightarrow{>300\ ^\circ C} Mg(OH)Cl \cdot HCl, (4)$$

$$2Mg(OH)Cl \xrightarrow{>400\ ^\circ C} Mg_2OCl_2 \cdot H_2O \cdot (5)$$

Առաջինից երրորդ փուլերում տեղի է ունենում բյուրեղաջրի աստիճանական անջատում, իսկ առաջացած մոնոհիդրատը ($MgCl_2 \cdot H_2O$) չորրորդ փուլում ջերմային հիդրոլիզի հետևանքով փոխարկվում է հիմնային քլորիդի, որը հինգերորդ փուլում առաջացնում է օքսոքլորիդ՝ Mg_2OCl_2: Մագնեզիումի օքսոքլորիդը («մագնեզիլային ցեմենտ») շատ կայուն նյութ է և օգտագործվում է աղացների աղաքարեր պատրաստելու համար:

Հողալկալիական մետաղների անջուր **հալոգենիդները** կարելի է ստանալ՝ համապատասխան բյուրեղահիդրատը տաքացման պայմաններում ջրազրկելով:

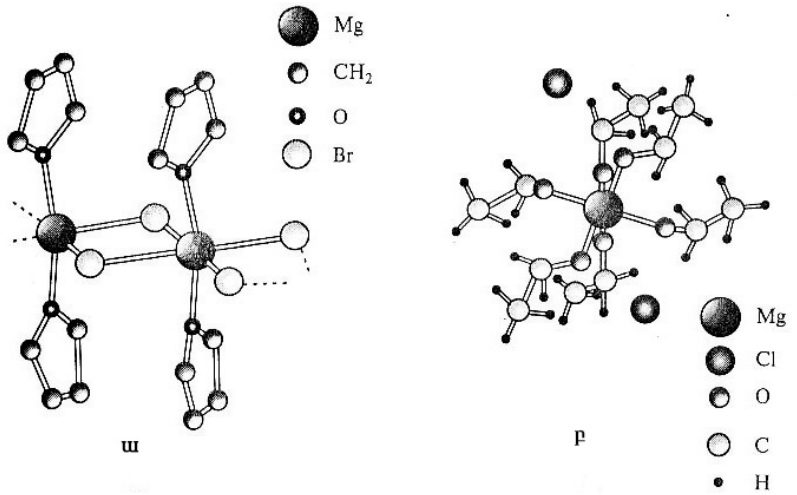
Անջուր հալոգենիդների մեծ մասը բյուրեղական վիճակում ունեն CdI_2-ի նման շերտավոր կառուցվածք: Դրանք ջրային լուծույթներում գործնականորեն չեն հիդրոլիզվում և շատ խոնավածուծ են, և այդ պատճառով լաբորատոր աշխատանքներում $CaCl_2$-ը հաճախ օգտագործվում է որպես չորացնող նյութ:

Անջուր կալցիումի քլորիդի «ագահորեն» ջուր կլանելու հատկությունը կապված է Ca^{2+}-իոնի հարաբերականորեն բարձր արտահայտված կոմպլեքսագոյացման հատկության հետ: Կալցիումի քլորիդում Ca^{2+}-իոնի հիդրատացումը չի սահմանափակվում կոորդինացման ոլորտը լրացնող վեց մոլեկուլ ջրով. այն կլանում է ավելի շատ ջուր, որը հանգեցնում է $CaCl_2$-ի «ճապաղմանը»՝ հիդրատացնող ջրում $CaCl_2$-ի հագեցած (հյութանման) լուծույթի առաջացմանը:

Միշտ չէ, որ անջուր կալցիումի քլորիդը կարելի է կիրառել որպես չորացնող նյութ, օրինակ՝ այն չի կարելի օգտագործել չոր ամոնիակի ստացման համար, քանի որ $CaCl_2$-ը կլանում է NH_3-ը՝ ամիակատի առաջացմամբ: Ստրոնցիումի և բարիումի քլորիդները օժտված չեն շատ քանակությամբ ջուր կլանելու հատկությամբ. դրանք լավ լուծվում են ջրում և ջրային լուծույթներից բյուրեղանում են $MCl_2 \cdot nH_2O$ ($n = 1, 2, 6$) բյուրեղահիդրատի ձևով, սակայն խոնավ օդում «չեն ճապաղվում»: Կալցիումի քլորիդից ստրոնցիումի և բարիումի քլորիդների վարքի տարբերությունները պայմանավորված են մեծ իոնային

շառավիղների պատճառով Sr^{2+} և Ba^{2+} իոնների հիդրատացման փոքր էներգիայով: Անջուր MCl_2 միացությունները երկար պահպանման ժամանակ բավականին կայուն են, ինչը խոսում է դրանց բյուրեղական կառուցվածքի մասին:

Երկրորդ խմբի մետաղների շատ հալոգենիդներ լուծելի են ոչ միայն ջրում, այլ նաև այնպիսի բևեռային լուծիչներում, ինչպիսիք են՝ սպիրտները, եթերները, պիրիդինը (**Py**) և քառահիդրոֆուրանը (**Thf**): Այդ լուծույթներից անջատվել են սոլվատներ, օրինակ՝ **տրանս–[$MgBr_2(Py)_2$], տրանս–[$MgBr_2(Thf)_4$]: Տրանս–[$MgBr_2(Thf)_4$]** կլոմպլեքսում **Mg**-ի ութանիստային կոորդինացիան իրականացվում է շղթայական կառուցվածքի հաշվին (նկ. 3.8, ա): Կենտրոնական իոնի չափերի մեծացման հետ աճում է դրանց կոորդինացման թիվը, օրինակ՝ **տրանս–[$SrBr_2(Py)_5$]** կոմպլեքսում կոորդինացիան հնգանկյուն–երկբրգային է:



Նկ. 3.8. Մագնեզիումի հալոգենիդների կառուցվածքը.
տրանս – [Mg $Br_2(Thf)_4$] (ա), [$Mg(EtOH)_6$]Cl_2 (բ):

Լուծիչի ավելցուկում առաջանում են իոնային բյուրեղներ, օրինակ՝ բացարձակ սպիրտում լուծված քլորաջրածնի և մագնեզիումի փոխազդեցության ժամանակ առաջանում են **[$Mg(EtOH)_6$]Cl_2** սոլվատի բյուրեղներ, որոնցում մագնեզիումի ատոմները գտնվում են էթիլ սպիրտի (**EtOH**) վեց մոլեկուլների ութանիստային շրջապատման մեջ (նկ 3.8, բ): Վակուումում՝, **200 ^{0}C**-ում, սոլվատը քայքայվում է քլորիդի և սպիրտի, որը շատ հարմար եղանակ է անջուր մագնեզիումի քլորիդի ստացման համար:

Քիչ դեֆորմացվող կատիոնի և անիոնի միջև կայուն բյուրեղացանցի կազմավորման համար կարևոր է դրանց չափերի երկրաչափական համապատասխանությունը, ինչը հաստատվում է ջրում հողալկալիական մետաղների անջուր ֆտորիդների և

քլորիդների լուծելիության տարբեր բնութագրերով: Այսպես՝ ֆտորիդների լուծելիությունը աճում է $CaF_2 \rightarrow SrF_2 \rightarrow BeF_2$ շարքում, իսկ 20 °C-ում քլորիդների լուծելիությունը նույն շարքում նվազում է.

$$CaCl_2\ (5{,}4\ \text{մոլ/լ}) \rightarrow SrCl_2(3{,}0\ \text{մոլ/լ}) \rightarrow BaCl_2(1{,}7\text{մոլ/լ}):$$

M^{2+} կատիոնների դեպքում F^- անիոնի փոքր շառավիղը առավել կայուն կառուցվածք է կազմավորում Ca^{2+} իոնի դեպքում, որի չափսերը նույնպես ամենափոքրն են, մինչդեռ քլորիդների դեպքում բյուրեղագիտական համապատասխանության այդպիսի արդյունք դիտվում է Ba^{2+} «խոշոր» իոնի աղերի մոտ:

Լուծելիության մեծացումը $Ca(OH)_2 \rightarrow Sr(OH)_2 \rightarrow Ba(OH)_2$ շարքում կարելի է բացատրել նույն պատճառներով, քանի որ OH^- իոնը չափսերով և այլ բնութագրերով նման է F^- իոնին:

3.13. ԵՐԿՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԱՅԼ ԵՐԿՏԱՐՐ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Հողալկալիական մետաղների **բորիդները, կարբիդները, նիտրիդները, ֆոսֆիդները, սուլֆիդները** և ոչ մետաղների հետ այլ երկտարր միացություններն ունեն գերակշռող իոնային բնույթ, իսկ **մագնեզիումի** և հատկապես **բերիլիումի** միացությունները՝ կովալենտային բնույթ, որը ավելի բնութագրական է **ֆոսֆիդներին** և **սուլֆիդներին**:

Հետաքրքիր է, որ բերիլիումի սուլֆիդն ունի կովալենտային սուլֆիդներին բնութագրական վյուրցիտի կառուցվածք, իսկ մագնեզիումի սուլֆիդը՝ NaCl-ի կառուցվածք, այսինքն՝ կապը դառնում է իոնային: Ոչ քանակաչափական MgP_4-ի և MgB_2-ի կառուցվածքները համարվում են շերտավոր և համապատասխանաբար պարունակում են ծալքավորված P_4-ի և բորի ատոմների հարթ շերտեր, որոնց արանքում դասավորված են մագնեզիումի ատոմները:

Հայտնի են երկրորդ խմբի տարրերի երկտարր միացությունների ստացման շատ եղանակներ, որոնց ստացումը և հատկությունները բերված են ոչ մետաղ-տարր բաժիններում:

Երկրորդ խմբի մետաղներին բնութագրական են իրար հետ և այլ խմբերի մետաղների հետ երկտարր և ավելի բարդ համահալվածքները, որոնց մեջ կան գործնական օգտագործման համար շատ թանկարժեքներ, օրինակ՝ մագնեզիումի և հազվագյուտ հողային տարրերի համահալվածքները (կքննարկվեն հազվագյուտ հողերի տարրերի բաժնում):

3.14. ՋՐԻ ԿՈՇՏՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՎ ԴՐԱ ՎԵՐԱՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐԸ

Ջրի **կոշտությունը** որոշվում է դրանում լուծելի աղերի, հիմնականում **կալցիումի, մագնեզիումի** և **երկաթի** սուլֆատների և հիդրոկարբոնատների առկայությամբ:

Ջրի կոշտությունը ընդունված է արտահայտել աստիճաններով: Կալցիումի և մագնեզիումի օքսիդների համար վերահաշվարկված մեկ աստիճանը համապատասխանաբար կազմում է 10 և 7,2 մգ/լ:

Մեկ աստիճանով կոշտությունը լրիվ թույլատրելի է, սակայն նույնիսկ հարաբերականորեն այդպիսի փափուկ ջրի եռալու ժամանակ առաջանում է մագնեզիումի և կալցիումի կարբոնատներից, անջուր կալցիումի սուլֆատից և $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$-ից կազմված **կաթսայադիրտ**:

Էլեկտրակայանների կաթսային կայանքներում և ուրիշ էներգետիկական սարքավորումներում առաջացած կաթսայադիրտը իջեցնում է տաքացնող սարքերի ջերմահաղորդականությունը, որն իր հերթին բերում է բավականին մեծ տնտեսական ծախսեր: Կաթսայադիրտի առաջացումը կարող է ուղեկցվել նաև կաթսայի պայթյունով: Կաթսայի պատերից կաթսայադիրտի մասնակի «պոկվելը» առաջացնում է տեղային գերտաքացում, ինչը հանգեցնում է լուծույթի բուռն եռմանը և կաթսայի ներսում ճնշման կտրուկ բարձրացմանը, որին և կարող է հաջորդել պայթյունը:

Բարձր կոշտությամբ ջրի օգտագործումը ցանկալի չէ, իսկ երբեմն՝ արդյունաբերական որոշ բնագավառներում և գյուղատնտեսությունում անթույլատրելի: Կոշտ ջրում վատ է ընթանում ներկման գործընթացը, օճառը վատ է փրփրում, սննդամթերքը դժվար է եփվում, իսկ կոշտ ջրով հողերի ոռոգումը պատճառ է դառնում աղակուտակման և բուսականության ոչնչացման:

Մագնեզիումի, կալցիումի և երկաթի հիդրոկարբոնատներով պայմանավորված ջրի կոշտությունը վերանում է դրա եռացման ժամանակ և կոչվում է **ժամանակավոր**.

$$M(HCO_3)_2 \overset{t^0}{=} MCO_3 + CO_2 + H_2O:$$

Միջին կարբոնատները նստում են կամ բյուրեղանում անոթի պատերի վրա: Նույն արդյունքն է ստացվում նաև հիմնային ազդանյութերով (օրինակ՝ $Ca(OH)_2$-ի կամ Na_2CO_3-ի) մշակման ժամանակ, որը հանգեցնում ջրի pH-ի բարձրացման

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

Ջրում հարաբերականորեն լավ լուծվող և ջրի եռացման ժամանակ չքայքայվող սուլֆատների, սիլիկատների ու քլորիդների առկայությամբ պայմանավորված, այսպես կոչված, ջրի **հաստատուն** (**մնայուն**) կոշտությունը հնարավոր չէ ջրի եռացմամբ վերացնել:

Ջրի մնայուն կոշտությունը վերացնելու համար կիրառվում են տարբեր եղանակներ, որոնցից ամենահասարակը կոշտ ջրին սոդայի ավելացումն է: Այդ դեպքում Ca^{2+} և Mg^{2+} կատիոնները սուլֆատային ջրից նստում են միջին (կալցիում) կամ հիմնային (մագնեզիում) կարբոնատների ձևով, օրինակ՝

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4:$$

Լուծույթում տեղի է ունենում $CaSO_4$-ի փոխարինում Na_2SO_4-ով, ինչը մի շարք արտադրություններում լուծում է ջրի կոշտության խնդիրը, օրինակ՝ ջրում Na_2SO_4-ի առկայությունը չի խանգարում ներկման գործընթացին:

Կոշտ ջրի «փափկեցման» ավելի արմատական եղանակ է Ca^{2+}, Mg^{2+} և Fe^{2+} իոններին կայուն խելատային միացություններում կապող կոմպլեքսոնների ավելացումը: Լինելով «կոմպլեքսավորված»՝ այդ իոններն օճառի հետ նստվածք չեն առաջացնում, չեն նստում բարձր ճնշման կաթսաների պատերին և այլն:

Լայն կիրառություն ունի նաև իոնափոխանակային խեժերով ջրի «ապահանքայնացումը»: Հաջորդաբար աշտարակների մի մասը լցնում են այլ կատիոններով ջրածնի իոնները փոխանակելու հատկությամբ օժտված կատիոնափոխանակային նյութով, օրինակ՝

$$2RH + CaSO_4 \leftrightarrows R_2Ca + H_2SO_4,$$

որտեղ **RH**-ը ջրածնային ձևի կատիոնիտ է: Աշտարակների մյուս մասը լցնում են հիդրոքսիլային անիոնները այլ անիոններով փոխանակելու հատկություն ունեցող հիդրոքսիլային ձևի անիոնիտով՝ **An(OH):** Ջուրը, որը պարունակում է H_2SO_4, կատիոնափոխանակային աշտարակից մտնելով անիոնափոխանակային աշտարակ, անջատվում է սուլֆատ անիոնից.

$$2An\,(OH) + H_2SO_4 \leftrightarrows An_2SO_4 + H_2O$$

և դառնում «ապահանքայնացված». դրանում չկան այլ կատիոններ և անիոներ՝ բացի ջրի H^+ և OH^- իոններից: Այդպիսի եղանակով մաքրված ջուրը պիտանի է շատ քիմիական աշխատանքների համար, այսինքն՝ փոխարինում է ավելի թանկ թորած ջրին (իոնիտները ջրից չեն հեռացնում միայն կոլոիդային մասնիկները, օրինակ՝ $[Fe(OH)_3]_x$ և օրգանական պոլիմերները):

Ձրի «ապահանքայնացման» նպատակով լվացող փոշիներին ավելացվում է **ֆոսֆատներ** կամ **ցեոլիտներ**:

3.15. ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ազնիվ գազերի էլեկտրոնային կառուցվածքին նմանվող երկրորդ խմբի բոլոր տարրերին բնորոշ էլեկտրոնային ամպը պայմանավորում է կոմպլեքս միացություններում M^{2+}- լիգանդ կապի իոնային բնույթի գերակշռությունը: Իրոք, M^{2+} իոնները չունեն դոնորաակցեպտորային կապի համար անհրաժեշտ ներքին «դատարկ» էներգիական բջիջներ: Բացի դրանից՝ M^{2+} իոնների մոտ չկա **դատիվային** կապ առաջացնելու համար պիտանի էլեկտրոնային զույգ: Այսպիսով՝ արժեքային կապերի եղանակի տեսանկյունից այդ տարրերի կոմպլեքս միացությունները կարող են առաջանալ միայն կենտրոնական ատոմների և լիգանդների իոն-իոնային կամ իոն-դիպոլային փոխազդեցությունների հաշվին: Ենթադրաբար կարելի է սպասել, որ շնորհիվ փոքր չափսի և լիցքի մեծ խտության Be^{2+}–Ba^{2+} շարքում ամենաուժեղ կոմպլեքսագոյացնողը կլինի Be^{2+}-ը, իսկ ամենաանկայուն կոմպլեքսները պետք է լինեն Ba^{2+}-ի մոտ: Փորձնական ուսումնասիրությունները հաստատում են այդպիսի ենթադրության ճշտությունը:

Be^{2+}-ի դրական լիցքի ոչ սովորական մեծ խտությունը հնարավոր է դարձնում գոյություն ունեցող բոլոր լիգանդների հետ Be^{2+}-ի կոմպլեքսագոյացումը: Հետաքրքիր է, որ այդ դեպքում թթվածնադոնորային լիգանդների հետ Be^{2+}-ի կապերն ավելի կայուն են, քան ազոտադոնորային լիգանդների հետ: «Կոշտ» Be^{2+}-ի և «կոշտ» թթվածնի փոխազդեցությունը տալիս է էներգիայի մեծ շահ, և դրա համար Be^{2+}-ին բնութագրական են թթվածնադոնորային լիգանդների կոմպլեքսները: Այսպես, չնայած բերիլիումի ամիակային կոմպլեքսները՝ $[Be(NH_3)_4]X_2$, ունեն բավականին բարձր թերմոդինամիկական և ջերմային կայունություն, դրանք ջրում քայքայվում են (թթվածնադոնորային լիգանդի հետ մրցակցություն), ինչը հեշտորեն բացատրվում է ամոնիակի հետ համեմատած ջրի մեծ բևեռայնությամբ:

Եթե լիգանդը **մոնոդենտատային** է, ապա երկրորդ խմբի տարրերի կոմպլեքս միացությունները առավել կայուն են բերիլիումի դեպքում: Դրանց թվին են պատկանում հիդրոկոմպլեքսները (բերիլատներ), որոնք առաջանում են բերիլիումի հիդրօքսիդի հիմքերում լուծման ժամանակ:

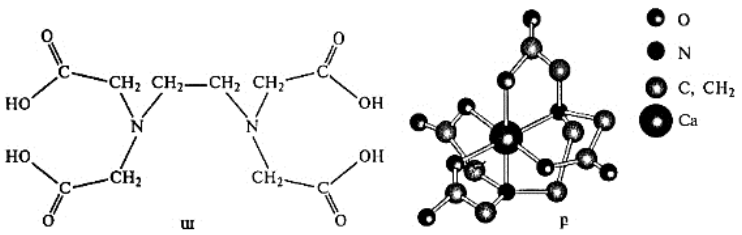
$$Be(OH)_2 + 2OH^- = [Be(OH)_4]^{2-}:$$

Մոնոդենտատային լիգանդների հետ առաջացրած կոմպլեքս միացությունների կայունությունը նվազում է բերիլիումից բարիում, այսինքն՝ M^{2+} կատոնի իոնային շառավիղի մեծացման և բևեռացնող ազդեցության թուլացմանը զուգընթաց: Այսպես՝ հողալկալիական մետաղները բերիլիումին բնորոշ կարբոնատային կոմպլեքս միացություններ չեն առաջացնում, նույնը վերաբերում է նաև ֆտոր իոնի հետ առաջացրած $(NH_4)_2[BeF_4]$-ի նման կոմպլեքսներին: Խմբում բերիլիումի ծանր նմանակների համար այդպիսի կոմպլեքսները անկայուն են:

Քանի որ մոնոդենտատային լիգանդների հետ հողալկալիական մետաղների առաջացրած կոմպլեքսներն անկայուն են, ապա խիտ լուծույթներով աշխատելիս գործնականորեն կարելի է շատ անկայունության պատճառով Cl^- և NO_3^- իոնների հետ M^{2+} կատիոնի կոմպլեքսագոյացումը հաշվի չառնել: Միայն բազմադենտատնային լիգանդների հետ կոմպլեքսագոյացմանը հատուկ խելատային արդյունքն է, որ կայուն է դարձնում այնպիսի թույլ կոմպլեքսագոյացնողների կոմպլեքսները, ինչպիսիք են հողալկալիական մետաղները, իսկ եթե լիգանդի դենտատայնությունը բարձր է, օրինակ՝ **էթիլենդիամինքառաքացախաթթվի՝** H_4 (ԷԵՔՔ) մոտ 6 է, ապա շատ կայուն են:

ԷԵՔՔ-ի (նկ. 3.9, ա) աղերը ի վիճակի են լուծույթ տեղափոխելու հողալկալիական մետաղների քիչ լուծվող (օրինակ՝ կարբոնատներ) աղերին, ինչը կաթսայադիրտների հեռացման համար ունի կարևոր նշանակություն:

Առաջացող կոմպլեքսում Ca^{2+}-ը ունի վեց կոորդինացման թիվ (նկ. 3.9, բ): Պարզվում է, որ Mg^{2+} իոնի շառավիղը բավական չէ ԷԵՔՔ-ի բոլոր չորս կարբոնիլային խմբերի հետ կայուն կապ առաջացնելու, ինչի պատճառով մագնեզիումի նման կոմպլեքսն անկայուն է:



Նկ. 3.9. ԷԵՔՔ-ի կառուցվածքը (ա), կալցիումի և ԷԵՔՔ-ի կոմպլեքսի կառուցվածքը (բ):

Մագնեզիումի և **հողալկալիական մետաղների** իոնները ալկալիական մետաղների իոնների նման կրաուն-եթերների և կրիպտանդների հետ առաջացնում են կայուն կոմպլեքսներ, ընդ որում՝ այդ դեպքում նույնպես նկատվում է կատիոնի և լիգանդի խոռոչների չափերի համապատասխանության հետ կապված ընտրողականություն:

Հարկ է նշել, որ երկրորդ խմբի տարրերի կոմպլեքսային միացությունների քիմիան ակտիվ կերպով զարգանում է: Նկատելիորեն աճել են O– և N– դոնորային, առաջին հերթին ամիդային ալկոօքսիդային և երկկետոնատային լիգանդների հետ առաջացրած կոմպլեքսների ուսումնասիրությունները: Դրանց նկատմամբ հետաքրքրությունը բացատրվում է նրանով, որ հողալկալիական մետաղների **ալկոօքսիդները** և **երկկետոնատները** բավականին հեշտությամբ կարող են անցնել գազային ֆազ և օգտագործվում են նուրբ թաղանթների նստեցման համար:

3.16. ԵՐԿՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ԴԵՐԸ

Պարբերական համակարգի 2-րդ խմբի տարրերի մեջ առավել կարևոր կենսաբանական դեր են խաղում **մագնեզիումը** և **կալցիումը**, որոնք պատկանում են «անփոխարինելի» կենսամետաղների շարքին:

Ca^{2+} և Mg^{2+} իոններով են կարգավորվում կենդանի օրգանիզմներում նյութափոխանակության (մետաբոլիզմի) գործընթացները: Այսպես՝ **մագնեզիումի** իոններ պարունակվում են այն խթանիչների մեջ, որոնք խթանում են օքսիդավերականգնման և ջրատարրալուծման գործընթացները: Հայտնի է, թե որքան կարևոր է բույսերի կյանքում քլորիֆիլը, որը մագնեզիումի կոմպլեքս միացություն է քառաազոմակրոցիկլիկ (պորֆիրինի) լիգանդի հետ: **Կալցիումի** իոնները, մասնակցելով ֆիզոլոգիական հսկողության գործընթացին, կարևոր դեր են կատարում բջիջների պատերի կազմավորման գործընթացում և կարգավորվում են բջիջների գործունեությունը: Մարդու օրգանիզմում կալցիումի և մագնեզիումի իոնները նատրիումի և կալիումի իոնների հետ միասին կազմում են մետաղ-իոնների ընդհանուր քանակի 90 %-ը:

Կալցիումի աղերն անհրաժեշտ են ոսկորների և ատամների կազմավորման համար: **Կալցիտոնին** հորմոնը և **պարատիրեոիդային** հորմոնները կարգավորում են կալցիումի կոնցենտրացիան: Դրանց համատեղ գործունեությունը պահպանում է ոսկորների կառուցվածքի նորմալ վիճակը: Ոսկորների և ատամների (ինչպես նաև խխունջների խեցիների) աճը բնութագրվում է դրանց մեջ կալցիումի կուտակմամբ, որը ինքնին դրական

երևույթ է: Բայց նույն ժամանակ կալցիումի չափից ավելի կուտակվելը կենդանի օրգանիզմի տարբեր մասերում հանգեցնում է այնպիսի հիվանդությունների, ինչպիսիք են՝ օսթեոխոնդրոզը, երիկամային քարերը, կատարախտը և այլն, ինչպես նաև անոթային խանգարումները: Օրգանիզմի նորմալ գործունեության համար անհրաժեշտ է կալցիումի փոխանակությունը ապահովող բազմաթիվ խմորիչների և հորմոնների համագործակցված աշխատանք. դրանք են՝ պարատիրեոիդային հորմոնը (ենթավահանագեձի), վիտամին **D**-ն, կալցիտոնինը, կալսեկվեստրինը, օսթեոկալցինը և այլն:

Մարդու և կենդանիների օրգանիզմում բջիջների ներսում **մագնեզիումի** իոնների կոնցենտրացիան ավելի մեծ է, քան միջբջջային տարածության մեջ, իսկ կալցիումինը, ընդհակառակը, մեծ է բջիջներից դուրս: Մարդու էրիտրոցիտներում մագնեզիումի իոնների կոնցենտրացիան կազմում է **2,5 մմոլ/կգ**, իսկ կալցիումինը՝ **0,1 մմոլ/կգ**:

Կալցիումի իոնների կոնցենտրացիան բջջի ներսում կազմում է 10^{-6} **մոլ/լ**, իսկ միջբջջային տարածության մեջ՝ 10^{-3} **մոլ/լ**: Այդ պատճառով կալցիումի իոնները ակտիվացնում են արտաբջջային խթանիչները, իսկ մագնեզիումի իոնները՝ ներբջջային:

Կալցիումի իոնները կուտակվում են կալցիումը կապող սպիտակուցներում, ինչպիսին է, օրինակ, **կալսեկվեստրինը**, որը կապում է միջին հաշվով սպիտակուցի մեկ մոլեկուլին ընկնող Ca^{2+}-ի **43** իոն: Մկանների կծկման ժամանակ սպիտակուցից անջատվում են Ca^{2+} իոններ, որոնք կուտակվում են մկանաթելերի ակտիվ կենտրոնների վրա: Դրա հետևանքով մի քանի միլիվայրկյանում կալցիումի կոնցենտրացիան պլազմայում մեծանում է **100** անգամ: Սպիտակուցից Ca^{2+} իոնների պարտադրված արտահոսքը շատ արագ է կատարվում: Ca^{2+}-ից ազատվելուց հետո սկսվում է այդ իոնների հետ «կլանումը» սպիտակուցի մեջ կալցիումի և մագնեզիումի ադենոզինեռֆոսֆատազայի օգնությամբ:

Արյան մակարդումը աստիճանական գործընթաց է, որի շատ փուլեր կախված են համապատասխան խթանիչներին ակտիվացնող կալցիումի իոնների ներկայությունից:

Բերիլիումի իոնները, եթե պատահականորեն հայտնվում են կենդանի օրգանիզմում, ապա առաջացնում են ծանր ֆիզիոլոգիական խանգարումներ՝ **«բերիլլիոզ»** հիվանդություն: Դա կապված է այն բանի հետ, որ բերիլիումի «փոքր» իոնները դուրս են մղում ցինկի և կոբալտի իոններին այն խմորիչներից, որոնք խթանում են նյութափոխանակության կարևոր գործընթացները, և խմորիչները դադարում են կատարել իրենց գործառույթը (ֆունկցիան):

Բարիումի միացությունները նույնպես թունավոր են, օրինակ՝ բարիումի քլորիդի (ուժեղ սրտային թույն է) մահացու դոզան **0,8 գ** է, բայց բարիումի միացությունների

ազդեցությունը տարբերվում է բերիլիումի միացություններից նրանով, որ բարիումի աղերը հեշտ է հեռացնել թունավորված օրգանիզմից:

Ճառագայթաակտիվ **ստրոնցիումի 90** իզոտոպի մասին արդեն ներկայացվել է:

Ռադիումի միացությունները ճառագայթաակտիվ են և կուտակվում են կենդանի օրգանիզմի հյուսվածքներում, մնում են երկար ժամանակ և առաջացնում ծանր հիվանդություններ: Առանձնապես շատ վտանգավոր են ռադիումի α տրոհման արգասիքները, եթե դրանք ընկնում են թոքերի մեջ: Այդ պատճառով ռադիումի հետ (ինչպես նաև ուրանի, որից առաջանում է ռադիումը) կարելի աշխատել միայն հատուկ պայմաններում, որոնք բացառում են անձնակազմի շփումը ճառագայթաակտիվ նյութերի հետ:

ԳԼՈՒԽ 4

ՊԱՐԲԵՐԱԿԱՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ 13-ՐԴ ԽՈՒՄԲ

4.1. ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

Պարբերական համակարգի 13-րդ խումբը ներառում է **բոր՝** $_{5}$**B, ալյումին՝** $_{13}$**Al, գալիում՝** $_{31}$**Ga, ինդիում՝** $_{49}$**In, թալիում՝** $_{81}$**Tl** տարրերը: Դրանք պատկանում են, այսպես կոչված, **p** տարրերին: Հիմնական վիճակում ns^2np^1 էլեկտրոնային ուրվագիծը բնութագրվում է մեկ չզույգված էլեկտրոնի առկայությամբ: Գրգռված վիճակում դրանց ատոմները պարունակում են երեք կովալենտային կապերի առաջացմանը մասնակցող, ns^2 խաչասերված վիճակում գտնվող երեք չզույգված էլեկտրոններ: Նման խաչասերման դեպքում դրանց մոտ մնում է մեկ ազատ p օրբիտալ, այսինքն՝ արժեքային էլեկտրոնների թիվը փոքր է էներգիայով մատչելի օրբիտալերի թվից: Այդ պատճառով այդ տարրերի կովալենտային միացությունների մեծ մասը հանդիսանում են Լյուիսի թթուներ՝ էլեկտրոնային զույգի **ակցեպտորներ,** որոնց ձեռքբերումով 13-րդ խմբի տարրերը ոչ միայն մեծացնում են իրենց կոորդինացման թիվը մինչև չորս, այլ փոխում են նաև շրջապատի երկրաչափությունը՝ հարթից դառնալով քառանիստ (sp^3 խաչասերում):

Նախորդ խմբերի համեմատությամբ 13-րդ խմբի յուրահատկությունն այն է, որ դրանում առկա է ոչ մետաղ՝ **բոր**:

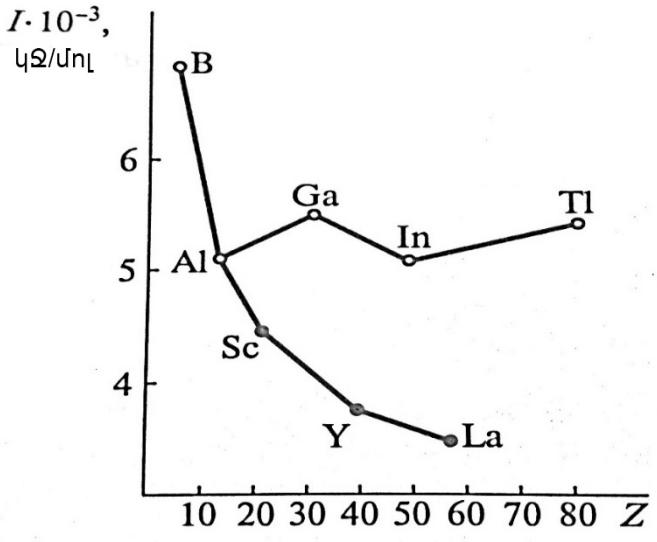
Բորի հատկությունները խիստ տարբերվում է խմբի մնացած տարրերից: Այն քիմիապես բավականին անտարբեր (պասիվ) է: Անկյունագծային նմանության պատճառով բորի քիմիան նման է սիլիցիումի քիմիային: Հաջորդ յուրահատկությունն այն է, որ բորը գտնվում է պարբերական համակարգի ձախ անկյունի «ոչ մետաղների եռանկյունում» և դրա հարևանները ձախից (բերիլիում և ներքևից ալյումին) օժտված են մետաղական հատկություններով, և միայն աջից հարևանը (ածխածին) ոչ մետաղ է: Վերջապես, բորը էլեկտրոնային պակասորդով միացություններ առաջացնելու ընդու-

նակ ոչ մետաղ է, ու դրանով որոշվում են բոր պարունակող միացությունների անսովոր հատկությունները՝ դրանց արժեքային չհագեցվածությունը, հակումը միացման ռեակցիաների հանդեպ և կամրջակային կապերով պոլիմերային միացություններ առաջացնելը:

Ալյումինի և դրա ծանր նմանակների ատոմների մոտ ի հայտ են գալիս թափուր **d** օրբիտալներ, ատոմի շառավիղն աճում է, այդ պատճառով կոորդինացման թիվն ավելանում է մինչև վեց (և ավելի):

Պարբերական համակարգում **գալիումի** ենթախմբի տարրերը տեղավորված են անմիջապես **d** տարրերից հետո, այդ պատճառով դրանց հաճախ անվանում են հետանցումային տարրեր: **d** թաղանթի լրացումն ուղեկցվում է ատոմների հաջորդական սեղմելիությամբ: **d** սեղմելիության արդյունքում **ալյումինի** և **գալիումի** իոնային շառավիղները մոտ են, իսկ գալիումի ատոմային շառավիղը նույնիսկ փոքր է ալյումինից:

13-րդ խմբի տարրերի ատոմների իոնացման էներգիան ավելի բարձր է, քան 3-րդ խմբի տարրերինը (նկ. 4.1), դա պայմանավորված է միջուկի հետ **ns** և **np** էլեկտրոնների փոխազդեցության ուժգնությամբ, ինչը հանգեցնում է էլեկտրոնային թաղանթների սեղմելիության և միջուկի արդյունավետ լիցքի մեծացման:



Նկ. 4.1. 3-րդ և 13-րդ խմբի տարրերի առաջին երեք իոնացման էներգիաների գումարների փոփոխությունները:

Խմբում կարգաթվի աճման հետ I_1-ի ոչ միալար փոփոխությունը բացատրվում է և՛ միջուկի լիցքից, և՛ ատոմի շառավղից իոնացման էներգիայի կախվածությամբ: Պարզվում է, որ **Al**-ից **Ga** անցման ժամանակ միջուկի արդյունավետ լիցքի աճը ավելի նշա-

նակալի է, քան ատոմի շառավղի աճը, այդ պատճառով իոնացման էներգիան մեծանում է, իսկ **Ga**-ից ինդիում՝ նվազում: Դա պայմանավորված է **(n-1)d^{10}ns^{2}np^1** տարրի էլեկտրոնային ուրվագծի նմանության ժամանակ ատոմային շառավղի և արդյունավետ լիցքի աճով:

Իոնացման էներգիայի աճը **In - Tl** անցման ժամանակ **d** և **f** սեղմելիության արդյունք է, որը հանգեցնում է միջուկի հետ արժեքային էլեկտրոնների փոխազդեցության ուժեղացման: Միջուկի հետ թալիումի **6s^2** էլեկտրոնների կապի էներգիայի ավելացումը (աղ. 4.1) դժվարացնում է դրանց մասնակցությունը քիմիական կապին: Այդ երևույթը, որն անվանվում է **«6s^2 զույգի չեզոք երևույթ»**, նկատվում է 6-րդ պարբերության հետանցումային տարրերի (**Tl, Pb, Bi** և **Po**) մոտ, որը հանգեցնում է դրանց բարձր օքսիդացման աստիճաններով միացությունների անկայունության: Այսպես՝ այդ տարրերի համար համապատասխանաբար կայուն են **+1, +2, +3** և **+4** օքսիդացման աստիճաններով միացությունները:

Աղյուսակ 4.1.

13-րդ խմբի տարրերի հատկությունները

Հատկությունը	B	Al	Ga	In	Tl
Հիմնական վիճակում էլեկտրոնային ուրվագիծը	[He]2s^{2}2p^1	[Ne]3s^{2}3p^1	[Ar]3d^{10}4s^{2}4p^1	[Kr]4d^{10}5s^{2}5p^1	[Xc]4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^1
Ատոմային շառավիղը, նմ	0,083	0,143	0,122	0,163	0,170
Իոնացման էներգիան, ԿՋ/մոլ					
I_1	801	577	579	558	589
I_2	2427	1817	1979	1821	1971
I_3	3660	2745	2963	2704	2778
M^{3+}-ի իոնային շառավիղը, նմ	0,027	0,054	0,061	0,080	0,089
էլեկտրաբացասականությունը՝					
ըստ Պոլինգի	2,04	1,61	1,81	1,78	2,04
ըստ Օլլերդ-Ռոխովի	2,01	1,47	1,82	1,49	1,44

6s^2 էլեկտրոնային զույգի չեզոքությունը բացատրվում է Ռելյատիվիստային երևույթով:

13-րդ խմբի տարրերին ավելի բնութագրական են միացություններում **+3** օքսիդացման աստիճանը, սակայն **B-Tl** շարքում այդպիսի միացությունների կայունությունը ընկնում է, մինչդեռ **+1** օքսիդացման աստիճանով միացությունների դեպքում՝ աճում:

Խմբում թեթև տարրերից ծանրերին անցմանը զուգահեռ **M-X** հալոգենիդներում կապի էներգիան և դրանց լյուիսային թթվայնությունը նվազում են (աղ. 4.2).

Աղյուսակ 4.2.

M - X կապերի էներգիաների միջին արժեքները ԿՋ/մոլ)

M	MF_3	MCl_3	MBr_3	MI_3
Al	690	460	380	319
Ga	560	379	340	279
In	555	374	333	270

Նույն շարքում օքսիդների և հիդրոքսիդների երկդիմությունը տեղաշարժվում է մեծ հիմնայնության կողմը, և ակվակատիոնների հիդրոլիզը թուլանում է: Այսպես՝

$$[M(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \leftrightarrows [M(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+$$

գործընթացի հավասարակշռության հաստատունի արժեքը **ալյումինի** համար հավասար է **5**, **գալիումի** համար՝ **3**, **ինդիումի** համար՝ **4**, իսկ **թալիումի** համար՝ **1**:

Ինդիումի, հատկապես **գալիումի** քիմիան, շատ մոտ է **ալյումինի** քիմիային: Այդ տարրերի ցածր օքսիդացման աստիճանով միացությունները (**Ga_2O, Ga_2S, InCl** և այլն) ջրային լուծույթում հակված են անհամամասնացման.

$$3InCl = InCl_3 + In:$$

Հակառակը, **$6s^2$** էլեկտրոնային զույգի չեզոքության հետևանքով թալիումի համար **+1** վիճակը հանդիսանում է ամենակայունը:

4.2. ԲՈՐ: ՏԱՐԱԾՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ: ԻԶՈՏՈՊԱՅԻՆ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆԸ: ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Բորի բնական միացությունները (հիմնականում **բուրան**) հայտնի են հին միջնադարից: Բուրան՝ **«տինկալ»** անվամբ, Եվրոպա էր բերվում Տիբեթից և օգտագործվում էր մետաղների, հիմնականում՝ ոսկու և արծաթի կռման ժամանակ: Եվրոպայում «տինկալին» հաճախ անվանում էին **բորաքս** (արաբական «բորագ» կամ պարսկական «բորահ» բառերից):

1808 թվականին ֆրանսիացի քիմիկոսներ Ժ. Գեյ-Լյուսակը և Լ. Տենարը համատեղ, բորի (III) օքսիդի և մետաղական կալիումի խառնուրդը պղնձե խողովակում տաքացնելով, ստացան պարզ տարր: Նրանք առաջարկեցին այդ տարրն անվանել **«բորա»** կամ **«բոր»**: Գ. Դևին, կրկնելով նախորդների փորձը, նույնպես ստացավ նույն տարրը և առաջարկեց **«բորայ»** անվանումը:

Բորը քարամետ տարր է, այդ պատճառով բնության մեջ հանդիպում է հիմնականում թթվածնային միացությունների ձևով (քանի որ ունենալով «կոշտ» էլեկտրոնային ամպ՝ թերմոդինամիկորեն կայուն միացություն է առաջացնում հենց «կոշտ» թթվածնի հետ): Երկրի կեղևում բորը համեմատաբար քիչ է տարածված ($9 \cdot 10^{-4}$ զանգ. %): Դրա հանքատեսակներից հայտնի են **բորատները. բուրան՝** $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, **կոլեմանիտը՝** $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$, **հիդրոբորացիտը՝** $MgCaB_6O_{11} \cdot 6H_2O$, ինչպես նաև **բորսիլիկատները,** օրինակ՝ **դատոլիտը՝** $CaBSiO_4(OH)$:

Բորն ունի երկու կայուն իզոտոպ՝ ${}_{10}^{5}B$ և ${}_{11}^{5}B$, դրանցից գլխավորի՝ ${}_{10}^{5}B$ -ի պարունակությունը **80,1 %** է: Բորի համար հայտնի են նաև արհեստականորեն ստացված ճառագայթաակտիվ իզոտոպներ:

Բորի ${}_{10}^{5}B$ իզոտոպը կարևոր դեր է խաղացել արհեստական ճառագայթաակտիվության երևույթի հայտնաբերման գործում: Ամուսիններ Ի. և Ֆ. Ժոլիո Կյուրիները, 1932 թվականին բորի թիրախը ճառագայթելով **α** մասնիկներով, ստացել են $T_{1/2} = 9,93$ րոպե կիսատրոհման ժամանակով ազոտի ճառագայթաակտիվ իզոտոպ և չլիցքավորված մասնիկներ՝ **նեյտրոններ.**

$$ {}_{10}^{5}B + {}_{4}^{2}He = {}_{7}^{13}N + {}_{0}^{1}n : $$

Բերված ռեակցիան առաջիններից մեկն է արհեստականորեն իրականացված միջուկային ռեակցիաներից, նաև առաջինն է, որը բերում է նեյտրոնների առաջացման:

Բորն արդյունաբերության մեջ ստացվում է բնական բորատներից, որոնց մշակումը կատարվում է **հիմնային** և **թթվային** եղանակներով:

Հիմնային մշակման ժամանակ բորը ստացվում է **բուրայի** ձևով.

$$ 2Ca_2B_6O_{11} + 4Na_2CO_3 + H_2O = 3Na_2B_4O_7 + 4CaCO_3 + 2NaOH, $$

իսկ թթվային մշակման ժամանակ որպես վերջանյութ ստացվում է **բորաթթու.**

$$ (CaMg)B_6O_{11} + 4HCl + 7H_2O = 6H_3BO_3 + CaCl_2 + MgCl_2: $$

Ստացված բորաթթուն ջրազրկում են՝ փոխարկելով B_2O_3-ի:

Մետաղների բորիդներով կեղտոտված ամորֆ բոր ստացվում է՝ բուրան կամ բորի (III) օքսիդը ակտիվ մետաղներով մետաղաջերմային եղանակով վերականգնելով, օրինակ՝

$$ Na_2B_4O_7 + 3Mg \overset{t^0}{=} 2B + 3MgO + 2NaBO_2, $$

$$ B_2O_3 + 3Mg \overset{t^0}{=} 2B + 3MgO: $$

Ավելի մաքուր բոր ստացվում է՝ դրա ցնդելի միացությունները **1150 ^{0}C**-ում շիկացած տանտալի լարի վրա ջրածնով վերականգնելով.

$$2BBr_3 + 3H_2 = 2B + 6HBr,$$

կամ՝ դրանց ջերմային քայքայումով.

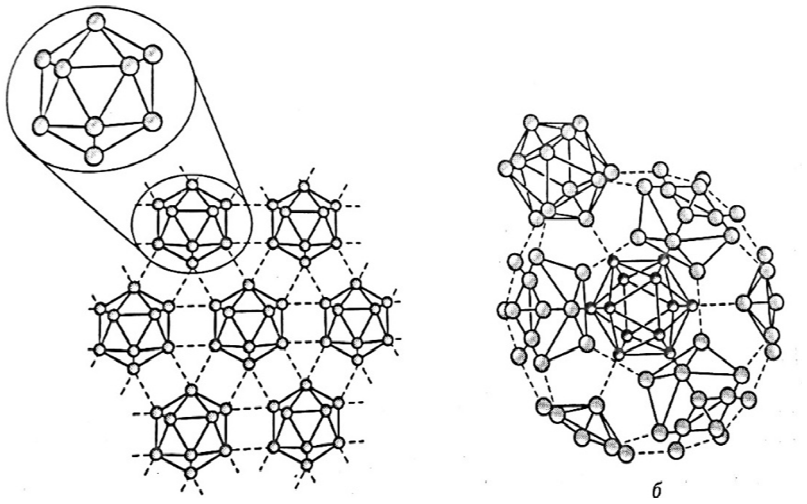
$$2BI_3 \xrightarrow{500\ ^0C} 2B + 3I_2:$$

4.3. ԲՈՐԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Կախված ստացման եղանակներից՝ բորը կարող է գտնվել խտություններով էապես չտարբերվող (համապատասխանաբար՝ **2,35** և **1,73** գ/սմ^3) **ամորֆ** կամ **բյուրեղային** վիճակներում:

Բորը դժվարահալ, դիամագնիսային, ջերմության և էլեկտրականության վատ հաղորդիչ սև (բյուրեղային) կամ գորշ (ամորֆ) փոշի է:

Բյուրեղային բորը բաղկացած է **քսանանիստեր** (իկոսաեդր) առաջացնող տասներկու ատոմներից: Բորը առաջացնում է մի քանի ձևափոխություններ, որոնք տարբերվում են քսանանիստերի տարածական դասավորվածության և մասնատման եղանակներով (նկ. 4.2):



Նկ. 4.2. B_{12} քսանանիստը և բորի α շեղանկյունանիստային եռաչափ անվերջ բյուրեղացանցի շերտի մի մասը (ա), բորի β շեղանկյունանիստային կառուցվածքի հատվածը (բ): Ցույց է տրված քսանանիստերից կազմված քսանանիստի կենտրոնում գտնվող B_{12} քսանանիստը:

Քսանանիստի յուրաքանչյուր գագաթ պատկանում է հինգերորդ կարգի համաչափության առանցքով բնութագրվող և ընդհանուր կողմերով միացված հինգ եռանկյունիների: Բյուրեղում այդպիսի համաչափության առկայությունը չի ապահովում խիտ դասավորվածություն, այդ պատճառով բորի կառուցվածքում գոյություն ունեն մեծ դատարկություններ, որտեղ լրացուցիչ կարող են տեղավորվել ինչպես բորի, այնպես էլ այլ տարրերի ատոմներ: Նույնիսկ ամենախիտ **α շեղանկյունային** ձևափոխությունում բորի ատոմների զբաղեցրած ծավալը կազմում է ընդամենը **37 %,** որն ամենախիտ գնդիկային դասավորության համեմատ կրկնակի պակաս է:

Բորի շեղանկյունային կառուցվածքը կազմված է թույլ շեղվածությամբ խորանարդային դասավորվածությամբ B_{12} քսանանիստերից (նկ. 4.2. ա): **B – B** միջատոմային հեռավորությունը փոխվում է **0,147** նմ-ից մինչև **0,203** նմ: Յուրաքանչյուր քսանանիստ միանում է վեց հարևանի հետ՝ առաջացնելով շերտ: Առանձին շերտերը միավորված են ծավալային կառուցվածքում այնպես, որ յուրաքանչյուր քսանանիստ լրացուցիչ վեց կապերով միացված է երեք վերին և երեք ներքին շերտերի հետ:

Քսանանիստերի միջև **B–B** կապերի մեծ էներգիայով (**286 կՋ/մոլ**) են պայմանավորված բյուրեղային բորի քիմիական պասիվությունը, նաև կարծրության և ֆազային անցումների ջերմաստիճանի ու էներգիայի բարձր արժեքները (աղ. 4.3):

Աղյուսակ 4.3

Պարզ նյութերի հատկությունները

Հատկությունը	B	Al	Ga	In	Tl
Ատոմային էներգիան կՋ/մոլ	560	330	286	243	182
$T_{հալ}$, ^0C	2092*	660	30	157	303
$T_{եռ}$, ^0C	4002	2519	2204	2073	1473
Հալման էնթալպիան, կՋ/մոլ	50,2	10,7	5,6	3,3	4,2
$M^{3+}+3e = M^0$ E^0, Վ.	-0,89**	-1,68	-0,55	-0,34	0,72
E^0, Վ. $M^+ + e = M^0$	-0,8	-0,18	-0,34		
Խտությունը, գ/սմ^3	2,35	2,70	5,90	7,31	11,85

*Բորի α շեղանկյունանիստային ձևի համար

**$H_3BO_3 + 3H^+ + 3c = B + H_2O$ կիսառեակցիայի համար

Քսանանիստում բորի յուրաքանչյուր ատոմ ունի հինգ մոտակա հարևաններ՝ դասավորված դրանից հավասար հեռավորության վրա: Սակայն հինգ երկկենտրոն

երկէլեկտրոնային կապերի առաջացման համար B-ի ատոմին էլեկտրոնները չեն բավարարում: Արժեքային էլեկտրոնների ընդհանուր թվից (3 • 12 = 36) B – B 13 միակի կապերի առաջացման համար պահանջվում են 26 էլեկտրոններ: Մնացած 10 էլեկտրոնները մասնակցում են առանձին քսանանիստերի միջև կապերի առաջացմանը՝ ներգրավելով վեց հարևան քսանանիստերի 6 էլեկտրոնները: Հինգերորդ կարգի առանցքի ուղղությամբ ուղղված այդ կապերը ամենակարճն են (0,147 նմ) և ամենակայունը: Մնացած չորս արժեքային էլեկտրոնները մասնակցում են նույն շերտի վեց հարևան քսանանիստերի հետ վեց եռկենտրոն երկէլեկտրոնային կապերի առաջացմանը (6 • 2/3 = 4): Յուրաքանչյուր այդպիսի կապ առաջանում է բորի **էկվատորյալ** ատոմների միջև: Հատկապես այդ ամենաերկար (0,203 նմ) և ոչ կայուն կապերն են որոշում բորի α շեղանկյունային ձևափոխության ցածր ջերմային կայունությունը: Կենտրոնական B_{12} քսանանիստը β ձևափոխությունում շրջապատված է մի քանի քսանանիստերով (նկ. 4.2, բ):

Քանի որ բյուրեղային բորում և դրա շատ միացություններում (**բորիդներ, բորաներ**) պարունակվող արժեքային էլեկտրոնները չեն բավականացնում երկկենտրոն երկէլեկտրոնային կապերի առաջացմանը, այդ պատճառով դրանք դասվում են էլեկտրոնապակասորդների թվին: Այդպիսի նյութերի կառուցվածքը բացատրվում է B – B – B եռկենտրոն երկէլեկտրոնային կապերի առաջացման պատկերացումների հիման վրա:

4.4. ԲՈՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Բյուրեղային բորը քիմիապես պասիվ է: Թթվածնի հետ այն փոխազդում է միայն 750 ^{0}C-ում՝ առաջացնելով B_2O_3: Ոչ օքսիդիչ թթուները և ալկալիները նույնիսկ եռման ջերմաստիճանում դրա վրա չեն ազդում: Քիչ թե շատ ավելի ակտիվ է **ամորֆ** բորը և դանդաղ օքսիդանում է տաք HNO_3-ով, H_2SO_4-ով, քրոմային խառնուրդով, H_2O_2-ի ու $(NH_4)_2S_2O_8$-ի խիտ լուծույթներով:

$$B + 3HNO_3 = H_3BO_3 + 3NO_2,$$

$$2B + 3H_2SO_4 = 2H_3BO_3 + 3SO_2,$$

$$B + 3H_2O_2 = H_3BO_3 + 3H_2O,$$

$$2B + 3(NH_4)_2S_2O_8 + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 3(NH_4)_2SO_4 + 3H_2SO_4:$$

Հալույթում փոխազդում է Na_2O_2-ի և KNO_3 / Na_2CO_3 խառնուրդի հետ.

$$2B + Na_2O_2 = 2NaBO_2,$$

$$2B + 3KNO_3 + Na_2CO_3 = 2NaBO_2 + 3KNO_2 + CO_2,$$

իսկ օքսիդիչի առկայությամբ հիմքերի հալույթի հետ.

$$4B + 4NaOH + 3O_2 = 4NaBO_2 + 2H_2O:$$

Ամորֆ բորի, $KMnO_4$-ի ու PbO_2-ի խառնուրդը տրորելիս բռնկվում է, իսկ HIO_3-ի հետ պայթում:

Տաքացված ջրային գոլորշին բորին օքսիդացնում է մինչև օքսիդ:

$$2B + 3H_2O = B_2O_3 + 3H_2:$$

Բարձր ջերմաստիճաններում բորը փոխազդում է շատ պարզ նյութերի հետ՝ բացառությամբ H_2-ի, Te-ի, Ge-ի, ազնիվ գազերի ու սնդիկի: Վերականգնում է շատ օքսիդների (CO_2, SiO_2, P_2O_5 և այլն), իսկ մետաղների հետ առաջացնում է **բորիդներ**:

Բորն օգտագործվում է որպես կիսահաղորդչային նյութ, կերամաշման պաշտպանիչ և ջերմակայուն ծածկույթների բաղադրիչ նյութ, ինչպես նաև միջուկային ռեակտորների կարգավորիչ սարքերի արտադրության բնագավառներում:

4.5. ԲՈՐԻ ՋՐԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Բորի ջրածնային միացությունները՝ **հիդրիդները** կամ **բորանները**, քիմիական կապ առաջացնելու հատուկ սկզբունքներով, բարդ քանակաչափությամբ (ստեխիոմետրիա) և քիմիական ռեակցիաների բազմազանությամբ, անօրգանական միացությունների ամենաանսովոր դասերից մեկն են:

Բորանները բաղադրությունով նման են ածխաջրածիններին: Հայտնի են բորանների հագեցած՝ B_nH_{2n+2} և չհագեցած՝ B_nH_{2n} շարքեր:

Մոնոբորանը՝ BH_3 (բորին), անկայուն է և ինքնուրույն վիճակում ստացված չէ, սակայն ֆիզիկաքիմիական եղանակներով այն հայտնաբերվել է բարձրակարգ բորանների սինթեզի միջանկյալ արգասիքներում: Բորի ատոմի չորս օրբիտալների և B-H երեք կապերի առկայությունների պատճառով մոնոբորանը կոորդինապես հագեցված չէ և հեշտությամբ միացնում է չբաժանված էլեկտրոնային զույգ պարունակող մոլեկուլներ կամ իոններ, օրինակ՝ ամոնիակի հետ առաջացնում է կայուն մոլեկուլային միացություն.

$$H_3B + NH_3 = N_3B : NH_3,$$

հեղուկ ազոտի ջերմաստիճանում այդպիսի միացությունների գոլորշիների խտացումով հնարավոր է մոնոբորանի անջատում: Բորի ջրածնային միացությունների մեջ հատուկ տեղ է զբաղեցնում մնացած բորանների ստացման համար ելանյութ հանդիսացող **երկ-բորանը՝** B_2H_6:

Ընդհանրապես բորանները ստացվում են՝ թթվով կամ ջրով բորիդների վրա ազդելով, այսպես կոչված, Շտոկի եղանակով, այն է՝ MgB_2-ի և Mg-ի խառնուրդը աղաթթվող կամ օրթոֆոսֆորական թթվով մշակելով.

$$MgB_2 + Mg + 6HCl = 3MgCl_2 + B_2H_6:$$

Իհարկե, B_2H_6-ի հետ ստացվում են նաև այլ բաղադրություններով բորաններ, որոնց մեջ գերակշռում է B_4H_{10}-ը:

Մաքուր երկբորան ստացվում է՝ 175-180 ^{0}C-ում բորի հալոգենիդները նատրիումի հիդրիդով կամ եթերային լուծույթում լիթիումի ալյումինահիդրիդով վերականգնելով.

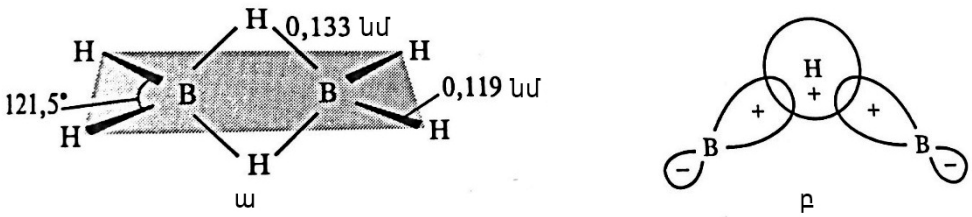
$$2BF_3 + 6NaH = B_2H_6 + 6NaF,$$

$$4BCl_3 + 3LiAlH_4 = 2B_2H_6 + 3LiCl + 3AlCl_3:$$

Բորաններն օրգանական լուծիչներում լավ լուծվող, շատ անդուր հոտով, թունավոր և մոլեկուլային անկայուն միացություններ են: Մոլեկուլային զանգվածի աճմանը զուգընթաց աճում են դրանց հալման եռման ջերմաստիճանները: Սենյակային ջերմաստիճանում **երկբորանը** գազ է, **հնգաբորանը** (B_5H_9)՝ հեղուկ, իսկ **դեկաբորանը** ($B_{10}H_{14}$)՝ պինդ նյութ:

Չնայած ածխաջրածինների և բորանների բաղադրությունների նմանությանը՝ դրանց կառուցվածքները խիստ տարբեր են: Երկբորանի մոլեկուլը կազմված է BH_3-ի երկու հատվածից (նկ. 4.3. ա), այնպես, որ B-ի երկու ատոմները և դրանց կապող H-ի կամրջակային երկու ատոմները տեղաբաշխված են նույն հարթությունում (նկարի հարթություն), իսկ ջրածնի չորս ծայրային ատոմները (B-ի յուրաքանչյուր ատոմի համար երկուսը)՝ ուղղահայաց հարթությունում: Բորի ատոմների միջև քիմիական կապը բացակայում է: Բորի յուրաքանչյուր ատոմ ունի երեք վալենտային էլեկտրոն, դրանցից երկուսը ծայրային ջրածնի ատոմների հետ մասնակցում են երկէլեկտրոնային երկկենտրոն կապերի առաջացմանը: Այսպիսով՝ BH_2 յուրաքանչյուր խումբ BH_3-ի հատվածում միանալու համար տրամադրում է միայն մեկ էլեկտրոն: Պարզ է, որ ջրածնի կամրջակային երկու ատոմների հետ նման կապ առաջացնելու համար

արժեքային էլեկտրոնները չեն բավականացնում. բորանները, ինչպես նշվել է, էլեկտրոնային պակասորդով միացություններ են.



Նկ. 4.3. B_2H_6-ի մոլեկուլի կառուցվածքը (ա) և եռկենտրոն երկէլեկտրոնային կապի գծապատկերը (բ)

Այդպիսի կապերը ներկայացնելու համար առաջարկված է **B – H – B** եռկենտրոն երկէլեկտրոնային գծապատկերը (նկ. 4.3. բ):

Բորանները հատկություններով **սիլաններին** նման, քիմիապես ակտիվ նյութեր են: Օդում հեշտ բոցավառվում են, օրինակ՝

$$B_2H_6 + 3O_2 = B_2O_3 + 3H_2O,$$

իսկ առանց օդի տաքացման ժամանակ երկբորանը քայքայվում է բարձրակարգ բորանների խառնուրդի: Քայքայումը տեղի է ունենում անկայուն BH_3-ի, B_3H_7-ի և այլնի առաջացմամբ, որոնք մասնակցում են ռեակցիայի միջանկյալ փուլերին.

$$B_2H_6 = 2BH_3,$$
$$BH_3 + B_2H_6 = B_3H_7 + H_2,$$
$$BH_3 + B_3H_7 = B_4H_{10},$$
$$B_4H_{10} + BH_3 = B_5H_{11} + H_2:$$

Ջրի հետ բորանների փոխազդեցությունը հանգեցնում է ջրածնի անջատումով բորաթթվի առաջացման.

$$B_2H_6 + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 6H_2,$$

իսկ ամոնիակի հետ փոխազդեցությունը՝ եռանդամանի օղակաձև միացությունների՝ **բորազինի** $(HNBH)_3$ կամ **բորազոլի** $(BNH)_3$ առաջացման:

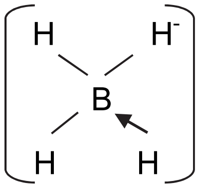
Էլեկտրոնների պակասը հնարավորություն է տալիս B_2H_6-ին փոխազդելու Լյուիսի հիմքերի հետ, ընդ որում՝ այդ ժամանակ տեղի է ունենում ինչպես BH_3 ռադիկալի առաջացմամբ **հոմոլիտիկ** ճեղքում.

$$B_2H_6 + 2 : CO = 2H_3B : CO,$$

այնպես էլ` քառահիդրոբորատների առաջացմամբ, **հետերոլիտիկ** տրոհում.

$$B_2H_6 + LiH \xrightarrow{\text{եթեր}} 2LiBH_4:$$

Արժեքային կապերի եղանակի դիրքից **$[BH_4]^-$** անիոնը կարելի է դիտել որպես անկայուն **BH_3**-ի և նույնպես անկայուն հիդրիդ իոնի դոնորակցեպտորային փոխազդեցության արգասիք:

$BH_3 + H^- \rightarrow$  :

Քառահիդրոբորատներից գործնական նշանակություն ունեն ալկալիական մետաղների և ալյումինի **բորհիդրիդները**:

Ալկալիական մետաղների բորհիդրիդները ստացվում են դրանց հիդրիդների և բորի հալոգենիդների կամ բորաթթվի եթերի փոխազդեցությամբ, օրինակ`

$$4NaH + BCl_3 = NaBH_4 + 3NaCl,$$

$$B(OCH_3)_3 + 4NaH = NaBH_4 + 3NaOCH_3:$$

Ալկալիական մետաղների քառահիդրոբորատները ջրում լուծվող անգույն բյուրեղային նյութեր են: Դրանցում բավականին մեծ չափով իրականացվում է M^+ - $[BH_4]^-$ իոնային կապ, այդ է պատճառը, որ դրանք բավականին ջերմակայուն են, օրինակ` **$Na[BH_4]$-ը 505 ^{0}C**-ում հալվում է առանց քայքայման:

Բորհիդրիդային կոմպլեքս աղերը վերականգնիչներ են և ունեն գործնական մեծ կիրառություն անօրգանական ու օրգանական սինթեզում:

$Na[BH_4]$-ը հիմնային միջավայրում ծծմբային գազի հետ փոխազդելու շնորհիվ առաջացնում է ուժեղ սպիտակեցնող արգասիք` նատրիումի երկթիոնատ և թղթի արտադրությունում օգտագործվում է որպես սպիտակեցնող նյութ.

$$Na[BH_4] + 8NaOH + 8SO_2 = 4Na_2S_2O_4 + NaBO_2 + 6H_2O:$$

Որպես վերականգնիչ լայն կիրառություն ունեցող ալյումինի քառահիդրոբորատը ստացվում է հետևյալ ռեակցիայով.

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

Սովորական պայմաններում այն մոլեկուլային կառուցվածքով հեղուկ է ($t_{հալ}$ = -65 ^{0}C, $t_{եռ.}$= 45 ^{0}C):

Ալյումինի քառահիդրոբորատում բոլոր կապերը կովալենտային են:

4.6. ԲԱՐՁՐԱԿԱՐԳ ԲՈՐԱՆՆԵՐ

Բարձրակարգ բորաններն անգույն և անկայուն մոլեկուլային միացություններ են: Դրանց եռման ջերմաստիճանները մոտ են համանման մոլեկուլային զանգված ունեցող ածխաջրածինների եռման ջերմաստիճաններին: Կառուցվածքով և բաղադրությամբ դրանք բաժանվում են մի քանի տեսակների:

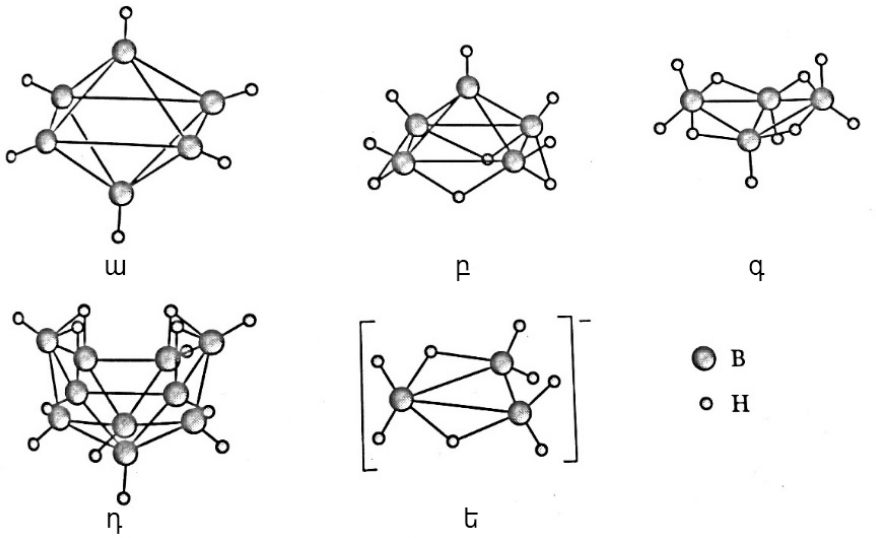
Կլոզո բորանները՝ $[B_nH_n]^{2-}$, **n = 6 - 12,** անկանոն **կլաստերներ** են (ողկույզաձև համանման միավորների խումբ, նկ. 4.4. ա): B_nH_{n+2} չեզոք մոլեկուլներ դեռևս ստացված չեն:

Նիդո բորանները պարունակում են բաց, չեզոք, օրինակ՝ B_5H_9 (նկ. 4.4. բ) և $B_{10}H_{14}$ (նկ. 4.4. դ) կամ B_nH_{n+4} ընդհանուր բաղադրությամբ անիոնային բազմանիստեր: Դրանց թվին է պատկանում նաև **երկբորանը**:

Արախնո բորանները երկու ազատ գագաթներով բազմանիստեր են: Դրանք կազմված են B_nH_{n+6} ընդհանուր բանաձևին համապատասխանող բաց կլաստերներից, օրինակ՝ B_4H_{10} (նկ. 4.4. գ), B_5H_{11} և B_8H_{14}:

Գիֆո բորանները պարունակում են B_nH_{n+8} ընդհանուր բանաձևով ավելի բաց կլաստերներ, որոնցում ազատ գագաթների թիվը հավասար է երեքի: Դրանց թվին են պատկանում, օրինակ, B_8H_{16}-ը և $B_{10}H_{18}$-ը:

Ավելի բարդ կառուցվածքով են օժտված **կոնժունկտո** բորանները, որոնք կազմված են իրար միացած վերը նշված տեսակների հատվածներից:



Նկ. 4.4. Որոշ բորանների կառուցվածքները. կլոզո՝ $[B_6H_6]^{2-}$ (ա), նիդո՝ B_5H_9 (բ), արախնո՝ $[B_4H_{10}]$ (գ), նիդո՝ $[B_{10}H_{14}]$ (դ) և $[B_3H_8]^-$ (ե):

Բորանները բարձր ռեակցիաունակությամբ օժտված միացություններ են: Դրանց ակտիվությունը կախված է կառուցվածքից և թուլանում է մոլեկուլային զանգվածի աճմանը զուգահեռ: Կլոզո բորանների բարձր կայունությունը բացատրվում է ուժեղ չտեղայնացված էլեկտրոններով, երբեմն դրանց անվանում են **«եռաչափ արոմատիկություն»**:

$[B_3H_8]^-$ իոնը եռանկյուն հարթությունում կամրջակային ջրածնի երկու ատոմներով կապված եռանկյունային կլաստեր է (նկ. 4.4. ե): Սենյակային ջերմաստիճանում այն կայուն է, օժտված է ուժեղ արտահայտված վերականգնիչ հատկությամբ և $B_{10}H_{14}$-ի ստացման համար հանդիսանում է միջանկյալ նյութ: Անցման շարքի մետաղների կոմպլեքսներում $[B_3H_8]^-$ անիոնը գործում է որպես երկ և եռդետանտային լիգանդ:

Միջանկյալ չափերով բորաններից համեմատաբար ուսումնասիրված է 225 ^{0}C-ում երկբորանի և ջրածնի խառնուրդի տաքացմամբ ստացվող **հնգաբորանը՝** B_5H_9 (նկ. 4.4., բ): Այն ջերմակայուն, բայց քիմիապես ակտիվ, օդում ինքնահրկիզվող հեղուկ է ($t_{եռ}$ = 60 ^{0}C): Մոլեկուլն ունի հիմքում չորս կամրջակային B – H – B կապերով ամրացված, բորի ատոմներից կազմված ուղղանկյուն բուրգի ձև: Դրա հետ մեկտեղ բորի յուրաքանչյուր ատոմ առաջացնում է մեկ B – H կապ: B_5H_9-ը էլեկտրոնային զույգի դոնոր է, սակայն կարող է գործել նաև որպես Լյուիսի թույլ թթու:

Բազմանիստային բորաններից ավելի հայտնի է ջրում չլուծվող, բայց օրգանական լուծիչներում լուծվող անգույն բյուրեղային ($t_{եռ}$ = 100 ^{0}C) **դեկաբորանը՝** $[B_4H_{10}]$ (նկ. 4.4. դ): Սպիրտի ջրային լուծույթում կամրջակային պրոտոնը կորցնելով՝ այն տիտրվում է որպես միահիմն թթու (K = 2,70).

$$B_{10}H_{14} + OH^- = B_{10}H_{13}^- + H_2O:$$

Գլխուղեղի չարորակ ուռուցքի բուժման բոր-նեյտրոնակլանման թերապիայի հեռանկարային նյութ է ^{10}B իզոտոպով հարստացված բարձրակարգ բորանների ածանցյալը՝ $Na_2[^{10}B_{12}H_{11}SH]$: Այդ միացությունն օրգանիզմ ներմուծելիս ընտրողաբար կուտակվում է ուռուցքի բջիջներում: ^{10}B իզոտոպն ունի ջերմային նեյտրոնների կլանման բարձր հատված (ատոմի միջուկի կողմից մասնիկների կլանման հավանականություն) և դրա ճառագայթահարման ժամանակ առաջանում են ոչ ճառագայթաակտիվ $^4_2$He և $^7_3$Li մասնիկներ ու փափուկ գամմա ֆոտոներ:

$$^{10}_5B + ^1_0n \rightarrow [^{11}_5B] \rightarrow ^4_2He + ^7_3Li + \gamma:$$

Բոլոր այդ մասնիկները բնութագրվում են հյուսվածքներում էներգիայի գծային կորուստով և բջիջների չափերի հետ համաչափելի ոչ մեծ գումարային վազքով: Այդպիսով ձեռք է բերվում ընտրողական արդյունք, երբ առանց վնասելու հարևան առողջ բջիջներին, չարորակ բջիջները ոչնչացվում են:

4.7. ԲՈՐԻԴՆԵՐ

Մետաղների հետ բորի երկտարր միացությունները, որոնցում բորը պայմանականորեն ցուցաբերում է բացասական օքսիդացման աստիճան, անվանում են **բորիդներ**: Այդ անվանումը երբեմն օգտագործվում է նաև բորի և ոչ մետաղների առաջացրած երկտարր միացությունների համար, օրինակ՝ ածխածնի բորիդ, սիլիցիումի բորիդ և այլն:

Մետաղների բորիդները միայն հազվադեպ են հանդես գալիս որպես սովորական արժեքային կապերի հարաբերությունների շրջանակներում միացություններ: Կան բորիդներ, որոնց կառուցվածքները բացատրվում են՝ միայն դրանք դիտարկելով որպես քանակաչափական ֆազեր կամ միջմետաղամիացություններ:

Կախված ստացման պայմաններից՝ նույն տարրը կարող է առաջացնել տարբեր բաղադրություններով բորիդներ, օրինակ՝ Nb_2B, Nb_3B, NbB, Nb_3B_4 և NbB_2:

Բորիդները բաժանվում են երկու խմբի՝ միացություններ, որոնցում գերակշռում են մետաղի ատոմները, և միացություններ, որոնցում գերակշռում են բորի ատոմները:

Առաջին խմբի բորիդներում՝ M_4B, M_3B (M = Co, Ni), M_7B_3 (M = Tc, Re, Ru) և M_2B (M = Na, Mo, W) պահպանվում է մետաղի բյուրեղային կառուցվածքը, որոնց դատարկություններում տեղավորվում են բորի ատոմները:

Բորի մեծ պարունակությամբ միացություններում՝ MB_2 (M = Mg, Al) M_2B_5 (M = Ni, Mo, W), ընդհակառակը, պահպանվում է բյուրեղային բորի կառուցվածքը, որոնց դատարկություններում դասավորվում են մետաղի ատոմները:

Բացի նշված բորիդներից՝ հայտնի են նաև միջանկյալ միացություններ, որոնցում բորը և մետաղը ձևափոխում են մեկը մյուսի բյուրեղային կառուցվածքը: Նման որոշ կառուցվածքներում բորի և մետաղի ատոմների խիտ դասավորված շերտերը հաջորդում են միմյանց: Չնայած տարբեր բորիդների բաղադրության մեջ մտնող ատոմների չափսերի մեծ տարբերություններին՝ B – B միջատոմային հեռավորությունը գրեթե հաստատուն է և բնորոշվում է կայուն B – B կապերով:

Մետաղների բորիդները ստացվում են՝ 2000 ^{0}C-ում մետաղների օքսիդների և B_2O_3-ի խառնուրդը ածխածնով վերականգնելով, օրինակ՝

$$V_2O_5 + B_2O_3 + C = 2VB + 8CO,$$

բարձր ջերմաստիճանում՝ ուղղակի սինթեզով, ինչպես նաև մետաղների և բորի ցնդելի հալոգենիդների խառնուրդը ջրածնով վերականգնելով.

$$Mg + 2B = MgB_2,$$

$$TiCl_4 + 2BCl_3 + 5H_2 = TiB_2 + 10HCl:$$

Բորիդները բացառիկ կարծրությամբ, հաճախ ելային մետաղին էլեկտրահաղորդականությամբ և հալման ջերմաստիճանով գերազանցող, քիմիապես պասիվ, հրակայուն նյութեր են: Օրինակ՝ ցիրկոնիումի երկբորիդը հալվում է 3000 ^{0}C-ում այն դեպքում, երբ ցիրկոնիումը հալվում է 1670 ^{0}C-ում, իսկ էլեկտրահաղորդականությամբ TiB_2-ը հինգ անգամ գերազանցում է տիտանին:

Որոշ ակտիվ մետաղների բորիդներ ջրով և թթուներով քայքայվում են՝ առաջացնելով տարբեր բորանների խառնուրդներ, օրինակ՝

$$3MgB_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + B_2H_6 + 4B:$$

Մետաղների բորիդներն օգտագործվում են բարձր ջերմաստիճանային ռեակտորների ստեղծման համար և որպես հրթիռային շարժիչների ծածկույթ: Քանի որ լանթանի և ցերիումի բորիդները տաքացման ժամանակ հեշտությամբ անջատում են էլեկտրոններ (երևույթն անվանվում է **ջերմաէլեկտրոնային էմիսսիա**), հանդիսանում են էլեկտրոնային լամպերի կատոդի նյութ:

Ոչ մետաղների բորիդներից ավելի հայտնի է ածխածնի բորիդը՝ B_4C (բորի կարբիդ), որը ստացվում է էլեկտրաաղեղային վառարանում բորի և ածխածնի կամ բորի օքսիդի և ածխածնի փոխազդեցություններով.

$$2B_2O_3 + 7C = B_4C + 6CO,$$

կարող է ստացվել նաև ածխածնի թելիկների, BCl_3-ի ու ջրածնի փոխազդեցությամբ.

$$4BCl_3 + 6H_2 + C = B_4C + 12HCl:$$

Բորի **կարբիդը** կարելի է դիտարկել որպես ալմաստի կառուցվածքում ածխածնի ատոմների մի մասը բորի ատոմներով տեղակալման արգասիք: Բորի կարբիդը շատ կարծր է և քերծում է նույնիսկ ալմաստը ու միաժամանակ քիմիապես ավելի չեզոք է, քան բորը: Օգտագործվում է որպես կտրող և հղկող նյութ:

4.8. ԲՈՐԻ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Բորի (III) օքսիդը՝ B_2O_3-ը, կարելի է համարել որպես ելանյութ բորի մնացած **+3** օքսիդացման աստիճանով թթվածնային միացությունների ստացման համար: Այն ստացվում է՝ բորը **630** ^{0}**C**-ում թթվածնով օքսիդացնելով կամ **250** ^{0}**C**-ում բորաթթուն ջրազրկելով.

$$4B + 3O_2 = 2B_2O_2,$$
$$2H_3BO_3 = B_2O_3 + 3H_2O:$$

Բորի օքսիդն ապակենման, դժվար ցնդող ($t_{եռ}$ = **1860** ^{0}**C**) և մեծ դժվարությամբ բյուրեղական վիճակի անցնող անգույն նյութ է:

Ապակենման (ամորֆ) B_2O_3-ը կազմված է թթվածնի բոլոր ատոմների կամրջակային կապով կապված, չկարգավորված դասավորության $[B_2O_3]$-ի հարթ խմբերից: **OBO** անկյունը **120**^{0} է, այսինքն՝ ատոմային օրբիտալների խաչասերումը sp^2 է: Ընդհակառակը, **բյուրեղային** B_2O_3-ում կառուցվածքային միավոր են զսպանակային շղթաներով միացած $[BO_4]$ քառանիստերը (այսինքն՝ ատոմային օրբիտալների խաչասերումը sp^3 է):

Խմբի մնացած տարրերի (III) օքսիդների համեմատ B_2O_3-ի նկատելի ցածր հալման ջերմաստիճանը (**577** ^{0}**C**) ապացուցում է այդ միացության մոլեկուլային կառուցվածքը, ինչն արդյունք է **B-O** կովալենտային կապի:

Հալված B_2O_3-ում հեշտությամբ լուծվում են շատ մետաղների օքսիդներ, ինչն օգտագործվում է գունավոր ապակիների ստացման (օրինակ՝ **CoO**-ով կապույտ), ինչպես նաև զոդման ժամանակ մետաղների մակերևույթը օքսիդներից մաքրելու համար:

Բորատային ապակիները հաճախ օգտագործվում են որպես պաշտպանիչ շերտ և ծածկույթ՝ առարկաների մակերևույթը օքսիդացումից պաշտպանելու համար: Բորի օքսիդը **1450** ^{0}**C**-ից բարձր տաքացնելիս գոլորշիանում է մոնոմերային մոլեկուլների ձևով: Ցնդելիությունը զգալիորեն բարձրանում է ջրային գոլորշու առկայության դեպքում (ցնդելի մետաբորական թթվի առաջացման պատճառով).

$$B_2O_3 + H_2O \xrightarrow{>800\ ^0C} 2HBO_2:$$

Ամորֆ B_2O_3-ը խոնավ օդում հիդրատացվում է, իսկ ջրում լուծելիս զգալի տաքացումով (**ΔH = -76,3 կՋ/մոլ**) փոխարկվում է բորաթթուների խառնուրդի:

Բարձր ջերմաստիճաններում B_2O_3-ը ալկալիական մետաղներով, մագնեզիումով, ալյումինով, ինչպես նաև ածխածնով վերականգնվում է ամորֆ բորի:

Բորի օքսիդին բնութագրական հետաքրքիր ռեակցիաներից են դրա փոխազդեցությունները խիտ ֆոսֆորական և ծծմբական թթուների հետ: Այդ դեպքում ստացվում են միացություններ, որոնց մինչև վերջերս համարում էին +1 լիցքավորված BO^+ (բորիլ) կատիոնի ածանցյալներ: Օրինակ՝ B_2O_3-ի և ծխացող ծծմբական (պիրոծծմբական) թթվի փոխազդեցության ժամանակ ստացվում է նյութ, որին վերագրում էին բորիլի պիրոուլֆատի կառուցվածք.

$$2H_2S_2O_7 + B_2O_3 = 2(BO)HS_2O_7 + H_2O:$$

Հայտնի է նաև $(BO)PO_3$ միացությունը, որը ստացվում է խիտ ծծմբական թթվի և քացախաթթվի խառնուրդում H_3BO_3-ի և HPO_3-ի փոխազդեցությամբ: Այդ աղանման միացությունների գոյությունը, որոնցում կատիոնի դեր է կատարում BO^+ իոնը, դիտվում էր որպես բորաթթվի երկդիմության ապացույց: Սակայն պարզված է, որ բորի այդպիսի միացություններում որպես կառուցվածքային միավոր բորիլ կատիոն գոյություն չունի, և բորի այդ դասի միացությունները ճիշտ է դիտարկել որպես ոչ մետաղների խառն օքսիդներ: Այդպիսի մեկնաբանումը հիմնավորված է նրանով, որ բորիլի մետաֆոսֆատում բորի ատոմը քառանիստորեն շրջապատված է կառուցվածքորեն համարժեք թթվածնի ատոմներով, ուստի տվյալ միացությունը ճիշտ է դիտարկել որպես բորի ֆոսֆատ՝ BO_4P (կամ BPO_4), և ոչ թե $(BO)PO_3$: Ըստ երևույթին, նույնը վերաբերում է նաև բորի պիրոսուլֆատին:

Բորի համար ցածր օքսիդացման աստիճանով օքսիդներ բնութագրական չեն, բայց և այնպես, 1000 ^{0}C-ից բարձր ջերմաստիճանում բորի և բորի (III) օքսիդի փոխազդեցությամբ գազային վիճակում ստացվում է B_2O_2: Նույն արգասիքն է ստացվում նաև 1800 ^{0}C-ում ցիրկոնիումի (IV) օքսիդի և բորի փոխազդեցությամբ.

$$ZrO_2 + 2B = B_2O_2 + Zr:$$

B_2O_2-ը կազմված է O = B – B = O գծային մոլեկուլներից, որոնցում բորի օքսիդացման աստիճանը գնահատվում է +2: Մինչև 300 ^{0}C արագ սառեցման ժամանակ B_2O_2-ից ստացվում է ամորֆ փոշի՝ $(BO)_n$, իսկ դանդաղ սառեցման ժամանակ տեղի է ունենում անհամամասնացում.

$$3B_2O_2 = 2B_2O_3 + 2B:$$

Ստացվում է նաև B_2O:

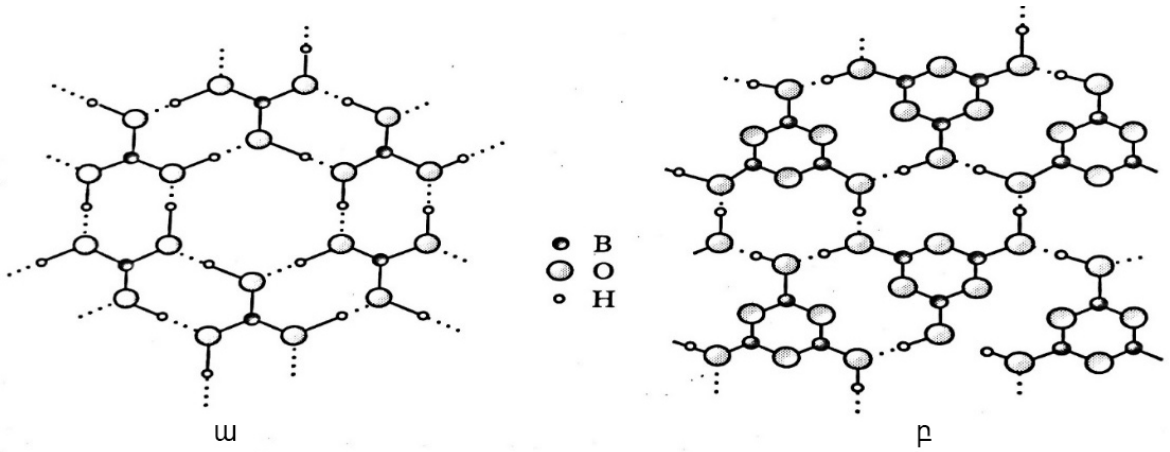
4.9. ԲՈՐԱԹԹՈՒՆԵՐ, ԲՈՐԱՏՆԵՐ ԵՎ ԵԹԵՐՆԵՐ

Բորի ամենակարևոր թթվածնային թթուներից մեկը **օրթոբորական** (բորաթթու) թթուն է՝ $B(OH)_3$ կամ H_3BO_3:

Բորաթթուն ստացվում է՝ բորի ամորֆ օքսիդը ջրում լուծելով կամ բորի լուծելի աղերի լուծույթների և ծծմբական կամ աղաթթվի փոխազդեցությամբ.

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 4H_3BO_3 + 2NaCl:$$

Շոշափելիս այն յուղոտ, թեփուկաձև բյուրեղների տեսք ունի, որոնց կառուցվածքում (նկ. 4.5, ա) $B(OH)_3$-ի մոլեկուլները **-OH···O-ի** ջրածնային կապերի շնորհիվ կապված են հարթ շերտերում: Առանձին շերտերն իրար հետ գտնվում են զգալի հեռավորության վրա և միացած են թույլ միջմոլեկուլային կապերով.



Նկ. 4.5. $B(OH)_3$-ի (ա) և HBO_2-ի (բ) շերտերի մասերը (հոծ գծերով ցույց են տրված կովալենտային կապերը, իսկ կետագծերով՝ ջրածնային կապերը):

Բորաթթուն ջրում լուծվող (**20 ^{0}C**-ում **100գ** ջրում **4,3 գ**) բյուրեղային միահիմն թույլ թթու է: Ավանդաբար բորաթթվի դիսոցումը պատկերվում էր որպես ջրածնի անջատումով եռհիմն թթվի դիսոցում.

$$H_3BO_3 \rightleftarrows H^+ + H_2BO_3^- \rightleftarrows 2H^+ + H_2BO_3^{2-} \rightleftarrows 3H^+ + BO_3^{3-},$$

սակայն նման պատկերացումը սխալ է, քանի որ, ի տարբերություն սովորական թթուների, բորաթթվի թթվային հատկությունները պայմանավորված են ոչ թե ջրածին իոնի անջատումով, այլ որպես Լյուիսի հիմքի դեր կատարող հիդրոքսիլային խմբի միացումով.

$$B(OH)_3 + H - OH \rightleftarrows [B(OH)_4]^- + H^+,$$

այսինքն՝ փաստացի B(III) կոմպլեքսի առաջացումով:

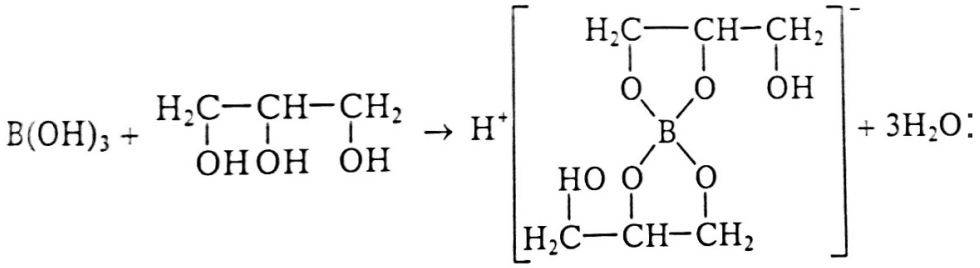
Բորաթթուն լուծույթում **կուրկումայի** (բացահայտիչ) հետ տալիս է կարմիր գույն: Ռեակցիան բնութագրական է հիմքերին, ինչը՝ որպես լրացում, հաստատում է լուծված բորաթթվում հիդրոքսիլային խմբերի առկայությունը:

Բորաթթվի թթվային հատկությունը այն է, որ խիտ ծծմբական թթվի առկայությամբ (որպես ջուչ կլանող) փոխազդում է սպիրտների հետ՝ առաջացնելով եթերներ.

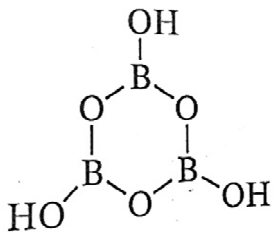
$$B(OH)_3 + CH_3OH \xrightarrow{H_2SO_4} B(OCH_3)_3 + H_2O:$$

B-O կովալենտային կապի շնորհիվ և, հակառակը, միջմոլեկուլային թույլ փոխազդեցության պատճառով, այդ եթերները ցնդելի են, դրանց գոլորշիները օդում այրվում են կանաչ բոցով, ինչը հանդիսանում է բորի միացությունների հայտնաբերման ռեակցիա:

Բորաթթուն փոխազդում է նաև բազմատոմ սպիրտների օրինակ՝ գլիցերինի հետ, արդյունքում ստացվում է թթվային ուժով բորաթթվին գերազանցող կոմպլեքսային թթու.



Բորաթթվի ջրային լուծույթներն ունեն ախտահանիչ հատկություն և օգտագործվում են բժշկության մեջ, օրինակ՝ կոկորդի ողողման համար, ինչպես նաև որպես աչքի կաթիլներ: Բորաթթվի մասնակի ջրազրկման ժամանակ (**100 ^{0}C**-ում) առաջանում են **մետաբորական** թթուներ՝ **$(HBO_2)_n$**, օրինակ՝ **եռմետաբորական $(HBO_2)_3$** կամ **$B_3O_3(OH)_3$**, որում ջրածնային կապերի հաշվին առաջացող շերտերում (նկ. 4.5. բ) **BO_3** խմբերը փակ ցիկլերում միացած են թթվածնի ատոմներով.



Մոնոմերային **$B(OH)_3$**-ի համեմատությամբ մետաբորական թթվում երեք անգամ պակասում է մեկ ատոմ բորին ընկնող **OH** խմբերի թիվը: Կամրջակային թթվածնի

ատոմները **B-OH** կապից դեպի իրենց են ձգում էլեկտրոնային խտության մի մասը՝ **H-O** կապը դարձնելով ավելի բևեռային և դրանով մակածման երևույթի հաշվին մեծացնում են մետաբորական թթվի ուժը:

Մետաբորական թթվի ջրազրկումը **140 ^{0}C**-ում հանգեցնում է բորի հաջորդ թթվի՝ **քառաբորաթթվի** առաջացմանը.

$$4HBO_2 \leftrightarrows H_2B_4O_7 + H_2O:$$

Քառաբորական թթուն թթվային հատկություններով ($K_1 = 2 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-5}$) նման է քացախաթթվին, և դրա թթվային հատկությունները դիտարկվում են որպես օքսոթթուներին հատուկ ապապրոտոնացման արդյունք.

$$H_2B_4O_7 \leftrightarrows 2H^+ + B_4O_7^{2-}:$$

Առաջին և երկրորդ փուլերի դիսոցման հաստատունների տարբերությունը մեծ չէ, այդ պատճառով երկու փուլերում պրոտոնների անջատումը տեղի է ունենում գործնականում միաժամանակ, որի հետևանքով առաջանում են $Na_2B_4O_7$-ի նման երկտեղակալված (միջին) աղեր:

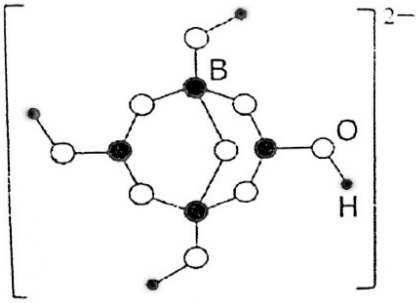
Բորի թթուների աղերը՝ **բորատները**, ստացվում են լուծույթներում և պինդ ֆազային ռեակցիաներով: Պինդ ֆազային ռեակցիաներով ստացված բորատների (անջուր) բաղադրությունները կախված են ալկալիական մետաղների և բորի օքսիդների մոլային հարաբերությունից:

Հայտնի են **օրթոբորատները՝** M_3BO_3 կամ $3M_2O \cdot B_2O_3$, **մետաբորատները՝** MBO_2 կամ $M_2O \cdot B_2O_3$, և **քառաբորատները՝** $M_2B_4O_7$ կամ $M_2O \cdot 2B_2O_3$:

Բերված բանաձևերից հետևում է, որ օրթոբորատները կարելի է դիտարկել որպես ավելի «հիմնային», իսկ քառաբորատները՝ որպես ավելի «թթվային», քանի որ վերջիններում թթվային (B_2O_3) օքսիդի պարունակությունն առավելագույնն է: Գոյություն ունեն հիմնային օքսիդի ավելի քիչ մոլային բաժնով «ավելի թթվային» բորատներ, որոնք հանդիսանում են **բազմաբորատներ,** ինչպիսին է բնության մեջ հանդիպող **հիդրոբորացիտ՝** $(CaMg)B_6O_{11} \cdot 6H_2O$ հանքատեսակը: Բազմաբորատներն ունեն սիլիկատների նման կառուցվածքը, ինչը հաստատում է բորի և սիլիցիումի անկյունագծային նմանությունը:

Բորատներում կառուցվածքային հատվածները ($[BO_3]$ կամ $[BO_4]$ խմբերը) թթվածնի այս կամ այն թվով ատոմների «ընդհանրացման» հաշվին միանում են շղթաներում, շերտերում կամ հիմնակմախքներում:

Սիլիկատների նման բորատներին բնորոշ է ապակենման վիճակը: Ապակիների կառուցվածքի պարտադիր տարրեր են կամրջակային թթվածնի ատոմներով կապված **$[BO_3]$** կամ **$[BO_4]$** խմբերից կազմված պոլիմերային կազմավորումները, այդ պատճառով բորատների հիդրատների բանաձևերով չի կարելի դատել դրանց կառուցվածքի մասին: Օրինակ՝ բուրայի բանաձևը սովորաբար ներկայացվում է **$Na_2B_4O_7 \bullet 10H_2O$** տեսքով, սակայն ճիշտ է այն ներկայացնել որպես **$Na_2[B_4O_5(OH)_4] \bullet 8H_2O$**, որը ճիշտ արտահայտում է **$[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$** քառամիջուկային անիոնի կառուցվածքը (նկ. 4.6.).



Նկ. 4.6. $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ անիոնի կառուցվածքը:

Բազմաբորատների սինթեզն իրականացվում է ջրային լուծույթում և պինդ ֆազային սինթեզի եղանակով, օրինակ՝ լուծույթում քառաբորատ կարելի է ստանալ հետևյալ փոխազդեցությամբ.

$$4H_3BO_3 + 2NaOH = Na_2B_4O_7 + 7H_2O,$$

այնուհետև՝ **$Na_2B_4O_7 \bullet 10H_2O$**-ի ձևով հետագա բյուրեղացմամբ:

Բորատների ջրային լուծույթների բաղադրությունը կախված է լուծույթի **pH**-ից, ջերմաստիճանից և կոնցենտրացիայից: Օրինակ՝ **0,4** մ-անոց **$B(OH)_3$**-ի լուծույթն ավելցուկ հիմքով չեզոքացնելիս տեղի է ունենում **B – O – B** բնութագրական կապով՝ **իզոբազմաբորատների** առաջացմամբ բազմակոնդենսացման գործընթաց.

$$B(OH)_3 \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftarrows}} [B_5O_6(OH)_4]^- \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftarrows}} [B_3O_3(OH)_4]^- + [B_4O_5(OH)_4]^{2-} \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftarrows}} [B(OH)_4]^-:$$

Ստացված լուծույթների թթվեցման ժամանակ գործընթացն ընթանում է հակառակ ուղղությամբ և անջատվում է **օրթոբորական** թթու:

Բորատների չեզոք և թույլ հիմնային լուծույթներում տարբեր անիոնային ձևերի միջև իրականացվում է բարդ հավասարակշռություն, որի վիճակը կախված է կատիոնի լիցքից և շառավղից:

Օրինակ՝ 2Մ-անոց լիթիումի հիդրոքսիդի լուծույթով բորաթթվի չեզոքացումը հանգեցնում է օրթոբորատի՝ $[Li(H_2O)_4]\ [B(OH)_4] \bullet 2H_2O$ բյուրեղացման, 2Մ-անոց $NaOH$-ի լուծույթով, բուրայի՝ $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \bullet 8H_2O$, 2Մ-անոց KOH-ի լուծույթով՝ հնգաբորատի $K[B_5O_6(OH)_4] \bullet 2H_2O$, իսկ կալցիումի հիդրոքսիդի հագեցած լուծույթով՝ $Ca_3[B_3O_3(OH)_6]_2 \bullet 2H_2O$-ի առաջացման:

Ինչպես նշվել է, անջուր քառաբորատները ստացվում են պինդ ֆազային սինթեզով.

$$4H_3BO_3 + Na_2CO_3 = Na_2B_4O_7 + 6H_2O + CO_2,$$

ելանյութերի մոլային հարաբերությունները փոխելով նույն եղանակով՝ կարելի է ստանալ նաև օրթոբորատ.

$$2H_3BO_3 + 3Na_2CO_3 = 2Na_3BO_3 + 3H_2O + 3CO_2:$$

Ջրային լուծույթներում օրթոբորատները ենթարկվում են հիդրոլիզի և բազմակոնդենսացման՝ փոխարկվելով ավելի թթվային բորատների:

Թթվային բորատները, ինչպիսին են **մետաբորատները** և **քառաբորատները**, ջրային լուծույթներում նույնպես ենթարկվում են հիդրոլիզի: Հիդրոլիզի հիմնական արգասիքը բորաթթուն է: Քառաբորատի ջրային լուծույթներում հաջորդաբար տեղի են ունենում հետևյալ ռեակցիաները.

$$B_4O_7^{2-} + 7H_2O \leftrightarrows 2[B(OH)_4]^- + 2H_3BO_3\ ,$$

$$[B(OH)_4]^- \leftrightarrows H_3BO_3 + OH^-:$$

Գումարային ռեակցիան է՝

$$B_4O_7^{2-} + 7H_2O \leftrightarrows 4H_3BO_3 + 2OH^-:$$

Հետևաբար, ի վերջո, ջրով «թթվային» բորատները քայքայվում են բորաթթվի առաջացմամբ: Սակայն չնայած բուրայի հիդրոլիզի «թթվային սկզբի» արգասիքներում թթվի գերակշռությանը՝ թույլ H_3BO_3 թթվին պրոտոնների միացման և լուծույթում «հիդրոլիզային» ջրի OH^- իոնների կուտակման արդյունքում լուծույթի միջավայրը դառնում է հիմնային:

Կիրառական տեսանկյունից բորատներից ամենակարևորը **բուրան** է: Բուրան ջրում լավ լուծվող (20 ^0C-ում 2,5 գ. 100 գ ջրում), անգույն բյուրեղային նյութ է, որը 60,8 ^0C-ում փոխարկվում է $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \bullet 3H_2O$ հիդրատի, իսկ 380 ^0C-ում լրիվ ջրազրկվում է՝ առաջացնելով ապակենման քառաբորատ՝ $Na_2\ B_4O_7$:

Մետաղների զոդման ժամանակ բուրան օգտագործվում է որպես օքսիդալուծիչ: Դրա մեջ B_2O_3-ի մեծ պարունակությունը ($Na_2B_4O_7 = Na_2O \bullet 2B_2O_3$) մետաղի մակերևույթը պատած օքսիդի և B_2O_3-ի փոխազդեցության շնորհիվ, հնարավորություն է տալիս մետաղի մակերևույթը մաքրելու և ապահովում է զոդման բարձր որակ: Այն առծնի և ջնարակի ստացման ժամանակ կիրառվում է որպես բովախառնուրդ: Մետաղների աղերի կամ օքսիդների հետ հալեցնելիս առաջացնում է գունավոր ապակիներ՝ **մարգարտահատիկներ**.

$$2Na_2B_4O_7 + 2Co(NO_3)_2 = 2Co(BO_2)_2 + 4NaBO_2 + 4NO_2 + O_2,$$

$$Na_2B_4O_7 + NiO = 2NaBO_2 + Ni(BO_2)_2:$$

Քրոմի, նիկելի ու երկաթի մարգարտահատիկները կանաչ են, կոբալտինը՝ կապույտ և այլն:

Բացի վերը նշված թթուներից՝ հայտնի է նաև անկայուն **հիպոբորային** թթուն՝ $B_2(OH)_4$, այն ստացվում է B_2Cl_4-ի և ջրի փոխազդեցությամբ.

$$B_2Cl_4 + 4H_2O = B_2(OH)_4 + 4HCl:$$

Հիպոբորային թթուն ուժեղ վերականգնիչ հատկությամբ օժտված, ջրում և սպիրտում լավ լուծվող անգույն բյուրեղային նյութ է: Այն 90 ^{0}C-ում ջրից դուրս է մղում ջրածին.

$$B_2(OH)_4 + 2H_2O = H_2 + 2B(OH)_3:$$

Բորն առաջացնում է նաև պերօքսիդային միացություններ՝ **պերօքսոբորատներ** և բորատների **պերօքսոհիդրատներ**:

Պերօքսոբորատները բորատներում թթվածնի ատոմը O – O պերօքսիդային խմբով փոխանակված բորատների ածանցյալներ են: Պերօքսոբորատները (հաճախ անվանում են պերբորատներ) իրականում ոչ թե պերօքսոաղեր են, այլ բորատների պերօքսոհիդրատներ, այսինքն՝ սովորական բորատների և ջրածնի պերօքսիդի միացման արգասիքներ: Սովորաբար դրանք ստացվում են՝ բորատների ջրային լուծույթների վրա ալկալիական մետաղների պերօքսիդներով կամ ջրածնի պերօքսիդի հիմնային լուծույթով ազդելով, իսկ գործնականում հաճախ հանդիպող նատրիումի պերբորատը՝ $Na_2[B_2(O_2)_2(OH)_4] \bullet 6H_2O$, ստացվում է հիմնային միջավայրում բորաթթվի և ջրածնի պերօքսիդի փոխազդեցությամբ:

Քանի որ պերօքսոբորատները ջրային լուծույթում քայքայվում են՝ անջատելով ջրածնի պերօքսիդ, ուստի որպես օքսիդիչ ունեն նույն ազդեցությունը, ինչ H_2O_2-ը, և օգտագործվում են որպես սպիտակեցնող ու ախտահանող նյութեր:

4.10. ԲՈՐԻ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԸ

Բորի հալոգենիդները կառուցվածքով և հատկություններով էապես տարբերվում են խմբի մնացած հալոգեններից:

Հայտնի են բորի բոլոր բարձրարժեք հալոգենիդները (աղ. 4.4):

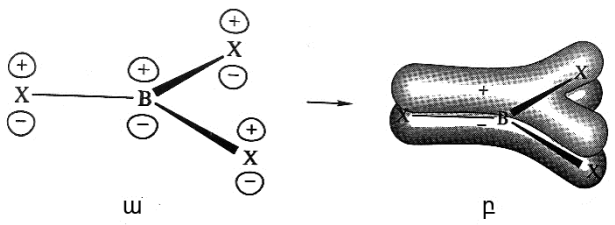
Աղյուսակ 4.4

Բորի հալոգենիդների հատկությունները

Հատկությունը	BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3
B-X կապի երկարությունը, նմ	0,130	0,175	0,187	0,203
B-X կապի էներգիան, կՋ/մոլ	646	444	368	267
Առաջացման էնթալպիան ΔH^0, կՋ/մոլ	-1137	-427	-243	-38
Հալման ջերմաստիճանը, ^0C	-128	-107	-46	-50
Եռման ջերմաստիճանը, ^0C	-100	13	90	209 (քայքայում)

Բոլոր **եռհալոգենիդները** կազմված են կենտրոնում sp^2 խաչասերված վիճակում գտնվող բորի ատոմ պարունակող ուղղանկյուն եռանկյան ձև ունեցող BX_3 մոլեկուլներից:

Պարզվել է, որ B – X երկարությունները միակի σ կապի համար տեսական հաշվարկներից կարճ են, դա բացատրվում է բորի ազատ p_z օրբիտալների փոխազդեցությամբ (նկ. 4.7. ա), որը հանգեցնում է չտեղայնացված մոլեկուլային օրբիտալի առաջացման (նկ. 4.7. բ).



Նկ. 4.7. Բորի հալոգենիդներում pπ – pπ կապերի առաջացման գծապատկերը. չորս p օրբիտալների փոխազդեցությունը (ա) և չտեղայնացված մոլեկուլային օրբիտալի առաջացումը (բ):

Ի տարբերություն խմբի մնացած տարրերի պոլիմերային եռհալոգենիդների՝ բորի եռհալոգենիդները **մոնոմեր** են, ինչը պայմանավորված է **B - X** կապի կարգի մեծությամբ: Հալոգենների ատոմների չափերի մեծացմանը զուգահեռ **p** օրբիտալների վերածածկումը նվազում է, կապակցման աստիճանը՝ աստիճանաբար թուլանում, այդ պատճառով **B - X** կապի և BX_3 մոլեկուլների կայունություններն ընկնում են, իսկ լյուիսյան թթվայնությունը՝ բարձրանում:

Ֆտորիդից յոդիդ շարքում բորի եռհալոգենիդների միջմոլեկուլային փոխազդեցությունը ուժեղանում է, որի պատճառով աճում են հալման և եռման ջերմաստիճանները (աղ. 4.4.): Սովորական պայմաններում BF_3-ը և BCl_3-ը գազեր են, BBr_3-ը՝ հեղուկ, իսկ BI_3-ը՝ ցնդելի պինդ նյութ:

Եռհալոգենիդները կարելի է ստանալ տարրերի ուղղակի սինթեզով, սակայն ավելի հարմար եղանակ է B_2O_3-ի հալոգենացումը, օրինակ՝

$$B_2O_3 + 3CaF_2 + H_2SO_4 = 2BF_3 + 3CaSO_4 + H_2O,$$

$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2BCl_3 + 3CO,$$

$$6CaF_2 + Na_2B_4O_7 + 8H_2SO_4 = 4BF_3 + 6CaSO_4 + 2NaHSO_4 + 7H_2O,$$

$$BF_3 + AlBr_3 = BBr_3 + AlF_3,$$

$$K[BF_4] + AlBr_3 = BBr_3 + KF + AlF_3:$$

Բորի եռհալոգենիդներից թերմոդինամիկորեն անկայուն յոդիդը ստացվում է հետևյալ ռեակցիայով.

$$HI + BCl_3 = BI_3 + 3HCl,$$

կամ **-78** ^{0}**C**-ում լիթիումի բորհիդրիդի և յոդի փոխազդեցությամբ.

$$LiBH_4 + 4I_2 = BI_3 + LiI + 4HI:$$

Եռհալոգենիդները Լյուիսի ուժեղ թթուներ են (էլեկտրոնների ակցեպտորներ) և հեշտությամբ փոխազդում են Լյուիսի հիմքերի (էլեկտրոնների դոնոր) հետ, օրինակ՝

$$BF_3 + NH_3 = F_3B \bullet NF_3,$$

$$BF_3 + O(C_2H_5)_2 = F_3B : O(C_2H_5)_2:$$

Այդ դեպքում օրբիտալների sp^2 խաչասերումն անցնում է sp^3 խաչասերման (հարթ մոլեկուլը ստանում է բուրգաձև փոխդասավորություն), իսկ բորի ատոմի կոորդինացման թիվը դառնում է չորս:

Բորի եռհալոգենիդների թթվայնությունը հաստատվում է նաև դրանց հիդրոլիզվելու հակումով: Քլորիդը, բրոմիդը և յոդիդը խոնավ օդում ծխում են, իսկ ջրով՝ ակնթարթորեն քայքայվում.

$$BX_3 + 3H_2O = B(OH)_3 + 3HX \qquad (X = Cl, Br \text{ և } I):$$

Ֆտորիդը դանդաղորեն փոխազդում է ջրի հետ.

$$BF_3 + 3H_2O = B(OH)_3 + 3HF,$$

$$3BF_3 + 3HF = 3H[BF_4],$$

$$4BF_3 + 3H_2O = B(OH)_3 + 3H[BF_4]:$$

Սառցաջրով BF_3 անցկացնելիս կարելի է անջատել իոնային կառուցվածքով $BF_3 \bullet 2H_2O$ ($H_3O^+[BF_3OH]^-$) բյուրեղահիդրատը:

Եռֆտորիդի հիդրոլիզից առաջացող **քառաֆտորբորական** թթուն՝ $H[BF_4]$, ավելի ուժեղ է, քան պլավիկյան թթուն: Այն գոյություն ունի միայն ջրային լուծույթներում և սովորաբար ստացվում է՝ 40 %-անոց HF-ում բորաթթուն լուծելով.

$$B(OH)_3 + 4HF = H[BF_4] + 3H_2O:$$

Քառաֆտորբորական թթվի լուծույթների չեզոքացմամբ ստացվում են համապատասխան աղերը՝ **քառաֆտորբորատները**, սակայն նատրիումական աղը հարմար է ստանալ բուրայի ֆտորացումով.

$$14HF + Na_2B_4O_7 + 2NaF = 4Na[BF_4] + 7H_2O:$$

Աղերը ջերմապես ավելի կայուն են, քան թթուն, և հալվում են առանց քայքայման, օրինակ՝ կալիումի քառաֆտորբորատը ֆտորի մի մասը կորցնում է միայն հալման ջերմաստիճանից (530 ^{0}C) բարձր տաքացնելիս.

$$4K[BF_4] = K_4B_4F_{10} + 3F_2:$$

Բերված ռեակցիան կարելի է օգտագործել՝ քիմիական եղանակով ֆտոր ստանալու համար:

Ալկալիական մետաղների քառաֆտորբորատների թարմ պատրաստված լուծույթներն ունեն չեզոք միջավայր, սակայն երկար մնալուց թույլ հիդրոլիզի հետևանքով դառնում են հիմնային.

$$K[BF_4] + 3H_2O \leftrightarrows KF + 3HF + B(OH)_3,$$

և որպես դրա հետևանք՝ այդ աղերի լուծույթները չեն քայքայում ապակին (**HF**-ի կոնցենտրացիան շատ փոքր է):

Որպես բաղադրիչ՝ քառաֆտորբորական թթուն և դրա աղերը օգտագործվում են հակակերամաշման ծածկույթներում, իոնոփոխանակային թաղանթների արտադրությունում, մետալուրգիայում՝ **B – Al** համահալվածքների և չժանգոտվող պողպատների ստացման համար, ինչպես նաև օրգանական ռեակցիաներում՝ որպես կատալիզատոր:

Բորի **եռքլորիդի** հիդրոլիզի ժամանակ, պայմանավորված **B – Cl** կապի կայունությամբ, $H[BF_4]$-ի նման $H[BCl_4]$ չի առաջանում, բացի դրանից, F^- իոնի համեմատ, Cl^- իոնի զգալի չափերի պատճառով $[BCl_4]^-$ քառանիստային անիոնը ուժեղ բևեռացնող կատիոնների (օրինակ՝ H^+) առկայությամբ դառնում է անկայուն:

Եռհալոգենիդներից բացի՝ բորը բոլոր հալոգենների հետ առաջացնում է B_2X_4 բաղադրությամբ **դիմերներ**, որոնցում ձևականորեն ցուցաբերում է **+2** օքսիդացման աստիճան:

Սենյակային ջերմաստիճանում B_2F_4-ը գազ է, B_2Cl_4-ը և B_2Br_4-ը՝ հեղուկներ, իսկ B_2I_4-ը՝ բյուրեղային նյութ: Դրանց կայունությունը, համապատասխան BX_3-ի հետ համեմատած, ավելի ցածր է: Բոլոր B_2X_4 հալոգենիդները պարունակում են **B – B** կապեր: Դրանք օդում ինքնաբերաբար բոցավառվող, հեշտությամբ օքսիդացող նյութեր են, օրինակ՝

$$B_2Cl_4 + Cl_2 = 2BCl_3,$$

նույնիսկ ցածր ջերմաստիճաններում անհամասնացվում են.

$$nB_2X_4 = nBX_3 + (BX)_n:$$

B_2X_4 հալոգենիդներից քիչ թե շատ կայուն B_2Cl_4-ը ստացվում է՝ BCl_3-ի և **Hg**-ի գոլորշիների խառնուրդը էլեկտրական պարպման ենթարկելով.

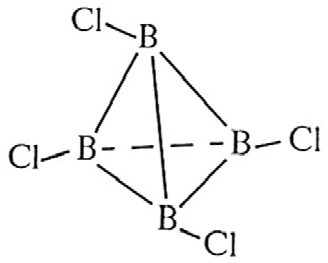
$$2BCl_3 + 2Hg = B_2Cl_4 + Hg_2Cl_2:$$

Ինչպես նշվել է, այն օգտագործվում է հիպոբորային թթվի ստացման համար:

Նշված հալոգենիդներից բացի՝ բոլոր հալոգենների հետ բորը առաջացնում է ձևականորեն միակովալենտ $(BX)_n$ բաղադրությամբ միացություններ:

1850 ^{0}**C**-ում, **1** մմ սն. ճնշումից ցածր ճնշման տակ բյուրեղային բորի վրայով գազային BF_3 անցկացնելիս ստացվում է ռեակցիոնունակ գազային **BF**, որը խտացվում է **-196**^{0}**C**-ում:

Չափավոր ջերմաստիճաններում B_2Cl_4-ի ջերմատարրալուծումը բերում է B_nCl_n($n = 4$ և $8 \div 12$), իսկ B_2Br_4-ի տարրալուծումը՝ B_nBr_n($n = 7 \div 12$) բաղադրություններով հալոգենաբորատների առաջացման: Բյուրեղային B_4Cl_4-ն բորի ատոմներից կազմված քառանիստ է, որում բորի յուրաքանչյուր ատոմ միացած է երեք այլ ատոմների և մեկ քլորի հետ (նկ. 4.8), այսինքն՝ հանդիսանում է էլեկտրոպակասորդային.



Նկ. 4.8. B_4Cl_4-ի կառուցվածքը:

Բորի յուրաքանչյուր ատոմ **B – Cl** կապի առաջացման համար տրամադրում է մեկ էլեկտրոն, իսկ բորի չորս ատոմների մնացած ութ էլեկտրոնները ապահովում են չորս **B – B** կապերը: Այսպիսով՝ **B – Cl** կապերը հանդիսանում են երկկենտրոն երկէլեկտրոնային, իսկ բորի ատոմների միջև կապերը՝ բազակենտրոն երկէլեկտրոնային:

4.11. ԲՈՐԻ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԱԶՈՏԻ ՀԵՏ

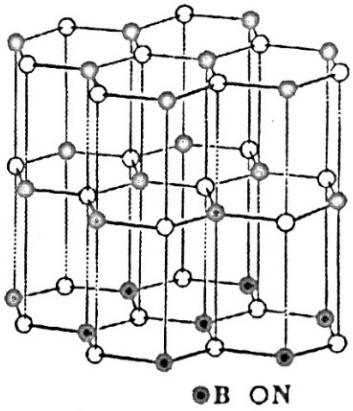
Քանի որ **B – N** կապը հավասարաէլեկտրոն (իզոէլեկտրոն) է **C – C** կապին, իսկ ածխածնի ատոմի շառավիղը և էլեկտրաբացասականությունը գործնականորեն հավասար են **B**-ի և **N**-ի համապատասխան մեծությունների կիսագումարին, ապա բորի միացությունները ազոտի հետ իրենց կառուցվածքով ու հատկություններով հիշեցնում են ածխածնի առաջացրած պարզ նյութերին՝ **գրաֆիտին** և **ալմաստին**:

Բորի **նիտրիդը՝ BN**, քիմիական կայունությամբ և մեխանիկական հատկություններով յուրահատուկ միացություն է: Ածխածնի նման այն գոյություն ունի երկու ձևափոխություններով՝ **վեցանիստային** (գրաֆիտի նման) և **խորանարդային** (ալմաստի նման): Դրանցից առաջինը՝ **«սպիտակ գրաֆիտը»**, ստացվում է՝ 1000 ^{0}C-ում ազոտի հոսքում բորը տաքացնելով, ամոնիակի միջավայրում բորի եռհալոգենիդների ամիակատների ջերմատարրալուծումով կամ 600 ^{0}C-ում ածխի կամ **Mg**-ի (որպես կատալիզատոր) առկայությամբ B_2O_3-ի և NH_3-ի փոխազդեցությամբ.

$$4BF_3 \bullet NH_3 = BN + 3NH_4BF_4,$$

$$B_2O_3 + 2NH_3 = 2BN + 3H_2O:$$

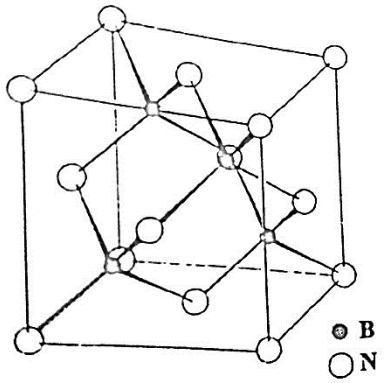
Վեցանիստային ձևափոխությունն անգույն, գրաֆիտի նման, շերտավոր կառուցվածքով (նկ. 4.9) նյութ է.



Նկ. 4.9. Վեցանիստային BN-ի կառուցվածքը:

Շերտերում իրար հաջորդող **B**-ի և **N**-ի ատոմների միջև հեռավորությունը բավականին կարճ է (**0,145 նմ**) և մոտ է գրաֆիտի շերտերում **C – C** հեռավորությանը (**0,142 նմ**): Ընդհակառակը, շերտերի միջև հեռավորությունը մեծ է (**0,334 նմ**) և գործնականում համապատասխանում է գրաֆիտում նման հեռավորությանը (**0,335 նմ**): Վեցանդամանի օղակների միջև կապերի անկյունը մոտ է 120^0-ին: Սակայն, չնայած կառուցվածքային նմանությանը, **BN**-ի կառուցվածքում, ի տարբերություն գրաֆիտի, շերտերը դասավորված են այնպես, որ հարևան շերտերի ատոմները խիստ գտնվում են մեկը մյուսի վրա: Կառուցվածքային այդ տարբերությունը «սպիտակ գրաֆիտի» և գրաֆիտի հատկությունների տարբերության պատճառն է:

«Սպիտակ գրաֆիտը» էլեկտրական հոսանք չի հաղորդում, դիամագնիսային ընկալունակությունը, գրաֆիտի հետ համեմատ, անհամեմատ ցածր է և քիմիապես ավելի պասիվ է: Այդ պատճառով էլ վեցանիստային ձևափոխությունն օգտագործվում է որպես գնդառանցքակալների քսուք, ջերմակայուն թելք, ինչպես նաև ջերմամեկուսիչ և հրահեստ նյութերի արտադրությունում: Բարձր ջերմաստիճաններում (**2000** ^{0}**C**) և բարձր ճնշման տակ (**60 կբար**) «սպիտակ գրաֆիտը» փոխարկվում է խորանարդային կառուցվածքով (նկ. 4.10) **BN**-ի ալմաստանման ձևափոխության, այսպես կոչված, **բորազոնի**:



Նկ. 4.10. Խորանարդային BN-ի կառուցվածքը:

Բորազոնը կարծրությամբ և քիմիական կայունությամբ գերազանցում է ալմաստին: Դրա վրա թթուների և հիմքերի լուծույթները գրեթե չեն ազդում, այն կայուն է նաև օքսիդիչների հանդեպ, սակայն հիմքերի հետ հալեցնելիս կամ կարմիր շիկացման ջերմաստիճանում ջրային գոլորշու հետ փոխազդում է ամոնիակի անջատումով.

$$BN + 3NaOH = Na_3BO_3 + NH_3,$$

$$BN + H_2O = B(OH)_3 + NH_3:$$

Բորազոնի հալման ջերմաստիճանը 3200 ^{0}C-ից բարձր է, ինչը հնարավորություն է տալիս դրանից պատրաստելու ջերմակայուն թաղանթներ: Բորազոնը շատ կարևոր հղկանյութ է, նույնիսկ կտրում է ալմաստը: ^{10}B իզոտոպով հարստացված բորազոնն օգտագործվում է որպես նեյտրոնների կլանիչ:

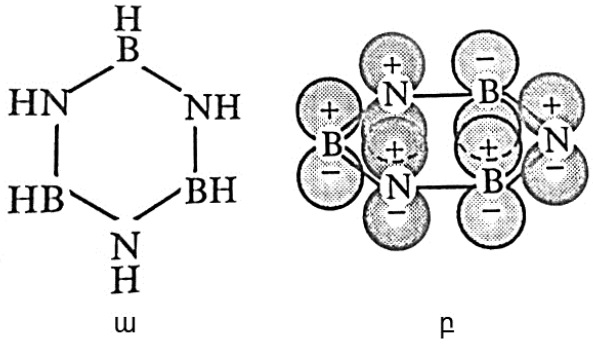
Ջրածնի և ազոտի հետ բորի կայուն կովալենտային կապերը հնարավորություն են տալիս բոր - ազոտ - ջրածին պարունակող միացությունների ստացմանը, օրինակ՝ 200 ^{0}C-ում ամոնիակի հետ երկբորանի տաքացման ժամանակ ստացվում է **բորազոլ**.

$$3B_2H_6 + 6NH_3 = 2B_3N_3H_6 + 12H_2:$$

Բորազոլը ստացվում է նաև 300 ^{0}C-ում լիթիումի բորհիդրիդի և ամոնիումի քլորիդի փոխազդեցությամբ.

$$3Li[BH_4] + 3NH_4Cl = B_3N_3H_6 + 3LiCl + 9H_2:$$

Բորազոլը հավասարաէլեկտրոն է բենզոլին և ունի ցիկլիկ կառուցվածք, որում էլեկտրոններով լրացված ազոտի ատոմների 2p օրբիտալները և բորի ատոմների ազատ օրբիտալները առաջացնում են չտեղայնացված π կապերի կցորդված համակարգ (նկ. 4.11): Այդ է պատճառը, որ դրան հաճախ անվանում են անօրգանական բենզոլ.



Նկ. 4.11. Բորազոլի մոլեկուլի կառուցվածքը:

Բորազոլը «արոմատիկային հոտով» անգույն ցնդող հեղուկ է ($t_{հալ}$ = -58 ^{0}C, $t_{եռ}$ = 55 ^{0}C): Դրա ռեակցիաունակությունն ավելի բարձր է, քան բենզոլինը: Օդում այրվում է, իսկ ջրի և թթուների ազդեցությամբ՝ քայքայվում.

$$B_3N_3H_6 + 9H_2O = 3B(OH)_3 + 3NH_3 + 3H_2,$$

$$B_3N_3H_6 + 12HCl = 3BCl_3 + 3NH_4Cl + 3H_2:$$

Թթվածնի բացակայության պայմաններում կայուն է. քայքայվում է 300 ^{0}C-ում:

Բորազոնի ստացման համար օգտագործվում է որպես միջանկյալ արգասիք:

Հայտնի են նաև բոր-ազոտային այլ միացություններ: Այսպես՝ B_2O_3-ի և NH_3-ի տևական շփման ժամանակ ստացվում է **բորազան՝** BH_3NH_3 (ամինոբորան), որի առաջացումը պայմանավորված է բորի և ազոտի ատոմների միջև առկա դոնորակցեպտորային կապով: Այն առաջանում է նաև բորազոլի ստացման ժամանակ:

Եթե սինթեզը իրականացվում է ջրածնազրկմանը նպաստող պայմաններում, ապա բորազանը փոխարկվում է էթիլենին հավասարաէլեկտրոն **բորազենի** (ամինոբորին) $BH_2 = NH_2$, որում նույնպես գոյություն ունի **B-N** դոնոր ակցեպտորային կապ: Բորազենը կարող է լինել օղակաձև և գծային: Հետագա ջրածնազրկումը բերում է ացետիլենին հավասարաէլեկտրոն **բորազինի** առաջացման՝ $BH \equiv NH$:

Բորազան - բորազեն - բորազին շարքում աճում է **B – N** կապի կայունությանը, ինչը ցույց է տալիս դրանց բազմակիությունը:

4.12. ԱԼՅՈՒՄԻՆ: ՏԱՐԱԾՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ: ԻԶՈՏՈՊԱՅԻՆ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆԸ: ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Ալյումինի միացությունները հայտնի են դեռևս շատ հին ժամանակներից, այսպես՝ դեռևս մեր թվարկությունից առաջ V դարում Եգիպտոսում արդյունահանում էին շիբ, որն օգտագործվում էր որպես դաբաղող և կապակցող նյութ: Հին Հռոմում շիբերն անվանում էին **«ալյումեն»**, որտեղից էլ առաջացել է **«ալյումին»** անվանումը: 1754 թվականին գերմանացի քիմիկոս Ա. Ս. Մերգրաֆը շիբերից անջատեց անգույն «հող» (հին ժամանակներում այդպես էին անվանում դժվարահալ, ջրում չլուծվող փոշենման նյութերը) և անվանեց շիբային: Հետագայում այդ անվանումը փոխարինվեց **«կավահող»** անվանմամբ: 1789 թվականին Լավուազիեն ենթադրեց, որ կավահողը դեռևս չբացահայտված մետաղի օքսիդ է:

Միայն 1825 թվականին դանիացի ֆիզիկոս Խ. Կ. Էրստեդին հաջողվեց ստանալ մետաղական **ալյումին**: Նա, ածխի և կավահողի շիկացած խառնուրդի վրայով քլոր անցկացնելով, ստացավ անջուր ալյումինի քլորիդ, որը, տաքացման պայմաններում մշակելով կալիումի ամալգամով, ստացավ ալյումինի ամալգամ: Վերջինս գոլորշիացնելով անջատեց արտաքին տեսքով անագին նման մետաղ.

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

$$AlCl_3 + 3KHg = Al + 3KCl + 3Hg:$$

Գերմանացի քիմիկոս Ֆ. Վելերը 1827 թվականին ալյումին ստացավ ավելի արդյունավետ եղանակով՝ անջուր ալյումինի քլորիդի և մետաղական կալիումի խառնուրդի տաքացումով.

$$AlCl_3 + 3K = Al + 3KCl:$$

Գրեթե միաժամանակ, իրարից անկախ, 1886 թվականին Ամերիկայում Չ. Հոլլը և Ֆրանսիայում Պ. Էրուն բացահայտեցին ալյումինի ստացումը էլեկտրատարրալուծման (էլեկտրոլիզ) եղանակով (հետաքրքիր զուգադիպությամբ երկուսն էլ ծնվել են 1863 թ. և մահացել 1914 թ.):

Այն, որ ալյումինի կլարկը երկրի կեղևում բարձր է **(7,8 %)**, վկայում է դրա քարամետության մասին: Երկրի կեղևում պարունակությամբ ալյումինը զիջում է միայն թթվածնին **(45,45%)** և սիլիցիումին **(25,7%)**: Ալյումինը ամենատարածված մետաղն է: Կարևոր հանքատեսակներն են **բոքսիտները՝** $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, **կորունդը՝** Al_2O_3, **նեֆելինը՝** $Na_3K[AlSiO_4]_4$: Ալյումինը գտնվում է նաև դաշտային **սպաթների, փայլարների** և **կավերի** բաղադրության մեջ:

Ալյումինն ունի միայն մեկ կայուն իզոտոպ՝ $^{27}_{13}Al$, որն օժտված է արժեքավոր հատկությամբ և ի տարբերություն $^{10}_{5}B$ իզոտոպի՝ ունի նեյտրոնների կլանման ցածր կտրվածք (**0,23 բարն**), որի շնորհիվ մետաղական ալյումինից պատրաստում են ջերմանջատիչ մարտկոցների պատյաններ:

Գործնականում չփոխազդելով նեյտրոնների հետ՝ մետաղական ալյումինը փոխազդում է մեծ էներգիայով α մասնիկների հետ: 1934 թվականին Ժոլիո-Կյուրի ամուսինները 10 րոպե տևողությամբ ալյումինը ճառագայթել են պոլոնիումի **α** ճառագայթներով, որի արդյունքում ստացվել է ֆոսֆորի ճառագայթաակտիվ իզոտոպ.

$$^{27}_{13}Al(\alpha, n)^{30}_{15}P:$$

Այդպիսով՝ ալյումինի այդ հատկությունները միջուկային քիմիայի զարգացման և արհեստական ճառագայթաակտիվության գիտության ստեղծման համար կատարել են մեծ դեր:

Արդյունաբերական եղանակով ալյումին ստանում են **բոքսիտների** էլեկտրոլիզով: Դրանք նախապես մաքրում են երկաթից և SiO_2-ից ու ճնշման տակ լուծում $NaOH$-ի տաք լուծույթում: Ստացվում է ջրում **լուծելի հիդրոքսոալյումինատ**.

$$Al_2O_3 \cdot 2H_2O + 2NaOH + 5H_2O = 2Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]:$$

Նստվածք են անցնում երկաթի (III) հիդրոքսիդը և SiO_2-ի մեծ մասը՝ $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ձևով: Լուծույթում մնում է SiO_2-ի մի մասը՝ Na_2SiO_3-ի ձևով, որի հեռացման համար ավելացնում են հանգած կիր, լուծելի Na_2SiO_3-ը փոխարկվում է դժվարալույծ $CaSiO_3$-ի:

Ֆիլտրման միջոցով անջատված նատրիումի ալյումինատի լուծույթը ջրով նոսրացնելով՝ հիդրոլիզում են՝ գործընթացն արագացնելու և հեշտ ֆիլտրվող $Al(OH)_3$ ստանալու համար լուծույթով անց են կացնում CO_2 և ավելացնում $Al(OH)_3$-ի բյուրեղախայծ.

$$2Na[Al(OH)_4(H_2O)_2] + CO_2 = 2Al(OH)_3 + Na_2CO_3 + 5H_2O:$$

$Al(OH)_3$-ի ջրազրկումից ստացված օքսիդը լուծում են հալված **կրիոլիտում՝** Na_3AlF_6:

Էլեկտրաքիմիական եղանակով ալյումինի ստացման ժամանակ կրիոլիտի դերը շատ մեծ է. այն կտրուկ իջեցնում է հալման ջերմաստիճանը՝ **2072** ^0C-ից (մաքուր Al_2O_3) մինչև **950**^0C (էվտեկտիկ խառնուրդ՝ **10 %** Al_2O_3-ի լուծույթ կրիոլիտում):

Կրիոլիտը ստացվում է հետևյալ ռեակցիայով.

$$12HF + 2Al(OH)_3 + 3Na_2CO_3 = 2Na_3AlF_6 + 9H_2O + 3CO_2:$$

էլեկտրոլիզն իրականացվում է **130000** ամպեր և **4-5** վոլտ լարման պայմաններում: Կաթոդ է հանդիսանում էլեկտրոլիզարարի իրանը, իսկ որպես անոդ՝ գրաֆիտե ձողերը: Կաթոդի վրա անջատվում է հալված ալյումինը:

Քանի որ հեղուկ մետաղի խտությունն ավելի մեծ է, քան լուծույթինը, ապա այն նստում է էլեկտրոլիզարարի հատակին և չի խանգարում անոդի վրա գազերի անջատմանը:

Կրիոլիտ - ալյումինի օքսիդ հալույթի էլեկտրաքիմիական գործընթացին վերաբերող հիպոթեզները տարբեր են:

Քանիոր կրիոլիտ - ալյումինի օքսիդ հալույթում ալյումինի օքսիդն օժտված է ավելի ցածր քայքայման պոտենցիալով, գտնում են, որ էլեկտրոլիզի ժամանակ առաջինը քայքայվում է Al_2O_3-ը.

$$Al_2O_3 \leftrightarrows 2\,Al^{3+} + 3\,O^{2-}$$

կաթոդի վրա՝ $2Al^{3+} + 6e \rightarrow 2Al$,

անոդի վրա՝ $3O^{2-} - 6e \rightarrow 3/2O_2$:

Ենթադրելով, որ ալյումինի օքսիդը և կրիոլիտը դիսոցվում են ըստ հետևյալ հավասարումների.

$$Al_2O_3 \leftrightarrows 2\,Al_3^{+} + AlO_3^{3-}\,,\ Na_3AlF_6 \leftrightarrows 3Na^{+} + [AlF_6]^{3-}$$

ստացվում է, որ կաթոդի վրա անջատվում է ավելի քիչ էլեկտրադրական ալյումինը, իսկ անոդի վրա լիցքաթափվում է ավելի էլեկտրաբացասական AlO_3^{3-}-ը.

$$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al,\quad 2AlO_3^{3-} - 6e \rightarrow 3/2O_2 + Al_2O_3:$$

Եթե պատկերացնենք, որ կրիոլիտ - ալյումինի օքսիդ հալույթի էլեկտրոլիզի ժամանակ սկզբից քայքայվում է ալյումինի ֆտորիդը, ապա էլեկտրոլիզի գործընթացը տեղի կունենա հետևյալ սխեմայով.

$$Na_3[AlF_6] \leftrightarrows AlF_3 + 3NaF,\ \ AlF_3 \leftrightarrows Al^{3+} + 3F^{-},$$

կաթոդի վրա՝ $Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$

անոդի վրա՝ $F^{-} - 3e \rightarrow 3/2F_2$,

$$Al_2O_3 + 3F = 3/2O_2 + 2AlF_3:$$

(անջատվում է թթվածին և կուտակվում է AlF_3):

Իսկ եթե պատկերացնենք, որ սկզբից կքայքայվի նատրիումի ֆտորիդը, ապա էլեկտրոլիզի սխեման կունենա հետևյալ տեսքը.

$$Na_3[AlKF_6] \leftrightarrows 3NaF + AlF_3,\ \ NaF \leftrightarrows Na^+ + F^-,$$

կաթոդի վրա՝ $6Na^+ + 2AlF_3 + 6e \rightarrow 2Al + 6NaF$ (անջատվում է ալյումին և կուտակվում NaF),

անոդի վրա՝ $6F^- + Al_2O_3 - 6e \rightarrow 3/2O_2 + 2AlF_3$ (անջատվում է թթվածին և կուտակվում է AlF_3): Բերված մեխանիզմները բոլորն էլ ընդունելի են:

Անջատված թթվածնի ազդեցությամբ գրաֆիտե անոդն այրվում է, ընդ որում՝ այդ ժամանակ անջատվում են մեծ քանակությամբ թունավոր նյութեր՝ ածխածնի (II) և (IV) օքսիդներ, ածխաջրածիններ և դրանց ֆտոր ածանցյալները: 1 տ. ալյումինի ստացման համար ծախսվում է մոտ 0,7 տ. անոդ, սակայն առայժմ անոդի համար ուրիշ ավելի հարմար նյութ գտնված չէ:

Էլեկտրոլիզի գործընթացի պարտադիր պայման է սկզբնական խառնուրդում խոնավության բացակայությունը, քանի որ վերջինիս առկայությամբ կրիոլիտը քայքայվում է.

$$2Na_3[AlF_6] + 3H_2O = Al_2O_3 + 6NaF + 6HF,$$

որի հետևանքով խախտվում են էլեկտրոդային գործընթացները. կատոդի վրա անջատվում է ջրածին, իսկ անոդի վրա՝ ֆտոր:

Էլեկտրոնիկայում օգտագործվող հատուկ մաքրության (99,99 %) ալյումին ստացվում է քիմիական տեղափոխման եղանակով. տեխնիկական ալյումինը տաքացվում է AlF_3-ի գոլորշիներում.

$$2Al_h + AlF_{3(g)} \underset{750^0C}{\overset{1050^0C}{\rightleftarrows}} 3AlF_{(g)}:$$

Ցածր ջերմաստիճանում AlF-ը անկայուն է, և մոտ 800 ^{0}C-ից սկսվում է հակադարձ ռեակցիան, այսինքն՝ ալյումինը ռեակցում է բարձր ջերմաստիճանային տիրույթում և մաքուր վիճակում անջատվում ցածր ջերմաստիճանային տիրույթում:

4.13. ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ԵՎ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Բորից ալյումին անցման ժամանակ ատոմների չափերի մեծացմանը զուգահեռ, Э – Э կապի էներգիան նվազում է **286**-ից **(B)** մինչև **168 (Al)** կՋ/մոլ, որը բերում է կովալենտային բորի քառանիստային մոլեկուլային կառուցվածքից դեպի ալյումինի ատոմների խիտ դասավորությամբ խորանարդային կառուցվածքը: Մետաղում ալյումինի ատոմը ունի **12** կոորդինացման թիվ: Այդ մեծ արժեքը և ատոմների խիտ դասավորվածությունը բնութագրական են իոնային և մետաղական կապերով միացություններին: Բորից ալյումին անցման ժամանակ կառուցվածքների այդ սկզբունքային փոփոխությունը պայմանավորում է ոչ միայն ալյումինի ցածր հալման ջերմաստիճանը (գրեթե **1500** ^{0}**C**-ով ցածր բորի հալման ջերմաստիճանից), այլև բորի կիսահաղորդչային հատկությունից ալյումինի մետաղական էլեկտրահաղորդականության անցումը:

Ալյումինը սպիտակաարծաթագույն, հեշտ հալվող, բայց դժվար գոլորշիացող **($t_հ$ = 660 ^{0}C, $t_եռ$ = 2500 ^{0}C)**, թեթև (տեսակարար զանգվածը՝ **2,4 գ/սմ^3**), համեմատաբար փափուկ (կարծրությունը **2,6**) մետաղ է, սակայն մնացած թեթև մետաղներից տարբերվում է մեխանիկական մեծ ամրությամբ (պահում է **6 կգ/սմ^2** ծանրություն): Ալյումինը շատ պլաստիկ է և հեշտ ենթարկվում է մշակման (մինչև **100-150** ^{0}**C** տաքացված ալյումինից ստանում են նրբաթիթեղ և լար): Ալյումինի և պղնձի էլեկտրահաղորդականությունները համեմատելի են, որով և պայմանավորված է ալյումինի մեծ կիրառությունը էլեկտրալարերի արտադրությունում:

Ալյումինը բորի համեմատ քիմիապես ավելի պասիվ է: Կորցնելով **$3s^23p^1$** արժեքային էլեկտրոնները՝ փոխարկվում է ազնիվ գազի կառուցվածք ունեցող (**$2s^22p^6$**) **Al^{3+}** կատիոնի, որը հարևան 2-րդ և 1-ին խմբերի **Mg^{2+}** ու **Na^+** կատիոններին հավասարաէլեկտրոն է: Սակայն միջուկի մեծ լիքի և կորցրած էլեկտրոնների թվի մեծության պատճառով **Al^{3+}** իոնի չափը (**0,053 նմ**) զգալիորեն փոքր է **Mg^{2+}** (**0,072 նմ**) և **Na^+** (**0,102 նմ**) իոնների չափերից, ինչը դարձնում է Al^{3+}-ին ուժեղ բևեռացող և դրան համապատասխան, բևեռացվելու ընդունակ ատոմների, և իոնների հետ դրա կապը կրում է նկատելիորեն կովալենտային բնույթ: Սակայն քիչ բևեռացվող անիոնները (F^- և O^{2-}) **Al^{3+}**-ի հետ շփման ժամանակ գրեթե չեն ձևափոխվում, որի պատճառով **Al-F** և **Al-O** կապերը սովորաբար կրում են իոնային բնույթ:

Մաքուր ալյումինը կայուն է ինչպես օդում, այնպես էլ տաք և սառը ջրում: Բարձր ջերմաստիճաններում փոխազդում է **O_2**-ի, **N_2**-ի, **C**-ի, **S**-ի և հալոգենների հետ՝ առաջաց-

նելով համապատասխանաբար՝ Al_2O_3, AlN, Al_4C_3, Al_2S_3 և AlX_3: Շատ մետաղների հետ առաջացնում է միջմետաղամիացություններ, օրինակ՝ $CuAl_2$, Al_2CuMg և այլն:

Մետաղների լարվածության շարքում ալյումինը գտնվում է ջրածնից բավական ձախ և այդ պատճառով դրա օքսիդացումը ոչ օքսիդի թթուներով ու ջրով թերմոդինամիկորեն հնարավոր է.

$$2Al + 6H^+ + 12H_2O = 2[Al(H_2O)_6]^{3+} + 3H_2,$$
$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2:$$

Սակայն, եթե ոչ օքսիդիչ թթուներում լուծվում է բավական արագ, ապա սովորական պայմաններում ջրի հետ գործնականորեն չի փոխազդում մակերևույթին առաջացող Al_2O_3-ի նուրբ թաղանթի (10^{-6} – 10^{-4} **մմ**) պատճառով, որը պաշտպանում է մետաղը հետագա օքսիդացումից: Դրանով է պայմանավորված ալյումինի կայունությունը ազոտական և ծծմբական թթուների խիտ լուծույթներում, ինչը թույլ է տալիս դրանք տեղափոխել ալյումինե տարաներով.

$$2Al + 6HNO_3 = Al_2O_3 + 6NO_2 + 3H_2O,$$
$$2Al + 3H_2SO_4 = Al_2O_3 + 3SO_2 + 3H_2O:$$

Սակայն նույն թթուներում տաքացման պայմաններում լուծվում է՝ առաջացնելով ալյումինի (III) նիտրատ և սուլֆատ:

Եթե **ամալգամացումով** կամ **մեխանիկական** ճանապարհով ալյումինի օքսիդի պաշտպանիչ թաղանթը հեռացվի, ապա այն հեշտությամբ կլուծվի ջրում: **Ամալգամացման** համար ալյումինի մակերևույթը մշակում են $Hg(NO_3)_2$-ի լուծույթով.

$$2Al + 3Hg(NO_2)_3 = 3Hg + 2Al(NO_3)_3:$$

Անջատված սնդիկը լուծում է ալյումինը՝ առաջացնելով Al/Hg (ամալգամ), որի պատճառով խանգարվում է օքսիդային շերտի ամբողջականությունը, և ալյումինը բուռն փոխազդում է ջրի հետ: Ռեակցիայի արագացմանը նպաստում է նաև առաջացող Al-Hg գալվանական զույգը:

Ալկալիների լուծույթները նույնպես քայքայում են մակերևութային օքսիդային թաղանթը, որի պատճառով դրանց ներկայությամբ ալյումինը նորից փոխազդում է ջրի հետ.

$$2Al + 6H_2O \overset{OH^-}{=} 2Al(OH)_3 + 3H_2,$$

իսկ հիմքի ավելցուկի դեպքում ստացվում է հիդրոքսոակվա կոմպլեքս.

$$2Al + 2NaOH + 10H_2O = 2Na[Al(OH)_4(H_2O)_2] + 3H_2:$$

Թթվածնի հանդեպ ալյումինի մեծ խնամակցության պատճառով դրա օքսիդացումը թթվածնով ուղեկցվում է մեծ քանակությամբ ջերմության անջատումով, որի պատճառով կիրառվում է որպես վերականգնիչ մետաղների օքսիդներից դրանց ստացման համար, օրինակ՝

$$2Al + Fe_2O_3 = 2Fe + Al_2O_3:$$

Այդ գործընթացը հայտնի է որպես **ալյումինաթերմիա** անվանումով, որի ժամանակ անջատված ջերմության հետևանքով օքսիդային թաղանթը ալյումինին չի պաշտպանում հետագա օքսիդացումից:

Բարձր ջերմաստիճաններում ալյումինը վերականգնում է նաև ոչ մետաղներին դրանց օքսիդներից (H_2O, SO_2, NO_2, CO, CO_2 և այլն,) որի պատճառով ալյումինից առաջացած հրդեհները չի կարելի մարել ջրով կամ ածխածնի (IV) օքսիդով:

Մետաղական ալյումինը և դրա համահալվածքները տեխնիկայում և արդյունաբերությունում ունեն լայն կիրառություն: Թռչող սարքերի համար դրանք կառուցվածքային նյութեր են: Այդ է պատճառը, որ ալյումինը հաճախ անվանում են **«թռչող մետաղ»**: Ալյումինի անդրադարձնող հատկությունը հնարավորություն է տալիս դրա նրբաթիթեղը օգտագործելու հայելու արտադրությունում:

4.14. ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ ՋՐԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ալյումինը ջրածնի հետ անմիջականորեն չի փոխազդում, դրա ջրածնային միացությունները ստացվում են անուղղակի ճանապարհով:

Ալյումինի **հիդրիդի** պոլիմերը $(AlH_3)_n$ ստացվում է անջուր երկէթիլեթերում լիթիումի ալյումինահիդրիդի ավելցուկի և ալյումինի քլորիդի փոխազդեցությամբ.

$$3nLi[AlH_4] + nAlCl_3 = 4(AlH_3)_n + 3nLiCl:$$

Ի տարբերություն բորի հիդրիդների՝ (AlH_3)-ը ոչ բևեռային լուծիչներում չլուծվող և չցնդող, պինդ նյութ է:

Բյուրեղային (AlH_3)-ի կառուցվածքը բաղկացած է անվերջ հիմնակմախքում Al-H-Al վեց եռկենտրոն երկէլեկտրոնային կապերով միավորված AlH_6 ութանիստերից: 150 ^0C-ից սկսած՝ քայքայվում է և բուռն փոխազդելով ջրի հետ՝ անջատում է ջրածին.

$$(AlH_3)n + 3nH_2O = nAl(OH)_3 + 3nH_2:$$

Եթերային միջավայրում ալյումինի հալոգենիդներով մշակելով ստացվում են ալյումինի հիդրիդի հալոգենային ածանցյալները.

$$2AlH_3 + AlX_3 = 3AlH_2X,$$
$$AlH_3 + 2AlX_3 = 3AlHX_2$$
$$(X = Cl^-, Br^- \text{ և } I^-):$$

Ալյումինի ջրածնային միացություններից կարևոր նշանակություն ունեն կոմպլեքսային հիդրիդները՝ **$M'[AlH_4]$ (M'** – ալկալիական մետաղ), հատկապես **լիթիումի ալյումինահիդրիդը՝ $Li[AlH_4]$**:

Լիթիումի ալյումինահիդրիդը (լիթիումի քառահիդրոալյումինատ) ստացվում է եթերային լուծույթում **$AlCl_3$**-ի և **LiH**-ի փոխազդեցությամբ.

$$4LiH + AlCl_3 = Li[AlH_4] + 3LiCl:$$

Լիթիումի ալյումինահիդրիդը **Li**-ի կամրջակային ատոմներով կապված **AlH_4^-** քառանիստային խմբերից կազմված կովալենտային միացություն է:

Լիթիումի ալյումինահիդրիդը չնչին խոնավության առկայությամբ հեշտ քայքայվող, չցնդող սպիտակ նյութ է.

$$Li[AlH_4] + 4H_2O = LiOH + Al(OH)_3 + 4H_2,$$

որը օգտագործվում է օրգանական լուծիչների ջրազրկման համար: Ուժեղ վերականգնիչ է և օգտագործվում է **S**-ի, **Si**-ի, **P**-ի, **Cu**-ի, **Sn**-ի և այլ տարրերի հիդրիդների ստացման համար, օրինակ՝

$$Li[AlH_4] + SiCl_4 = LiCl + AlCl_3 + SiH_4,$$
$$Li[AlH_4] + SnCl_4 = LiCl + AlCl_3 + SnH_4:$$

Լիթիումի ալյումինահիդրիդի օգնությամբ ալկենները վերականգնվում են ալկանների, կետոնները՝ սպիրտների, **RNO_2** նիտրոմիացությունները՝ **RNH_2** ամինների և այլն:

4.15. ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ալյումինի (III) օքսիդը՝ Al_2O_3 («կավահող»), ունի մի քանի ձևափոխություններ, որոնցից կարևորը **կորունդն** է՝ **$\alpha - Al_2O_3$**, որի բյուրեղային տարատեսակները խառ-

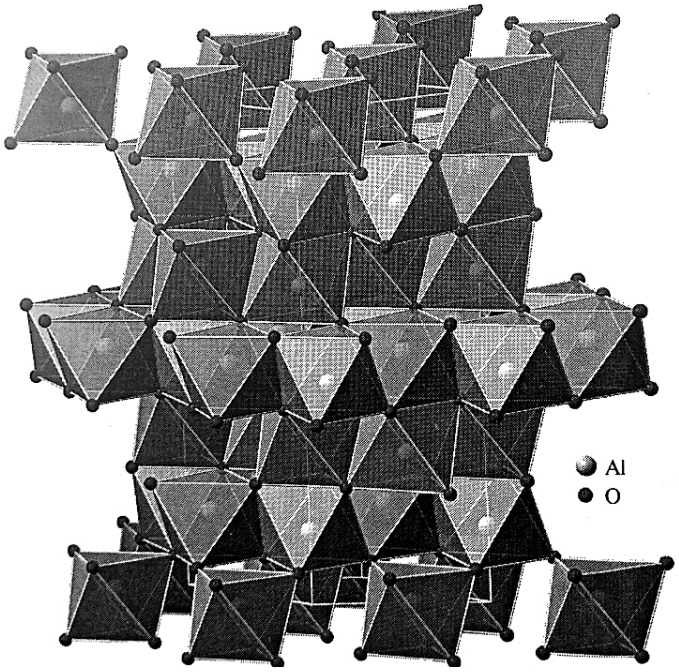
նուրդների պատճառով գունավորված են և բնության մեջ գոյություն ունեն որպես թանկարժեք քարեր. **ռուբին** (մուգ կարմիր, **Cr**-ի խառնուրդ), **սապֆիր** (երկնագույն կամ կապույտ, **Fe**-ի և **Ti**-ի խառնուրդ):

Կորունդը ստացվում է **1000-2000** ^{0}**C**-ում ամոնիում ալյումինային շիբի կամ ալյումինի հիդրոքսիդի քայքայումով.

$$4NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O = 2Al_2O_3 + 2N_2 + 8SO_2 + O_2 + 20H_2O,$$

ինչպես նաև թթվածնի միջավայրում մետաղական ալյումինի այրումով:

Կորունդն ունի O^{2-} իոններով խիտ դասավորությամբ վեցանիստային կառուցվածք, որտեղ ութանիստային դատարկությունների **2/3**-ը զբաղեցված են Al^{3+} կատիոններով: Կորունդում ութանիստային **[AlO_6]** հատվածները իրար միացած են գագաթներով, կողերով և նիստերով (նկ. 4.12).



Նկ. 4.12. Կորունդի բյուրեղային կառուցվածքը (ցույց է տրված գագաթներում թթվածնի ատոմներ ունեցող [AlO_6] ութանիստերը):

Սակայն կորունդում Al^{3+} չորս իոններով O^{2-} իոնի շրջապատն ավելի մոտ է աղավաղված քառանիստայինին: Զույգված **[AlO_6]** քառանիստերի ընդհանուր առկայության պատճառով կորունդում գոյություն ունեն երկարություններով տարբերվող (**0,186** և **0,197 նմ**) երկու տեսակի **Al-O** կապեր:

Կորունդը **4 գ/սմ**^{3} տեսակարար զանգվածով, կարծրությամբ **9**-ի հավասար, թերմոդինամիկական, մեխանիկական և քիմիական բարձր կայունություններով բնութագրվող

սպիտակ փոշի է: Չնայած հալման (2070 ^{0}C) և եռման (3500 ^{0}C) բարձր ջերմաստիճաններին՝ այն հալվում և եռում առանց քայքայման:

Կորունդը թթուների և հիմքերի լուծույթների հետ չի փոխազդում, լուծվում է միայն հիմնային հալույթներում: Քիմիական այդպիսի կայունությունը պայմանավորված է Al^{3+} կատիոնի և O^{2-} անիոնի արտասովոր կայուն կապով, իսկ թերմոդինամիկական և մեխանիկական կայունությունները, անկասկած, բյուրեղային կառուցվածքի առաջացման բարձր էներգիայով, ինչն էլ իր հերթին բացատրվում է ոչ միայն Al^{3+} և O^{2-} իոնների միջև ուժեղ էլեկտրաստատիկ փոխազդեցությամբ, այլև քիմիական կապում կովալենտային բաղադրամասի զգալի ներդրումով:

Բարձր կարծրության շնորհիվ կորունդը լավագույն հղկող նյութերից մեկն է, որը օգտագործվում է հրահեստ հալք անոթների և խողովակների, արտադրություններում, ինչպես նաև որպես տիեզերական սարքերի ջերմապաշտպանիչ ծածկույթ: Արհեստական կորունդն օգտագործվում է ոսկերչությունում և ժամագործությունում:

Ալյումինի օքսիդի մեկ այլ ձևափոխությունը՝ γ-Al_2O_3-ը, ստացվում է մոտ 400 ^{0}C-ում **գիպսիտի** (γ-$Al(OH)_3$) դանդաղ ջրազրկումով.

$$\gamma\text{-}Al(OH)3 \xrightarrow{150^0C} AlOOH \xrightarrow{400^0C} \gamma\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{>400^0C} \alpha\text{-}Al_2O_3:$$

Կորունդի համեմատության այդ ձևափոխությունն ունի ավելի փոքր տեսակարար զանգված (3,5 գ/սմ^3) և ցուցաբերում է ավելի բարձր քիմիական ակտիվության: Հանդիսանալով երկդիմի օքսիդ՝ այն լուծվում է և՛ հիմքերի, և՛ թթուների լուծույթներում.

$$\gamma\text{-}Al_2O_3 + 2NaOH + 7H_2O = 2Na[Al(OH)_4(H_2O)_2],$$
$$\gamma\text{-}Al_2O_3 + 3H_2SO_4 + 9H_2O = [Al(H_2O)_6]_2(SO_4)_3:$$

Ինչպես երևում է γ-Al_2O_3-ի ստացման ռեակցիայից, այն բարձր ջերմաստիճաններում փոխարկվում է կորունդի:

Քանի որ դրա կառուցվածքում, թթվածնի ատոմների խիտ դասավորության դատարկություններում տեղավորված են մետաղի ատոմների միայն $21^1/_3$-ը, այն օժտված է մակակլանիչ («ակտիվացված ալյումինի օքսիդ») և կատալիտիկ հատկություններով ու օգտագործվում է որպես կատալիզատոր և մակակլանող նյութ, ինչպես նաև արհեստական սապֆիրի ստացման համար:

Ալյումինի համար հայտնի են նաև ցածր օքսիդացման աստիճանով օքսիդներ՝ AlO և Al_2O:

Բարձր ջերմաստիճաններում, գազային վիճակում գոյություն ունեցող, շերտավոր սպեկտրալ անալիզի եղանակով հաստատված **ալյումինի (II) օքսիդը** ստացվում է՝ փոշի ալյումինը **3200 ^{0}C**-ում տաքացնելով:

Սովորական պայմաններում գազային վիճակում գտնվող, սպեկտրալ անալիզով հայտնաբերված անկայուն **Al_2O**-ն ստացվում է բարձր ջերմաստիճաններում **Al_2O_3**-ը մետաղական ալյումինով կամ այլ վերականգնիչներով վերականգնելիս, օրինակ՝ **1800 ^{0}C**-ում ընթացող հետևյալ ռեակցիայով.

$$Al_2O_3 + Si = Al_2O + SiO_2:$$

Ալյումինի (I) օքսիդը թթուների հանդեպ կայուն, սակայն հիմքերում դանդաղ լուծվող բյուրեղային կապույտ նյութ է:

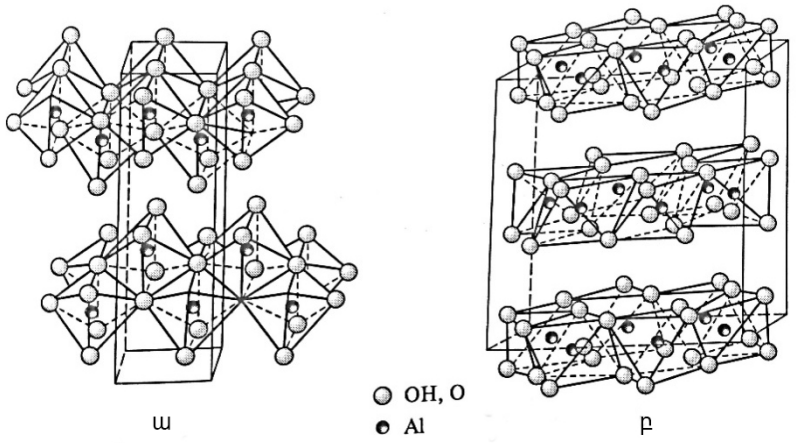
4.16. ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴ: ԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏՆԵՐ ԵՎ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ (III) ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ԱՂԵՐ

Ալյումինի օքսիդի հիդրատացված կարևոր ձևերն են՝ անգույն, դոնդողանման **$Al_2O_3 \cdot nH_2O$**-ը կամ **$Al(OH)_3 \cdot nH_2O$**-ն և բյուրեղային **AlOOH**-ն ու **$Al(OH)_3$**-ը: Բնության մեջ **AlOOH**-ը հանդիպում է որպես բոքսիտների հիմնական բաղադրիչ մասը կազմող **α-AlOOH** և **γ-AlOOH** (համապատասխանաբար՝ **դիասպոր** և **բեմիտ** հանքատեսակներ) ձևափոխություններով:

Ալյումինի (III) աղերի սառը լուծույթների և ամոնիակի ջրային լուծույթի փոխազդեցության ժամանակ առաջանում է դոնդղանման, **ամորֆ $Al(OH)_3$**-ի սպիտակ նստվածք.

$$Al_2(SO_4)_3 + 6NH_3 + 2(X+3)H_2O = 2Al(OH)_3 \cdot XH_2O + 3(NH_4)_2SO_4:$$

Տաքացնելիս այն փոխարկվում է կրկնակի շերտերում ջրածնային կապերով կողերով իրար միացած **[AlO_6]** ութանիստերից կազմված շերտավոր կառուցվածքով բեմիտի՝ **γ-AlOOH** (նկ. 4.13, ա):



Նկ. 4.13. Բեմիտի (ա) և գիպսիտի (բ) կառուցվածքները:

Բյուրեղային $Al(OH)_3$ կարելի է ստանալ՝ նատրիումի ալյումինատի հիմնային լուծույթով CO_2 անցկացնելով.

$$Na[Al(OH)_4(H_2O)_2] + CO_2 = Al(OH)_3 + NaHCO_3 + 2H_2O:$$

Հետաքրքիր է, որ ստացվող նստվածքի կառուցվածքը կախված է ջերմաստիճանից. սառը պայմաններում նստում է **բայերիտ՝** α-$Al(OH)_3$, իսկ տաք լուծույթներից նստեցման ժամանակ՝ **գիպսիտ** (հիդրարգիլլիտ)՝ γ-$Al(OH)_3$: Երկու նյութերն էլ ունեն ընդհանուր կողերով միացված $Al(OH)_3$ ութանիստերից կազմված շերտավոր կառուցվածք (նկ. 4.16, բ):

Ալյումինի հիդրոքսիդը հիմնային գերակշռմամբ երկդիմի նյութ է՝

$$Al(OH)_3 \leftrightarrows Al^{3+} + 3OH^- \ (K_3 = 10^{-9}),$$
$$Al(OH)_3 + H_2O \leftrightarrows H^+ + [Al(OH0_4]^- \ (K = 10^{-8}):$$

Ունենալով երկդիմի հատկություններ՝ այն լուծվում է և՛ թթուներում, և՛ հիմքերում:

Թթուներում լուծվելը չեզոքացման ռեկցիայի գործընթաց է.

$$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O,$$

իսկ հիմքերում՝ կոմպլեքսագոյացման արդյունք, ընդ որում՝ լիգանդի դերը կատարում են հիդրոքսիլի (OH^-) իոնները, օրինակ՝

$$Al(OH)_3 + KOH = K[Al(OH)_4]:$$

Ապացուցված է, որ Al^{3+} իոնը ջրային միջավայրում միշտ ունի 6 կոորդինացման ունակություն և այդ պատճառով ալյումինի հիդրոքսիդի և հիդրոքսոկոմպլեքսների բա-

ղադրությունները պետք է արտահայտել ոչ թե վերը բերված պարզեցված բանաձևերով, այլ բարդ ձևով, ներառյալ հիդրատային ջուրը, օրինակ՝ $[Al(OH)_3(H_2O)_3]$ և $K[Al(OH)_4(H_2O)_2]$:

Ալյումինի հիդրօքսիդի լուծման համար բավական է հավասարամոլային հիմքի ավելացումը, որովհետև այդ դեպքում պայմաններ են ստեղծվում պոլիմերային կառուցվածքով $[Al(OH)_3(H_2O)_3]_n$-ը մոնոմերային կառուցվածքով $[Al(OH)_4(H_2O)_2]$-ի փոխարկելու համար: Հիմքի կոնցենտրացիայի հետագա ավելացումը հանգեցնում է $[Al(OH)_6 \cdot H_2O]^{2-}$ և $[Al(OH)_6]^{3-}$ հիդօքսոկոմպեքսների առաջացման: Al^{3+}-ի կոորդինացման ոլորտում հիդրատային ջուրը փոխարկվում է OH^- իոններով: Այսպիսով՝ հիմնային լուծույթներում ալյումինի անիոնային դերը պայմանավորված է նրանով, որ իոնը կոորդինացնում է հիդրօքսիլ իոններ, ուստի լուծույթում ալյումինատները պետք է դիտարկել որպես կոմպլեքսային միացություններ:

Ջրային լուծույթներում ալկալիական մետաղների ալյումինատների բաղադրությունը ներկայացվում են պարզեցված ձևով՝ $M'AlO_2$ կամ M'_3AlO_3, սակայն նման բանաձևերը չեն արտացոլում ջրային լուծույթներում ալյումինատների կառուցվածքները, որովհետև հիդրատացման հնարավորության շնորհիվ Al^{3+} իոնի կոորդինացման թիվը միշտ 6 է:

Իհարկե, $M'AlO_2$ բաղադրությամբ ալյումինատներ նույնպես գոյություն ունեն, սակայն դրանք ստացվում են պինդ ֆազային ռեակցիայով՝ ալյումինի հիդրօքսիդի կամ օքսիդի և ալկալիական մետաղների հիդրօքսիդների (կամ կարբոնատների) եռակալումով.

$$2Al(OH)_3 + Na_2CO_3 = 2NaAlO_2 + CO_2 + 3H_2O:$$

Եռակալման եղանակով ստացված ալյումինատները ջրի ազդեցությամբ հեշտությամբ փոխարկվում են հիրօքսոալյումինատների, օրինակ՝

$$NaAlO_2 + H_2O = Na[Al(OH)_4(H_2O)_2],$$

դա ցույց է տալիս, որ ջրային լուծույթներում ստացված ալյումինատների և պինդ ֆազային սինթեզի արգասիքների միջև կա խիստ գենետիկական կապ:

Գործնականում կարևոր նշանակություն ունի ալյումինի հիդրօքսոկոմպլեքսների հեշտ հիդրոլիզվելու ունակությունը: Լուծույթում OH^- իոնների նվազումը հանգեցնում է հետևյալ գործընթացին.

$$Al(OH)_3 + OH^- = [Al(OH)_4]^-:$$

Այսինքն՝ հավասարակշռության դեպի ձախ տեղաշարժի պատճառով ստացվում է հիդրօքսիդի նստվածք: Հիդրոլիզը և $Al(OH)_3$-ի նստվածքագոյացումը տեղի են ունենում ոչ միայն ալյումինատների լուծույթների նոսրացման դեպքում, այլև դրանց եռման, ինչպես նաև միջավայրի pH-ը փոքրացնող ազդանյութերի (օրինակ՝ ուժեղ թթուների ամոնիումի աղերի) ավելացման ժամանակ կամ էլ ալյումինատի լուծույթով CO_2-ի հոսք հոսք անցկացնելով (CO_2-ի փոխարեն կարելի է օգտագործել նաև ջրում լուծման ժամանակ թթվային ռեակցիա տվող այլ գազային ազդանյութ):

Աղերը, որոնցում ալյումինը կատարում է կատիոնի դեր, անիոնում ալյումին պարունակող աղերի նման նույնպես ունեն հիդրոլիզվելու մեծ հակում, ընդ որում՝ $[Al(OH)_6]^{3-}$ ակվա իոնները փոխարկվում են տարբեր բաղադրություններով հիդրօքսոկոմպլեքսների կամ $Al(OH)_3$-ի: Ալյումինի ակվա իոնի հիդրոլիզի հավասարակշռությունը բնութագրվում է $K = 5$ մեծությամբ, որը ցույց է տալիս հիդրատային ջրի ապապրոտոնացման ռեակցիայի խիստ տեղաշարժը դեպի աջ.

$$[Al(H_2O_6)]^{3+} \leftrightarrows [Al(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+:$$

Մասամբ դա բնութագրական է նաև ալյումինի հալոգենիդներին, որոնք, լուծվելով ջրում, ենթարկվում են խորը հիդրոլիզի, և այդ պատճառով անջուր AlX_3 հնարավոր չէ ստանալ համապատասխան հիդրատների ջրազրկումով, այսպես՝ $AlCl_3 \cdot 6H_2O$-ի տաքացման ժամանակ տեղի է ունենում $Al(OH)_3$-ի առաջացումով մինչև վերջ ընթացող հիդրոլիզի ռեակցիա.

$$[Al(H_2O_6)]Cl_3 = Al(OH)_3 + 3HCl + 3H_2O:$$

Տաքացման ժամանակ հիդրոլիզի են ենթարկվում նաև ուժեղ թթուներից առաջացած ալյումինի աղերի բյուրեղահիդրատները:

Քանի որ $Al(OH)_3$-ի մոտ գերակշռում են հիմնային հատկությունները, ապա միևնույն պայմաններում ալկալիական մետաղների **հիդրօքսոալյումինատները** հիդրոլիզվում են ավելի ուժեղ, քան ուժեղ թթուների ալյումինային աղերը:

Ալյումինի թույլ թթուների աղերը, ինչպիսին է կարբոնատը, հիդրոլիզի է ենթարկվում և՛ ըստ **կատիոնի,** և՛ ըստ **անիոնի,** այդ պատճառով դրանք հնարավոր չէ ստանալ ջրային լուծույթներից:

Ջրային լուծույթում ալյումինի աղերի և ալկալիական մետաղների կարբոնատների փոխազդեցությունը հանգեցնում է դրանց փոխադարձ չեզոքացման, և հիդրոլիզն ընթանում է մինչև վերջ:

$$2AlCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 6NaCl + 3CO_2:$$

Այսպիսով՝ սխալ է այն պնդումը, որ ալյումինի կարբոնատը նախ առաջանում է և հետո քայքայվում հիդրոլիզի հետևանքով: Իրոք, ալյումինի կարբոնատը և թույլ թթուների այլ աղերը ջրի առկայությամբ, ուժեղ հիդրոլիզի պատճառով ելային ազդանյութերի փոխազդեցությամբ չեն ստացվում:

Ալյումինի աղերի հիդրոլիզվելու հատկությունը օգտագործվում է ջրի մաքրման համար: Այդ աղերի լուծույթների նոսրացման ժամանակ առաջացած $Al(OH)_3$-ը ունի կլանման մեծ մակերևույթ և կլանում է ջրի ոչ ցանկալի խառնուրդները՝ դրանց փոխարկելով տիղմի:

Ալյումինի թթվածնավոր թթուների աղերից գործնական նշանակություն ունեն **նիտրատը** և **սուլֆատը**:

Նիտրատի բյուրեղահիդրատը՝ $(Al(NO_3)_3) \cdot 9H_2O$, շեղանկյունաձև բյուրեղների տեսքով նստում է այդ աղի լուծույթը 73 ^{0}C-ում գոլորշիացնելիս: Նիտրատի լուծույթ ստացվում է՝ տաքացման պայմաններում մետաղական ալյումինը ազոտական թթվում (խտությունը 1,35 գ/սմ^3) լուծելով, թարմ նստեցված ալյումինի հիդրոքսիդի և ազոտական թթվի, ինչպես նաև ալյումինի սուլֆատի և բարիումի նիտրատի լուծույթների փոխազդեցությամբ.

$$Al + 6HNO_3 = Al(NO_3)_3 + 3NO_2 + 3H_2O,$$
$$Al(OH)_3 + 3HNO_3 = Al(NO_3)_3 + 3H_2O,$$
$$Al_2(SO_4)_3 + 3Ba(NO_3)_2 = 2Al(NO_3)_3 + 3BaSO_4:$$

Ալյումինի նիտրատի բյուրեղահիդրատը տաքացնելիս հալվում է և փոխարկվում հեքսահիդրատի $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ կամ $[Al(H_2O)_6](NO_3)_3$:

Ձրում եռացնելիս հիդրոլիզն ընթանում է մինչև վերջ.

$$Al(NO_3)_3 + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3HNO_3:$$

Այն անօրգանական նյութերի լուծահանման ժամանակ օգտագործվում է որպես աղարկիչ:

Ալյումինի սուլֆատի բյուրեղահիդրատը ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) սպիտակ, ասեղնաձև բյուրեղային նյութ է: Այն ստացվում է նոսր ծծմբական թթվում լուծված $Al(OH)_3$-ի լուծույթի կամ 10 %-անոց H_2SO_4-ում լուծված ալյումինի սուլֆատի լուծույթի գոլորշիացմամբ.

$$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 + 12H_2O = Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O,$$

$$2Al + 3H_2SO_4 + 18H_2O = Al_2(SO_4)_3 \bullet 18H_2O + 3H_2:$$

Հիդրոլիզի հետևանքով ալյումինի սուլֆատի լուծույթի միջավայրը թթվային է: Սենյակային ջերմաստիճանում հիդրոլիզի արգասիքներ են հանդիսանում հիմնային աղերը, իսկ տաքացման ժամանակ՝ $Al(OH_3)$-ը.

$$Al_2(SO_4)_3 + 2H_2O \leftrightarrows 2[Al(OH)]SO_4 + H_2SO_4,$$
$$Al_2(SO_4)_3 + 4H_2O \leftrightarrows 2[Al(OH)_2]_2SO_4 + 2H_2SO_4,$$
$$Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O \leftrightarrows 2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4$$

Վակուումում 50 ^{0}C-ում $Al_2(SO_4)_3 \bullet 18H_2O$-ը փոխարկվում է $Al_2(SO_4)_3 \bullet 16H_2O$-ի, իսկ մինչև 340 ^{0}C տաքացման արդյունքում լրիվ կորցնում է բյուրեղաջուրը՝ առաջացնելով անջուր $Al_2(SO_4)_3$-ի սպիտակ փոշի, որը քայքայվում է 770 ^{0}C-ից բարձր ջերմաստիճանում.

$$2Al_2(SO_4)_3 = Al_2O_3 + 6SO_2 + 3O_2:$$

Ալյումինի սուլֆատն օգտագործվում է թղթի արտադրությունում, ջրի մաքրման և շիբերի ստացման համար, իսկ ներկերի արտադրությունում՝ որպես սևեռիչ:

Շիբերն իրենցից ներկայացնում են $M'_2SO_4 \bullet M'''_2(SO_4)_3 \bullet 24H_2O$ կամ $M'M'''(SO_4)_2 \bullet 12H_2O$ (որտեղ $M' = K^+, Na^+, NH_4^+$ և այլն, իսկ $M''' = Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}$ և այլն) կրկնակի սուլֆատներ են:

Շիբերը իրար նման նյութեր են: Դրանք առաջացնում են խորանարդային բյուրեղացանցով անգույն կամ գունավորված գեղեցիկ բյուրեղներ:

Կիրառական նշանակություն ունի կալյում ալյումինային շիբը, որը ստացվում է ալյումինի սուլֆատի բյուրեղահիդրատի և կալիումի սուլֆատի հագեցած լուծույթների խառնուրդների գոլորշիացմամբ.

$$Al_2(SO_4)_3 \bullet 18H_2O + K_2SO_4 + 6H_2O = 2KAl(SO_4)_2 \bullet 12H_2O:$$

Կալիում ալյումինային շիբը տտիպ համով սպիտակ բյուրեղային նյութ է: Ջրում հիդրոլիզվում է այնպես, ինչպես ալյումինի (III)-ի մնացած աղերի բյուրեղահիդրատները.

$$2KAl(SO_4)_2 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + K_2SO_4 + 3H_2SO_4:$$

Հիդրոլիզին նպաստում է շիբի յուրահատուկ կառուցվածքը՝ $[K(H_2O)_6][Al(H_2O)_6](SO_4)_2$: Ինչպես ալյումինի մնացած հիդրատացված աղերում, այնպես էլ շիբում, կոորդինացման ոլորտում Al^{3+} իոնը շրջապատված է 6 մոլեկուլ ջրով, իսկ

SO_4^{2-} իոնները դրա հետ անմիջականորեն կապված չեն, ընդ որում՝ $[K(H_2O)_6]^+$ և $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ կատիոնները սուլֆատ իոնների հետ կապված են ջրածնային կապերով:

Կալիումալյումինային շիբը 65 °C տաքացնելիս կորցնում է տասը մոլեկուլ ջուր, իսկ ավելի բարձր ջերմաստիճաններում ամբողջովին ջրազրկվում է՝ փոխարկվելով **«այրված»** շիբի՝ $KAl(SO_4)_2$:

Կալիումալյումինային շիբը՝ որպես ներկերի խածանյութ, օգտագործվում է տեքստիլ արդյունաբերությունում, բժշկության մեջ, կաշվի դաբաղման և արհեստական թանկարժեք քարերի (ռուբին) ստացման համար:

4.17. ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԸ

Ի տարբերություն ջրի հետ շփվելիս ամբողջովին հիդրոլիզվող բորի հալոգենիդների՝ ալյումինի եռհալոգենիդները կարող են լինել ոչ միայն անջուր, այլ նաև հիդրատացված՝ $AlX_3 \cdot nH_2O$:

Ալյումինի **եռֆտորիդը** հատկություններով էապես տարբերվում է ալյումինի մնացած եռհալոգենիդներից:

Անջուր AlF_3-ը ստացվում է մետաղական ալյումինի և գազային ֆտորի կամ անջուր ֆտորաջրածնական թթվի փոխազդեցությամբ, ինչպես նաև կրիոլիտի և անջուր ալյումինի սուլֆատի խառնուրդի հալումով.

$$2Al + 3F_2 = 2AlF_3,$$

$$2Al + 6HF = 2AlF_3 + 3H_2,$$

$$2Na_3AlF_6 + Al_2(SO_4)_3 = 4AlF_3 + Na_2SO_4:$$

Անջուր ալյումինի ֆտորիդը սպիտակ, իոնային միացություն է: Այն կազմված է ընդհանուր գագաթներով եռաչափ անվերջ հիմնակմախքում միացած AlF_6 ութանիստերից (ReO_3-ի կառուցվածք): Այդպիսի կեղծ պոլիմերային կառուցվածքով է պայմանավորված AlF_3-ի բնութագրական հալման բարձր ջերմաստիճանը (1290 ^{0}C) և փոքր լուծելիությունը: Ալյումինի մնացած հալոգենիդներն ունեն կամ շերտավոր կամ մոլեկուլային կառուցվածք:

Չնայած բորի ֆտորիդի համեմատ ալյումինի (III) ֆտորիդի լյուիսյան թթվային հատկությունը փոքր է, բայց և այնպես այն կոմպլեքս ֆտորիդներ առաջացնելու ժամանակ (օրինակ՝ կրիոլիտի) ցուցաբերում է թթվային հատկություններ:

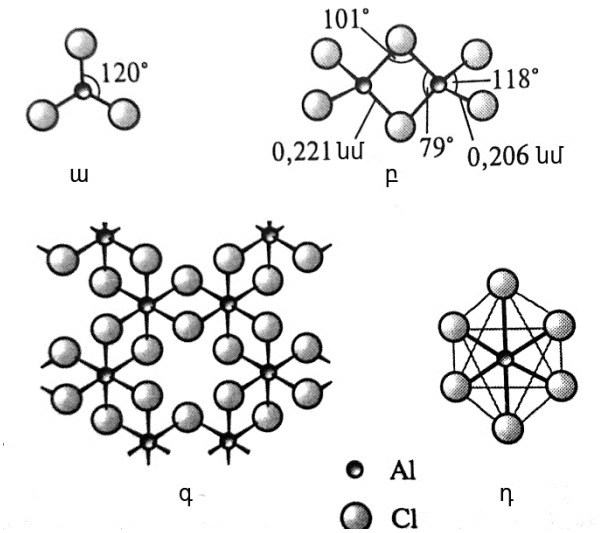
AlF_3-ին բնութագրական է բյուրեղահիդրատների առաջացումը՝ $AlF_3 \cdot nH_2O$ (n= 0,5; 3; 3,5 և 9): Դրանք, ստացվում են ալյումինի հիդրօքսիդի և ֆտորաջրածնական թթվի փոխազդեցությունից առաջացած լուծույթը գոլորշիացնելիս, օրինակ՝

$$2Al(OH)_3 + 6HF + H_2O = 2AlF_3 \cdot 3{,}5H_2O:$$

Եռհալոգենիդներից կիրառական նշանակություն ունի **քլորիդը**, որը փայլուն, անգույն թեփուկների տեսքով նյութ է և ստացվում է 500 ^{0}C-ում ալյումինի փոշու քլորացումով կամ ալյումինի և չոր HCl-ի փոխազդեցությամբ: Կարող է ստացվել նաև 800 ^{o}C-տաքացված կորունդի և ածխի խառնուրդի վրայով քլոր անցկացնելով.

$$2Al + 3Cl_2 = 2AlCl_3,$$
$$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2,$$
$$Al_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2AlCl_3 + 3CO:$$

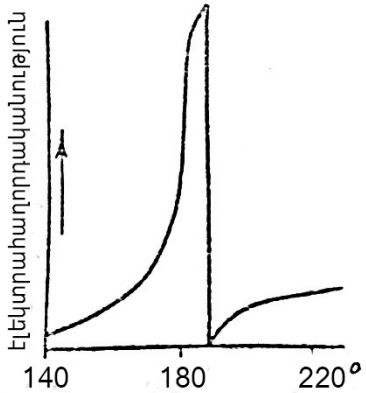
Պինդ ալյումինի եռքլորիդը կառուցված է ընդհանուր կողերով իրար միացած $[AlCl_6]$ ութանիստերից կազմված շերտերից (նկ. 4.14. գ և դ): Բարձր ճնշման տակ տաքացնելիս այն հալվում է: Հեղուկը և դրա վրայի գոլորշիները կազմված են երկբորանի մոլեկուլը հիշեցնող Al_2Cl_6 մոլեկուլներից (նկ. 4.14. բ), դրանք գոլորշում կայուն են մինչև 130 ^{0}C, իսկ դրանից բարձր՝ հարթ եռանկյան ձև ունեցող $AlCl_3$-ի մոլեկուլներից (նկ. 4.14. ա):



Նկ.4.14. Ալյումինի քլորիդի կառուցվածքը.
գոլորշում (ա), հալույթում (բ) և բյուրեղում (գ և դ):

Հալման ջերմաստիճանում դրանում ալյումինի կոորդինացման թիվը վեցից նվազում է չորսի, փոխվում է նաև կառուցվածքը. **իոնայինից** վերածվում է **մոլեկուլայինի**,

ինչի հետևանքով կտրուկ աճում է տեսակարար ծավալը (գրեթե երկու անգամ), իսկ էլեկտրահաղորդականությունը գործնականում վերանում է (նկ.. 4.15):



Նկ.4.15. Ալյումինի քլորիդի էլեկտրահաղորդականության փոփոխությունը՝ կախված ջերմաստիճանից:

Անջուր ալյումինի քլորիդը **420 ^{0}C**-ում չոր թթվածնի ազդեցությամբ քայքայվում է.

$$2Al_2Cl_6 + 3O_2 = 2Al_2O_3 + 6Cl_2:$$

Բորի հալոգենիդների նման անջուր ալյումինի քլորիդը շատ բուռն է փոխազդում ջրի հետ, որն ուղեկցվում է թշշոցով, և անջատվում է մեծ քանակությամբ ջերմություն: Առաջանում է ալյումինի վեց կոորդինացման թվով ներոլորտային հիդրատ.

$$AlCl_3 + 6H_2O = [Al(H_2O)_6]Cl_3:$$

Որպես Լյուիսի թթու՝ եռքլորիդն առաջացնում է տարբեր տեսակի կոմպլեքսային միացություններ, օրինակ՝ $[Al(NH_3)_3]Cl_3$, $K[AlCl_4]$ և այլն:

Անջուր վիճակում ալյումինի քլորիդն օգտագործվում է մնացած հալոգենիդների ստացման համար.

$$AlCl_3 + +3LiX = AlX_3 + 3LiCl \ (X = Br \text{ և } I),$$

ինչպես նաև կոմպլեքսային ամիդների և մետաղ օրգանական միացությունների ստացման համար.

$$AlCl_3 + +4LiY = LiAlY_4 + 3LiCl \ (Y = NH_2 \text{ և } R):$$

Անջուր $AlCl_3$-ը Ֆրինդել-Կրաֆտսի ռեակցիայում օգտագործվում է որպես կատալիզատոր.

$$C_6H_6 + CH_3Cl = C_6H_5CH_3 + HCl:$$

Պինդ վիճակում ալյումինի (III) **բրոմիդը** և **յոդիդը** ընդհանուր կողերով միավորված **[AlX_4]** երկու աղավաղված քառանիստերից կազմված **Al_2X_6** դիմերային մոլեկուլներ են և գոլորշիանում են նույն բաղադրությամբ:

Ալյումինի բրոմիդն օգտագործվում է որպես բրոմացնող ազդանյութ, ինչպես նաև կատալիզատորի դեր է կատարում ցիկլապենտադիենների պոլիմերման ժամանակ: Ալյումինի յոդիդը նույնպես օրգանական քիմիայում կիրառվում է որպես կատալիզատոր:

Հայտնի են նաև **AlX** բաղադրությամբ հալոգենիդներ բոլոր հալոգենների համար: Դրանք հայտնաբերվել են զանգվածասպեկտրազննության եղանակով: Գազային և պինդ վիճակներում դրանք խտացվել են հեղուկ ազոտի ջերմաստիճանում:

Ալյումինի բոլոր միահալոգենիդները պինդ վիճակում անկայուն են, ինչը պայմանավորված է մետաղի և ավելի կայուն եռհալոգենիդների անհամամասնացումով.

$$3AlX = Al + AlX_3:$$

Բարձր ջերմաստիճաններում հակադարձ ռեակցիան տեղաշարժվում է դեպի **AlX**-ի առաջացման կողմը:

4.18. ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ ԱԶԼ ԵՐԿՏԱՐՐ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ալյումինի **նիտրիդը** դժվարահալ (**2000 ^{0}C**) դեղին բյուրեղային նյութ է: Այն ստացվում է՝ ազոտի հոսքում ալյումինի փոշին **800-1000 ^{0}C** ջերմաստիճանում տաքացնելով, էլեկտրական վառարանում ալյումինի օքսիդի և ածխի խառնուրդը ազոտի միջավայրում **1700 ^{0}C**-ում շիկացնելով, ինչպես նաև **900 ^{0}C**-ում ալյումինի փոշու և ամոնիակի փոխազդեցությամբ.

$$2Al + N_2 = 2AlN,$$
$$Al_2O_3 + C + N_2 = 2AlN + 3CO,$$
$$2Al + 2NH_3 = 2AlN + 3H_2:$$

Նիտրիդում ալյումինի և ազոտի ատոմները գտնվում են **sp^3** խաչասերված վիճակում: Այն բյուրեղանում է վյուրցիտի (**ZnS**) նման բյուրեղացանցով՝ շեղանկյունաձև: Չնայած մեխանիկական և քիմիական կայունություններով զիջում է բորի նիտրիդին, այնուամենայնիվ, ալյումինի նիտրիդը բավականին կայուն նյութ է: Քայքայվում է միայն հալման ջերմաստիճանից բարձր ջերմաստիճաններում, իսկ սովորական ջեր-

մաստիճաններում ջրի, թթվածնի, թթուների և հիմքերի հանդեպ կայուն է: 100 ^{0}C-ում սկսում է փոխազդել ջրի հետ, թթվածնի հետ փոխազդում է 940-950 ^{0}C-ում.

$$2AlN + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 2NH_3,$$

$$4AlN + O_2 = 2Al_2O_3 + 3N_2:$$

Բարձր ջերմաստիճաններում փոխազդում է ածխի, ծծմբի, ֆոսֆորի և այլ տարրերի հետ, իսկ հալույթում՝ հիմքերի հետ.

$$4AlN + 3C = Al_4C_3 + 2N_2,$$

$$AlN + 3KOH = K_3AlO_3 + NH_3:$$

Ալյումինի նիտրիդն ունի կիսահաղորդչային հատկություն և օգտագործվում է լուսադիոդների ստացման համար որպես արևային էներգիան էլեկտրականի կերպափոխիչ, ջերմազույգի էլեկտրամեկուսիչ և հրահեստ նյութ:

Անջուր ալյումինի **սուլֆիդը** ջերմանջատիչ արդյունքով հեշտությամբ ստացվում է ալյումինի փոշու և ծծմբի խառնուրդի այրումով.

$$2Al + 3S = Al_2S_3:$$

Ստացվում է նաև տաքացման պայմաններում՝ անջուր ալյումինի սուլֆատը ջրածնով վերականգնելով.

$$Al_2(SO_4)_3 + 12H_2 = Al_2S_3 + 12H_2O:$$

Սուլֆիդը դեղին, թափանցիկ բյուրեղային նյութ է: Ջրի միջավայրում աստիճանաբար փոխարկվում է $Al(OH)_3$-ի և H_2S-ի:

Գործնականորեն հիդրոլիզն ընթանում է մինչև վերջ.

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

Ջրային լուծույթում նման արդյունքով են ընթանում նաև ալյումինի աղերի և ալկալիական մետաղների սուլֆիդների փոխազդեցությունը.

$$2AlCl_3 + 3Na_2S + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S + 6NaCl:$$

Ալյումինի **կարբիդը՝** Al_4C_3, ստացվում է՝ ջրածնի միջավայրում 1800-1900 ^{0}C-ում ալյումինի փոշու և ածխի փոխազդեցությամբ կամ ալյումինի օքսիդը 2000 ^{0}C-ում ածխով վերականգնելով.

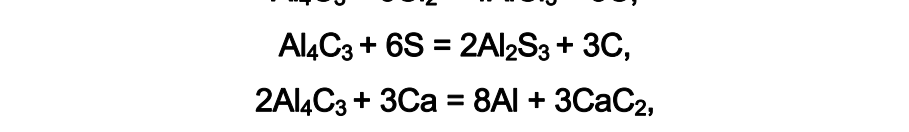
$$4Al + 3C = Al_4C_3,$$

$$2Al_2O_3 + 9C = Al_4C_3 + 6CO:$$

Կարբիդն անգույն, թափանցիկ, բավականին կարծր բյուրեղային նյութ է: Սովորական պայմաններում ջրով հեշտությամբ քայքայվում է.

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

Տաքացման պայմաններում փոխազդում է քլորի և ծծմբի, կալցիումի հետ, իսկ ավելի բարձր ջերմաստիճաններում վերականգնում է պղնձի և կապարի օքսիդներին.



$$Al_4C_3 + 6Cl_2 = 4AlCl_3 + 3C,$$
$$Al_4C_3 + 6S = 2Al_2S_3 + 3C,$$
$$2Al_4C_3 + 3Ca = 8Al + 3CaC_2,$$
$$Al_4C_3 + 12CuO = 2Al_2O_3 + 12Cu + 3CO_2:$$

Ալյումինի կարբիդն օգտագործվում է լաբորատորիայում մեթանի ստացման համար, ինչպես նաև որպես վերականգնիչ:

4.19. ԳԱԼԻՈՒՄԻ ԵՆԹԱԽՈՒՄԲ: ՏԱՐԱԾՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ: ԻԶՈՏՈՊԱՅԻՆ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Դեռևս 1871 թվականին Մենդելեևը կանխագուշակել էր մինչ այդ անհայտ, ալյումինին նման տարրի՝ **էկաալյումինի** գոյությունը և նկարագրել դրա հիմնական հատկությունները, ընդ որում՝ նա նաև ենթադրել էր, որ այդ տարրը կհայտնաբերվի սպեկտրալ անալիզի եղանակով:

Ֆրանսիացի գիտնական Պ. Է. Լեկոկ դե Բուաբադրան 1875 թվականին հենց այդ եղանակով պիրենեյան ցինկի **խաբուսակի** հետազոտման ժամանակ հայտնաբերեց նոր տարր, առանձնացրեց դրա միացությունը և որոշեց դրա մի քանի հատկությունները: Ի պատիվ իր հայրենիքի՝ Ֆրանսիայի (լատ. «Գալլիա»)՝ նոր տարրը նա անվանեց **գալիում**:

Անբավարար մաքրության պատճառով Պ. Է. Լեկոկ դե Բուաբադրանի որոշած գալիումի տեսակարար զանգվածը (**4,7 գ/սմ^3**) չէր համապատասխանում Մենդելեևի կողմից կանխագուշակածի (**5,9 - 6,0 գ/սմ^3**) հետ, որի մասին Մենդելեևը հայտնեց նրան: Ավելի մանրակրկիտ մաքրելով պատրաստուկները՝ ֆրանսիացի գիտնականը ստացավ Մենդելեևի կանխագուշակածի հետ ճիշտ համընկնում (**5,9 գ/սմ^3**): Գալիումի հայտնաբերումը պարբերական օրենքի մեծագույն հաղթանակն էր: Իզուր չէ, որ Մենդելեևը

ֆրանսիացուն համարում էր օրենքի «ամրապնդողներից» մեկը: Նույն ֆրանսիացուն է պատկանում հետևյալ միտքը. «Այն ինչ տվել է Մենդելեևը, չի կարելի կասկածել»:

Ինդիումը հայտնաբերվել է 1863 թվականին գերմանացիներ Ֆ. Ռեյխի և Տ. Ռիխտերի կողմից: Սպեկտրալ անալիզի եղանակով ցինկի խաբուսակի նմուշներից մեկի ուսումնասիրման ժամանակ նրանք բացահայտեցին այդ ժամանակ հայտնի տարրերից ոչ մեկին չպատկանող երկու վառ կապույտ գծեր, որոնք բնորոշ էին հին ժամանակներից օգտագործվող ինդիգո ներկանյութին, որտեղից էլ առաջացել է տարրի անվանումը՝ **«ինդիեմ»**: Սկզբում դրան վերագրել են 75 ատոմային զանգված: Հետագայում (1869-1871 թթ.) Մենդելեևը, այդ տարրի տեսակարար ջերմունակությունը և քիմիական հատկությունները ուսումնասիրելով, եկավ այն եզրակացության, որ ինդիումի ատոմային զանգվածը պետք է լինի մոտ **114**, իսկ շիբեր առաջացնելու հատկության շնորհիվ պետք է դասվի ալյումինի նմանակների շարքին, ինչը ռենտգենադիտման եղանակով հետագայում հաստատեց Գ. Մոզլին:

Սպեկտրոսկոպիական եղանակով ծծմբական թթվի արտադրական թափոնների ուսումնասիրման ժամանակ 1861 թվականին անգլիացի գիտնական Ու. Կրուկսը դրանց սպեկտրում հայտնաբերեց վառ կանաչ գիծ, որը բնորոշ չէր մինչ այդ հայտնի տարրերից ոչ մեկին: Նրան հաջողվեց անջատել նոր տարրի քիչ քանակությամբ միացություն, իսկ տարրն անվանեց **«թալիում»** (հունարեն՝ **«թարմ կանաչ ճյուղ»** բառից):

Հետաքրքիր է, որ գրեթե Կրուկսի հետ միաժամանակ, նույն եղանակով և նույնանման թափոններից այդ տարրը հայտնաբերեց նաև ֆրանսիացի քիմիկոս Կ. Լապը: Նա ստացավ 14 գ. մաքուր մետաղ և մանրակրկիտ նկարագրեց դրա հատկությունները: Սակայն մետաղի հայտնաբերման հեղինակային նախապատվությունը տրվեց Կրուկսին, որովհետև Կ. Լապի հետազոտությունը հրապարակվել էր մի փոքր ավելի ուշ:

Գալիումի ենթախմբի տարրերը դասվում են **հազվագյուտ** և **ցրված** տարրերի շարքին: Ըստ զանգվածի՝ դրանց պարունակությունը երկրակեղևում համապատասխանաբար կազմում՝ **4,6 • 10^{-4} %, 2 • 10^{-6} %,** և **8 • 10^{-7} %**: Ծծմբի նկատմամբ դրանք ցուցաբերում են ավելի մեծ խնամակցություն, քան թթվածնի, այդ պատճառով միշտ սուլֆիդների խառնուրդների ձևով գտնվում են սուլֆիդային հանքանյութերում, օրինակ՝ **գերմանիտում, պիրիտում, քալկոպիրիտում** և այլն: Ունենալով ծծմբի հանդեպ մեծ խնամակցություն, այնուամենայնիվ, իոնային շառավիղների մոտիկության հետևանքով **գալիումը բոքսիտներում** ուղեկցում է ալյումինին (R_{Ga}^{3+} **= 0,062 նմ,** R_{Al}^{3+} **= 0,053 նմ**), իսկ **թալիումը՝ ալյումասիլիկատներում** կալիումին (R_{Te}^{+} **= 0,150 նմ,** R_{K}^{+} **= 0,138 նմ**): Իհարկե, գալիումի ենթախմբի տարրերն ունեն նաև սեփական հանքատեսակներ (**$CuGaS_2$**՝

գալիտ, $CuInS_2$՝ ռոկեզիտ, $TlAlS_2$՝ լորանիտ և **Tl_2O_3՝ ավիցենիտ**), որոնք քիչ են հանդիպում և չունեն գործնական նշանակություն:

Գալիումի ենթախմբի բոլոր երեք տարրերն էլ ունեն երկուական կայուն իզոտոպներ: Դրանք են՝ **^{69}Ga (60,5 %)** և **Ga (39,50 %); 113In (4,33 %)** և **115In (95,67 %); ^{205}Tl (70,50 %)** և **$^{203}Te^{+}$ (29,50 %)**:

4.20. ԳԱԼԻՈՒՄԻ ԵՆԹԱԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Գալիումի արդյունաբերական ստացման հիմնական աղբյուր են ծառայում **0,002-0,006 % Ga** պարունակող **բոքսիտները**:

Ալյումինի արտադրությունում գալիումը հանդիսանում է կողմնակի արգասիք:

Բոքսիտների հիմնային մշակման ժամանակ գալիումն ալյումինի հետ անցնում է լուծույթ.

$$Ga_2O_3 + Na_2CO_3 + 8H_2O = 2Na[Ga(OH)_4H_2O)_2] + CO_2,$$
$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 + 8H_2O = 2Na[Al(OH)_4H_2O)_2] + CO_2:$$

Ալյումինի ստացման ժամանակ CO_2 անցկացնելիս լուծույթը հարստանում է գալիումով, իսկ ալյումինը նստում է հիդրոքսիդի ձևով: Լուծույթից Ga^{3+} իոնը նստեցնում են կալիումի ֆերոցիանիդով.

$$4Ga^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} = Ga_4[Fe(CN)_6]_3:$$

Վերջինիս շիկացումից ստացվում է Ga_2O_3-ի և Fe_2O_3-ի խառնուրդ.

$$4Ga_4[Fe(CN)_6]_3 + O_2 = 8Ga_2O_3 + 6Fe_2O_3 + 32(CN)_2:$$

Ստացված օքսիդների խառնուրդը հալեցնում են $KHSO_4$-ի հետ, ստացվում է գալիումի (III) և երկաթի (III) սուլֆատների խառնուրդ.

$$Ga_2O_3 + 6KHSO_4 = Ga_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 3H_2O,$$
$$Fe_2O_3 + 6KHSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 3H_2O:$$

Խառնուրդը մշակում են ալկալու լուծույթի ավելցուկով, որի հետևանքով երկաթը $Fe(OH)_3$-ի ձևով անցնում է նստվածք, իսկ գալիումը **գալատի** ձևով մնում է լուծույթում.

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6KOH = 2Fe(OH)_3 + 3K_2SO_4,$$
$$Ga_2(SO_4)_3 + 8KOH + H_2O = 2K[Ga(OH)_4(H_2O)_2] + 3K_2SO_4:$$

Գալատի լուծույթն օգտագործվում է էլեկտրոլիտային եղանակով մետաղական գալիումի ստացման համար:

Մետաղի հետագա մաքրումը կատարվում է **զոնային** հալման եղանակով:

Ինդիում ստանալու համար ցինկի և կապարի արտադրական թափոնները մշակում են ծծմբական թթվով, այնուհետև լուծույթից ծանր մետաղները նստեցնում են ծծմբաջրածնով, իսկ լուծույթում մնացած ինդիումը՝ $In(OH)_3$-ի ձևով, նստեցնում են ամիակով: Վերջինս, հանքային թթվով մշակելով, փոխարկում են աղի լուծույթի, որից մետաղական ինդիումը կարելի է կորզել ցինկով կամ ալյումինով ցեմենտացումով, էլեկտրոլիզով կամ իոնափոխանակային խեժի օգնությամբ: Մաքուր մետաղ ստացվում է զոնային հալման եղանակով:

Թալիումի ստացման հիմնական հումք են թալիում պարունակող ցինկի խաբուսակի և պիրիտի բովումից առաջացած փոշիները: Փոշին լուծում են տաք ջրում, այնուհետև թալիումը լուծույթից նստեցնում են աղաթթվով՝ քլորիդի ձևով, կամ ցինկով՝ մետաղական վիճակում: Տեխնիկական թալիումը մաքրելու համար այն լուծում են նոսր ծծմբական թթվում, որը հնարավորություն է տալիս ազատվելու կապարի, գերմանիումի, արսենի և սելենի խառնուրդներից: Թալիումը հաճախ հանդիպում է ծծմբական թթվի արտադրության ժամանակ առաջացած նստվածքներում: Մետաղը մաքրում են նոսր ծծմբական թթվի լուծույթում Tl_2SO_4-ի էլեկտրոլիզով և ջրածնի միջավայրում **380** ^{0}**C**-ում վերահալեցնելով:

Ապակիներին հարակցվելու և մեծ անդրադարձման հատկությունների շնորհիվ, մետաղական **գալումն** օգտագործվում է բարձր որակի հայելիների արտադրությունում: Բուժական բարձր արդյունավետություն ստանալու համար սնդիկային լամպերի կատոդը պատրաստում են **ալյումին-գալիումային** համահալվացքից, ինչը տալիս է կարմիր և կապույտ գույներով հարուստ ճառագայթման հնարավորություն: Կիրառական մեծ նշանակություն ունեն գալիումի համահալվածքները, օրինակ՝ **35-50% Bi, 15-40 % Pb, 17-18 % Sn** և **3-10 % Ga** համահալվածքը օգտագործվում է միջուկային ռեակտորներում որպես ջերմակիր, իսկ գալիումի համահալվածքը՝ ինդիումի և անագի հետ (օրինակ՝ **95 % Ga** և **5 % In** կամ **60 % Sn, 30 % Ga** և **10 % In**) կվարցային ջերմաչափերում: Գալիումի պնիկտոգենիդները (գալիումի երկտարր միացությունները 15-րդ խմբի տարրերի հետ) օգտագործվում են որպես լուսային էներգիան էլեկտրականի կերպափոխիչներ, ինչպես նաև որպես ջերմա և լուսաէլեկտրական գեներատորներ:

Մետաղական **ինդիումից** պատրաստում են ինքնաթիռների և դիզելային շարժիչների առանցքակալներ: Մեծ անդրադարձնող հատկությամբ օժտված հայելու արտա-

դրության համար ինդիումը ամենալավ մետաղն է: Այդպիսի հայելիները ժամանակի ընթացքում անդրադարձնող հատկությունը չեն կորցնում և տեղադրվում են հզոր անդրադարձային աստղադիտակներում: Ինդիումը թիթեղի տեսքով օգտագործվում է միջուկային տեխնիկայում, այն լավ կլանում է նեյտրոնները.

$$^{115}_{49}\text{In} + {}^{1}_{0}\text{n} \rightarrow \beta + {}^{115}_{50}\text{Sn}:$$

Ինդիումի և ածխի խառնուրդը՝ որպես քսայուղ, օգտագործվում է ներքին այրման շարժիչներում (փոքրացնում է շարժվող մասերի շփումը): Ինդիումը օգտագործվում է որպես էլեկտրոլիտային ծածկույթ՝ մետաղները կերամաշումից պաշտպանելու համար: Ինդիումը և ինդիումի պնիկտոգենիդները օգտագործվում են կիսահաղորդիչային տեխնիկայում, իսկ դրա համահալվածքները՝ հիմնային կուտակիչների արտադրությունում և ատամնաբուժությունում՝ որպես ատամալցոն և այլն:

Թունավորության պատճառով թալիումի և դրա միացությունների կիրառությունը սահմանափակ է: Թալիումի հալոգենիդներից պատրաստում են լուսադիոդներ:

4.21. ԳԱԼԻՈՒՄԻ ԵՆԹԱԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ԵՎ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Գալիումի ենթախմբի տարրերը թեթև, դյուրահալ (աղ. 4.3) սպիտակաարծաթագույն մետաղներ են:

Դյուրահալությամբ գալիումը զիջում է միայն **սնդիկին** և **ցեզիումին**:

Մետաղական **գալիումի** փխրուն կառուցվածքը (ի տարբերություն մնացած մետաղների) կազմված է թույլ Վանդերվալսյան ուժերով կապված Ga_2 երկատոմներից, ընդ որում՝ պարզվում է, որ պինդ մետաղական գալիումի կառուցվածքում **Ga - Ga** հեռավորություններից մեկը բավական կարճ է (**0,247 նմ**), քան մնացածը (երկու կապերն ունեն **0,270 նմ** երկարություն, երկուսը՝ **0,274 նմ**, իսկ մյուսը՝ **0,279 նմ**): Դրանով են բացատրվում գալիումի հալման ցածր ջերմաստիճանը և հեղուկ վիճակի յուրահատուկ միջակայքը՝ **30 - 2204 ^{0}C**:

Գալիումի երկատոմությունը պահպանվում է նաև հալված մետաղում, սակայն գոլորշիներում այն միատոմանի է: Գալիումի հալման ժամանակ խտությունը աճում է (նման անկանոնությունը հատուկ է նաև ջրին): Հալույթի խտացված կառուցվածքը քայքայելու համար պահանջվում է լրացուցիչ էներգիա, որով և պայմանավորված է գալիու-

մի եռման բարձր ջերմաստիճանը: **Մոլեկուլային** կառուցվածքը, որով պայմանավորված է ալյումինի համեմատ գալիումի հալման ցածր ջերմաստիճանը, բացատրվում է կովալենտային կապեր առաջացնելու հակումով («փափուկ-փափուկ»): Էլեկտրահաղորդականությամբ գալիումը գրեթե երկու անգամ գերազանցում է սնդիկին:

Ինդիումի հալման ջերմաստիճանը **157 ^{0}C** (աղ. 4.3) ավելի բարձր է, քան գալիումինը, բայց և այնպես, հարաբերականորեն ցածր է: Մետաղական ինդիումի քառանիստային կառուցվածքը խիտ դասավորությամբ խորանարդայինից քիչ է տարբերվում: Ինդիումի յուրաքանչյուր ատոմն ունի չորս հարևան մոտիկ ատոմներ (**In-In, 0,325 նմ**) և ավելի հեռու՝ ութ ատոմներ (**0,338 նմ**): Այսինքն՝ **Ga_2** տեսակի կապակցություններ չկան: Սակայն խորանարդային խիտ դասավորությունով մետաղի համար ինդիումի «բավական ցածր» հալման ջերմաստիճանը թույլ է տալիս ենթադրել, որ մետաղական ինդիումի տաքացման ժամանակ տեղի է ունենում խորանարդային խիտ դասավորության կառուցվածքի վերակառուցում՝ կեղծ մոլեկուլայինի (նման **Ga_2**-ի), որը և ապահովում է հալման ցածր ջերմաստիճանը:

Մեծ կոորդինացման թվով (12) **թալիումը** բյուրեղանում է վեցանիստային կառուցվածքում, սակայն տաքացման ժամանակ վերափոխվում է ծավալակենտրոնացված խորանարդայինում:

Գալիումը և **ինդիումն** ալյումինի նման օդում առաջացնում են օքսիդի նուրբ թաղանթ, ինչը պաշտպանում է դրանց հետագա օքսիդացումից: Ի տարբերություն գալիումի և ինդիումի՝ **թալիումն** օդում կայուն չէ և արագ օքսիդանում է՝ պատվելով **Tl_2O** -ի սև կեղևով, այդ պատճառով թալիումի ձուլազանգվածները լաքապատում են: Գալիումը և ինդիումն առանց թթվածնի առկայության սառը և տաք ջրի հետ չեն փոխազդում, իսկ թալիումը ալկալիական մետաղների նման ջրում փոխարկվում է **TlOH**-ի:

Գալիումի ենթախմբի մետաղները տաքացման պայմաններում փոխազդում են ոչ մետաղների հետ (**O_2, N_2, S,** հալոգեններ և այլն): Գալիումը և ինդիումը առաջացնում են **+3** օքսիդացման աստիճանով համապատասխան միացություններ, իսկ թալիումը՝ **+1**:

Գտնվելով լարվածության շարքում ջրածնից ձախ՝ այդ մետաղները լուծվում են հանքային թթուների նոսր լուծույթներում՝ առաջացնելով համապատասխան աղերը (դրանցում **Ga**-ը և **In**-ը գտնվում են **+3** օքսիդացման աստիճանով, իսկ թալիումը **+1**): Ջրում հալոգենիդների ցածր լուծելիության պատճառով թալիումը հալոգենաջրածնային թթուներում (բացառությամբ **HF**-ի) գրեթե չի լուծվում: Մետաղական թալիումը լուծույթ անցկացնելու համար ամենալավ ազդանյութ է հանդիսանում ազոտական թթուն.

$$3Tl + 4HNO_3 = 3TlNO_3 + NO + 2H_2O:$$

Հետաքրքիր է, որ թալիումը նոսր ազոտական թթվից (**10-20 %**-անոց) մանգանի և մագնեզիումի նման դուրս է մղում ջրածին.

$$2Tl + 2HNO_3 = 2TlNO_3 + H_2:$$

Գալիումը, ի տարբերություն հիմնային հատկություններ ցուցաբերող ինդիումի և թալիումի, թեպետ շատ դանդաղ, բայց և այնպես, փոխազդում է ալկալիների ջրային լուծույթների հետ.

$$2Ga + 2MOH + 10H_2O = 2M[Ga(OH)_4(H_2O)_2] + 3H_2:$$

Գալիումի ենթախմբի տարրերը փոխազդում են մետաղների հետ և առաջացնում միջմետաղամիացություններ ու տարբեր բաղադրություններով համահալվածքներ:

Պարզվել է, որ թունավորությամբ գալիումը զգալիորեն գերազանցում է սնդիկին և արսենին: Ինդիումը և թալիումը, ինչպես և դրանց միացությունները, ավելի թունավոր են, քան գալիումը և դրա միացությունները: Ինդիումի միացությունների չնչին քանակությունը խթանում է մազերի աճին, իսկ թալիումի աղերի նման քանակությունը, ընդհակառակը, առաջացնում է մազաթափություն, ինչը կարևոր է որոշ մաշկային հիվանդությունների բուժման ժամանակ:

4.22. ՋՐԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Գալիումի ենթախմբի տարրերը ջրածնի հետ չեն փոխազդում. դրանց ջրածնային միացությունները ստացվում են կողմնակի ճանապարհով:

Ատոմների չափերի մեծացման և էլեկտրաբացասականության նվազման հետևանքով **B-Tl** շարքում **ЭH$_3$** հիդրիդներում **Э-H** կովալենտային կապի կայունությունը նվազում է, սակայն գալիումի ենթախմբի տարրերի ջրածնային միացությունները գոյություն ունեն և դասվում են կովալենտային կապով միացությունների շարքին: Դրանք սովորական պայմաններում չցնդող, ոչ բևեռային լուծիչներում չլուծվող, անկայուն, պոլիմերային կառուցվածքով պինդ նյութեր են և ուժեղ վերականգնիչներ:

Գալիումի հիդրիդը **$(GaH_3)_n$** սպիտակ նստվածքի ձևով ստացվում է **0 ^{0}C**-ում եթերային լուծույթում լիթիումի քառահիդրոգալատի և գալիումի (III) քլորիդի փոխազդեցամբ.

$$3nLi[GaH_4] + nGaCl_3 = 4(GaH_3)_n + 3nLiCl:$$

Ջրի, թթուների և հիմքերի հետ փոխազդեցության ժամանակ, ինչպես նաև վակուումում **140 ^{0}C** տաքացնելիս անջատվում է ջրածին:

$$(GaH_3)_n + 3nHCl = nGaCl_3 + 3nH_2:$$

Հայտնի է նաև **երկգալանը**, որը կառուցվածքով նման է երկբորանին և ստացվում է՝ քառամեթիլ երկգալանը էթիլամինով մշակելով.

$$3Ga_2H_2(CH_3)_4 + 4N(C_2H_3)_3 = Ga_2H_6 + 4Ga(CH_3)_3 \leftarrow N(C_2H_5)_3:$$

Երկգալանը **-21 ^{0}C**-ում պնդացող, **139 ^{0}C**-ում եռացող, ցնդող հեղուկ է:

Ինդիումի և **թալիումի** հիդրիդները սպիտակ նստվածքի ձևով ստացվում են գալիումի հիդրիդի նման, դրանք ավելի անկայուն են և արդեն սենյակային ջերմաստիճանում քայքայվում են՝ փոխարկվելով ցածրարժեք հիդրիդային պոլիմերի՝ **$(MH)_n$**, անջատելով ջրածին: Հարկ է նշել, որ առաջացող ցածրարժեք հիդրիդներից **$(TlH)_n$**-ը սենյակային ջերմաստիճանում չոր օդում կայուն է, սակայն խոնավության առկայության դեպքում արագորեն քայքայվում է.

$$(TlH)_n + nH_2O = nTlOH + nH_2:$$

Ինդիումի ցածրարժեք հիդրիդը օդում անմիջապես փոխարկվում է **In_2O_3**-ի.

$$2InH + 2O_2 = I_2O_3 + H_2O:$$

Բորի և ալյումինի հիդրիդների նման գալիումի ենթախմբի տարրերն առաջացնում են **$[MH_4]^-$** հիդրիդային կոմպլեքսներ.

$$4LiH + MCl_3 \xrightarrow{\text{եթեր}} Li[MH_4] + 3LiCl:$$

Լիթիումի **քառահիդրոգալատը ($Li[GaH_4]$)** սենյակային ջերմաստիճանում դանդաղ քայքայվող սպիտակ նյութ է.

$$2Li[GaH_4] = 2LiH + 2Ga + 3H_2:$$

Այն «ավելի մեղմ» վերականգնիչ է, քան **$Li[AlH_4]$**-ը:

Լիթիումի **քառահիդրոինդատը ($Li[InH_4]$)**, արդեն քայքայվում է **0 ^{0}C**-ում:

Ջրի հետ **$[MH_4]^-$** իոն պարունակող միացությունները փոխազդում են շատ բուռն, երբեմն պայթյունով, օրինակ՝

$$[GaH_4]^- + 6H_2O = [Ga(OH)_4(H_2O)_2]^- + 4H_2:$$

Հիդրիդային կոմպլեքսների կայունությունը կախված է ինչպես $[MH_4]^-$ խմբավորումներ առաջացնող տարրի բնույթից, այնպես էլ՝ արտաքին ոլորտի կատիոնների բնույթից:

Հիդրոլիզի ռեակցիայի հակումով, ինչպես նաև ջերմային կայունությամբ, 13-րդ խմբի տարրերի հիդրատային կոմպլեքսները դասավորվում են հետևյալ շարքով.

$$[BH_4]^- > [AlH_4]^- > [GaH_4]^- > [InH_4]^- \approx [TlH_4]^-:$$

Նույն շարքում $ЭH_3$-ի դոնորակցեպտորային կապ առաջացնելու հակումը նվազում է: Օրինակ՝ ջրային լուծույթում $M[BH_4]$-ը մասամբ է հիդրոլիզվում, իսկ $[AlH_4]^-$ և $[GaH_4]^-$ խմբավորումներ պարունակող ածանցյալները նույնիսկ խոնավ օդում պայթում են:

4.23. ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Գալիումի ենթախմբի տարրերի M_2O_3 բաղադրությամբ օքսիդները չցնդող, դժվարահալ (համապատասխանաբար՝ 1795 ^{0}C, 1900 ^{0}C և 716 ^{0}C), գործնականում ջրում չլուծվող նյութեր են:

Գալիումի (III) օքսիդը սպիտակ փոշու ձևով ստացվում է՝ մետաղն օդում կամ թթվածնի միջավայրում 260 ^{0}C-ում տաքացնելով, ինչպես նաև գալիումի (III) նիտրատը կամ սուլֆատը շիկացնելով.

$$4Ga + 3O_2 = 2Ga_2O_3,$$

$$4Ga(NO_3)_3 = 2Ga_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2,$$

$$4Ga_2(SO_4)_3 = 2Ga_2O_3 + 6SO_2 + 3O_2:$$

Գալիումի (III) օքսիդն ունի այլաձևություններ, որոնք կառուցվածքով նման են Al_2O_3-ի համապատասխան ձևափոխություններին, օրինակ՝ α-Ga_2O_3-ը (կայուն է 300-600 ^{0}C) ունի կորունդի կառուցվածք, իսկ բարձր ջերմաստիճանային β ձևափոխությունը, որում գալիումի ատոմները ինչպես քառանիստորեն, այնպես էլ ութանիստորեն շրջապատված են թթվածնի ատոմներով (Ga-O հեռավորությունը համապատասխանաբար հավասար է 0,183 նմ և 0,200 նմ) ունի Al_2O_3-ի բարձր ջերմաստիճանային ձևափոխության կառուցվածքը:

Թույլ շիկացված Ga_2O_3-ը լուծվում է հանքային թթուներում՝ առաջացնելով համապատասխան աղեր:

Երկդիմի հատկության շնորհիվ այն լուծվում է նաև հիմքերի լուծույթներում, ընդ որում՝ Ga_2O_3-ի երկդիմի հատկություններն ավելի ուժեղ են արտահայտված, քան Al_2O_3-ինը.

$$Ga_2O_3 + 2NaOH + 7H_2O = 2Na[Ga(OH)_4(H_2O)_2]:$$

Գալիումի ցածրարժեք օքսիդը՝ Ga_2O-ն, ստացվում է 500 ^0C-ում Ga_2O_3-ը մետաղական գալիումով վերականգնելով.

$$Ga_2O_3 + 4Ga = 3Ga_2O:$$

Այն ջրում չլուծվող, սակայն թթուներում և հիմքերում լուծվող մուգ դարչնագույն փոշի է՝ օժտված վերականգնիչ հատկություններով.

$$2Ga_2O + 7H_2SO_4 = 2Ga_2(SO_4)_3 + H_2S + H_2O:$$

Տաքացնելիս ենթարկվում է անհամամասնացման.

$$3Ga_2O = 4Ga + Ga_2O_3 :$$

Ինդիումի (III) օքսիդը՝ In_2O_3, խորանարդային կառուցվածքով, դեղին բյուրեղների տեսքով, ստացվում է նույն եղանակով, ինչ Ga_2O_3 -ը: Այն հիմնային հատկություններով գերազանցում է Al-ի և Ga-ի (III) օքսիդներին, ուստի հիմքերում դժվարալույծ է, հեշտորեն լուծվում է թթուներում: Որոշ երկարժեք մետաղների օքսիդների հետ առաջացնում է շպինելի նման միացություններ: Ինդիումի (III) և անագի (IV) օքսիդների (ինդիում-անագային օքսիդ) հիման վրա առաջացած թաղանթները օժտված են յուրահատուկ հատկություններով, բարձր թափանցելիությամբ, էլեկտրահաղորդականությամբ և ենթակարմիր ճառագայթների անդրադարձմամբ: Դրանք օգտագործվում են համակարգիչների հարթ էկրանների, էլեկտրաքրոմային սարքերի, ինքնաթիռների և ավտոմեքենաների տաքացվող ապակիների և ռադարային կայանների ճառագայթումը չանդրադարձնող հատուկ ծածկոցների ծածկույթների ստացման համար:

Ինդիումի (III) օքսիդը 400 ^0C-ում ջրածնով վերականգնելիս ստացվում է 750 ^0C-ում վակուումում ցնդող, նոսր թթուներում լուծվող սև բյուրեղային In_2O:

Թալիումի (III) օքսիդը սևադարչնագույն նստվածքի ձևով ստացվում է հիմնային միջավայրում թալիումի (I) աղերի օքսիդացման ժամանակ.

$$2TlNO_3 + 6NaOH + 2Cl_2 = Tl_2O_3 + 2NaNO_3 + 4NaCl + 3H_2O,$$

ինչպես նաև 300 ^0C-ում, թթվածնի միջավայրում $Tl_2O_3 \cdot nH_2O$-ի ջրազրկումով կամ տաքացման պայմաններում օդում կամ թթվածնի միջավայրում Tl_2O-ի օքսիդացումով:

Թալիումի (III) օքսիդն օժտված է ուժեղ հիմնային հատկություններով և լուծվում է միայն թթուներում:

Ջերմային կայունությունը Ga_2O_3 - In_2O_3 - Tl_2O_3 շարքում նվազում է: Այսպես, եթե Tl_2O_3-ը քայքայվում է 500 ^{0}C-ում, ապա In_2O_3-ի քայքայումը նկատվում է 1200 ^{0}C-ում: Նույն շարքում աճում է օքսիդիչ հատկությունը, և Tl_2O_3-ը հեշտությամբ օքսիդացնում է HCl-ին.

$$Tl_2O_3 + 6HCl = 2TlCl + 2Cl_2 + 3H_2O:$$

Թալիումի (I) օքսիդը սև փոշու տեսքով ստացվում է՝ մետաղական թալիումն օդում կամ թթվածնի միջավայրում 140 ^{0}C տաքացնելով կամ թալիումի (I) հիդրոքսիդը օդի բացակայության պայմաններում 110 ^{0}C-ում ջրազրկվելով.

$$2TlOH = Tl_2O + H_2O:$$

Վերջինս հատկություններով նման է ալկալիական մետաղների օքսիդներին, լուծվում է ջրում՝ առաջացնելով ապակին քայքայող թալիումի (I) հիդրոքսիդ, իսկ թթուների հետ փոխազդելով՝ առաջացնում է թալիումի (I) աղեր:

$$Tl_2O + H_2O = 2TlOH,$$
$$Tl_2O + 2HNO_3 = 2TlNO_3 + H_2O:$$

4.24. ՀԻԴՐՕՔՍԻԴՆԵՐԸ ԵՎ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ԱՂԵՐԸ

Գալիումի ենթախմբի տարրերի (III) հիդրոքսիդներն անորոշ $M(OH)_3 \cdot nH_2O$ հիդրատային բաղադրությամբ դոնդողանման նստվածքի ձևով ստացվում են M^{3+} աղերի լուծույթների վրա ամոնիակի կամ հիմքերի լուծույթներով ազդելով.

$$[M(H_2O)_6]^{3+} + 3OH^- = M(OH)_3 + 6H_2O:$$

Գալիումի և **ինդիումի** հիդրոքսիդները կարելի է ստանալ նաև ջրալուծ գալատների և ինդատների լուծույթների չեզոքացումով, օրինակ՝

$$[Ga(OH)_4]^- + H_3O^+ = Ga(OH)_3 + 2H_2O:$$

Թալիումի (III) հիդրոքսիդը ստացվում է հիմնային միջավայրում թալիումի (I) միացությունների օքսիդացումով.

$$TlCl + 2NaOH + 2H_2O_2 = Tl_2O_3 \cdot 3H_2O + 2NaCl:$$

$M(OH)_3$ հիդրոքսիդների լուծելիությունն ավելի փոքր է, քան $Al(OH)_3$-ինը:

Հիդրոքսիդ	$Al(OH)_3$	$Ga(OH)_3$	$In(OH)_3$	$Tl(OH)_3$
ԼԱ	$1 \cdot 10^{-32}$	$1,6 \cdot 10^{-37}$	$5 \cdot 10^{-34}$	$6,3 \cdot 10^{-46}$

Al-Tl շարքում հիդրոքսիդների (ինչպես նաև օքսիդների) հիմնային հատկություններն ուժեղանում են. այսպես, եթե ալյումինի և գալիումի համապատասխան միացությունները հեշտորեն լուծվում են հիմքերում, ապա հիդրոքսոինդատներն առաջանում են, երբ **pH > 13**-ից, իսկ թալիումի հիդրոքսիդը ցուցաբերում է միայն հիմնային հատկություններ:

Գալիումի հիդրոքսիդը թթվային ($K_1 = 1,6 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$ և $K_3 = 2 \cdot 10^{-12}$) և հիմնային ($K_1 = 1,2 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-11}$ և $K_3 = 4 \cdot 10^{-12}$) դիսոցման գրեթե գործնականորեն հավասար արժեքներով նյութ է: Դա երկդիմի հատկություններով եզակի նյութերից մեկն է և օժտված է ավելի թթվային հատկություններով, քան $Al(OH)_3$-ը:

Ga - In շարքում M^{3+} իոնի բևեռացնող ազդեցությունն աճում է, որի պատճառով $M(OH)_3 \cdot nH_20$ միացությունների կայունությունը նվազում է, իսկ օքսիդիչ հատկությունները՝ աճում: Թթուների հետ գալիումի ենթախմբի տարրերի հիդրոքսիդների փոխազդեցության արդյունքում ստացվում են ութանիստային ակվակոմպլեքսներ.

$$M(OH)_3 + 3H^+ + 3H_2O = [M(H_2O)_6]^{3+},$$

դրանցից գալիումի և ինդիումի ակվակոմպլեքսներն անգույն են, իսկ թալիումինը՝ բաց դեղին:

Գալիումի և ինդիումի հիդրոքսիդները ալկալիներում լուծելիս առաջացնում են $[Ga(OH)_4]^-$ և $[In(OH)_4]^-$ հիդրոկոմպլեքսներ (**գալատ** և **ինդատ** անիոններ, հնարավոր է նաև **հիդրոքսոակվակոմպլեքսների** առաջացում, օրինակ՝ $[Ga(OH)_4(H_2O)_2]^-$:

Ֆիզիկաքիմիական հատկություններով գալատները լուծույթներում նման են ալյումինատներին, սակայն, ի տարբերություն դրանց, ավելի կայուն կոմպլեքսներ են (Ga^{3+}-ն ավելի ուժեղ կոմպլեքսագոյացնող է, քան Al^{3+}-ը): Թթուների ազդեցությամբ ավելի դժվար են քայքայվում և տեխնոլոգիայում օգտագործվում են **Ga**-ի և **Al**-ի խառնուրդների բաժանման համար:

Մետաղի ատոմի մակերևույթի լիցքի խտությամբ են բացատրվում H_2O-ի մոլեկուլից ջրածնի իոնների անջատումը և ակվակոմպլեքսների հիդրոլիզը.

$$[M(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \leftrightarrows [M(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H^+:$$

Ալյումինի և գալիումի աղերի հիդրոլիզի ռեակցիաների հաստատունների (համապատասխանաբար՝ **K = 4,49** և **K = 2,6**) համեմատությունը հաստատում է, որ ջրային լուծույթներում գալիումի ակվակոմպլեքսներն ավելի խորն են հիդրոլիզվում, իսկ հիդրոքսոկոմպլեքսներն ավելի կայուն են, ինչը հաստատում է ընդհանուր օրինաչափությունը: Որքան մեծ է կոմպլեքսագոյացման հատկությունը, այնքան խորն է ակվակատիոնների հիդրոլիզը:

Ինդիումի (III) հիդրոքսիդի թթվային հատկությունն ավելի թույլ է արտահայտված, քան գալիումի (III) հիդրոքսիդինը, այդ պատճառով հիմքի նստվածքի առաջացումով հիդրոքսոինդատները ավելի հեշտ են քայքայվում, քան գալատները:

Անջուր պինդ **գալատները, ինդատները** և **թալատները**, որոնցում այդ տարրերը մտնում են օքսոանիոնի բաղադրության մեջ, ստացվում են M_2O_3 օքսիդների և ալկալիական մետաղների օքսիդների կամ կարբոնատների հալույթների փոխազդեցությամբ.

$$M_2O_3 + M_2CO_3 = MMO_2 + CO_2:$$

$Tl^{3+} \rightarrow Tl^{+}$ փոխարկումը բացառելու համար, թալատների ստացման ռեակցիան իրականացվում է թթվածնի հոսքում: Գալատները և ինդատները կարելի է ստանալ նաև հիմնային լուծույթներից անջատված հիդրոկոմպլեքսների ջրազրկումով: Նշված միացությունների կառուցվածքներում չկան $[MO_2]^-$-ի մեկուսացված անիոններ, այդ պատճառով դրանց երբեմն դիտարկում են որպես խառն օքսիդներ:

Գալիումի ենթախմբի տարրերի M_2O_3 օքսիդներ և այլ մետաղների օքսիդներ պարունակող համակարգերում առաջանում են տարբեր բաղադրություններով միացություններ: Գալատներից, ինդատներից և թալատներից առավել տարածված են **մետա** ($M^{I}M^{III}O_2$) և **օրթո** ($M^{III}M^{III}O_3$) միացությունները: Դրանցից մի քանիսը, օրինակ՝ $M^{II}Ga_2O_4$ (**M = Mg, Zn, Cu** և այլն), բյուրեղանում են **շպինելի**, մյուսները՝ **կորունդի** և **պերվոկսիտի** կառուցվածքներով, որոնցից են՝ $M^{III}M^{III}O_3$(**M = Fe** և լանթանոիդ): Գալիումի և ինդիումի շպինելները օգտագործվում են լյումինաֆորներում (լուսակիր) և լազերներում (օպտիկական քվանտային գեներատորներ) որպես աշխատող նյութեր:

Աղերը, որոնցում գալիումի ենթախմբի տարրերը կատարում են կատիոնների դեր, ջրային լուծույթներից բյուրեղանում են բյուրեղահիդրատի ձևով, դրանցում M^{3+} կատիոնները կոորդինացնում են վեց մոլեկուլ ջուր:

Գալիումի և **ինդիումի** թթվածնային թթուների եռարժեք աղերը ստացվում են այդ մետաղները կամ դրանց օքսիդներն ու հիդրոքսիդները համապատասխան թթուներում

լուծելիս: Թալիումի (III) աղերը ստացվում են թալիումի (I) աղերն ուժեղ օքսիդիչներով օքսիդացնելիս.

$$TlNO_3 + 4HNO_{3(խիտ)} = Tl(NO_3)_3 + 2NO_2 + 2H_2O:$$

Ուժեղ թթուների աղերը (քլորատներ, նիտրատներ, սուլֆատներ և այլն) լավ լուծվում են ջրում: Ջրում վատ լուծվող աղերը ($MPO_4 \cdot 2H_2O$, $M_4(P_2O_7)_3 \cdot nH_2O$, $M_2(CrO_4)_3 \cdot nH_2O$ և $MAsO_4 \cdot 2H2O$) նստեցվում են M(III) աղերի և ալկալիական մետաղի համապատասխան աղի փոխազդեցությամբ:

Ուժեղ հիդրոլիզի հետևանքով, գալիումի ենթախմբի տարրերի աղերի ջրային լուծույթների միջավայրը թթվային է: Լուծելիությամբ և հիդրոլիզվելու հակումով այդ աղերը նման են ալյումինի համապատասխան աղերին: Աղերի հիդրոլիզի առաջին աստիճանը տեղի է ունենում ըստ հավելյալ հավասարման.

$$[M(H_2O)_6]^{3+} + 3H_2O \leftrightarrows [M(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+:$$

Բերված ռեակցիայի հավասարակշռության հաստատունները գալիումի ենթախմբի տարերրի M^{3+} կատիոնների համար համապատասխանաբար հավասար են՝ $2,5 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-4}$ և $7 \cdot 10^{-2}$:

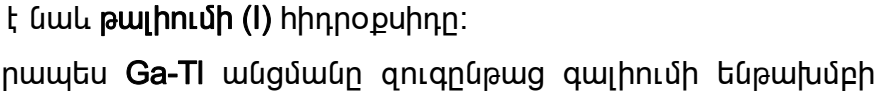
Այսպիսով՝ **գալիումի (III)** աղերն ավելի հեշտ են հիդրոլիզվում, քան **ինդիումի (III)** աղերը, բայց ավելի թույլ, քան **թալիումի (III)** աղերը, ինչը պայմանավորված է թալիումի (III) հիդրօքսիդի անկայունությամբ:

Հետաքրքիր է, որ, ի տարբերություն Ga(III) և In(III) սուլֆատների, Tl(III) միջին սուլֆատը ջրային լուծույթից հնարավոր չէ անջատել: Ծծմբական թթվի մեծ խտության դեպքում (40 %-ից բարձր) բյուրեղանում է **թթվային** աղը $TlH(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, իսկ ավելի ցածր խտությունների դեպքում՝ **հիմնային** աղը՝ $Tl(OH)SO_4 \cdot 2H_2O$: Անջուր Tl_2SO_4-ն առաջանում է թթվային սուլֆատը 140 ^{0}C-ում տաքացնելիս, իսկ ավելի բարձր ջերմաստիճանում քայքայվում է՝ առաջացնելով $Tl^+Tl^{3+}(SO_4)_2$:

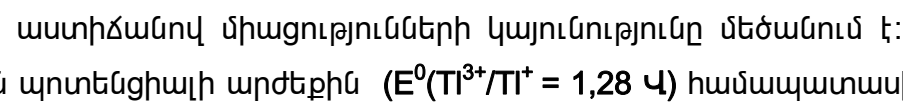
Անջուր Ga(III) և In(III) սուլֆատները ստացվում են համապատասխան բյուրեղահիդրատների ջրազրկումով: Ի տարբերություն թալիումի (III) սուլֆատի՝ դրանք բավական կայուն են, համապատասխանաբար՝ մինչև 500 և 600 ^{0}C:

Գալիումի և ինդիումի **եռսուլֆատները** ալյումինի սուլֆատի նման առաջացնում են $MM(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ բաղադրություններով շիբեր՝ M = K, Rb, Cs, NH_4 և Tl): Սենյակային ջերմաստիճանում ինդիումային շիբերը փոփոխակայուն են: Թալիումի (III) սուլֆատի համար շիբեր հայտնի չեն, սակայն ստացվել է $KTl(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ բաղադրությամբ կրկնակի աղ:

Ջրային լուծույթներում թալիումի (III) աղերն ուժեղ օքսիդիչներ են.



$$Tl(NO_3)_3 + K_2SO_3 + H_2O = TlNO_3 + K_2SO_4 + 2HNO_3 ,$$



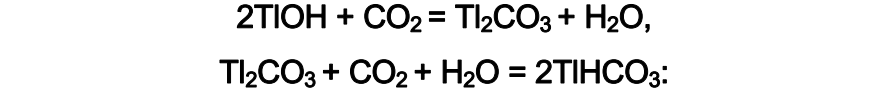
$$2Tl(NO_3)_3 + 3Na_2S = Tl_2S + 2S + 6NaNO_3:$$

Հայտնի է նաև **թալիումի (I)** հիդրօքսիդը:

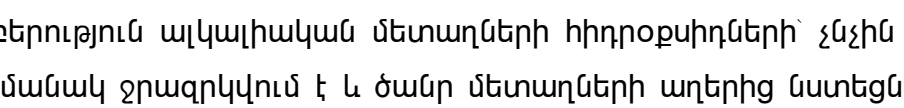
Ընդհանրապես **Ga-Tl** անցմանը զուգընթաց գալիումի ենթախմբի տարրերի **+1** օքսիդացման աստիճանով միացությունների կայունությունը մեծանում է: Օքսիդավերականգնման պոտենցիալի արժեքին **($E^0(Tl^{3+}/Tl^+ = 1,28$ Վ)** համապատասխան՝ ջրային լուծույթներում **Tl(I)** միացություններն ավելի կայուն են, քան **Tl(III)** միացությունները:

Թալիումի (I) միացությունները **($R_{Tl}^+ = 0,150$ նմ)** քիմիական հատկություններով հիշեցնում են ալկալիական մետաղների (**$R_K^+ = 0,138$ նմ, $R_{Rb}^+ = 0,152$ նմ**) և արծաթի (**$R_{Ag}^+ = 0,115$ նմ**) միացությունները: Այդ նմանությունը բացատրվում է **Tl**-ի բևեռացվելու հատկությամբ:

Թալիումի (I) հիդրօքսիդը ստացվում է թալիումի (I) սուլֆատի և բարիումի հիդրօքսիդի փոխազդեցությամբ, ինչպես նաև **Tl_2O**-ն ջրում լուծելով: Ջրային լուծույթների խտացման ժամանակ **TlOH**-ն անջատվում է դեղին, ասեղնաձև բյուրեղների ձևով: Ալկալիական մետաղների հիդրօքսիդների նման այն ունի ուժեղ արտահայտված հիմնային հատկություն. լավ լուծվում է ջրում (**18 ^{0}C**-ում **100 գ** ջրում **34,3 գ**), քայքայում է ապակին և կլանում ածխաթթու գազ.



$$2TlOH + CO_2 = Tl_2CO_3 + H_2O,$$



$$Tl_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2TlHCO_3:$$

Ի տարբերություն ալկալիական մետաղների հիդրօքսիդների՝ չնչին տաքացման (**> 47 ^{0}C**) ժամանակ ջրազրկվում է և ծանր մետաղների աղերից նստեցնում է դրանց հիդրօքսիդները:

Թթվածնային թթուների թալիումի (I) աղերի մեծ մասը ջրում լուծելի են և հիշեցնում են ալկալիական մետաղների համապատասխան աղերը, օրինակ՝ **Tl_2SO_4**-ը եռարժեք մետաղների սուլֆատների հետ առաջացնում է **$TlM(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$** բաղադրությամբ շիբեր, իսկ երկարժեք մետաղների սուլֆատների հետ՝ շպինելի տիպի կրկնակի աղեր, օրինակ՝ **$Tl_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$**:

Թալիումի (I) թթվածնային թթուների աղերից քիչ լուծելի են անգույն **$Tl_2S_2O_3$**-ը, **Tl_3PO_4**-ը, ինչպես նաև դեղին **Tl_2CrO_4**-ը ու նարնջագույն **$Tl_2Cr_2O_7$**-ը:

4.25. ԳԱԼԻՈՒՄԻ ԵՆԹԱԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԸ

Գալիումի ենթախմբի տարրերի համար հայտնի են MX_3, MX_2 և MX բաղադրություններով հալոգենիդները: Ավելի գործածական նշանակություն ունեն եռհալոգենիդները:

Ալյումինի և գալիումի ենթախմբի տարրերի եռհալոգենիդները հատկություններով նման են: M-F կապի իոնային բնույթի առավելության հետևանքով եռֆտորիդները կտրուկ տարբերվում են մնացած հալոգենիդներից, ընդ որում՝ GaF_3-ը և InF_3-ը ջրում չլուծվող, քիմիապես քիչ ակտիվ՝ ReO_3-ի կառուցվածքով, բյուրեղային նյութեր են: Գալիումի և ինդիումի մնացած հալոգենիդները դյուրահալ, ցնդող, ջրում լավ լուծվող, խոնավածուծ նյութեր են: Դա պայմանավորված է M-X կապի գերադասելի կովալենտային բնույթով և մոլեկուլային կառուցվածքով:

Եռհալոգենիդների ջերմային կայունությունը գալիումից թալիում անցման ժամանակ կտրուկ նվազում է, այսպես՝ թալիումի (III) քլորիդը 80 ^{0}C-ում արդեն քայքայվում է քլորի անջատումով.

$$2TlCl_3 = Tl[TlCl_4] + Cl_2,$$

իսկ 180 ^{0}C-ում վերածվում է մոնոքլորիդի.

$$Tl[TlCl_4] = 2TlCl + Cl_2,$$

այն դեպքում, երբ $GaCl_3$-ի նման քայքայումը տեղի է ունենում միայն 1030 ^{0}C-ում:

Անդարձելի հիդրոլիզի պատճառով գալիումի ենթախմբի տարրերի անջուր հալոգենիդները հնարավոր չէ ստանալ դրանց հիդրատների ջերմային ջրազրկումով:

Անջուր MF_3 բաղադրությամբ ֆտորիդները ստացվում են տաքացման պայմաններում համապատասխան մետաղի, օքսիդի, սուլֆատի կամ այլ միացությունների ֆտորացումով, օրինակ՝

$$2Tl_2O_3 + 3SF_4 = 4TlF_3 + 3SO_2:$$

Գալիումի և ինդիումի **եռֆտորիդները** ստացվում են նաև չեզոք միջավայրում 600 ^{0}C-ում $(NH_4)_3MF_6$ -ը քայքայումով.

$$(NH_4)_3MF_6 = MF_3 + 3NH_4F:$$

Ջրային լուծույթից գալիումի և ինդիումի եռֆտորիդները ստացվում են $MF_3 \cdot 3H_2O$-ն բաղադրությամբ եռհիդրատի ձևով, ընդ որում՝ $MF_3 \cdot 3H_2O$-ն նման է α-$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$-ին և դրա հետ առաջացնում է պինդ լուծույթների անընդհատ շարք:

Անջուր $GaCl_3$-ը և $InCl_3$-ը ստացվում են տարրերի ուղղակի սինթեզով, իսկ $TlCl_3$-ը՝ $TlCl_3 \cdot 4H_2O$ հիդրատը թիոնիլ քլորիդով ջրազրկելով.

$$TlCl_3 \cdot 4H_2O + 4SOCl_2 = TlCl_3 + 4SO_2 + 8HCl:$$

Թալիումը, ի տարբերություն խմբի մնացած տարրերի, քլորիդ իոնների հետ առաջացնում է կայուն կոմպլեքսներ, որոնցում մետաղի կոորդինացման թիվը կարող է լինել ինչպես չորս, այնպես էլ վեց: Խիտ աղաթթվում թալիումի (III) քլորիդի լուծույթը գոլորշիացնելիս ստացվում են քառաքլոր թալիումական թթվի ասեղնաձև բյուրեղներ.

$$TlCl_3 + HCl + 3H_2O = H[TlCl_4] \cdot 3H_2O:$$

Թալիումի (III) քլորիդի և կալիումի քլորիդի խառնուրդ պարունակող ջրային լուծույթից բյուրեղանում են $K_3[TlCl_6]$ և $K_4[Tl_2Cl_{10}]$ բաղադրություններով կոմպլեքսային միացություններ: Վերջին կոմպլեքսում անիոնն առաջանում է ընդհանուր կողերով միացած $[TlCl_6]$-ի երկու ութանիստերից: Գալիումի և ինդիումի անջուր **եռբրոմիդները** և **եռյոդիդները** ստացվում են տարրերի անմիջական փոխազդեցությամբ, իսկ խառնուրդներից մաքրում են զոնային հալման եղանակով:

Անջուր **թալիումի (III) բրոմիդն** անկայուն է, սակայն ջրային լուծույթից հաջողվել է ստանալ եռհիդրատ՝ $TlBr_3 \cdot 3H_2O$, իսկ **թալիումի (III) յոդիդը**, ինչպես ջրային լուծույթներում, այնպես էլ անջուր վիճակում ստացված չէ:

Ինդիումի և թալիումի եռքլորիդներն ունեն մի քիչ աղավաղված VCl_3-ի նման շերտավոր կառուցվածք, որոնցում մետաղի ատոմները զբաղեցնում են հալոգենի ութանիստային խիտ դասավորության դատարկությունները: Բյուրեղային վիճակում գալիումի եռհալոգենիդները, ինչպես նաև ինդիումի եռբրոմիդը և եռյոդիդը կազմված են M_2X_6 դիմերային մոլեկուլներից:

Էլեկտրոնագրության (էլեկտրոնոգրաֆիա) եղանակով ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ M_2X_6 դիմերային մոլեկուլները գոյություն ունեն նաև գազ ֆազում, սակայն բարձր ջերմաստիճանում դրանք դիսոցվում են մոնոմերների: Դիսոցման աստիճանը կախված է հալոգենի բնույթից, օրինակ՝ եռման ջերմաստիճանում (201 ^{0}C) Ga_2Cl_6-ի հագեցած գոլորշիների դիսոցման աստիճանը 2 % է, այն դեպքում, երբ Ga_2I_6-ի համար ($t_{եռ}$ = 346 ^{0}C) այն կազմում է 87 %: Այսպիսով, ի տարբերություն գալիումի (III) քլորիդի, գալիումի եռյոդիդի մոլեկուլները գոլորշի վիճակում հիմնականում մոնոմեր են և Ga–I 0,244 նմ հեռավորությամբ հարթ եռանկյուններ: Դիմերային Ga_2Cl_6 մոլեկուլներն ամբողջովին դիսոցվում են միայն 440 ^{0}C-ում:

Տատանողական սպեկտրադիտման եղանակով ապացուցվում է, որ M_2X_6 դիմերային կառուցվածքները պահպանվում են նաև հալույթում և ցածր դիէլեկտրական թափանցելիության լուծիչներում (օրինակ՝ բենզոլում), իսկ բարձր դիէլեկտրական լուծիչներում (օրինակ՝ ջրում)՝ դիմերային մոլեկուլներն առաջացնում են հեքսաակվա կատիոններ՝ $[M(H_2O)_6]^{3+}$, նաև քառահալոգենիդային՝ $[MX_4]^-$ անիոններ:

Գալիումի ենթախմբի տարրերի համար ստացված են տարբեր տեսակի ցածրարժեք հալոգենիդներ՝ **մոնո** և **երկ** հալոգենիդներ, ընդ որում՝ դրանք ավելի կայուն են, քան ալյումինի ցածրարժեք հալոգենիդները:

Ատոմային համարների և ատոմային չափերի մեծացմանը զուգընթաց խմբում մեծանում է մոնոհալոգենիդների կայունությունը:

Գալիումի և **ինդիումի մոնոհալոգենիդները** (MX) ստացվում են MX_3-ի և համապատասխան մետաղի փոխազդեցությամբ: Դրանք դիամագնիսային են, գունավորված են դեղնադարչնագույն և խոնավածուծ են: Ջրում լուծելիս կամ տաքացնելիս հեշտությամբ անհամամասնացվում են.

$$3MX = MX_3 + 2M,$$

բացառություն է կազմում InI-ը, որը սենյակային ջերմաստիճանում ջրի հետ չի փոխազդում, ինչը թույլ է տալիս ստանալ ջրային համակարգերից, սակայն թթվածնի առկայությամբ այն նույնպես փոխազդում է ջրի հետ.

$$2InI + O_2 + H_2O = 2In(OH)_3 + HI:$$

Գալիումի և ինդիումի **մոնոֆտորիդները**, ի տարբերություն մնացած մոնոհալոգենիդների, գոյություն ունեն միայն գազ ֆազում: Խտացման ժամանակ դրանք անհամամասնացվում են: Թալիումի (I) օքսիդի, սուլֆիդի, հիդրօքսիդի կամ կարբոնատի վրա ֆտորաջրածնական թթվով ազդելով՝ պինդ վիճակում հաջողվել է ստանալ թալիումի մոնոֆտորիդ, ինչը ցույց է տալիս Tl-F կապի իոնային բնույթի առավելությունը:

Թալիումի (I) հալոգենիդներից քիչ թե շատ կարևոր է **քլորիդը**, որը ստացվում է թալիումի և քլորի անմիջական փոխազդեցությամբ, թալիումի (I) միացությունների և քլորաջրածնի փոխազդեցությամբ, ինչպես նաև թալիումի (III) քլորիդը ծծմբային գազով կամ անագի (II) քլորիդով վերականգնելով.

$$TlNO_3 + HCl = TlCl + HNO_3,$$

$$TlCl_3 + SO_2 + 2H_2O = TlCl + H_2SO_4 + 2HCl,$$

$$TlCl_3 + SnCl_2 = TlCl + SnCl_4:$$

Թալիումի (I) քլորիդը ջրում քիչ լուծվող (20 ^{0}C-ում 100 գ ջրում 0,33 գ), CsCl-ի կառուցվածքով անգույն բյուրեղային նյութ է: Լույսի ազդեցության տակ քայքայվում է.

$$2TlCl = 2Tl + Cl_2:$$

Այն թալիումի շատ միացությունների ստացման ելանյութ է:

Ինչպես նշվել է, գալիումի ենթախմբի տարրերը առաջացնում են MX_2 բաղադրությամբ **երկհալոգենիդներ**, որոնցում ձևականորեն այդ տարրերին վերագրվում է +2 օքսիդացման աստիճան: Իրականում երկհալոգենիդներն ունեն $M^I[M^{III}X_4]$ կառուցվածքը, այսինքն՝ դրանց բաղադրությանը համապատասխանում է M_2X_4 բանաձևը: Դրանք մոնոհալոգենիդների նման դիամագնիսական են, ուժեղ վերականգնիչներ, խոնավածուծ են, ջրում լուծման և տաքացման ժամանակ հեշտությամբ անհամամասնացվում են M (III) և M (I): Այսպիսով՝ երկհալոգենիդներն M (III) և M (I) պարունակող խառը արժեքական միացություններ են:

4.26. ԱԶՈՏԻ ՀԵՏ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Գալիումի ենթախմբի տարրերի M-N կապ պարունակող միացություններից ուշագրավ են **MN նիտրիդները**: Դրանք բյուրեղանում են վյուրցիտի (ZnS) բյուրեղացանցով, ընդ որում՝ դրանցում մետաղի և ազոտի ատոմները գտնվում են sp^3 խաչասերված վիճակում: Սիլիցիումի և գերմանիումի նման դրանք օժտված են կիսահաղորդիչային հատկությամբ և աչքի են ընկնում բարձր քիմիական կայունությամբ: Կառուցվածքով դրանք մոտ են ալմաստին և α - BN-ին:

Գալիումի ենթախմբի տարրերի նիտրիդներից ամենակայունն է GaN-ը. այն չի փոխազդում ջրի, նոսր և խիտ թթուների ու հիմքերի հետ, մինչև 1000 ^{0}C օդում կայուն է: Սենյակային ջերմաստիճանում կիսահաղորդիչ է, իսկ ցածր ջերմաստիճաններում անցնում է գերհաղորդիչային վիճակի:

Ինդիումի նիտրիդը քիմիական կայունությամբ զգալիորեն զիջում է գալիումի նիտրիդին, լուծվում է թթուների և հիմքերի լուծույթներում, 300 ^{0}C-ից բարձր ջերմաստիճանում օդում արդեն օքսիդանում է: Գալիումի և ինդիումի նիտրիդների առաջացման Գիբսի ստանդարտ էներգիաների արժեքներով (համապատասխանաբար -77,7 և -11,3 **կՋ/մոլ**) է բացատրվում կայունության այդպիսի տարբերությունը:

Նշված ենթախմբի տարրերի նիտրիդները հարմար է ստանալ բարձր ջերմաստիճաններում պարզ նյութերի, մետաղի կամ օքսիդի և ամոնիակի, գազային մետաղ օր-

գանական միացությունների և ամոնիակի փոխազդեցությամբ, ինչպես նաև մետաղների հալոգենիդների ամիակատների կամ ամոնիումային հեքսաֆտորիդների քայքայումով.

$$Ga_2O_3 + 2NH_3 = 2GaN + 3H_2O,$$

$$Ga(CH_3)_3 + NH_3 = GaN + 3CH_4,$$

$$(NH_4)_3[InF_6] \xrightarrow[-2NH_4F]{} NH_4[InF_4] \xrightarrow[-4HF]{} InN,$$

$$2Tl + 2NH_3 = 2TlN + 3H_2:$$

Գալիումի և ինդիումի նիտրիդներն օգտագործվում են լուսադիոդների (երկէլեկտրոդ էլեկտրոնային սարք) ստացման համար, ինչպես նաև որպես լուսային էներգիան էլեկտրականի փոխարկիչներ:

Թալիումի համար հայտնի են ցածրարժեք **նիտրիդը** (Tl_3N) և **ազիդը** (TlN_3):

Թալիումի (I) նիտրիդը ստացվում է հեղուկ ամոնիակի միջավայրում թալիումի (I) նիտրատի և կալիումի ամիդի փոխազդեցությամբ.

$$3TlNO_3 + KNH_2 + 2NH_3 = Tl_3N + 2NH_4NO_3 + KNO_3:$$

Այն հարվածից և տաքացնելիս պայթյունով քայքայվող ու ջրում հիդրոլիզվող պինդ նյութ է.

$$Tl_3N + 3H_2O = 3TlOH + NH_3:$$

Թալիումի ազիդը՝ TlN_3, դեղին պինդ բյուրեղների ձևով ստացվում է մետաղական թալիումի գոլորշիների և գազայի ամոնիակի կամ թալիումի (I) նիտրատի և ազոտաջրածնական թթվի փոխազդեցությամբ.

$$TlNO_3 + HN_3 = TlN_3 + HNO_3:$$

Ազիդը **334** ^{0}**C**-ում հալվում է, իսկ դրանից բարձր ջերմաստիճանում ենթարկվում է ջերմային քայքայման:

4.27. ՔԱԼԿՈԳԵՆԻԴՆԵՐԸ

Քալկոգենիդների «փափուկ» ատոմների հանդեպ հետանցումային գալիումի ենթախմբի տարրերի ունեցած մեծ խնամակցության շնորհիվ, դրանց քալկոգենիդներն օժտված են նշանակալի կայունությամբ: Ստացման պայմաններից կախված՝ քալկոգենիդներն ունեն տարբեր բաղադրություններ՝ M_2X_3, MX և M_2X (X = S, Se և Te):

Գալիումի ենթախմբի տարրերի M_2X_3 բաղադրությամբ քալկոգենիդները սովորաբար ստացվում են բարձր ջերմաստիճանում տարրերի անմիջական փոխազդեցությամբ: **Ինդիումի** (III) սուլֆիդը կարելի է ստանալ՝ ինդիումի (III) աղերի չեզոք կամ թույլ թթվային լուծույթների վրա ծծմբաջրածնով ազդելով: Նման եղանակով գալիումի և թալիումի եռսուլֆիդներ հնարավոր չէ ստանալ, քանի որ գալիումի (III) սուլֆիդը ջրում լրիվ հիդրոլիզվում է.

$$Ga_2S_3 + 6H_2O = 2Ga(OH)_3 + 3H_2S,$$

իսկ թալիումի (III) աղերը ջրային լուծույթում ցուցաբերում են օքսիդիչ հատկություններ:

M_2X_3 բաղադրությամբ քալկոգենիդները բյուրեղանում են **սֆալերիտի** (ցինկի խաբուսակի ցածր ջերմաստիճանային ձևափոխություն) կառուցվածքում, որտեղ կատիոնային հանգույցների **1/3**-ը դատարկ են: Դրա հետևանքն է այլաձևությունը, այսպես՝ Ga_2S_3-ն ունի երեք ձևափոխություններ՝ ցածր ջերմաստիճանային՝ **α - Ga_2S_3** (սպիտակ), բյուրեղանում է սֆալերիտի կառուցվածքով, **β - Ga_2S_3** (բաց դեղին)՝ վյուրցիտի կառուցվածքով **($\alpha \xrightarrow{550\text{-}600^0C} \beta$)**, և բարձր ջերմաստիճանային **γ - Ga_2S_3** (դեղնադարչնագույն)՝ **α - As_2S_3**-ի կառուցվածքով **($\beta \xrightarrow{1000\text{-}1050^0C} \gamma$)**:

Գալիումի ենթախմբի տարրերի բոլոր քալկոգենիդներն օժտված են կիսահաղորդչային հատկություններով: **Ga-Tl** շարքում դրանց ջերմային և թերմոդինամիկական կայունությունները նվազում են:

Թալիումի (III) քալկոգենիդներից կայուն է Tl_2Te_3-ը, իսկ Tl_2S_3-ը կարող է գոյություն ունենալ միայն ջերմաստիճանային նեղ (**192-274 ^{0}C**) միջակայքում:

Սելենիդները և **տելուրիդները** սուլֆիդների համեմատ ունեն ավելի ցածր հալման ջերմաստիճաններ, սակայն օժտված են ավելի բարձր քիմիական կայունությամբ: Այսպես, եթե Ga_2S_3-ը կայուն է միայն խոնավության հետքերի բացակայության դեպքում, դանդաղ քայքայվում է ջրով, թթուներով և հիմքերով, ապա Ga_2Te_3-ը ջրի, թթուների և հիմքերի լուծույթների հանդեպ լրիվ կայուն է:

Մոնոքալկոգենիդներում՝ MX (կամ M_2X_2) մետաղների օքսիդացման աստիճանը **+2** է, սակայն իրականում դրանք ունեն **M-M** կապ և չորս կոորդինացման թվով մետաղների ատոմներ պարունակող Ga_2S_2-ի նման կառուցվածք: Մետաղի յուրաքանչյուր ատոմի շրջապատում գտնվում են քալկոգենի երեք ատոմներ և մետաղի մեկ ատոմ (քառանիստ): Բացառություն են կազմում **In_2Te, Tl_2S_2** և **Tl_2Se_2** քալկոգենիդները, որոնց կառուցվածքում կան չորս և վեց կոորդինացման թվերով մետաղի ատոմներ: Դրանք

կարելի է դիտարկել որպես ինդիումի (I) տելուրինդատ՝ $In[InTe_2]$, թալիումի (I) թիոթալատ՝ $Tl[TlS_2]$, թալիումի (I) սելենաթալատ՝ $Tl[TlSe_2]$: Շերտավոր կառուցվածքի պատճառով դրանց բյուրեղներին բնութագրական է ուժեղ անիզոտրոպիան, $In[InTe_2]$-ը բյուրեղի շերտի ուղղությամբ մասամբ ունի մետաղական հաղորդականություն, իսկ ուղղահայաց ուղղությամբ՝ կիսահաղորդչային:

GaS-ը ջրում, թթուների և հիմքերի լուծույթներում դժվար լուծվող անգույն նյութի ձևով ստացացվում է 800 ^{0}C-ում ջրածնով Ga_2S_3-ի մասնակի վերականգնումով: Վակուումում կամ ջրում տաքացնելիս քայքայվում է.

$$GaS = Ga_2S_3 + Ga_2S:$$

Ինդիումի մոնոսուլֆիդը մոխրագույն փոշու ձևով ստացվում է՝ չափաքանակով վերցրած ինդիումի և ծծմբի խառնուրդը վակուումում հալեցնելով: Ի տարբերություն GaS-ի՝ այն թթուներում լուծվում է, իսկ տաքացնելիս քայքայվում է այլ ընթացքով.

$$2InS = In_2S + S:$$

Հայտնի են գալիումի ենթախմբի տարրերի նաև M_2X բաղադրությամբ **սուբքալկոգենիդներ**:

Գալիումի ցածրարժեք սուլֆիդը՝ Ga_2S, սև փոշու տեսքով ստացվում է բարձր ջերմաստիճանում մետաղական գալիումը ծծմբաջրածնի հոսքում տաքացնելիս: Օդում քիչ կայուն է, ջրով և նոսր թթուներով քայքայվում է՝ առաջացնելով ծծմբաջրածին, 900 ^{0}C-ից բարձր ջերմաստիճանում անհամամասնացվում է.

$$2Ga_2S = Ga_2S_2 + 2Ga:$$

Ստացված են նաև Ga_2Se և Ga_2Te միացությունները, սակայն դրանք քիչ են ուսումնասիրված:

Ինդիումի սուբսուլֆիդը՝ In_2S (սև փոշի), ստացվում է՝ վակուումում կամ CO_2-ի միջավայրում չափաքանակով վերցրած ինդիումի և ծծմբի խառնուրդը հալեցնելով, ինչպես նաև ինդիումի (III) սուլֆիդը ջրածնով մասնակի վերականգնելով.

$$In_2S_3 + 2H_2 = In_2S + 2H_2S:$$

Օդում տաքացնելիս փոխարկվում է In_2O_3-ի:

Ինդիումի **սուբսելենիդը** և **սուբտելուրիդը** բյուրեղային վիճակում ավելի կայուն են, քան սուբսուլֆիդը:

Թալիումի (I) սուլֆիդը փխրուն բյուրեղների ձևով ստացվում է՝ թալիումի և ծծմբի խառնուրդը հալեցնելով կամ տաքացման պայմաններում ջրածնով Tl_2SO_4-ի վերականգնումով.

$$Tl_2SO_4 + 4H_2 = Tl_2S + 4H_2O:$$

Թալիումի (I) կամ (III) աղերի լուծույթների վրա ծծմբաջրածնով կամ ամոնիումի սուլֆիդով ազդելիս քանակապես նստում է թալիումի (I) սուլֆիդ.

$$2Tl^+ + H_2S = Tl_2S + 2H^+,$$

$$2Tl^{3+} + 3H_2S = Tl_2S + 2S + 6H^+:$$

Բերված ռեակցիաներն օգտագործվում են թալիումի աղերի անալիզի համար:

Թալիումի (I) սուլֆիդը ջրում վատ, իսկ հանքային թթուներում լավ լուծվող նյութ է: Օդում օքսիդանում է թալիումի (I) օքսիդի և թալիումի (I) թիոսուլֆատի.

$$2Tl_2S + 2O_2 = Tl_2O + Tl_2S_2O_3,$$

իսկ հիմքերի կախույթում ծծմբածխածնի հետ առաջացնում է Tl_2CS.

$$Tl_2S + CS_2 = Tl_2CS + 2S:$$

4.28. 13-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

13-րդ խմբի բոլոր տարրերն առաջացնում են կոմպլեքսային միացություններ՝ կատարելով կոմպլեքսագոյացնողի դեր:

Չբաժանված էլեկտրոնային զույգերով լիգանդները բորի ազատ 2p օրբիտալների համար էներգապես ձեռնտու են: **Բորի** կոմպլեքս միացություններն առաջանում են բորի հալոգենիդների և ամոնիակի փոխազդեցությամբ, օրինակ՝

$$F_3B + NH_3 = [F_3B \bullet NH_3]$$

Բորի կոմպլեքսային միացությունների թվին են պատկանում նաև քառաֆտորբորատներում և բորհիդրիդներում առկա քառանիստային կառուցվածքով $[BF_4]^-$ և $[BH_4]^-$ անիոնները:

Կարելի է կոմպլեքս միացություն համարել նաև բորաթթվի ջրային լուծույթում գոյություն ունեցող $[B(OH)_4]^-$ քառահիդրոկոմպլեքսը և վերջապես՝ բորի հիդրիդները՝ չնայած դրանց բարդ կառուցվածքին և բազմակենտրոն կապերի առկայությանը:

Թվարկված բոլոր կոմպլեքսային միացություններում պահպանվում են ելային միացության կովալենտային կապերը (օրինակ՝ BF_3-ում B – F կապերը) և ավելացվում է դոնորակցեպտորային մեկ կապ: Այդպես՝ $[F_3B \bullet NH_3]$-ում բորի և ազոտի ատոմների միջև առաջանում է մեկ դոնորակցեպտորային կապ: Նման կոմպլեքս միացություններում չկա B^{3+} լիցքով իոն, հետևաբար չկա նաև իոնային կապեր: Քանի որ դոնորակցեպտորային կապերն իրենց բնույթով կովալենտային են, ապա բորի կոմպլեքսային միացությունները պետք է դասվեն այն կոմպլեքսների շարքին, որոնցում գերակշռում է կենտրոնական ատոմի և լիգանդների միջև կովալենտային կապը:

Ի տարբերություն բորի՝ **ալյումինի** և **գալիումի** M^{3+} իոնները՝ որպես կոմպլեքսագոյացողներ, լիգանդներին կոորդինացնում են իոն-իոնային կամ իոն-դիպոլային փոխազդեցությունների հաշվին՝ չնայած նրան, որ երբեմն պարտադիր է նաև կովալենտային կապի ներդրումը:

Ենթադրվում է, որ Al – Tl շարքում ամենաուժեղ կոմպլեքսագոյացնողը պետք է լիներ Al^{3+}-ը, որովհետև այն ունի ամենափոքր շառավիղը և լիցքի ամենամեծ խտությունը: Սակայն այդ շարքում M^{3+} իոնի շառավղի մեծացմանը զուգընթաց կմպլեքսագոյացնող հատկությունը ոչ թե թուլանում է, այլ ուժեղանում է, և կոմպլեքսային միացությունների կայունությունը կտրուկ մեծանում է: Այդ փաստը հաստատված է, օրինակ՝ **կոմպլեքսոնատների՝** $[M^{III}(\text{էԵՔՔ})]^-$ (էԵՔՔ էթիլեն երկամին քառաքացախատ իոն) կայունությունների լոգարիթմական արժեքներով.

M^{3+} ……	Al^{3+}	Ga^{3+}	In^{3+}	Tl^{3+}	
$lgK_{կայ}$	……	16,3	20,3	25,0	37,0

Կոմպլեքսային միացությունների շարքում կայունության հաստատունի արժեքը Al^{3+}-ից Tl^{3+} աճում է, ընդ որում՝ թալիումի համար կոմպլեքսոնատի կայունությունը յուրահատուկ է՝ և այդ կարգի միացություններում այն զիջում է միայն Co^{3+}-ի կոմպլեքսոնատին: Կոմպլեքս միացությունների կայունության աճը Al^{3+}- Tl^{3+} շարքում թվում է, թե անկանոն է: Իրոք, որպես կենտրոնական իոն և նախավերջին շերտում ազնիվ գազերի էլեկտրոնային կառուցվածք ունեցող M^{2+} իոն պարունակող կոմպլեքսային միացությունների կայունությունն ուղիղ համեմատական է 1/R արժեքին, օրինակ՝ 2-րդ խմբի տարրերի $[M^{II}(\text{էԵՔՔ})]^{-2}$ կոմպլեքսների համար ստացվում են հետևյալ արժեքները.

M^{2+}	……	Be^{3+}	Mg^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Ra^{2+}
$lgK_{կայ}$	……	9,2	8,8	10,7	7,9	7,1:

Երևում է, որ նշած արժեքի կախվածությունից դուրս է մնում միայն կալցիումի կոմպլեքսոնատի $lgK_{կայ}$ արժեքը, որը (ռենտգենակառուցվածքային անալիզի ուսումնասիրությունների տվյալների հիման վրա) բացատրվում է կենտրոնական Ca^{2+} իոնի և լիգանդի՝ **էԵՔՔ**$^{4-}$ կառուցվածքային յուրահատուկ համապատասխանությամբ: Սակայն ընդհանրապես, կենտրոնական ատոմ-լիգանդ իոնային կապի բնույթով կոմպլեքսային միացությունների համար որքան փոքր է M^{2+} իոնի շառավիղը, այնքան կայուն է կոմպլեքսոնատը:

Այսպիսով՝ Al^{3+} - Tl^{3+} շարքում, $1/R(M^{3+})$ արժեքից $lgK_{կայ}$-ի կախվածության անկանոն ընթացքի պատճառը պայմանավորված է M^{3+}- լիգանդ, ոչ էլեկտրաստատիկ փոխազդեցության աճով: Հետանցումային տարրերի համար, որոնց թվին են պատկանում նաև գալիումի ենթախմբի տարրերը, լրացուցիչ բևեռացման արդյունքի շնորհիվ, որն ավելի ուժեղ է արտահայտված թալիումի մոտ, կոմպլեքսային միացություններում կապի էներգիան աճում է:

Ալյումին (III)-ը գործնականորեն կայուն կոմպլեքսներ է առաջացնում գրեթե բոլոր անօրգանական լիգանդների հետ:

Բազմադենտատնային օրգանական լիգանդների հետ ալյումինի առաջացրած կոմպլեքսային միացություններից հարկ է նշել մոլեկուլային կառուցվածք ունեցող β երկկետոնների ածանցյալները, օրինակ՝ **ացետիլացետոնատը՝** $[Al(AeAc)_3]$: Այն գազ-ֆազ է անցնում 100 ^0C-ից բարձր ջերմաստիճանում, որի շնորհիվ օգտագործվում է տրանսպորտային ռեակցիաների և գազ ֆազից Al_2O_3-ի թաղանթապատման համար, ինչպես նաև գազային քրոմատագրությունում:

Կոմպլեքսային միացություններում Al^{3+} կատիոնը ավելի մեծ չափով հակված է կապ առաջացնելու «կոշտ» թթվածնի, քան «փափուկ» ազոտի (կամ ծծմբի) հետ: Բնութագրական է, որ հիմքի ավելցուկում հեշտ լուծվող ալյումինի (III) հիդրոքսիդը ամոնիակի հետ ջրի առկայությամբ չի փոխազդում (Al^{3+} - NH_3 կապը Al^{3+}- O^{2-} կապի համեմատ մրցունակ չէ): Այդ պատճառով, եթե աղերի լուծույթներից պետք է քանակապես նստեցնել $Al(OH)_3$, ապա որպես OH^- իոնների աղբյուր՝ օգտագործվում է հիդրատացված ամոնիակ: Նստվածքագոյացնողի ավելցուկում $Al(OH)_3$-ը չի լուծվում, իսկ ամոնիակի մոլեկուլները ջրի ավելցուկի առկայությամբ ի զորու չեն ալյումին (III)-ի կոորդինացիոն ոլորտ մտնել:

Անջուր միջավայրում ալյումինի ամոնիակային կոմպլեքս կարելի է ստանալ հետևյալ ռեակցիայով.

$$2AlCl_3 + 6NH_3 = [AlCl_2 (NH_3)_4] [AlCl_4(NH_3)_2]:$$

Գալիումի ենթախմբի տարրերը առաջացնում են այնպիսի կոմպլեքս միացություններ, որոնցում կենտրոնական ատոմի կոորդինացման թիվը կարող է լինել 4, 5 և 6, օրինակ՝ գալիումը ֆտորի հետ առաջացնում է $[GaF_6]^{3-}$ ութանիստային անիոն պարունակող ֆտորիդային կոմպլեքսներ, իսկ չափերով մեծ քլորի, բրոմի և յոդի իոնների հետ՝ $[GaX_4]^-$ քառանիստային իոններ պարունակող կոմպլեքսներ:

Ինդիումի և **թալիումի** $[MCl_6]^{3-}$ և $[MBr_6]^{3-}$ ութանիստային կոմպլեքսներն ավելի կայուն են, քան քառանիստայինները: Այսպիսով՝ իրականացվում է կոմպլեքս միացության կայունության, բաղադրության և կառուցվածքի կախվածությունը կենտրոնական իոնների և լիգանդների կառուցվածքային համապատասխանությունից: Համեմատաբար փոքր գալիումի ատոմի համար ավելի կայուն են ֆտորիդային կոմպլեքսները, իսկ չափերով մեծ ինդիումի և թալիումի համար՝ քլորիդային և բրոմիդային կոմպլեքսները:

Ինդիումի և թալիումի ութանիստային և քառանիստային կոմպլեքսներից բացի՝ ստացված են նաև հինգ կոորդինացման թվով անիոնային կոմպլեքսներ, օրինակ՝ $(R_4N)_2[MCl_5]$, (R-ը՝ ալկիլ ռադիկալ): Նման կոմպլեքսներում մետաղի ատոմը գտնվում է բուրգի կենտրոնում, իսկ քլորի ատոմները՝ գագաթներում: Միայն **թալիում (III)-ին** են բնութագրական **երկմիջուկային** կոմպլեքսային իոնները, ինչպիսին է եզրերով շփվող երկու ութանիստերից կազմված $[Tl_2Cl_9]^{3-}$ իոնը:

Գալիումի ենթախմբի տարրերը կայուն կոմպլեքսներ են առաջացնում ավելի հեշտ դեֆորմացվող դոնորային ատոմ (ազոտ, ծծումբ, հալոգեններ և այլն) պարունակվող լիգանդների հետ: Սակայն հայտնի են նաև թթվածնադոնորային լիգանդներ պարունակող կոմպլեքսային միացություններ: Այսպես՝ այդ տարրերը օրգանական թթուների (թրթնջկաթթու, գինեթթու և այլն) կոմպլեքսների և β կետոնների հետ առաջացնում են ջրային լուծույթներում կայուն կոմպլեքս միացություններ:

Խելատային կոմպլեքսներ առաջացնող լիգանդների (կուպֆերոն, 8-օկսոխինոլին և այլն) հետ առաջացրած կոմպլեքսներում M(III)-ի կոորդինացիոն թիվը վեց է: Որպես կանոն, դրանք ջրում վատ են լուծվում, իսկ օրգանական լուծիչներում՝ լավ:

Ավելցուկով վերցրած ալկալիական մետաղների ջրային լուծույթներում TlX-ը առաջացնում է $[TlX_2]^-$ և $[TlX_3]^{2-}$ կոմպլեքսային անիոններ: Լուծույթներից հաջողվել է անջատել $Cs[TlBr_2]$ և $Cs_2[TlBr_3]$ բաղադրություններով կոմպլեքս միացություններ: Սակայն այլ մետաղների կամ Tl(III) հալոգնիդների հետ կոմպլեքսագոյացման ռեկցիաներում Tl(I) իոնը զբաղեցնում է կոմպլեքս միացության արտաքին ոլորտը, այսինքն՝ դրա

կոմպլեքսագոյացնող հատկությունը թույլ է արտահայտված: Օրինակ կարող է հանդիսանալ $Tl^{I}_{3}[Tl^{III}Cl_{6}]$ կոմպլեքսը:

4.29. 13-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ԴԵՐԸ

Երկրի կեղևում 13-րդ խմբի տարրերից ամենատարածվածը ալյումինն է, իսկ բորը և գալիումի ենթախմբի տարրերը զգալիորեն զիջում են դրան: Ծովային ջրերում ալյումինի պարունակությունն ավելի քիչ է (10^{-6}), քան բորինը ($5 \cdot 10^{-4}$) այն դեպքում, երբ բույսերում նկատվում է այլ հարաբերություն. **Al՝ 0,02 %**, **B՝ 10^{-4} %**: **Ալյումինի** պարունակությունը մարդու և կենդանիների օրգանիզմներում աննշան է (10^{-6} %): Փոքր-ինչ ավելի է **բորինը՝** (10^{-5} %): **Գալիումի** պարունակությունը նույնպես շատ փոքր է և տատանվում է 10^{-6}-10^{-5} %-ի սահմաններում:

13-րդ խմբի տարրերի կենսաբանական դերը քիչ է ուսումնասիրված, սակայն հաստատված է, որ դրանց միացություններն ազդում են արյունաստեղծման գործընթացների, օքսիդավերականգնման և անոթների ու հյուսվածքների անանցանելիության վրա:

Մարդու օրգանիզմում **բորը** հիմնականում կուտակվում է թոքերում, վահանաձև գեղձում, փայծաղում, լյարդում, ուղեղում, երիկամներում և սրտամկանում: Ոսկորներում և ատամներում բորը գտնվում է բորաթթվի անլուծելի աղերի ձևով: Բորը մասնակցում է ածխածնա-ֆոսֆորային փոխանակմանը: Կան տվյալներ, որ բորը փոխազդում է այնպիսի ակտիվ կենսաբանական նյութերի հետ, ինչպիսիք են՝ ածխաջրերը, խմորիչները, վիտամինները և հորմոնները:

Բորի աննշան քանակությունը կտրուկ բարձրացնում է բազմաթիվ գյուղատնտեսական կուլտուրաների բերքատվությունը: Վաղուց հայտնի է, որ բորն անհրաժեշտ է բարձրակարգ բույսերին և որոշ կենդանի օրգանիզմներին, սակայն դրա կենսաբանական դերի մասին տվյալները հակասական են: Ենթադրվում է, որ բույսերի մեջ բորը գտնվում է բորատ անիոնի ձևով և անուղղակի ազդում է շաքարների տեղափոխման վրա: Բորատները արգելակում են խմորացման մի քանի գործընթացներ: Ենթադրվում է, որ թաղանթների քայքայումը բորի պակասի հետևանք է:

Բորաթթուն փոխազդում է բազմաատոմային սպիրտների և բազմաֆենոլների ջրային լուծույթների հետ՝ առաջացնելով եթերներ, ինչպես ենթադրվում է, դրանք կատարում են կենսաբանական կարևոր դեր: **Բուրայի** հիդրոլիզից առաջացող նատրիումի

հիդրոքսիդը և բորաթթուն առաջացնում են բջիջների սպիտակուցների մակարդում: Լիպիդներում բորաթթվի մեծ լուծելիությունն ապահովում է լիպիդային թաղանթների միջոցով բջիջների մեջ դրա արագ ներթափանցումը, որի արդյունքում տեղի է ունենում միկրոօրգանիզմների ցիտոպլազմայի սպիտակուցների մակարդում և դրանց ոչնչացում:

Չնայած բորը մասնակցում է օրգանիզմի կենսագործունեությանը, այնուամենայնիվ, խախտելով ածխաջրերի և սպիտակուցների փոխանակումը օրգանիզմում, նպաստում է աղիքային հիվանդությունների առաջացմանը, ուստի սննդամթերքում դրա մեծ քանակությունը վտանգավոր է: Բորի մեծ ավելցուկը փոքրացնում է ադրենալինի ակտիվությունը:

Բորաթթուն մտնում է աչքի կաթիլների բաղադրության մեջ: Նատրիումի մետաբորատը, որի դեղագործական ազդեցությունը պայմանավորված է հիդրոլիզի հետևանքով բորաթթվի անջատումով, մտնում է ատամնաբուժական մածուկների բաղադրության մեջ:

Ալյումինը կենդանի և բուսական օրգանիզմներում կատարում է միկրոտարրի դեր: Մարդու օրգանիզմում այն հիմնականում կուտակվում է արյան շիճուկում, թոքերում, լյարդում, ոսկորներում, երիկամներում, մազերում և ուղեղի նյարդային թաղանթի կառուցվածքում:

Գլխուղեղի հյուսվածքներում այն գտնվում է սպիտակուցների հետ առաջացրած կոմպլեքսների ձևով: Այլ մակրոտարրերի և միկրոտարրերի (**Ca, P, F, Si**) հետ այն մասնակցում է ոսկորների և ատամների հյուսվածքների ձևավորմանը: Մարդու օրգանիզմի համար ալյումինի օրական պահանջը կազմում է **47 մգ**: Ենթադրվում է, որ ալյումինե սպասքի օգտագործումը նպաստում է ալյումինի ներթափանցմանը մարդու օրգանիզմ: Կենդանի օրգանիզմներում ալյումինը գտնվում է օքսիթթուների, բազմաֆենոլների, ածխաջրերի և լիպիդների նման կենսալիգանդների հետ առաջացրած խելատային կոմպլեքսների ձևով:

Կենսաակտիվ լիգանդների հետ ռեակցիաներում ալյումինը կոմպլեքսագոյացման ունակությամբ կարող է մրցել կենսաբանորեն կարևոր տարրերի (երկաթ, մանգան, նիկել, ցինկ և այլն) հետ: Այն կարող է շրջափակել նաև արյունաստեղծմանը մասնակցող խմորիչների ակտիվ կենտրոնները: Մասնավորապես պորֆիրինների հետ ալյումինի և երկաթի կոմպլեքսագոյացման մրցակցության արդյունքում դրա ավելցուկը կարող է օրգանիզմում արգելակել հեմոգլոբինի սինթեզը:

Ատամնաբուժության մեջ չհանվող պրոթեզների պատրաստման համար օգտագործվող **«սիլիցին»** ցեմենտի (սիլիկատային ցեմենտ) համար ալյումինի օքսիդը ծառայում է բաղադրիչ:

Կաոլինը՝ $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ (սպիտակ կավ), ժամանակավոր օգտագործվող ատամալցոնի բաղադրիչ է:

Ալյումինի **հիդրոքսիդը՝** որպես դեղամիջոց, օգտագործվում է ստամոքսահյութի թթվայնության դեպքում: Ստամոքսում այն առաջացնում է դոնդող, որը չեզոքացնում է ստամոքսահյութի հիդրոքսոնիում իոնները.

$$Al(OH)_3 + 3H_3O^+ = Al^{3+} + 6H_2O:$$

Բժշկական փորձառությունում օգտագործվում է **կալիումալյումինային շիբ՝** $KAl(SO_4) \cdot 12H_2O$: Ունենալով կապակցող հատկություն՝ այն լորձաթաղանթի և մաշկի բորբոքային հիվանդությունների ժամանակ օգտագործվում է որպես ողողող, լվացող և թրջող միջոց, իսկ կտրվածքների դեպքում՝ որպես արյան մակարդող: **«Այրված»** (ջրազրկված) շիբն ունի դանդաղ ջուր կլանելու հատկություն և օգտագործվում է քրտնարտադրության ժամանակ որպես չորացնող միջոց:

Գալիումը խառնուկային միկրոտարր է: Դրա կենսաբանական դերի մասին տվյալները գործնականորեն բացակայում են: Հայտնի է միայն, որ գալիումի իոնները փոխազդում են բույսերի աճի արգելակիչների՝ բազմաֆենոլների հետ՝ իջեցնելով դրանց վնասակար ազդեցությունը:

Կենդանի օրգանիզմներում **ինդիումի** առկայության մասին շատ քիչ է հայտնի: Կարելի է միայն ենթադրել, որ ինդիումը ալյումինի նման ընկնելով օրգանիզմ, ֆոսֆատների ձևով կուտակվում է ոսկորներում:

Թալիումը 13-րդ խմբի տարրերից տարբերվում է նրանով, որ շատ միացություններում գտնվում է **+1** օքսիդացման աստիճանում: Դրա իոնային շառավիղը մոտ է կալիումին, որով բացատրվում է դրանց հատկությունների նմանությունը: Կարելի է ասել, որ թալիումի և կալիումի իոնները նմանակներ են, ինչը արտահայտվում է էրիտրոցիտներում դրանց կուտակումով, բացի դրանից՝ պիրուվատինազա և դիոլդեգիդրատազա խմորիչներն ակտիվանում են ոչ միայն K^+ իոններով, այլ նաև Tl^+ իոններով:

Tl^+ իոնները նման են նաև Ag^+ իոններին և ծծումբ պարունակող լիգանդների հետ առաջացնում են կայուն միացություններ.

$$Tl^+ + R - SH = R - S - Tl + H^+:$$

Արդյունքում ճնշվում է թիոխմբեր (**SH**) պարունակող խմորիչների ակտիվությունը: Այդ է պատճառը, որ թալիումը և դրա աղերը շատ թունավոր են: Թալիումի (I) աղերով թունավորման հակաթույն է ծծումբ պարունակող ցիստեին ամինաթթուն՝ **HS – $CH_2CH(NH_2)COOH$**: Պրոտոնները տեղակալվում են թալիումի իոններով և առաջացնում օրգանիզմից հեռացվող միացություններ:

Ընդհանրացնելով՝ կարելի է նշել, որ 13-րդ խմբի տարրերի կենսաբանական ակտիվությունը հիմնականում կապված է անլուծելի ֆոսֆատների և թթվածին պարունակող լիգանդների հետ՝ կոմպլեքսային միացություններ առաջացնելու ունակությամբ: Բացառություն է կազմում թալիումը, որին բնորոշ է ծծմբի հետ փոխազդեցությունը:

ԳԼՈՒԽ 5

ՊԱՐԲԵՐԱԿԱՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ 14-ՐԴ ԽՈՒՄԲ

5.1. ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

Պարբերական համակարգի 14-րդ խմբին պատկանում են տիպիկ (ըստ Մենդելեևի) **ածխածին՝** $_{6}C$, **սիլիցիում՝** $_{14}Si$ տարրերը, ինչպես նաև **գերմանիումի** ենթախմբի **գերմանիում՝** $_{32}Ge$, **անագ՝** $_{50}Sn$ և **կապար՝** $_{82}Pb$ տարրերը:

Ածխածինը պարբերական համակարգի ամենակարևոր տարրերից մեկն է, դրա միացություններով է որոշվում կենդանական աշխարհի կյանքը երկրի վրա: Նույնպիսի կարևոր դեր անկենդան աշխարհի համար կատարում է սիլիցիումը:

14-րդ խմբի բոլոր տարրերի ատոմները հիմնական վիճակում ունեն ns^2np^2 էլեկտրոնային ուրվագիծ (աղ. 5.1):

Աղյուսակ 5.1

14-րդ խմբի տարրերի հատկությունները

Հատկությունը	C	Si	Ge	Sn	Pb
Հիմնական վիճակում էլեկտրոնային ուրվագիծը	$[He]2s^22p^2$	$[Ne]3s^23p^2$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^2$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^2$	$[Xe]5d^{10}6s^26p^2$
Ատոմային շառավիղը, (նմ) *	0,077	0,117	0,112	0,140	0,146
Իոնային շառավիղը, (նմ) ** $Э^{4+}$	0,015	0,040	0,053	0,069	0,078
Իոնացման էներգիան, (կՋ/մոլ)					
I_1	1086	786	760	707	715
I_2	2360	1575	1540	1415	1450
էլեկտրոնային խնամակցությունը, (կՋ/մոլ)	122	134	116	116	35
էլեկտրաբացասականությունն ըստ					
Պոլինգի	2,55	1,90	2,01	1,96	2,33
ըստ Օլլրեդ – Ռոխովի	2,50	1,74	2,02	1,72	1,55

* Ալմաստի նման կառուցվածքի համար:

** Վեց կոորդինացման թվի համար:

Ատոմային շառավիղները **C – Si – Ge – Sn – Pb** շարքում աճում են: Դրանց անհավասար փոփոխությունը **Si**-ից **Ge** և **Sn**-ից **Pb** անցնելիս պայմանավորված է ներքին (3d և 4f) էլեկտրոնային թաղանթների ազդեցությամբ, որոնց էլեկտրոնները թույլ են էկրանացնում ատոմի միջուկի լիցքը: Դա հանգեցնում է միջուկի արդյունավետ լիցքի մեծացման պատճառով **Ge**-ի և **Pb**-ի էլեկտրոնային թաղանթների սեղմելիության:

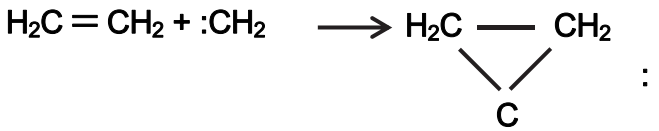
Ածխածնից կապար անցնելիս տարրերի իոնացման էներգիան հիմնականում նվազում է, ինչը բերում է դրանց մետաղական հատկությունների ուժեղացման, այսինքն՝ կատիոնի հիմնայնության աճման: **Կապարի** համար **$6s^2$** – էլեկտրոնների միջուկի հետ փոխազդեցության ուժեղացումը պայմանավորված է **ռելյատիվիստային** երևույթով («**$6s^2$** չեզոք զույգ»), որի հետևանք է համարվում անագ կապար անցնելիս I_1 և I_2 իոնացման էներգիաների աճը:

Քիմիական միացություններում 14-րդ խմբի տարրերը ցուցաբերում են **- 4, 0, +2** և **+4** օքսիդացման աստիճաններ: **Ածխածնի** համար հայտնի են նաև միացություններ, որոնք պարունակում են ածխածին **C^{2-}** (կարբեն՝ **$:CH_2$** և դրա նմանակները):

Կարբենը ստացվում է երկազոմեթանի լուսաքիմիական (ֆոտոլիզ) տարրալուծմամբ.

$$CH_2N_2 \overset{hv}{=} :CH_2 + N_2:$$

Կարբենի մոլեկուլի էլէկտրոպակասորդային ռեակցիոնունակությունը օգտագործվում է ցիկլոպրոպանի նման անկայուն, գրգռված մոլեկուլների սինթեզի համար.



Բարձր օքսիդացման աստիճանով միացությունների կայունությունը **սիլիցիումի** համար ամենաբարձրն է, որը **Ge – Pb** անցման ժամանակ աստիճանաբար նվազում է: Իրոք, քառաքլորիդների դիսոցման էներգիան (կՋ/մոլ) կազմում է **327 (C), 381 (Si), 349 (Ge), 272 (Sn),** և **249 (Pb)**, ինչը պայմանավորված է նրանով, որ **ns → np** իոնացման կամ գրգռման էներգիան չի փոխհատուցվում առաջացած կապի էներգիայով (աղ. 5.2):

Աղյուսակ 5.2

14-րդ խմբի տարրերի Э – X կապի էներգիան (կՋ/մոլ)

Կապը	C	Si	Ge	Sn
Э – Э	347	205	188	151
Э = Э	611	310	270	190
Э ≡ Э	841	-	-	-
Э – H	411	323	285	251
Э – F	490	598	473	-
Э – Cl	326	402	339	314
Э – Br	272	331	280	268
Э – I	216	248	213	187

Հակառակը, **+2** օքսիդացման աստիճանով միացությունների կայունությունը աճում է, որի պատճառով **Pb (IV)** անօրգանական միացությունները հանդիսանում են ուժեղ օքսիդիչներ այն դեպքում, երբ **Si (IV)**-ի միացությունները գործնականորեն օքսիդիչ հատկություններ չեն ցուցաբերում: Ի տարբերություն դրա՝ **Si(II)**, **Ge(II)** և **Sn(II)** միացությունները համարվում են ուժեղ վերականգնիչներ, իսկ **Pb (II)** միացությունների համար վերականգնիչ հատկությունները բնութագրական չեն:

14-րդ խմբի տարրերի չորս կովալենտ կապով միացություններ առաջացնելը՝ (օրինակ՝ $ЭF_4$-ը) ուղեկցվում է **s** օրբիտալի էլեկտրոնի **p** օրբիտալ անցումով և **sp**^{3} խաչասերման առաջացումով: Այդպիսի անցման էներգիան նկատելիորեն աճում է խմբում վերևից ներքև և **կապարի** համար (6-րդ պարբերության տարր) այն արդեն գերազանցում է չորս կովալենտային կապի առաջացման ժամանակ անջատված էներ-գիային: Կապարի դրական լիցքի ավելացումը (օրինակ՝ $Pb(CH_3)_4$-ում մեթիլ խմբերի ֆտորով հաջորդական փոխարկման ժամանակ) բերում է դրա օրբիտալների սեղմման, ընդ որում՝ **s** օրբիտալը սեղմվում է ավելի ուժեղ, քան **p** օրբիտալները, որը **sp**^{3} խաչասերումը դարձնում է ոչ ձեռնտու, այդ պատճառով **Pb (IV)** միացությունները էլեկտրաբացասական տարրերի՝ ֆտորի, քլորի, թթվածնի և ազոտի հետ անկայուն են, միաժամանակ հակառակը, **Pb – C** կապով միացությունները ավելի կայուն են **Pb (II)**-ի դեպքում, քան **Pb (IV)**-ի:

Խմբում վերևից ներքև անցնելիս տեղի է ունենում տարր - ոչ մետաղից տարր - մե-տաղ աստիճանական անցում, բարձր օքսիդացման աստիճանով միացությունների օքսիդիչ հատկությունները աճում են, իսկ ցածր օքսիդացման աստիճանով միացութ-յունների վերականգնիչ հատկությունները՝ նվազում: **Ածխածնի** ատոմում վալենտային

էլեկտրոնների թիվը հավասար է վալենտային օրբիտալների թվին և **C – C** կապը շատ կայուն է: Միակի **E(C – C)** σ կապերի արժեքների կրկնապատկումը և եռապատկումը զգալիորեն գերակշռում է **E(C = C)** կրկնակի և **E(C ≡ C)** եռակի (σ + π) կապերի էներգիային (աղ. 5.2), այդ պատճառով ածխածինը հակված է **կատենացիայի**, այսինքն՝ գծային, ճյուղավորված և օղակաձև հոմոատոմական շղթաների առաջացման: Շղթաների առաջացումը նկատվում է նաև խմբի մնացած տարրերի միացությունների մոտ, սակայն ատոմային շառավիղների աճման հետ pπ – pπ վերածածկումը թուլանում է, իսկ **Э – Э** կապի կայունությունը և **Эn** շղթաների երկարությունը նվազում, օրինակ՝ **Si**-ի համար **n = 14**, **Ge**-ի համար՝ 9, իսկ **Pb**-ի համար՝ **2**: Նույն ուղղությամբ նվազում է նաև բազմակի կապերի կայունությունը, այսպես՝ **Si**-ի և դրան հաջորդող տարրերի մոտ բացակայում են π կապերի կցորդմամբ գրաֆիտի կառուցվածքով ձևափոխությունը, ինչպես նաև ացետիլենի և էթիլենի նման միացությունները:

Ածխածնին ավելի բնութագրական է չորս համարժեք **sp^3** խաչասերված օրբիտալների վիճակը: Այդպիսի վիճակում դրա կոորդինացման թիվը հավասար է չորսի: 14-րդ խմբի մնացած տարրերի կոորդինացման թվի ավելացումը բացատրվում է ատոմային շառավիղների աճմամբ, ինչպես նաև քիմիական կապի առաջացման համար **d** օրբիտալների որոշակի մասնակցությամբ: Միջանկյալ միացություններում (ինտերմեդիանտներ) կոորդինացման թվի բարձրացման հնարավորությունը հանգեցնում է քիմիական ռեակցիաների արագությունների ավելացման, օրինակ՝ սենյակային ջերմաստիճանում **CCl_4**-ը գործնականորեն չի փոխազդում ջրի հետ, հակառակը, չնայած **Si – Cl** կապի մեծ էներգիայի արժեքին (**402, կՋ/մոլ**)՝ համեմատած **C – Cl** (**E** = 306 կՋ/մոլ) կապի էներգիային, **$SiCl_4$**-ը բուռն փոխազդում է ջրի հետ, իսկ խոնավ միջավայրում ծխում է:

5.2. ԱԾԽԱԾԻՆ

Ածխածինը (լատինական «կարբո» – ածուխ բառից) բնության մեջ հանդիպում է ինչպես պարզ նյութերի (**գրաֆիտ, ալմաստ, ֆուլլերեններ** և **կարբին**), այնպես էլ բարդ նյութերի ձևով՝ **օքսիդներ՝** **CO** և **CO_2**, **կարբոնատներ՝** **$CaCO_3$** (**մարմար**), **$CaCO_3 \cdot MgCO_3$** (**դոլոմիտ**), **$MgCO_3$** (**մագնեզիտ**), **$FeCO_3$** (**սիդերիտ**) և **հանածո վառելանյութի** ձևով (ածուխ, նավթ, և գազ): Չնայած երկրի կեղևում տարածվածությամբ ածխածինը գտնվում է 17-րդ տեղում (**0,048** զանգվածային **%**), դրա բաժինը կենդանի օրգանիզ-

մում ավելի մեծ է, քան անկենդան բնությունում: **70 կգ** կշռով մարդու օրգանիզմում պարունակվվում է **16 կգ** ածխածին, որը համապատասխանում է **29,9** զանգ. **%**-ի, իսկ փայտանյութում դրա պարունակությունը հասնում է **40 %**-ի:

Գրաֆիտը հանդիպում է սիլիկտային նստվածքային ապարներում: **Ալմաստները** գտվում են հնագույն հրաբխային խողովածև քիմբերլիտային ապարներում (Հարավային Աֆրիկա, Յակուտսկ և Արխանգելսկ): Բնական **ֆուլերենները** հայտնաբերվել են Ավստրալիայում, Նոր Զելանդիայում, ԱՄՆ-ում և Ռուսաստանում, իսկ **կարբինը՝** երկնաքարերում:

Երկար ժամանակ անհասկանալի էր, թե ինչ է **ալմաստը**: Ալմաստի բնույթը պարզելու առաջին քայլերը կատարվել են 1694 թ., երբ ֆլորենտացի գիտնականները ցանկացել են մի քանի փոքր ալմաստներ հալեցնելով ստանալ մեծ ալմաստ: Արևի ճառագայթներով տաքացված (ոսպնյակի օգնությամբ) ալմաստները, ի զարմանս նրանց, օդում այրվել են: 1772 թվականին Լավուազիեն ցույց է տվել, որ ալմաստի այրումից առաջանում է ածխաթթու գազ: Ալմաստի վերջնական բաղադրությունը պարզել է անգլիացի քիմիկոս Ա. Տեննատը 1779 թվականին: Նա պարզել է, որ նույն զանգվածով ածխի և ալմաստի այրումից առաջանում է նույն ծավալով ածխաթթու գազ:

Ալմաստն իր անվանումը ստացել է արաբական **«ալ – մաստ»** (կարծրագույն) բառից, կամ էլ, հնարավոր է, հունական **«ալա – մաս»** (անհաղթելի) բառից:

Գրաֆիտը հայտնի է եղել դեռևս հին դարերից, բայց մինչև 1780 թվականները համարվել է արտաքին տեսքով իրեն նման այլ հանքանյութերի տարատեսակ: XVI դարի երկրորդ կեսից սկսել են գրաֆիտից պատրաստել մատիտի միջուկներ (որտեղից էլ առաջացել է դրա անվանումը՝ **«գրեֆո»** – (հունարեն՝ գրում եմ): 1778 թ. շվեդացի քիմիկոս Շելյեն պարզել է, որ գրաֆիտը հալված սելիտրայի մեջ տաքացնելիս այրվում է՝ առաջացնելով ածխաթթու գազ: Ահա այդպես է պարզվել իրարից արտաքին տեսքով լրիվ տարբեր նյութերի՝ ալմաստի, գրաֆիտի և ածխի քիմիական բնույթի նույնությունը:

Որպես «ինքնուրույն տարր»՝ ածխածին առաջին անգամ քիմիական եղանակով ստացել է վերը նշված Ա. Տեննատը 1791 թվականին: Նա, շիկացած կավճի վրայով ֆոսֆորի գոլորշիներ անցկացնելով, ստացել է կալցիումի ֆոսֆատ և ածխածին.

$$6CaCO_3 + 4P = 2Ca_3(PO_4)_2 + 5C + CO_2:$$

Ածխածինն ունի երկու կայուն իզոտոպ՝ ^{12}C (**99,89 %**) և ^{13}C (**1,11 %**): Կա նաև **β** ճառագայթաակտիվ իզոտոպը՝ ^{14}C, որն առաջանում է մթնոլորտի վերին շերտերում տիեզերական ճառագայթման նեյտրոնների և ազոտի ատոմների փոխազդեցության ժամանակ.

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n = ^{14}_{6}C + ^{1}_{1}H:$$

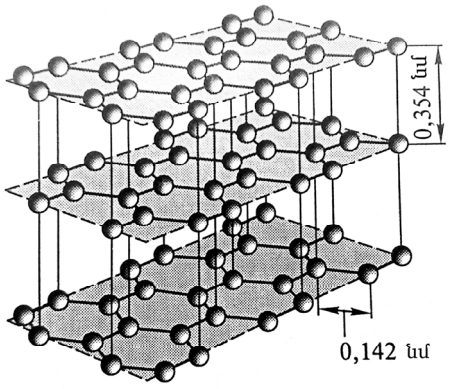
Դրա (կիսատրոհման պարբերությունը **5714 տ**) պարունակությամբ բուսական և կենդանական մնացորդներում որոշվում է դրանց տարիքը:

5.3. ԱԾԽԱԾՆԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ինչպես նշվել է, ազատ վիճակում ածխածինը կարող է գոյություն ունենալ մի շարք ձևերով՝ ալմաստ, գրաֆիտ, կարբին, ֆուլլերներ և վերջերս հայտնաբերված **լունդսեյիտը,** որոնք համարվում են ածխածնի ալոտրոպ ձևափոխությունները: Ածխածնի ալոտրոպ ձևափոխությունների ֆիզիկական և քիմիական հատկությունների տարբերությունները տիպիկ օրինակ է, որում երևում է այդ հատկությունների կախվածությունը պինդ մարմնի կառուցվածքից:

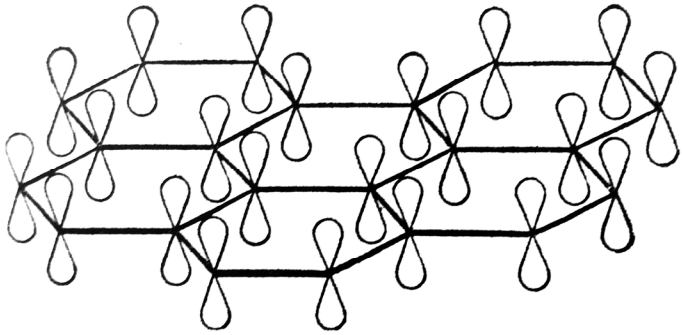
Ինչպես հայտնի է, **ալոտրոպիան** նույն տարրի՝ մի քանի պարզ նյութեր առաջացնելու հատկությունն է, դրանք իրարից տարբերվում են կառուցվածքով և հատկություններով, որը պայմանավորված է նույն տարրի տարբեր թվով ատոմներով մոլեկուլի առաջացմամբ (O_2 և O_3, S_2 և S_8, P_2 և P_4,): Վերջին երկու դեպքում ալոտրոպիան հանդիսանում է **բազմաձևություն** (պոլիմորֆիզմ), ինչը նույն բաղադրությամբ պինդ նյութի մի քանի կառուցվածք և հատկություններ ունեցող ձևերի գոյությունը: Տարբեր բազմաձև ձևափոխությունների փոխադարձ անցումը հաճախ ուղեկցվում է ոչ թե կապերի խզմամբ, այլ բյուրեղական կառուցվածքի կապերի փոփոխությամբ: «Բազմաձևություն» հասկացությունը ընդունելի է միայն պինդ նյութերի համար: Դրա օրինակներ են **կվարցը** և կրիստոբալիտը, ալմաստը և **գրաֆիտը, մոնոկլինային** և **շեղանկյունային** ծծումբները: Նշված պատճառով սովորաբար ածխածնի ձևափոխություններին անվանում են **պոլիմորֆ**: Ածխածնի բազմաձևություններից թերմոդինամիկորեն համեմատաբար կայուն է գրաֆիտը:

Գրաֆիտը շերտավոր կառուցվածքով (նկ. 5.1), **2,165 գ/սմ^3** տեսակարար զանգվածով, սև կամ գորշ գույնի նյութ է:



Նկ. 5.1. Գրաֆիտի կառուցվածքը

Գրաֆիտում ածխածնի ատոմները գտնվում են sp^2 խաչասերված վիճակում: Ածխածնի ատոմները sp^2 խաչասերված օրբիտալներով միավորվում են $C_{2\infty}$ մակրոմոլեկուլում, որը վեցանդամանի օղակների անվերջ շերտ է: Ածխածնի ատոմները իրար հետ կապված են σ կապերով: sp^2 խաչասերումը կայունանում է շերտերի միջև հավասարաչափ ապատեղայնացված π կապերով, որոնք առաջանում են մակրոմոլեկուլի ամեն մի անդամի 4-րդ էլեկտրոնի հաշվին (նկ. 5.2):



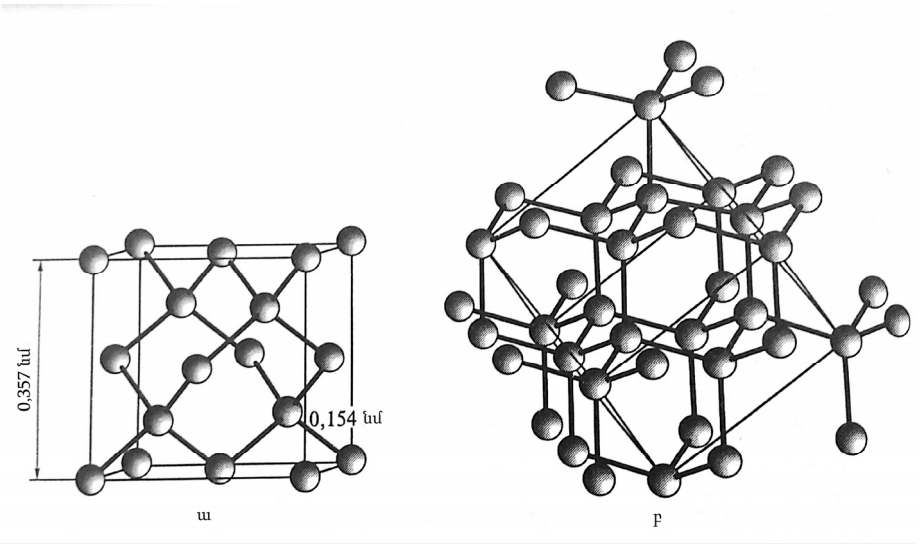
Նկ. 5.2. $C_{2\infty}$մակրոմոլեկուլի ածխածնի ատոմների p օրբիտալների տարածական կողմնորոշումը (օրիենտացիա):

Գրաֆիտում π կապի ապատեղայնացվածությամբ է պայմանավորված դրա բնութագրական մետաղական փայլը, բարձր հալման ջերմաստիճանը և բարձր էլեկտրահաղորդականությունը: Գրաֆիտի վեցանիստային շերտերը իրար հետ միացած են թույլ վան - դեր - վալսյան ուժերով, ընդ որում՝ շերտում քիմիական կապի կայունությունը (**716 կՋ/մոլ**) ավելի մեծ է, քան շերտերի միջև (**17 կՋ/մոլ**), այդ պատճառով այն փափուկ է և հեշտ շերտավորվում է՝ իր կարծրությամբ զիջելով նույնիսկ թղթին:

Գրաֆիտի շերտավոր կառուցվածքը որոշում է դրա հատկությունների անիզոտրոպիան, օրինակ՝ շերտի ուղղությամբ էլեկտրահաղորդականությունը **5000** անգամ մեծ է, քան լայնակի ուղղությամբ:

Մթնոլորտային ճնշման դեպքում և ցանկացած ջերմաստիճանում գրաֆիտը համարվում է ավելի կայուն ձևափոխություն, քան ալմաստը:

Ալմաստը առաջացնում է անվերջ եռաչափ կառուցվածք, որում **sp**^{3} խաչասերված վիճակում գտնվող ածխածնի յուրաքանչյուր ատոմ հավասարարժեք կովալենտային **σ** կապերով միացած է քառանիստ առաջացնող հարևան չորս ատոմների հետ: Տարրական քառանիստերը միավորված են իզոտրոպային անվերջ խորանարդային բյուրեղում (նկ. 5.3):



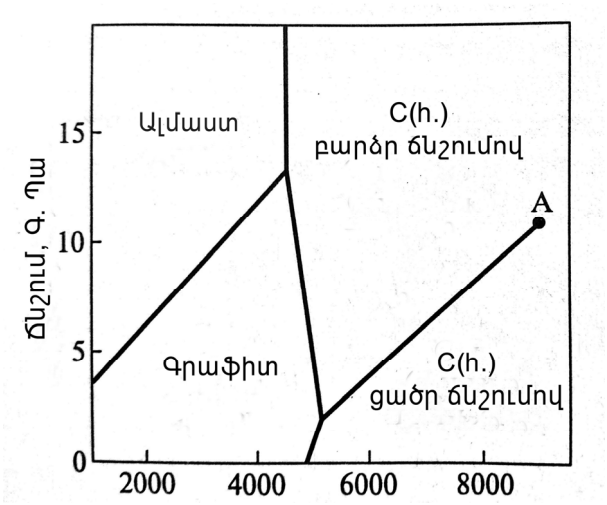
Նկ. 5.3. Ալմաստի կառուցվածքը, բյուրեղացանցը (ա), հիմնակմախքը (բ):

էլեկտրոնային խտության համաչափ դասավորվածության շնորհիվ, վալենտային էլեկտրոնների զույգերի միջև վանումը նվազագույնն է, իսկ ալմաստի հիմնակմախքային կառուցվածքը առանձնանում է արտակարգ էներգիական կայունությամբ:

Ալմաստի բյուրեղի ֆիզիկական հատկությունները (կարծրություն, էլեկտրահաղորդականություն, ջերմահաղորդականություն և այլն) բոլոր ուղղություններով նույնն են:

Տարբեր բյուրեղական կառուցվածքների պատճառով գրաֆիտը և ալմաստը իրենց հատկություններով կտրուկ տարբերվում են: Ալմաստի խտությունը նշանակալիորեն գերազանցում է գրաֆիտի խտությանը: Կարծրությամբ գրաֆիտը դասվում է ամենափափուկ նյութերի շարքին, այն դեպքում, երբ ալմաստը առավելագույն կարծրության չափանիշ է (ըստ Մոոսի սանդղակի՝ **10** բալ): Ի տարբերություն գրաֆիտի՝ ալմաստն ունի բարձր բեկման ցուցիչ:

Գրաֆիտի համեմատ ալմաստի տեսակարար ծավալի փոքրության շնորհիվ բարձր ճնշման տակ (**4 ԳՊ**) և բարձր ջերմաստիճանում (**1500 ^{0}C**-ից բարձր) գրաֆիտը փոխարկվում է ալմաստի (նկ. 5.4):



Նկ. 5.4. Ածխածնի ֆազային տրամագիրը
(Ա – կրիտիկական կետ)

Նշված գործընթացը արագանում է հալված մետաղների (**Cr**, **Fe** և **Ni**) և ոչ մետաղների (օրինակ՝ կարմիր ֆոսֆոր) առկայության դեպքում: Այդ եղանակով ստացված ալմաստները հետերոատոմների ներդրման պատճառով հաճախ ունենում են սև գույն:

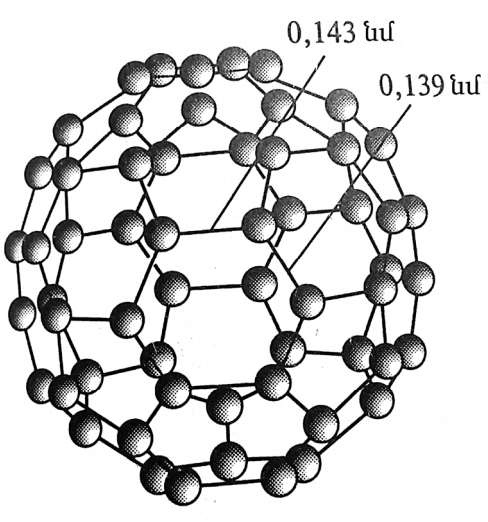
Արհեստական ալմաստի ստացման նոր սկզբունքային եղանակ է հանդիսանում ալկալիական մետաղների կարբոնատների հալույթում լուծված ածխածնից լուծույթից բարձր ճնշման տակ և բարձր ջերմաստիճանում դրա աճեցումը: Այդ եղանակով աճեցնում են թափանցիկ բյուրեղներ, որոնց չափերը հասնում են մեկ սանտիմետրի: Բարձր ճնշման տակ և մոտ **900 ^{0}C**-ում գրաֆիտը փոխարկվում է, այսպես կոչված, **լոնսդեյլիտի**, որը (երբեմն համարվում է ածխածնի պոլիմորֆ ձևափոխություն) վյուրցիտի կառուցվածքով ալմաստի վեցանիստային ձևափոխություն է: Լոնսդեյլիտի տեսակարար զանգվածը հավասար է **3,51 գ/սմ^3** , այսինքն՝ այնքան ինչքան ալմաստինն է: Լոնսդեյլիտը գտնվել է երկնաքարերում:

Հարկ է նշել, որ առանց օդի հոսանքի տաքացնելիս (**1000 ^{0}C**) ալմաստը փոխարկվում է գրաֆիտի:

Ածխածնի «նոր» ձևափոխությունները՝ **ֆուլլերենները**, հայտնաբերվել են ածխածնի գոլորշիների խտացված արգասիքներում:

Ֆուլլերենի **C_{60}** մոլեկուլը (բակմինստերֆուլլերեն) ունի գնդաձև կառուցվածք, այն կազմված է ինչպես **sp^3**, այնպես էլ **sp^2** խաչասերված վիճակում գտնվող ածխածնի

ատոմներ պարունակող, իրար միացած հինգօղակային և վեցօղակային բոլորաշրջաններից (նկ. 5.5):



Նկ. 5.5. Բակմինստերֆուլլերենի կառուցվածքը:

Բացի C_{60}-ից՝ ստացված են նաև այլ ֆուլլերեններ, որոնք մոլեկուլում պարունակում են ավելի (C_{70}, C_{76}) և պակաս (C_{36}) ածխածնի ատոմներ:

Ածխածնի չորրորդ պոլիմորֆ ձևափոխությունը՝ **կարբինը**, ստացվել է կատալիզատորի առկայությամբ (պղնձի աղերի հիման վրա) ացետիլենի դեհիդրումից.

$$nHC = CH \xrightarrow{Cu^{2+}} (-C = C - C = C-)_n + nH_2$$

Կարբինը վեցանիստային կառուցվածքով, **1,9 – 2 գ/սմ^3** տեսակարար զանգվածով սև փոշի է: Կարբինում ածխածնի ատոմները **sp** խաչասերված կապերի հաշվին միավորվում են գծային շղթայիկներում: Կարբինը քիմիապես իներտ է և ջրածնի հետ չի փոխազդում: Բարձր ճնշման և ջերմաստիճանի պայմաններում կարբինն առանց կատալիզատորի փոխարկվում է ալմաստի:

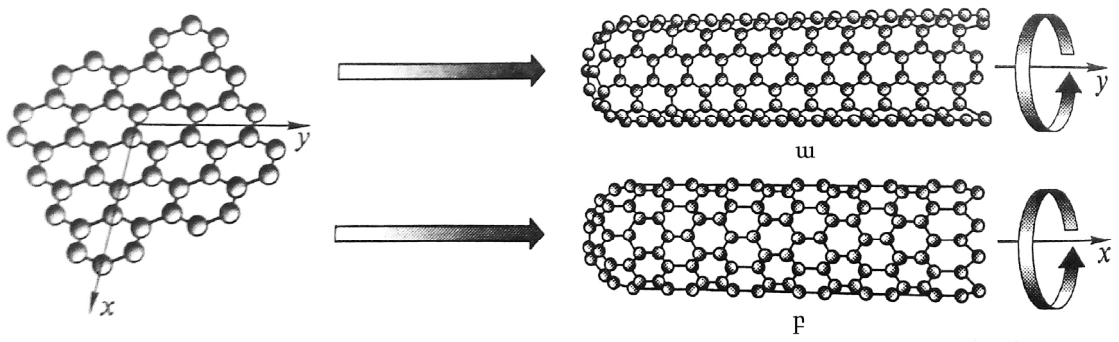
Ածխածնի **ամորֆ** ձևերում (**մուր, ածխապակի, ածուխ** և **կոքս**) առկա են տարբեր խաչասերված (**sp**, **sp^2** և **sp^3**) վիճակներում գտնվող ածխածնի ատոմներ, որոնք իրենց հատկություններով տարբերվում են ալմաստից և գրաֆիտից: Հնում դրանց համարում էին ածխածնի ինքնուրույն պոլիմորֆ ձևափոխություն, այսպես կոչված, ամորֆ ածխածին: Իրականում այդ ձևերը ոչ թե ամորֆ են, այլ ունեն բյուրեղական կառուցվածք, սակայն, ավանդաբար, մինչև այժմ անվանվում են «ամորֆ» ածխածին:

Ածխապակին մեծ մեխանիկական կայունությամբ, էլեկտրահաղորդականությամբ, բարձր հալման ջերմաստիճանով (**3000 ^{0}C**-ից բարձր) և ագրեսիվ միջավայրերի (հալ-

ված հիմքեր, թթուներ և օքսիդիչներ) հանդեպ բարձր կայունությամբ օժտված յուրահատուկ նյութ է: Ածխապակում իրար հետ անկանոն կապված են ալմաստի, գրաֆիտի և կարբինի կառուցվածքային մասնիկները: Այն ստանում են որոշ ածխածնային նյութերի ջերմային քայքայմամբ:

5.4. ՆԱՆՈԽՈՂՈՎԱԿՆԵՐ

Նանոխողովակներ անվանվում են գրաֆիտե շերտերից՝ մոտ **1 նմ** շառավղով փաթաթված մոլեկուլային կառուցվածքները: Դրանք առաջանում են արգոնի միջավայրում գրաֆիտե կատոդի մակերևույթին գրաֆիտե էլեկտրոդների միջև էլեկտրական աղեղի առաջացման ժամանակ: Տարբերվում են բաց և փակ նանողովակներ, որոնք մեկ կամ երկու ծայրերից փակված են ֆուլլերենի մոլեկուլը հիշեցնող կիսաշրջաններով: Հարթ գրաֆիտե շերտը կարելի է «փաթաթել» երկու եղանակով (նկ. 5.6):



Նկ. 5.6. Նանոխողովակի առաջացման սխեման գրաֆիտե շերտից. մետաղական հաղորդականությամբ նանողովակ (ա), կիսահաղորդիչի հատկությամբ նանոխողովակ (բ):

Առաջին (ա) եղանակով ստացված նանոխողովակը օժտված է մետաղական հաղորդականությամբ, իսկ երկրորդ (բ) եղանակովը՝ կիսահաղորդչային: Այդպիսի նանոխողովակների տեխնոլոգիայի զարգացումը մոտ ապագայում կարող է մոլեկուլային միկրոէլեկտրոնիկայում բերել հեղափոխություն: Օրինակ՝ երկու հատվող նանոխողովակները ի վիճակի են աշխատել որպես էլեկտրական հոսանքի ուղղիչներ: Ֆուլլերեններից և նանոխողովակներից բացի՝ հայտնի են նաև, այսպես կոչված, **սոխուկային** կառուցվածքներ, որոնք կազմված են ֆուլլերենի մոլեկուլին նման մի քանի միակենտրոն ոլորտներից:

5.5. ԱԾԽԱԾՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

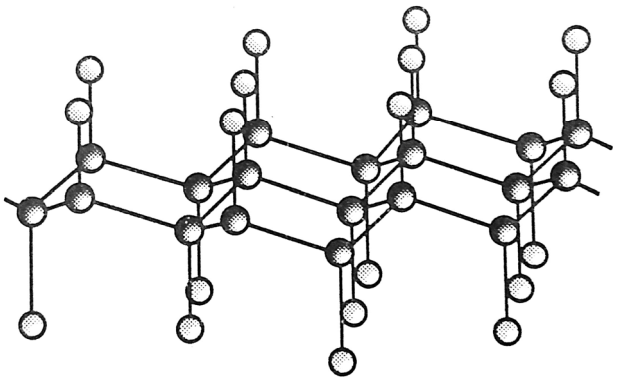
Ածխածինը օժտված է ցածր ռեակցիոնունակությամբ:

Ինչպես և պետք էր սպասել, ելնելով բյուրեղական կառուցվածքից, փոխազդեցություններին ավելի հեշտ մասնակցում է **«ամորֆ»** ածխածինը, քիչ դժվարությամբ՝ **գրաֆիտը,** ավելի դժվարությամբ՝ **ալմաստը** և **ֆուլլերենը**:

Սովորական ջերմաստիճանում ածխածինը («ամորֆ») փոխազդում է միայն ֆտորի հետ:

Գրաֆիտի և ֆտորի փոխազդեցության ժամանակ գրաֆիտի ապատեղայնացված π կապը ճեղքվում է, և առաջանում է երկէլեկտրոնային սիգմա կապ՝ C – F: Ստացվում է գրաֆիտի ֆտորիդ՝ $(CF_x)_n$: Ածխածինը sp^2 խաչասերված վիճակից անցնում է sp^3 խաչասերված վիճակի (նկ. 5.7): Քանի որ գրաֆիտի ֆտորիդում բոլոր կապերը տեղայնացված են, պարզ այն դիելեկտրիկ է: Գրաֆիտի ֆտորիդը անգույն, թափանցիկ և չեզոք նյութ է: Ֆտորով օքսիդացնելիս այն փոխարկվում է CF_4-ի, այսինքն՝ փոխազդեցության վերջնական հավասարումը կարելի է ներկայացնել հետևյալ տեսքով.

$$C + F_2 = CF_4:$$



Նկ. 5.7. Գրաֆիտի ֆտորիդի կառուցվածքը:

Գրաֆիտի ֆտորիդը նույնիսկ եռացնելիս չի փոխազդում թթուների և հիմքերի հետ:

Ալմաստը 730 ^{0}C-ում ֆտորով օքսիդանում է անմիջականորեն CF_4-ի:

Ի տարբերություն ֆտորի՝ մնացած հալոգենները ածխածնի հետ չեն փոխազդում: Այնպիսի ոչ մետաղները, ինչպիսիք են՝ թթվածինը, ջրածինը և ծծումբը, ածխածնի հետ փոխազդում են միայն տաքացման պայմաններում.

$$C + O_2 \xrightarrow{>600^0C} CO_2, \qquad 2C + H_2 \xrightarrow{>1400^0C} C_2H_4,$$

$$C + H_2 \xrightarrow{>1500\,^0C} C_2H_2, \qquad C + S_2 \xrightarrow{>900\,^0C} CS_2:$$

Ազոտի հետ ածխածինը փոխազդում է միայն էլեկտրական կայծի ազդեցության տակ՝ առաջացնելով երկցիան.

$$2C + N_2 = C_2N_2:$$

Ուշագրավ է ածխածնի փոխազդեցությունը ջրային գոլորշու և ածխածնի (IV) օքսիդի հետ.

$$C + H_2O = CO + H_2\ (>800\ ^0C),$$

$$C + CO_2 = 2CO\ (>600\ ^0C):$$

Բերված ռեակցիաները, որոնք ածուխը փոխարկում են **ջրագազի** ($CO + H_2$) կամ **գեներատորային** գազի, ընկած են պինդ վառելանյութի գազաֆիկացման հիմքում:

Շատ մետաղների հետ «ամորֆ» ածխածինը առաջացնում է երկտարր միացություններ՝ **կարբիդներ** (Fe_3C, Al_4C_3, Cr_3C_2 և այլն): Նույնիսկ երկար տաքացնելիս ածխածնի ցանկացած ձևափոխություն կայուն է հիմքերի հանդեպ:

Թթուները նույնպես սովորական պայմաններում չեն փոխազդում ածխածնի հետ, բայց տաքացման պայմաններում օքսիդիչ թթուները դանդաղ փոխազդում են «ամորֆ» ածխածնի հետ.

$$C + 4HNO_3 = CO_2 + 4NO_2 + 2H_2O,$$

$$C + H_2SO_4 = CO_2 + SO_2 + 2H_2O:$$

Ծխացող տաք ազոտական թթուն գրաֆիտին օքսիդացնում է մինչև **մելլիտային** (բենզոլհեքսակարբոնիլային) թթու.

$$12C + 18HNO_3 = C_6(COOH)_6 + 18NO_2 + 6H_2O:$$

Ալմաստը նշված թթուների հետ չի փոխազդում:

«Ամորֆ» ածխածինը տաքացման պայմաններում հանդես է գալիս որպես ուժեղ վերականգնիչ, օրինակ՝

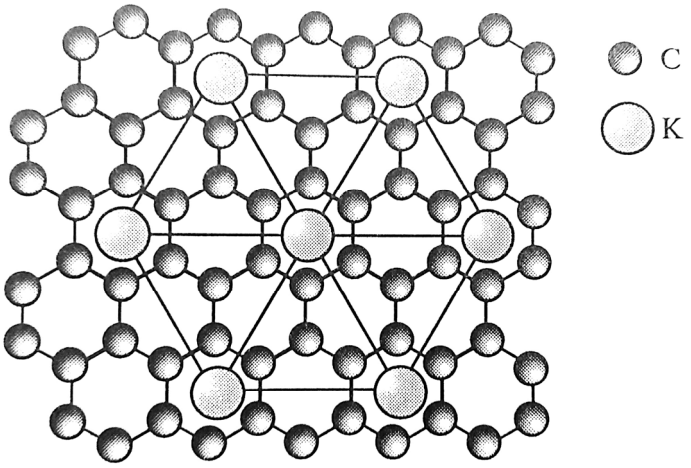
$$ZnO + C = Zn + CO:$$

Ալմաստի քիմիական հատկությունների սկզբունքային տարբերությունը գրաֆիտի քիմիական հատկություններից պայմանավորված է նրանով, որ քիմիական փոխազդեցությունների ժամանակ ալմաստի բյուրեղական ցանցը քանդվում է, իսկ գրաֆիտը քիմիական ռեակցիաների ժամանակ կարող է պահպանել իր շերտավոր կառուցվածքը՝ առաջացնելով որակապես նոր միացություններ:

Հետաքրքիր են նաև **ներդրման** միացությունների առաջացման ռեակցիաները կամ, այսպես կոչված, գրաֆիտի **ինտերկալիրացված** միացությունները (գրաֆիտիդներ), որոնցում ներդրվող նյութը դասավորվում է գրաֆիտի շերտերի միջև:

Գրաֆիտը ալկալիական մետաղների (**Rb**, **Cs** կամ **K**) գոլորշիներում կամ հալույթում տաքացնելիս ստացվում է ներդրման միացություններ, օրինակ՝ KC_8: Ինտերկալիրացված միացություններում անիոնի դեր կատարում է $C_{2\infty}$ վեցանիստային ցանցերը:

KC_8 ինտերկալյատում կալիումի ատոմները գրաֆիտի շերտերի միջև դասավորված են այնպես, որ դրանցից յուրաքանչյուրը շերտերում ունի 8 հարևան (կալիումի ատոմներ) և վերևից ու ներքևից **6** հարևաններ (ածխածնի ատոմներ) (նկ. 5.8):

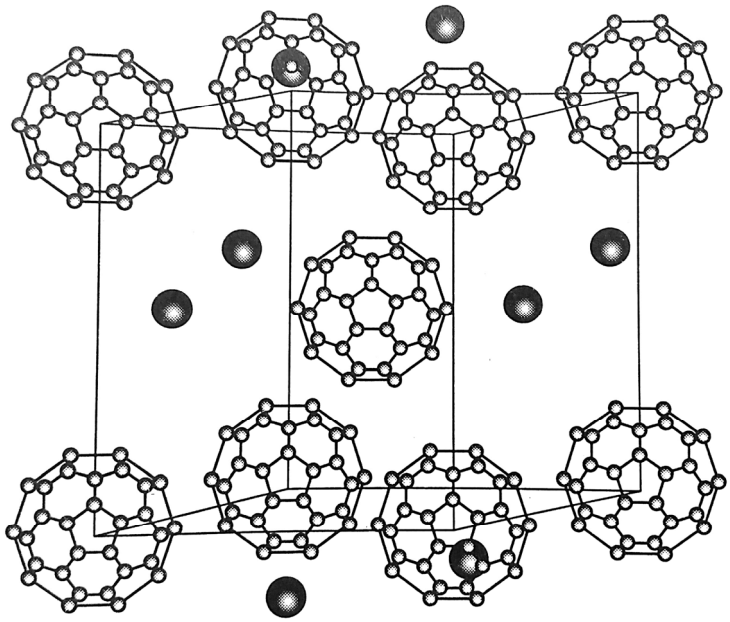


Նկ. 5.8. KC_8 ինտերկալիյատի կառուցվածքը:

MC_8 ինտերկալիյատները պղնձակարմրագույն, օդում ինքնաբոցավառվող նյութեր են, որոնք ջրի հետ փոխազդում են պայթյունով:

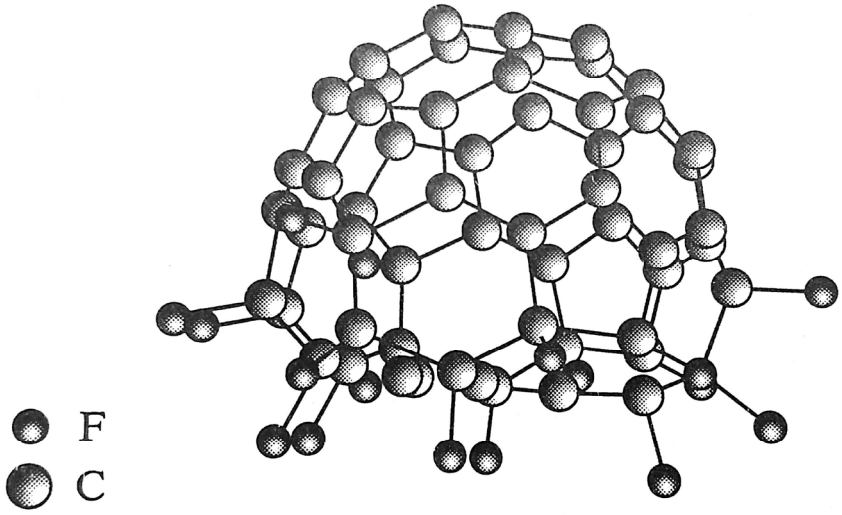
Ներդրման տիպի միացություններ ստացվում են նաև գրաֆիտի և այլ նյութերի, (օրինակ՝ Cl_2, $FeCl_3$, H_2SO_4 և այլն) փոխազդեցության ժամանակ:

Ֆուլլերեններ քիմիական պահվածքը պայմանավորված է դրանց կառուցվածքում տեղայնացված կրկնակի և միակի կապերով, այդ պատճառով դրանց բնութագրական են միացման և վերականգնման ռեակցիաները: Էլեկտրաքիմիական վերականգնման ժամանակ C_{60}-ը առաջացնում է $[C_{60}]^{n-}$ (**n = 1 – 6**) **ֆուլլերիդների** իոններ: Ալկալիական մետաղները նույնպես վերականգնում են ֆուլլերենները՝ առաջացնելով աղանման բյուրեղական ֆուլլերիդներ: Ֆուլլերիդների կառուցվածքում ալկալիական մետաղները զբաղեցնում են է $[C_{60}]^{3-}$ մասնիկներով առաջացած եզրակենտրոնացված խորանարդային դասավորվածությունների դատարկությունները (նկ. 5.9):



Նկ. 5.9. K_6C_{60} ֆուլլերիդի կառուցվածքը:

Ֆուլլերենների փոխազդեցությունը հալոգենների հետ հանգեցնում է միացման ռեակցիաների արգասիքների առաջացման, օրինակ՝ ֆտորի հետ փոխազդեցության ժամանակ առաջանում են $C_{60}F_{18}$, $C_{60}F_{20}$, $C_{60}F_{40}$, $C_{60}F_{48}$ և այլն, նույնիսկ մինչև գերֆտորացված բակմիստեր ֆուլլերենի՝ $C_{60}F_{60}$: $C_{60}F_{18}$-ի կառուցվածքում ֆտորի բոլոր ատոմները խմբավորվում են են ֆուլլերենի մի կողմը՝ հանգեցնելով գնդաձև մոլեկուլի ձևափոխության (նկ. 5.10):



Նկ. 5.10. $C_{60}F_{18}$ ֆտորֆուլլերենի կառուցվածքը:

5.6. ԱԾԽԱԾՆԻ ԿԻՐԱՌՈՒԹՅՈՒՆԸ

Բազմազան են ածխածնի կիրառությունները: **Գրաֆիտից** պատրաստում են էլեկտրոդներ, հալման հալքանոթներ: Միջուկային ռեակտորներում այն օգտագործվում է որպես նեյտրոնների դանդաղեցուցիչ:

Ալմաստի բացառիկ կարծրությունը հնարավորություն է տալիս այն օգտագործելու պինդ նյութերի մշակման համար, ինչպես նաև հորատման աշխատանքներում: Ալմաստի մշակումից ստանում են ադամանդ, որն ունի ոսկերչական մեծ արժեք:

Փայտածուխը մեծ մակակլանման հատկության շնորհիվ, օգտագործվում է նյութերը խառնուրդներից բաժանման համար:

Մուրը օգտագործվում է ռետինատեխնիկական արտադրությունում, ներկերի արտադրությունում և այլ բնագավառներում:

Ածխապակու յուրահատուկ հատկությունները թույլ են տալիս այն կիրառել՝ ագրեսիվ միջավայրերում աշխատող սարքավորումներ պատրաստելու համար, ատոմային էներգետիկայում, էլեկտրաքիմիական արտադրություններում:

Ածխապակյա մանրաթելերը, ունենալով ցածր տեսակարար զանգված, բարձր ձգման ամրություն և ջերմակայունություն, օգտագործվում են տիեզերագնացության, օդագնացության և այլ կարևոր բնագավառներում:

Ածխածինը (կոքս) մետաղագործությունում օգտագործվում է որպես վերականգնիչ:

5.7. ԱԾԽԱԾՆԻ ՋՐԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ածխածնի **հիդրիդները՝ ածխաջրածինները,** ուսումնասիրվում են օրգանական քիմիայում, այդ պատճառով կանդրադառնանք ածխածնի այնպիսի ջրածնային միացություններին, որոնք քիչ թե շատ առնչվում են անօրգանական քիմիային:

Ածխածնի ջրածնային միացությունների ոչ սովորական բազմազանությունը և բարձր կայունությունը պայմանավորված են ոչ միայն այդ տարրերի կովալենտային փոխազդեցության հնարավորությամբ, այլ նաև նրանով, որ **C – H** կապը չի խանգարում ածխածնին առաջացնելու ոչ միայն **–C – C–**, **>C = C<** և **–C ≡ C–** անվերջ գծային և ճյուղավորված շղթայիկներ, այլ նաև ածխածնի ատոմների միջև միակի և կրկնակի կապեր պարունակող պարփակված ցիկլեր (չտեղայնացված π կապ պարունակող

արոմատիկ միացություններ): Ածխաջրածիններում ջրածնի ատոմի փոխարինումը թթվածին, ազոտ և այլ բավականին էլեկտրաբացասական տարրեր պարունակող, այսպես կոչված, ֆունկցիոնալ խմբերով (օրինակ՝ – OH, – COOH, – NH_2 և այլն) հանգեցնում է շատ օրգանական միացությունների առաջացման (սպիրտներ, կարբոնաթթուներ, ամիններ և այլն), որոնց հիմքը ածխաջրածնային ռադիկալներն են:

Ածխածնի այս անվերջ միացությունների գոյությունը, որոնք կա՛մ ածխաջրածիններ են, կա՛մ ածխաջրածնային ռադիկալներ պարունակող նյութեր, պայմանավորված է ոչ միայն – C – C – C – հոմոատոմային, այլ նաև հետերոատոմային միացություններում ածխածնի կովալենտային կապը պահպանելու ունակությամբ:

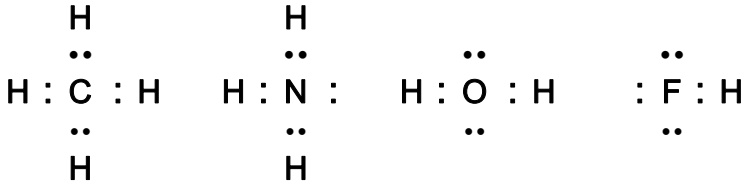
Ածխածնի հիդրիդները դասակարգվում են՝ **հագեցած** ածխաջրածիններ (C_nH_{2n+2} – ալկաններ, C_nH_{2n} – ցիկլոալկաններ), ածխածնի ատոմների միջև կրկնակի կապ պարունակող **չհագեցած** ածխաջրածիններ (C_nH_{2n} – ալկեններ, C_nH_{2n-2} – դիեններ) և **եռակի** կապով ածխաջրածիններ (C_nH_{2n-2} – ալկիններ): Մեկ բենզոլային օղակով **արոմատիկ** ածխաջրածիններն ունեն C_nH_{2n-6} բաղադրություն (օրինակ, բենզոլ՝ C_6H_6):

Ածխածնի ջրածինային միացություններն իրենց կառուցվածքով և քիմիական հատկություններով էապես տարբերվում են 15-17-րդ խմբերի տարրերի հիդրիդներից: Ածխաջրածինների քիմիական բնույթը, այլ տարրերի հիդիդների համեմատ, կարելի է բնութագրել հետևյալ կերպ.

1. **Ածխաջրածիններ**, որոնք հանդիսանում են կովալենտային միացություններ: Ունենալով չորս վալենտային էլեկտրոններ՝ ածխածինը ջրածնի չորս ատոմների հետ առաջացնում է կովալենտային կապ, և արդյունքում ստացվում է ամենապարզ ածխաջրածինը՝ **մեթանը**:

Մեթանի մոլեկուլում ածխածնի բոլոր կապերը հավասարազոր են (sp^3 խաչասերում) և հավասարաչափ ուղղված տարածության մեջ, այսինքն՝ մեթանը ունի կանոնավոր քառանիստ բուրգի կառուցվածք, որի կենտրոնում գտնվում է ածխածնի ատոմը, իսկ գագաթներում՝ ջրածնի ատոմները: Վալենտային կապի առաջացրած անկյունը $109,28^0$ է (ինչպես ալմաստի բյուրեղում):

2. Ածխաջրածիններ **(հագեցած)**, որոնք չունեն թթվային հատկություն, այլ խոսքով՝ դրանք ի վիճակի չեն համապատասխան ակցեպտորին պրոտոն տալու: Դիտարկելով երկրորդ պարբերության տարրերի մի շարք հիդրիդներ՝ տեսնում ենք, որ



որ ֆտորաջրածինը հեշտությամբ է պրոտոն տալիս ջրի մոլեկուլին՝ առաջացնելով F^- և H_3O^+ իոններ: Ջրի մոլեկուլների փոխազդեցությունից առաջանում են OH^- և H_3O^+ իոններ, ընդ որում՝ ջրի մոլեկուլի՝ ջրի այլ մոլեկուլին պրոտոն տալու հակումը ավելի փոքր է: Հեղուկ ամոնիակում ևս տեղի է ունենում (NH_4^+ և NH_2^- իոնների առաջացմամբ) պրոտոնի անցում: Բացի այդ՝ վերջին երեք հիդրիդները կարող են փոխազդել ալկալիական մետաղների հետ՝ համապատասխանաբար առաջացնելով՝ ամիդ, հիդրոքսիդ և ֆտորիդ, իսկ մեթանի հետ այդպիսի փոխազդեցություն հնարավոր չէ:

CH_4 – HF շարքում թթվային հատկությունների այդպիսի կտրուկ փոփոխությունը պայմանավորված է կենտրոնական ատոմի միջուկի դրական լիցքի ավելացմամբ (**6**-ից **9**-ը): Այդ բոլոր չորս հիդրիդները իրենց մոլեկուլում պարունակում են նույն թվով էլեկտրոններ՝ **10**, այսինքն՝ դրանք **իզոէլեկտրոն** են: Սակայն հայտնի է, որ ինչքան մեծ է կենտրոնական ատոմի դրական լիցքը, այնքան այն ուժեղ է ձգում էլեկտրոն և վանում պրոտոն, մյուս կողմից, ինչքան ուժեղ են ձգվում էլեկտրոնները կենտրոնական ատոմի կողմից, այնքան թույլ են ձգվում դրանց հետ կապված պրոտոնները, և վերջիններս կարող են հեշտությամբ պոկվել:

3. Ածխաջրածիններ **(հագեցած)**, որոնք թթվային հատկության նման, չունեն նաև հիմնային հատկություն:

Ջրի և ամոնիակի հիմնային հատկությունները պայմանավորված են դրանց մոլեկուլներում առկա չբաժանված զույգ էլեկտրոններով: Ո՛չ մեթանի և ո՛չ էլ մնացած ածխաջրածինների մոլեկուլներում չկան կոորդինացիոն կապ առաջացնելու ունակ զույգ էլեկտրոններ:

Ածխածնի ատոմի չեզոք, այսինքն՝ դրական կամ բացասական իոն առաջացնելու հատկության բացակայությունը համապատասխանում է պարբերական համակարգում ածխածնի ատոմի գրաված դիրքին՝ այն գտնվում է էլեկտրադրական և էլեկտրաբացասական տարրերի միջև:

4. Ածխածնի ատոմների չեզոք բնույթն և կովալենտային կապ առաջացնելու հատկությունը որոշում է դրանց բացառիկ յուրահատկությունը՝ դրանց հնարավորությունն իրար հետ միանալու և առաջացնելու տարբեր շղթաներ՝ գործնականորեն անվերջ թվով:

15-ից 17-րդ խմբի տարրերը այդ հատկությամբ օժտված են միայն սահմանափակ չափով: Հայտնի են միայն այդ տիպի հետևյալ միացությունները՝ H_2O_2, H_2S_n ($n = 1 – 9$), բազմաթիոնական թթուները, N_2H_4, HN_3 և P_2H_4, ինչպես նաև սիլիցիումի, գերմանիումի հիդրիդները: Նշված միացությունների մեծ մասն անկայուն են, ունեն մեծ ռեակցիոնունակություն (հանդիսանում են ուժեղ օքսիդիչներ կամ ուժեղ վերականգնիչներ): Այդ միացություններում իրար միացած միանման ատոմների թիվը շատ փոքր է, այնինչ հայտնի են ածխաջրածիններ, որոնց մոլեկուլում հազարավոր ածխածնի ատոմներ կապված են կովալենտային կապով:

5. Համեմատած այլ հիդրիդների հետ՝ ածխաջրածինների բարձր կայունությունը և ցածր ռեակցիաունակությունը պայմանավորված է ոչ թե առաջացման բարձր էներգիայով, այլ ածխածնի կովալենտային կապերի բացարձակ չեզոքությամբ: Էլեկտրաչեզոքության հետ միասին դա որոշում է ածխաջրածինների այն քիմիական հատկությունները, որով դրանք զգալիորեն տարբերվում են անօրգանական միացություններից:

Ածխաջրածինների կապերի մեծ չեզոքությունը ցուցաբերվում է նաև այլ տարրերի և նյութերի հետ՝ ածխաջրածինների ռեակցիաունակության բացակայությամբ: Օրինակ՝ դրանք բավականին կայուն են թթվածնի հանդեպ, որի հետ փոխազդում են բարձր ջերմաստիճաններում: Դրանով դրանք խիստ տարբերվում են մնացած հիդրիդներից (P_2H_4, SiH_4 և այլն):

Ամենապարզ ածխաջրածինը՝ մեթանը՝ CH_4 (ճահճագազ, որը բնական գազերի պարտադիր բաղադրիչ մաս է), բնության մեջ մեծ քանակով առաջանում է բուսական մնացորդների (թթվածնի բացակայությամբ) նեխումից.

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O = 3nCH_4 + 3nCO_2:$$

Եթե այդ գործընթացը տեղի է ունենում ջրի տակ, ապա CO_2-ը լուծվում է ջրում, իսկ ճահճային գազն անջատվում է մակերևույթին (դրանից էլ ստացել է ճահճային գազ անունը): Մեթանը հաճախ անջատվում է ածխային կուտակումներում, որտեղ այն, խառնվելով օդի հետ, առաջացնում է հանքահորային գազ, ինչը շատ պայթյունավտանգ է:

Արհեստական եղանակով մեթան առաջին անգամ ստացել է Բերթոլեն ծծբածխածնի և ծծմբաջրածնի խառնուրդը շիկացած պղնձի վրայով անցկացնելիս.

$$CS_2 + H_2S + 8Cu = 4Cu_2S + CH_4:$$

Մեթանի ուղղակի սինթեզը ածխի հիդրոգենացում հնարավոր է միայն կատալիզատորի (մանրացված նիկել) մակերևույթին, սակայն այդ փոխազդեցությունը գործնական նշանակություն չունի:

Մեթան կարելի է ստանալ նաև CO-ի կամ CO_2-ի և H_2-ի խառնուրդը համապատասխան ճնշման և ջերմաստիճանի պայմաններում կատալիզատորի (հրկիզվող նիկելի), վրայով անցկացնելիս.

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O:$$

Լաբորատոր եղանակով մեթան ստացվում է տաքացման պայմաններում նատրիումի հիդրոքսիդի փոխազդեցությամբ.

$$NaCH_3COO + NaOH = Na_2CO_3 + CH_4:$$

Մեթանը անհոտ, անգույն գազ է ($t_հ = -184\ ^0C$, $t_{եռ} = -161\ ^0C$), չի ռեակցում թթուների և հիմքերի հետ, թթվածնի հետ փոխազդում է միայն այրման ժամանակ: Մեթանը բոցավառվում է, եթե նրա պարունակությունը օդում կազմում է 5-15 %, իսկ ջերմաստիճանը ոչ ցածր 600 ^0C-ից.

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O:$$

Կատալիզատորի առկայությամբ (նիկել, ակտիվացված Al_2O_3) մեթանի օքսիդացումը կարող է տեղի ունենալ մասամբ.

$$2CH_4 + O_2 = CO + 4H_2:$$

Այդ փոխազդեցությունն ունի տեխնիկական նշանակություն ջրածնի ստացման համար:

Ֆոտոքիմիական ռեակցիայի հետևանքով մեթանը շղթայական մեխանիզմով փոխազդում է քլորի հետ՝ առաջացնելով քլոր ածանցյալներ և վերջնական՝ քառաքլոր ածխածին.

$$CH_4 + 4Cl_2 = CCl_4 + 4HCl:$$

Այսինքն՝ մեթանին հատուկ են տեղակալման ռեակցիաները:

Չհագեցած ածխաջրածիններն ավելի ռեակցիաունակ են, քան մեթանի շարքի ածխաջրածինները: Բնության մեջ դրանց խառնուրդը կարող է հանդիսանալ ճանճային գազի ինքնաբոցավառման պատճառ:

5.8. ԿԱՐԲԻԴՆԵՐ

Իրենից ավելի ցածր էլեկտրաբացասականությամբ օժտված տարրերի հետ ածխածնի երկտարր միացությունները կրում են **կարբիդներ** անունը: Կարբիդները կարելի է դիտարկել որպես ածխաջրածինների մոլեկուլում ջրածնի ատոմներն այս կամ այն տարրի փոխանակման արգասիքներ: Կարբիդներում կարող է քիմիական կապը փոխվել իոնայինից կովալենտայինի և տիպիկ մետաղականի:

Քիմիական կապի տեսակով կարելի է առանձնացնել **իոնային**, **կովալենտային** և **մետաղական կարբիդներ**:

Իոնային կարբիդներն իրենց հերթին կարելի է բաժանել հետևյալ տեսակների՝ իոնային կարբիդներ, որոնց մոլեկուլում չկա **C – C** կապ, և դրանք պարունակում են C^{4-} ընդհատ իոններ (Al_4C_3 և Be_2C): Այդպիսի կարբիդները ձևականորեն համարվում են մեթանի մոլեկուլում մետաղով ջրածնի տեղակալման արգասիք և անվանվում են **մեթանիդներ**: Դրանց հիդրոլիզից ստացվում է **մեթան**.

$$Be_2C + 4H_2O = CH_4 + 2Be(OH)_2:$$

Որոշ իոնային կարբիդներ պարունակում են C_2^{2-} իոններ և ձևականորեն համարվում են ացետիլենի ածանցյալներ և անվանվում են **ացետիլենիդներ**: Դրանց բաղադրությունն արտահայտվում է $M^{I}_2C_2$, $M^{II}C_2$ և $M^{III}_2(C_2)_3$ ընդհանուր բանաձևերով: Այդ կարբիդները քիչ կայուն են և պայթյունավտանգ, հիդրոլիզի ժամանակ առաջացնում են **ացետիլեն**, օրինակ՝

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2:$$

Նման կարբիդների շարքին են պատկանում նաև լանթանի և լանթանոիդների կարբիդները՝ LnC_2, սակայն, ի տարբերություն վերը նշված կարբիդների, քանի որ դրանց հիդրոլիզի ժամանակ մետաղը փոխում է օքսիդացման աստիճանը, ապա ացետիլենի հետ միաժամանակ անջատվում է նաև ջրածին.

$$LnC_2 + 6H_2O = 2Ln(OH)_3 + 2C_2H_2 + H_2:$$

Կարբիդներ (Ln_4C_3, Mg_2C_3), որոնք իրենց կառուցվածքում պարունակվում են գծային C_3^{4-} իոններ: Սրանց հիդրոլիզից ստացվում են **մեթիլացետիլենի** ու **ալենի** խառնուրդ.

$$2Mg_2C_3 + 8H_2O = 4Mg(OH)_2 + CH_3 – C = CH + CH_2 = C = CH_2:$$

Իոնային կարբիդները հաճախ ստացվում են բարձր ջերմաստիճաններում մետաղների օքսիդների և ածխի (կոքս) փոխազդեցությամբ, օրինակ՝

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO,$$

$$2Al_2O_3 + 9C = Al_4C_3 + 6CO:$$

Այդ տեսակի կարբիդներ կարող են ստացվել նաև այս կամ այն մետաղի աղի ու ածխաջրածնի փոխանակման ռեակցիայով, այսպես՝ CuC_2 և Ag_2C_2 ացետիլենիդները ստացվում են համապատասխան աղի լուծույթով ացետիլենի պղպջակավորումով: Ստացման եղանակ կարող է հանդիսանալ նաև ածխաջրածնի (օրինակ՝ ացետիլեն) մթնոլորտում մետաղների տաքացումը.

$$Zn + C_2H_2 = ZnC_2 + H_2:$$

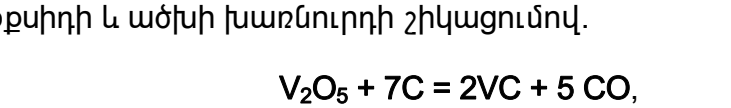
Մետաղանման կարբիդների շարքին են դասվում չտեղայնացված մետաղական կապով d տարրերի կարբիդները: Մետաղանման կարբիդների բաղադրությունն որոշ դեպքերում շատ բարդ է և չի որոշում միացություն առաջացնող տարրերի պարզ վալենտային հարաբերություններին. տարբեր խմբերի տարրեր, որոնք խիստ տարբերվում են իրենց էլեկտրոնային կառուցվածքով, կարող են առաջացնել նույն բաղադրությամբ կարբիդներ (TiC, TaC, WC և այլն): Այդպիսի երևույթ նկատվում է նաև միջմետաղամիացությունների առաջացման ժամանակ, այդ պատճառով մետաղական կարբիդները հաճախ անվանվում են **միջմետաղական**: Բացի դրանից՝ Fe_3C, Ge_4C, Cr_2C_2 տեսակի կարբիդները դիտարկվում են որպես **ներառման** միացություններ (պահպանվում է մետաղի բյուրեղական կառուցվածքը, որի դատարկություններում դասավորվում են ածխածնի ատոմները):

Կան տվյալներ, որ մետաղ տարրերի (որոնց ատոմի չափերը բավականին փոքր են) կարբիդներում տեղի է ունենում մետաղի բյուրեղական կառուցվածքի նշանակալի աղավաղում: Այդպիսի կարբիդների հիդրոլիզի ժամանակ ստացվում են – C – C – C – հարաբերական երկար շղթաներով ածխաջրածիններ: Ենթադրվում է, որ դա ցույց է տալիս այդպիսի կարբիդներում ածխածին - ածխածին կապերի գոյությունը:

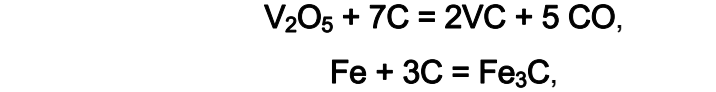
Մետաղանման կարբիդները քիմիապես իներտ են, ցուցաբերում են մետաղական հատկություններ (փայլ, բարձր ջերմա և էլեկտրահաղորդականություն) օժտված են բարձր կարծրությամբ և ջերմադիմացկունությամբ, իսկ հալման ջերմաստիճանով զգալիորեն գերազանցում են ելային մետաղին, օրինակ՝ տիտանը հալվում է 1670 ^{0}C-ում, իսկ տիտանի կարբիդը՝ 3150 ^{0}C-ում:

Մետաղանման կարբիդները (օրինակ՝ ցեմենտիտ՝ Fe_3C) շատ համահալվածքների տալիս են կարծրություն և մաշակայունություն: Վոլֆրամի, տիտանի և տանտալի կարբիդներից պատրաստում են մետաղների մշակման կտրիչներ:

Մետաղանման կարբիդները ստացվում են բարձր ջերմաստիճանում մետաղների փոշու կամ օքսիդի և ածխի խառնուրդի շիկացումով.



$$V_2O_5 + 7C = 2VC + 5\,CO,$$



$$Fe + 3C = Fe_3C,$$

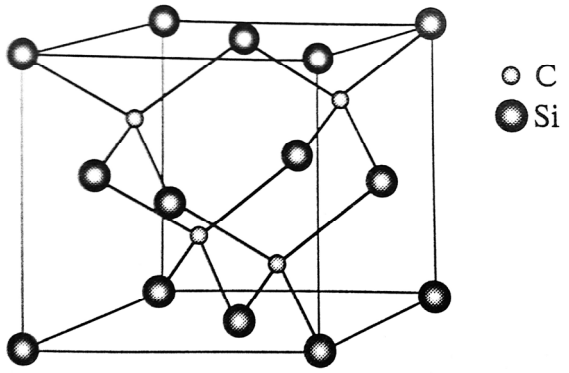
ինչպես նաև փոշու մետալուրգիայով՝ պարզ նյութերի մամլված խառնուրդի շիկացումով:

Որպես կովալենտային կարբիդի պարզագույն օրինակ՝ կարելի է ներկայացնել մեթանը, որի հատկությունները և ստացումն արդեն քննարկվել են:

Կովալենտային կարբիդներից մեծ հետաքրքրություն են ներկայացնում բորի կարբիդը (բերված է բորի բաժնում) և **սիլիցիումի կարբիդը՝ SiC (կարբորունդ)**, որը մետաղանման կարբիդների նման ունի հալման բարձր ջերմաստիճան՝ **2830 ^{0}C** (դրանից բարձր ջերմաստիճանում քայքայվում է):

Մաքուր վիճակում **սիլիցիումի կարբիդն** առաջացնում է **3,2 գ/սմ^3** տեսակարար զանգվածով անգույն բյուրեղներ, որոնց կառուցվածքը նման է ալմաստի կառուցվածքին:

Կարբորունդի կառուցվածքը (նկ. 5.11) կարելի է դիտարկել որպես ալմաստի կառուցվածքում ածխածնի ատոմների մի մասը սիլիցիումի ատոմներով տեղակալման արգասիք կամ, հակառակը, սիլիցիումի ալմաստանման կառուցվածքում սիլիցիումի ատոմների մի մասը ածխածնի ատոմներով տեղակալման արգասիք: Քանի որ **Si – C** կապն ավելի թույլ է, քան **C – C** կապը, ապա կարբորունդն իր կարծրությամբ (**9,5 – 9,75**) զիճում է ալմաստին (**10**) և ավելի փխրուն է:



Նկ. 5.11. Կարբորունդի կառուցվածքը:

Քիմիապես մաքուր կարբորունդն էլեկտրական հոսանք չի հաղորդում, բայց տեխնիկականը (դրանում խառնուրդների առկայության պատճառով) օժտված է էլեկտրահաղորդականությամբ, որն աճում է ջերմաստիճանի բարձրացման հետ: Կարբորունդի կիսահաղորդչային հատկությունը պահպանվում է մինչև 1000 ^{0}C այն դեպքում, երբ սիլիցիումի համար այդ հատկությունը կորչում է t > 150 ^{0}C-ում:

Կարբորունդը քիմիապես շատ կայուն է, սակայն 1000 ^{0}C-ից բարձր ջերմաստիճանում դանդաղ օքսիդանում է օդի թթվածնով.

$$SiC + 2O_2 = SiO_2 + CO_2,$$

իսկ 1300 ^{0}C-ում ջրային գոլորշու ազդեցությամբ քայքայվում է.

$$SiC + 2H_2O = SiO_2 + CH_4:$$

նույնիսկ եռացող ազոտական և պլավիկյան թթուներում չի լուծվում, լուծվում է միայն այդ թթուների խառնուրդում.

$$SiC + 6HF + 8HNO_3 = H_2[SiF_6] + CO_2 + 8NO_2 + 6H_2O:$$

Հալույթում փոխազդում է հիմքերի հետ, այն էլ՝ թթվածնի առկայությամբ.

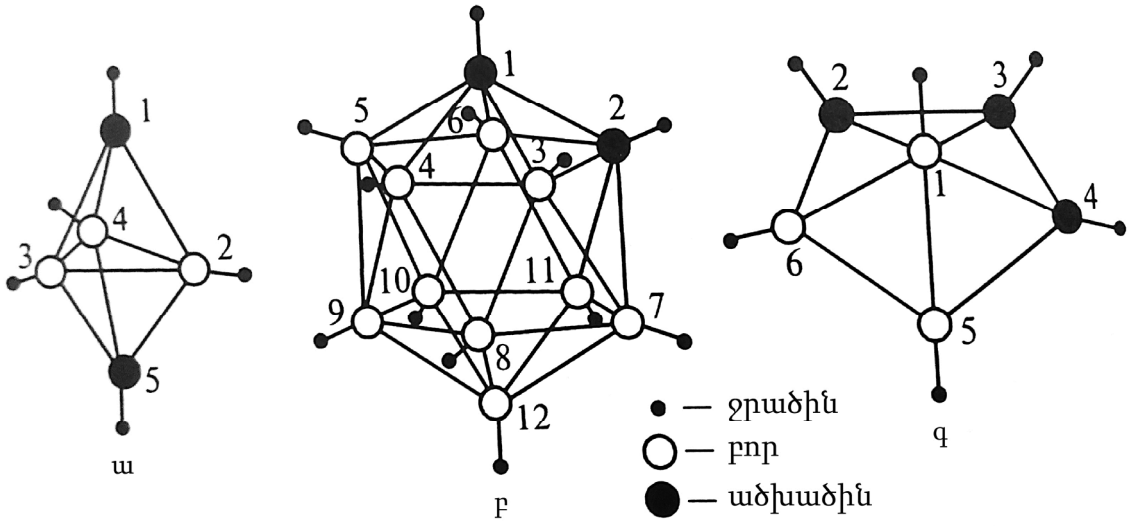
$$SiC + 4NaOH + 2O_2 = Na_2SiO_3 + Na_2CO_3 + 2H_2O:$$

Կարբորունդը ստացվում է կվարցի փոշու և կոքսի խառնուրդը էլեկտրական վառարաններում շիկացնելիս (ածխե էլեկտրոդներ, 1800 – 2000 ^{0}C): Կոքսի փոխարեն երբեմն օգտագործում են փայտածուխ, գրաֆիտ կամ մուր: Փայտե տաշեղների և NaCl-ի ավելացումը փխրունացնում է խառնուրդը և արագացնում խառնուրդների հեռացումը ցնդելի $FeCl_3$-ի և $AlCl_3$-ի ձևով:

Կարբորունդից պատրաստում են կիսահաղորդիչային երկէլեկտրոդներ և տրանզիստորներ, իսկ փոշին օգտագործվում է որպես հղկող նյութ: Այսպես կոչված սիլիտը՝ կարբորունդի ձողիկները, օգտագործվում են էլեկտրական վառարաններում՝ որպես տաքացուցիչ:

5.9. ԿԱՐԲՈՐԱՆՆԵՐ

Կարբորանները $C_nB_nH_{n+m}$ բաղադրությամբ միացություններ են, որտեղ n = 1 ÷ 6, m = 3 ÷ 10: Դրանց մոլոկուլներն ունեն բազմանիստի կառուցվածք, որոնց գագաթներում գտնվում են ջրածնի ատոմներով կապված B-ի և C-ի ատոմներ (նկ 5.12):



Նկ. 5.12. $C_2B_3H_5$ (ա), $C_2B_{10}H_{12}$ (բ) և $C_3B_3H_6$ (գ) կարբորանների մոլեկուլների կառուցվածքները

Կարբորաններն անգույն, ցնդող լուծույթներ են կամ պինդ նյութեր, որոնք ջրում չեն լուծվում, բայց լուծվում են ոչ բևեռային լուծիչներում: Ցածրակարգ կարբորանները (**m = 3 ÷ 5**), ի տարբերություն բարձրակարգերի, հիդրոլիզվում են՝ առաջացնելով բորաթթու և օդում օքսիդանում են:

Կարբորանների մոլեկուլներն էլեկտրապակասորդային են, որոնք պարունակում են բորի ատոմներից կլաստերներ և բորաններում գոյություն ունեցող **B – H – B** կապերի նման՝ կամրջակային, երկէլեկտրոնային, եռկենտրոն կապեր:

Կարբորաններն ունեն թույլ թթվային հատկություններ և կարող են առաջացնել աղեր.

$$HCB_{10}H_{10}CH + NaNH_2 = HCB_{10}H_{10}CNa + NH_3,$$

դրանց հատուկ է նաև փոխանակման ռեակցիան

$$HCB_{10}H_{10}CH + nCl_2 \xrightarrow{h\nu} HCB_{10}H_{10-n}Cl_nCH_3 + nHCl:$$

Կարբորանները ստացվում են չհագեցած ածխաջրածինների և բորանների փոխազդեցությամբ.

$$RC = CR' + B_{10}H_{14} = RCB_{10}H_{10}\ CR' + 2H_2,$$

որտեղ **R, R'** - ածխաջրածնային ռադիկալներ են:

Կարբորաններն օգտագործվում են որպես հումք բարձր ջերմաստիճանային կայունությամբ օժտված կարբորաններ պարունակող պոլիմերների ստացման համար:

5.10. ԱԾԽԱԾՆԻ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ածխածինը, բացառությամբ երկու կայուն օքսիդների՝ **ածխածնի երկօքսիդի՝** CO_2 (**ածխաթթու գազ**), և **օքսիդի՝** CO (**շմոլ գազ**), առաջացնում է նաև մի քանի անկայուն օքսիդներ՝ C_3O_2, C_5O_2, $C_{12}O_9$, ինչպես նաև ցիկլիկ՝ C_6O_6: Սպեկտրադիտական եղանակով հայտնաբերվել են (ցածր ջերմաստիճանային մատրիցաների վրա) C_2O և C_2O_3 օքսիդները: Ստացված է նաև ֆուլլերենի էպօքսիդը՝ $C_{60}O$, որում թթվածնի ատոմը բակմիստերֆուլլերենում միացած է ածխածնի երկու հարևան ատոմների հետ:

Ածխածնի ենթօքսիդը՝ C_3O_2 (եռածխածնի երկօքսիդ), ստացվում է 140 ^{0}C-ում մալոնաթթվի ջրազրկումով.

$$CH_2(COOH)_2 + 2P_2O_5 \xrightarrow{140^0C} C_3O_2 + 4HPO_3:$$

Այն տհաճ հոտով, անգույն գազ է ($t_հ$ = -112,5 ^{0}C, $t_{եռ}$ = 6,7 ^{0}C), սենյակային ջերմաստիճանում պոլիմերվում է՝ առաջացնելով դեղին գույնի պինդ արգասիք: C_3O_2-ի մոլեկուլն ունի գծային կառուցվածք՝ O = C = C = C = O: C = C, և C = O կապերի երկարությունները համապատասխանաբար կազմում են՝ **0,128 նմ** և **0,116 նմ**: Ջրում լուծվում է՝ առաջացնելով մալոնաթթու: **200 ^{0}C** տաքացնելիս քայքայվում է CO_2-ի և C-ի:

Գծային կառուցվածք ունեն նաև C_5O_2-ը և $C_{12}O_9$-ը, վերջինս հանդիսանում է մելիտային թթվի ($C_6(COOH)_6$) անհիդրիդը:

Ածխածնի (II) օքսիդը՝ CO-ն, արդյունաբերության մեջ մեծ քանակությամբ ստացվում է գեներատորային գազի և «ջրագազի» ձևով:

Գեներատորային գազը (անվանվում է օդային գազ) մեծ վառարաններում՝ «գեներատորներում», կոքսի և քարածխի թերայրումից առաջացած գազային խառնուրդ է: Գեներատորային գազը կազմված է հետևյալ խառնուրդից՝ **25 % CO**, **70 % N_2**, **4 % CO_2** և չնչին քանակությամբ H_2, CH_4 և O_2:

«Գեներատորում» փոխազդեցությունը տեղի է ունենում երկու փուլով.

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \quad C + CO_2 \rightleftarrows 2CO$$

Այդ փոխազդեցություններից բացի, որոնք տեղի են ունենում C + O_2 համակարգում, հնարավոր է նաև շմոլ գազի անջատումով CO_2-ի ջերմային քայքայումը.

$$2CO_2 \rightleftarrows 2CO + O_2$$

«Ջրագազը» (սինթեզ գազ) CO-ի և H_2-ի խառնուրդ է, ստացվում է՝ շիկացած ածխի վրայով ջրային գոլորշի անցկացնելով.

$$C + H_2O = CO + H_2,$$

ստացված CO-ն մասամբ փոխազդում է ջրային գոլորշու հետ.

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

Բարձր ջերմաստիճանում (1200 ^{0}C) հավասարակշռությունը տեղաշարժված է դեպի ձախ:

Լաբորատոր եղանակով CO-ն հեշտությամբ ստացվում է՝ 100 ^{0}C-ում՝ մրջնաթթվից խիտ ծծմբական թթվով ջուր պոկելով.

$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4,\,100\,^0C} CO + H_2O:$$

Նույն եղանակով CO կարելի է ստանալ նաև թրթնջկաթթվից, բայց այդ դեպքում, CO-ից բացի, ստացվում է նաև CO_2.

$$H_2C_2O_4 \xrightarrow{H_2SO_4} CO + CO_2 + H_2O:$$

Լաբորատոր եղանակով CO կարելի է ստանալ նաև՝ կալիումի ցիանիդի կամ մանրացված կալիումի հեքսացիանոֆերատ (II)-ի վրա խիտ ծծմբական թթվով ազդելով.

$$2KCN + 2H_2SO_4 + 2H_2O = K_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2CO,$$
$$K_4[Fe(CN)_6] + 6H_2SO_4 + 6H_2O = 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6CO:$$

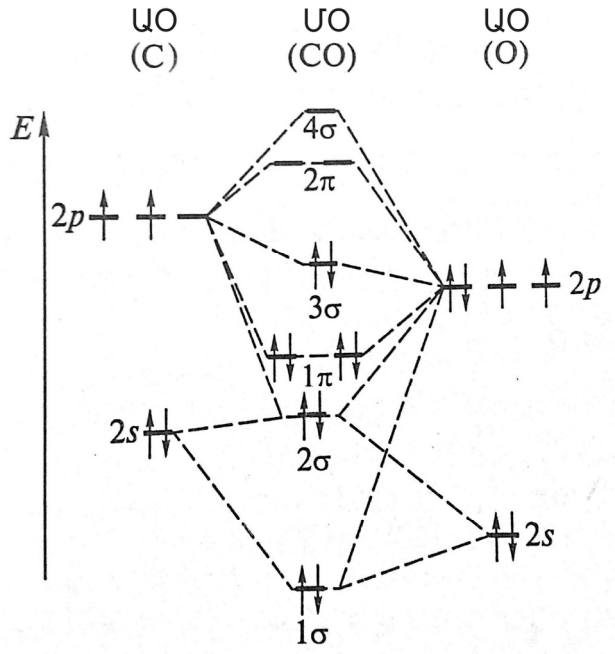
CO-ն անհոտ, անգույն և շատ թունավոր գազ է ($t_{հալ}$ = -205 ^{0}C, $t_{եռ}$ = -192 ^{0}C): Հեմոգլոբինի հետ CO-ի առաջացրած կոմպլեքսը 300 անգամ կայուն է O_2-ի համանման կոմպլեքսից, այդ պատճառով խանգարվում է արյան կարմիր գնդիկների միջոցով թթվածնի տեղափոխումն օրգանիզմում, և առաջանում է բջիջների «թթվածնային քաղց»:

CO-ում ածխածին - թթվածին կապը իր կայունությամբ յուրահատուկ է: CO-ի մոլեկուլում կա եռակի կապ: Ըստ արժեքական կապերի եղանակի՝ երկու կապ առաջանում է C-ի և O-ի ատոմների՝ 2p չզույգավորված էլեկտրոնների վերածածկումով, իսկ երրորդը, ի հաշիվ C-ի 2p ազատ օրբիտալի և թթվածնի 2p զույգ էլեկտրոնների, դոնոր – ակցեպտորային մեխանիզմով:

Արժեքական կապերի եղանակը բացատրում են CO-ի մոլեկուլում եռակի կապի առկայությունը և չբաժանված էլեկտրոններով պայմանավորված CO-ի դոնորային հատկությունը, սակայն, այդ եղանակը չի կարող բացատրել անցման շարքի մետաղների էլեկտրոններով CO-ի ակցեպտորացումը կոմպլեքսների (**կարբոնիլների**) առաջացման ժամանակ:

Քիմիական կապի յուրահատկությունները և CO-ում դրա հատկությունները հնարավոր է բացատրել՝ օգտագործելով մոլեկուլյար օրբիտալների եղանակը:

Հիմնվելով CO-ի մոլեկուլի մոլեկուլյար օրբիտալների տրամագրի վրա (նկ. 5.13)՝ կարելի է կատարել որոշ եզրակացություններ CO-ի հատկությունների և կառուցվածքի յուրահատկությունների մասին:



Նկ. 5.13. CO-ի մոլեկուլյար օրբիտալների տրամագիրը:

Մոլեկուլի 10 վալենտային էլեկտրոններից (6-ը թթվածնի ատոմի կողմից, 4-ը՝ ածխածնի) 8-ը գտնվում են 1σ, 1π և 3σ կապակցող մոլեկուլյար օրբիտալների վրա, իսկ երկուսը՝ 2 σ փխրեցնող օրբիտալի վրա: Փխրեցնող 2π և 4π օրբիտալները մնում են ազատ, որտեղից հետևում է, որ մոլեկուլում կապի կարգը (8 -2) / 2 = 3, որը համաձայնեցվում է վալենտային կապերի եղանակի հետ: C ≡ O եռակի կապի էներգիան կազմում է 1070 կՋ/մոլ, որը գերազանցում է CO-ին իզոէլեկտրոն N_2-ի մոլեկուլի N ≡ N կապի էներգիային (939 կՋ/մոլ):

CO-ի մոլեկուլը չի պարունակում չզույգավորված էլեկտրոն, այսինքն՝ համարվում է դիամագնետիկ: CO-ի մոլեկուլի բևեռայնությունը դժվար է կանխագուշակել նույնիսկ քանակական մակարդակով, քանի որ 1σ և 1π ՄՕ-ի էլեկտրոնների խտությունը թեքված է թթվածնի ատոմի կողմը, իսկ 2σ և 3σ ՄՕ-ինը՝ դեպի ածխածնի ատոմը: CO-ի մոլեկուլի փորձնական նկատվող դիպոլ մոմենտը (μ = 0,11 D) բացատրվում է դեպի ածխածնի ատոմը 3σ էլեկտրոնների թեքվածությամբ և դրա մոտ քիչ բացասական լից-

քի առաջացմամբ: Այդ ոչ սովորական փաստը չի համապատասխանում էլեկտրաբացասականության հասկացությանը, որի համաձայն՝ դիպոլի բացասական ծայրը պետք է գտնվի ավելի էլեկտրաբացասական ատոմի, այսինքն՝ թթվածնի մոտ:

CO-ի մոլեկուլը զուգակցում է σ դոնորի և π ակցեպտորի հատկությունները: CO-ի դոնորային հատկությունները կապված է 3σ կապակցող օրբիտալի վրա զույգավորված էլեկտրոնների առկայությամբ, մյուս կողմից, CO-ի երկու դատարկ 2π օրբիտալները կարող են ընդունել անցման շարքի M մետաղի d էլեկտրոնները և առաջացնել M – C π կապեր: Այդպիսի դոնորակցեպտորային փոխազդոցությունը բացատրում է անցման շարքի մետաղների կարբոնիլներում քիմիական կապի բարձր կայունությունը:

Կարբոնիլներն առաջանում են CO-ի և անցման շարքի մետաղների կամ դրանց անջուր հալոգենիդների փոխազդեցությամբ.

$$Ni + CO = Ni(CO)_4:$$

Պղնձի մեկարժեք քլորիդի աղաթթվային լուծույթը, որը պարունակում է $H[CuCl_2]$ կոմպլեքսային թթու, դարձելիորեն կլանում է CO.

$$H[CuCl_2] + CO = CuCOCl + HCl$$

Պղնձի (I) կարբոնիլ քլորիդը առկա է քլորի կամրջակային ատոմներով կապված դիմերի ձևով, իսկ ոչ ջրային միջավայրում ստացված պինդ արգասիքը իրենից ներկայացնում է պոլիմեր:

Ածխածնի (II) օքսիդը դասվում է աղ չառաջացնող օքսիդների դասին, այն վատ է լուծվում ջրում (20 ^{0}C-ում 100 գ ջրում՝ 2,32 մլ) և չի փոխազդում հիմքերի լուծույթների հետ, սակայն բարձր ջերմաստիճանում (100 – 130 ^{0}C) և ճնշման տակ (5մթ) հալված հիմքերի հետ CO-ն առաջացնում է մրջնաթթվի աղեր՝ **ֆորմիատներ**.

$$CO + NaOH = HCOONa,$$

որը թույլ է տալիս այն ձևականորեն համարել մրջնաթթվի անհիդրիդ:

Բարձր ջերմաստիճանում (700 ^{0}C) CO-ն օդում կամ թթվածնում այրվում է գեղեցիկ, կապույտ բոցով.

$$CO + O_2 = CO_2,$$

սենյակային ջերմաստիճանում փոխազդեցությունը տեղի ունենում միայն MnO_2 և CuO խառնուրդի (**«գոպկալիտ»**) կատալիզատորի առկայությամբ: Այդ խառնուրդը օգտագործվում է CO-ից պաշտպանող հակագազերում:

Ածխածնի (II) օքսիդի և թթվածնի խառնուրդը իրեն պահում է ջրածնի և թթվածնի խառնուրդի նման: Որոշակի բաղադրությամբ $CO + O_2$ խառնուրդը պայթում է, պայթման ներքին սահմանը հավասար է 16 ծավ. % CO, իսկ վերինը՝ 75 % CO: Բարձր ջերմաստիճանում և կատալիզատորի առկայությամբ CO-ն փոխազդում է շատ նյութերի հետ, այսպես, այն, փոխազդելով ջրածնի հետ, առաջացնում է մեթան և մեթանոլ, մեթանոլի հետ քացախաթթու, ամիակի հետ՝ մեթիլ ամին.

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$$
$$CO + H_2 = CH_3OH,$$
$$CO + CH_3OH = CH_3OOH,$$
$$CO + 3NH_3 = CH_3NH_2 + H_2O + N_2 + H_2:$$

CO-ի մոլեկուլում 3σ կապակցող ՄՕ-ի վրա ազատ զույգ էլեկտրոնների առկայությամբ է պայմանավորված դրա վերականգնիչ հատկությունը, օրինակ՝ արծաթի աղերի ամոնիակային լուծույթներից արծաթի վերկանգնման և պալադիումի քլորիդի ջրային լուծույթից պալադիումի վերկանգնման ռեակցիաները օգտագործվում են CO-ի հայտնաբերման համար.

$$2[Ag(NH_3)_2]OH + CO = 2Ag + (NH_4)_2CO_3 + NH_3,$$
$$PdCl_2 + CO + H_2O = Pd + CO_2 + 2HCl:$$

140 ^{0}C-ում CO-ն քանակապես փոխազդում է I_2O_5-ի հետ.

$$5CO + I_2O_5 = I_2 + CO_2:$$

Այդ փոխազդեցությունը օգտագործվում է CO-ի քանակական որոշման համար:

Ածխածնի (II) օքսիդի ռեակցիաունակությունը ցուցաբերվում է ոչ միայն թթվածնի հետ փոխազդեցությամբ, այլ նաև այլ միացման ռեակցիաներում, օրինակ՝ CO-ի և Cl_2-ի խառնուրդը ակտիվացված ածխի վրայով անցկացնելիս ստացվում է օքսիքլորիդ՝ ածխաթթվի քլոր անհիդրիդ՝ $COCl_2$ (կարբոնիլի երկքլորիդ):

$$CO + Cl_2 = COCl_2:$$

Առաջին անգամ $COCl_2$ ստացել է Դևին, CO-ի և Cl_2-ի խառնուրդի վրա լույսով ազդելով, այդ պատճառով այն ստացել է «ֆոսգեն» անվանումը, որը նշանակում է «լույսով ծնված»:

Ծծմբի հետ 350 ^{0}C-ում CO-ն առաջացնում է կարբոնիլ սուլֆիդ (COS): Նշված երկու նյութերը սենյակային ջերմաստիճանում անգույն, թունավոր գազեր են: Դրանցից ա-

ռաջինը՝ ֆոսգենը, Առաջին համաշխարհային պատերազմի ժամանակ օգտագործվել է որպես մարտական թունավոր նյութ:

Եթե **400 ^{0}C** տաքացված կալցիումի օքսիդի վրայով անցկացվի **CO**-ի և ջրային գոլորշու խառնուրդ, ապա կստացվի կարբոնատ և ջրածին.

$$CaO + CO + H_2O = CaCO_3 + H_2:$$

Բարձր ջերմաստիճանում տաքացված կալցիումի կարբիդը նույնպես փոխազդում է **CO**-ի հետ.

$$CaC_2 + 3CO = CaCO_3 + 4C:$$

Ալկալիական մետաղների հետ **CO**-ն փոխազդում է **80 ^{0}C**-ում, օրինակ՝ **K**-ի հետ առաջացնում է **հեքսաբենզոլի** կալիումական աղը.

$$6K + 6CO = K_6C_6O_6,$$

այն սպիտակ բյուրեղային նյութ է, հեշտությամբ փոխարկվում է **«եռխինոնի»՝ C_6O_6** (ածխածնի պոլիմերային օքսիդ):

Ածխածնի (II) օքսիդն օգտագործվում է որպես բարձր կալորիականությամբ վառելանյութ, օրգանական սինթեզում (սպիրտների, ածխաջրածինների, ալդեհիդների և կարբոնաթթուների ստացման համար):

Ածխածնի (IV) օքսիդը՝ CO_2 (ածխաթթու գազ), որը, ըստ ծավալի, կազմում է մթնոլորտի **0,03 %**-ը, կարևոր դեր է կատարում **կենսաբանական** (ֆոտոսինթեզ), **բնական** (ջերմոցային էֆեկտ) և **երկրաքիմիական** (օվկիանոսների ջրերում լուծվելը և կարբոնատներ առաջացնելը) գործընթացներում:

Մեծ քանակությամբ ածխաթթու գազ մթնոլորտ է անցնում օրգանական վառելանյութերի այրման արդյունքում, օրգանական միացությունների փտումից և այլն:

Արդյունաբերության մեջ տեխնիկական նպատակներով մեծ քանակությամբ **CO_2** ստացվում է օդում կամ թթվածնում ածխածնի տարբեր ձևափոխությունների կամ օրգանական նյութերի (նավթ, բնական գազ, փայտանյութ և այլն) լրիվ այրման ժամանակ, ինչպես նաև բնական կարբոնատների (**կրաքար, դոլոմիտ**) ջերմային քայքայման ժամանակ.

$$CaCO_3 = CaO + CO_2:$$

Լաբորատոր եղանակով ածխաթթու գազ ստացվում է թթուների (օրինակ՝ **HCl**) և ջրում անլուծելի կարբոնատների (հարմար է **մարմարը**) փոխազդեցությամբ.

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O,$$

ինչպես նաև պղնձի հիմնային կարբոնատի (**մալաքիտ**) քայքայմամբ.

$$Cu_2(CO_3)(OH)_2 \xrightarrow{t^\circ} 2CuO + CO_2 + H_2O:$$

Սովորական պայմաններում CO_2-ը անգույն, քիչ թթվային հոտով և համով, օդից ծանր գազ է: Ածխաթթու գազն իր ֆիզիկական հատկություններով նման է իզոէլեկտրոնային N_2O-ին (ունեն նույն մոլեկուլային զանգվածը՝ **44** և նույն թվով էլեկտրոններ՝ **22**): Երկու գազերն էլ, բնական է, ըստ օդի՝ ունեն նույն տեսակարար զանգվածը՝ **1,529**, երկուսն էլ հեշտությամբ հեղուկանում են, CO_2-ի կրիտիկական ջերմաստիճանը **31,03** ^{0}**C** է, իսկ N_2O-ինը՝ **36,5** ^{0}**C**, գրեթե նույն են նաև դրանց կրիտիկական ճնշումները, համապատասխանաբար՝ **72,83 մթն** և **71,2 մթն.**: Ցածր ջերմաստիճաններում համարյա նույնն է երկու գազերի լուծելիությունը ջրում (**1l** ջրում **0** ^{0}**C**-ում՝ մոտ **1,5** լիտր), բայց ի տարբերություն N_2O-ի՝ CO_2-ի լուծելիությունն ուղեկցվում է մասամբ ընթացող դարձելի ռեակցիայով.

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3:$$

Ածխաթթու գազը մոլեկուլային կառուցվածքով տիպիկ կովալենտային միացություն է: CO_2-ի մոլեկուլն ունի գծային կառուցվածք (**O = C = O**), ինչը ցույց է տալիս ածխածնի ատոմների **sp** հիբրիդացումը: Ընդունված է համարել, որ ածխածնի **sp** հիբրիդացված երկու ատոմները թթվածնի երկու ատոմների հետ առաջացնում են երկկենտրոն երկէլեկտրոնային **σ** կապեր: Ածխածնի 2p օրբիտալները, որոնք չեն մասնակցում հիբրիդացմանը, վերածածկվում են թթվածնի ատոմների **2p** օրբիտալների հետ՝ առաջացնելով իրար ուղղահայաց երկու երկէլեկտրոնային **π** կապեր: Էլեկտրոնային խտության այդպիսի բաշխումը պայմանավորում է CO_2-ի մոլեկուլի գծային կառուցվածքը, դրա ոչ բևեռայնությունը և դրա հետ կապված ածխաթթու գազի վատ լուծելիությունը ջրում: CO_2-ի մոլեկուլում **O = C = O** բազմապատիկ կապերի առկայությամբ է պայմանավորված դրա բարձր ջերմային և թերմոդինամիկական կայունությունը:

Քիմիական տեսանկյունից ածխաթթու գազը բավականին չեզոք է, այն այրմանը չի նպաստում, սակայն ուժեղ վերականգնիչների հետ բարձր ջերմաստիճանում փոխազդում է՝ ցուցաբերելով օքսիդիչ հատկություններ, այսպես, օդում այրվող **Mg**-ի ժապավենը շարունակում է այրվել CO_2-ի միջավայրում, իհարկե, ոչ այնքան պայծառ,

ինչպես օդում (այրումն ուղեկցվում է ժապավենի ճաքճքմամբ), բայց և այնպես ընթանում է բուռն.

$$2Mg + CO_2 = 2MgO + C:$$

Ածխաթթու գազի միջավայրում այրվում է նաև նախապես օդում այրվող ֆոսֆորը.

$$P_4 + 5CO_2 = P_4O_{10} + 5C:$$

Մագնեզիումն և ֆոսֆորն ի վիճակի են ածխաթթու գազից «խլել» թթվածին, քանի որ դրանց այրման ժամանակ անջատվում է մեծ քանակությամբ ջերմություն, և դրա հետևանքով ստեղծվում է բարձր ջերմաստիճան (> 1500 ^{0}C), որը հարուցում է CO_2-ի նկատելի ջերմային դիսոցումը.

$$CO_2 \rightleftarrows C + O_2:$$

Դիսոցման հավասարակշռությունը թեքվում է դեպի աջ, քանի որ մագնեզիումը ֆոսֆորը փոխազդում են թթվածնի հետ՝ կապելով այն ավելի կայուն օքսիդում: Ածխաթթու գազը փոխազդում է հիմքերի ջրային լուծույթների հետ, օրինակ՝

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O,$$
$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2:$$

CO_2-ը նույն ձևով փոխազդում է նաև ամոնիակի ջրային լուծույթի հետ.

$$NH_3 + CO_2 + H_2O = NH_4HCO_3,$$
$$2NH_3 + CO_2 + H_2O = (NH_4)_2HCO_3:$$

Ածխաթթու գազն ամոնիակի հետ փոխազդում է նաև գազ ֆազում՝ առաջացնելով ազատ վիճակում գոյություն չունեցող **կարբամինային թթվի** (NH_2COOH) աղ՝ ամոնիումի **կարբամատ՝** (NH_4OCONH_2):

$$CO_2 + 2NH_3 = NH_4OCONH_2:$$

Թույլ տաքացման ժամանակ այն քայքայվում է ելային բաղադրիչների, իսկ փակ անոթում (ավտոկլավ) **100 մթն.** ճնշման տակ և 100 ^{0}C ջերմաստիճանի պայմաններում փոխարկվում է ածխաթթվի **երկամիդի (միզանյութ).**

$$NH_2COONH_2 \xrightarrow{t^0, p} (NH_2)_2CO + H_2O:$$

Ածխածնի (IV) օքսիդն ունի կիրառման լայն բնագավառներ: Քիմիական արդյունաբերությունում այն օգտագործվում է տարբեր տարրերի կարբոնատների, այդ թվում՝

նաև սոդայի, անօրգանական սինթեզում չեզոք և թթվային միջավայրի ստեղծման համար, բոքսիտների վերամշակման մեջ, ինչպես նաև հրդեհների մարման ժամանակ:

5.11. ԱԾԽԱԹԹՈՒՆ ԵՎ ԴՐԱ ԱՂԵՐԸ

Ինչպես նշվել է ածխաթթու գազը դանդաղ լուծվում է ջրում: Լուծույթում այն հիմնականում գտնվում է CO_2-ի մոլեկուլի հիդրատացված ձևով, և միայն չնչին մասը (մոտ 0,3 %)՝ ածխաթթվի՝ H_2CO_3-ի ձևով: Ընդ որում՝ այդ դեպքում ստեղծվում են հետևյալ հավասարակշռությունները.

$$CO_{2(g)} + H_2O \overset{K_1}{\leftrightarrows} CO_2 \bullet aq + H_2O \overset{K_2}{\leftrightarrows} H_2CO_3 \bullet aq \overset{K_3}{\leftrightarrows} H^+ \bullet aq + HCO_3^- \bullet aq \overset{K_4}{\leftrightarrows} 2H^+ \bullet aq + CO_3^{2-} \bullet aq,$$

որոնց դիսոցման հաստատունները 20 ^{0}C-ում հավասար են.

$$K_1 = [CO_2 \bullet aq] / p(CO_2) = 3,6 \bullet 10^{-2},\ K_2 = [H_2CO_3] / [CO_2 \bullet aq] = 3,0 \bullet 10^{-2},$$

$$K_3 = [H^+][HCO_3^-] / [H_2CO_3] = 2,5 \bullet 10^{-4} \text{ և } K_4 = [H^+][CO_3^{2-}] / [HCO_3^-] = 5,0 \cdot 10^{-11}:$$

Քանի որ ածխածնի (IV) օքսիդի հիմնական զանգվածը լուծույթում գտնվում է $CO_2 \bullet aq$ ձևով, այլ ոչ թե H_2CO_3 ձևով, ապա K_3 դիսոցման հաստատունը ճիշտ է գրել CO_2-ի ընդհանուր կոնցենտրացիայի հարաբերությամբ.

$$K_3 = [H^+][HCO_3^-] / [CO_2 + H_2CO_3] = 4,0 \cdot 10^{-7}:$$

Այսպիսով՝ H_2CO_3-ը թույլ և անկայուն թթու է, որն ազատ վիճակում ջրային լուծույթից անջատել հնարավոր չէ: Սենյակային ջերմաստիճանում ածխաթթու գազով հագեցած ջրի pH-ը 3,7 է:

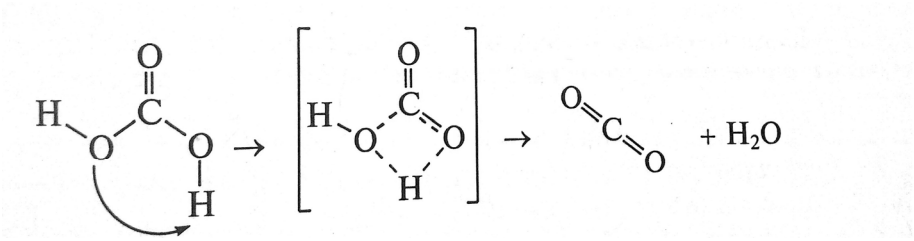
Բայց և այնպես, -190 ^{0}C-ում, ամոնիումի հիդրոկարբոնատի քայքայման գազային արգասիքներում զանգվածասպեկտրագիտական եղանակով հայտնաբերվել են H_2CO_3-ի մասնիկներ:

$$NH_4HCO_{3(պ)} = H_2CO_{3\ (գ)} + NH_{3(գ)}:$$

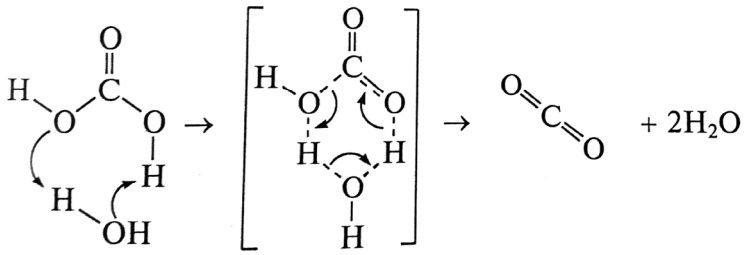
Ազատ վիճակում **ածխաթթուն** ստացվում է հեղուկ ազոտով սառեցված, մեթանոլում լուծված կալիումի հիդրոկարբոնատի և աղաթթվի խառնուրդի աստիճանական տաքացումով (մինչև 25 ^{0}C).

$$KHCO_{3(պ)} + HCl_{(պ)} = KCl_{(պ)} + H_2CO_{3(գ)}:$$

Ջրի բացակայության դեպքում ածխաթթուն հարաբերականորեն կայուն է: Ածխաթթվի քայքայումն ինքնակատալիտիկ քայքայման գործընթացի օրինակ է: Ռեակցիան արագանում է առաջացած ջրի մոլեկուլների չափով: Ենթադրվում է, որ գործընթացը տեղի է ունենում միջանկյալ օղակաձև վիճակի անցումով.



Ջրային լուծույթում H_2CO_3-ի մոլեկուլի քայքայումը գործնականորեն տեղի է ունենում ակնթարթորեն.

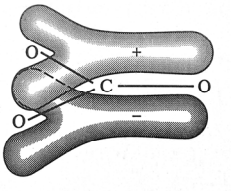


Լուծույթում ածխաթթվի կոնցենտրացիայի վերը բերված արժեքը համապատասխանում է ոչ թե H_2CO_3-ի ազատ մոլեկուլների պարունակությանը, այլ նշված օղակաձև հիդրատներին:

Ածխաթթուն, K^I և K^{II} դիսոցման հաստատունների արժեքների զգալի տարբերությանը համապատասխան առաջացնում է երկու տեսակի աղեր՝ **միջին** և **թթվային**, օրինակ՝ Na_2CO_3 (կարբոնատ) և $NaHCO_3$ (հիդրոկարբոնատ): Քանի որ թթվային աղում **1** ատոմ նատրիումին բաժին է ընկնում **2** անգամ ավելի ածխածին, քան միջին աղում, ապա հիդրոկարբոնատները անվանվում են նաև երկկարբոնատներ:

Կարբոնատ իոնում, ինչպես և ածխաթթվում ու ածխածնի օքսիդներում **C – O** կապը կրում է կովալենտային բնույթ:

Կարբոնատ իոնը՝ CO_3^{2-}, ունի հարթ ուղղանկյուն կառուցվածք: Ածխածնի ատոմի երեք sp^2 խաչասերված օրբիտալները թթվածնի երեք ատոմների հետ մասնակցում են σ կովալենտային կապերի առաջացմանը, որոնք հարթության մեջ կազմում են 120^0-ի անկյուն: Եռանկյան հարթությանը ուղղահայաց մնացած p օրբիտալը վերածածկվում է թթվածնի յուրաքանչյուր ատոմի նման օրբիտալների հետ, որը բերում է չտեղայնացված π կապերի համակարգի առաջացմանը (նկ. 5.14): Արդյունքում **C – O** կապի կարգը հասնում է **1,33**-ի:



Նկ. 5.14. Կարբոնատ իոնի կառուցվածքը

Կարբոնատներից միայն ալկալիական մետաղների, ամոնիումի և թալիումի (I) կարբոնատներն են ջրում լուծելի:

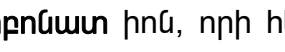
Կարբոնատ իոնները ջրային միջավայրում հիդրոլիզվում են՝ առաջացնելով հիդրոքսիդ և հիդրոկարբոնատ իոններ:

Իհարկե, հարկ է նշել, որ հիդրոլիզը տեղի է ունենում չնչին տոկոսով (Na_2CO_3-ի 0,1 ն-անոց լուծույթում հիդրոլիզը ընթանում է 3,5 %-ով, իսկ 0,01 ն-անոց լուծույթում՝ 2,5 %-ով).

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaOH + NaHCO_3:$$

Այսպիսով՝ նատրիումի միջին աղի հիդրոլիզի ժամանակ առաջանում է հիմնային միջավայր (pH ≈ 10) և **հիդրոկարբոնատ** իոն, որի հետագա հիդրոլիզը մինչև ածխաթթվի գործնականորեն տեղի չի ունենում:

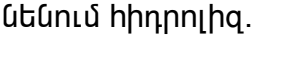
Սակայն ջրում ալկալիական մետաղների հիդրոկարբոնատների լուծման ժամանակ, այնուամենայնիվ, տեղի է ունենում հիդրոլիզ.



$$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrows H_2CO_3 + OH^-,$$

բայց ավելի ցածր աստիճանով, քան միջին աղերի հիդրոլիզի ժամանակ (ածխաթթվի դիսոցման K_1 և K_2 հաստատունների արժեքների մեծ տարբերության պատճառով), և առաջանում է չեզոքին մոտ միջավայր (pH ≈ 8):

Երկարժեք մետաղների կարբոնատները ջրում դժվարալույծ են, սակայն ածխաթթու գազի առկայության դեպքում հիդրոկարբոնատի առաջացման պատճառով դրանց լուծելիությունը մեծանում է.



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

Տաքացնելիս կարբոնատները քայքայվում են: Կարբոնատների ջերմային կայունությունը կախված է կարբոնատի բաղադրության մեջ մտնող մետաղի կատիոնի բևեռացնող հատկությունից: Ինչքան մեծ է մետաղի կատիոնի բևեռացնող ազդեցությունը,

այնքան ցածր ջերմաստիճանում է տեղի ունենում կարբոնատ իոնի քայքայումն իր բաղադրության մեջ գտնվող թթվածնի ատոմներից մեկի կորուստով, օրինակ՝

$$M_2CO_3 = M_2O + CO_2$$

ռեակցիան լիթիումի կարբանատի համար տեղի է ունենում **700** ^{0}**C**-ից բարձր ջերմաստիճանում, իսկ նատրիումի կարբոնատի համար՝ 800 ^{0}C-ից բարձր: Քանի որ Mg^{2+} իոնը իր չափերով փոքր է Na^+ իոնից և ունի ավելի մեծ լիցք, այսինքն՝ օժտված է մեծ բևեռացնող ազդեցությամբ, մագնեզիումի կարբոնատը ջերմապես ավելի անկայուն է (քայքայվում է **t** > **400** ^{0}**C**-ից):

Կարբոնատներից արդյունաբերական և կիրառական կարևոր նշանակություն ունի նատրիումի **կարբոնատը՝** Na_2CO_3 **(սոդա)**:

Չնայած սոդան բնության մեջ հանդիպում է տրոն հանքանյութի **(**$Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$**)** ձևով, բայց արդեն **XVIII** դարում առաջացավ դրա լրացուցիչ արտադրության անհրաժեշտությունը:

Առաջին արդյունաբերական եղանակը մշակվել է 1791 թվականի **Լեբլանի** կողմից (**սուլֆատային** եղանակ), որի էությունը պայմանավորված է նրանով, որ ջրազրկված միրաբիլիտը (**Na_2SO_4**), ածխի և կրաքարի առկայությամբ շիկացնում են **1000** ^{0}**C**-ում.

$$Na_2SO_4 + 4C + CaCO_3 = Na_2CO_3 + 4CO + CaS:$$

Ընթանում են հետևյալ միջանկյալ ռեակցիաները.

$$Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 4CO,$$
$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS:$$

Հալույթը տաք ջրով մշակելիս սոդան մնում է լուծույթում, իսկ կալցիումի սուլֆիդը հիդրոլիզվում է՝ առաջացնելով դժվարալույծ կալցիումի հիդրոքսիդ և ծծբաջրածին:

Ներկայումս սոդան ստանում են **Սոլվեի** եղանակով (**ամոնիակային եղանակ**), որը հիմնված է խիտ աղային լուծույթներում նատրիումի հիդրոկարբոնատի վատ լուծելիության վրա:

Կերակրի աղի ամոնիակաջրային հագեցած լուծույթով, ճնշման տակ (մոտ **2,5 մթն.**) անց են կացնում ածխաթթու գազ: Ստացված նատրիումի հիդրոկարբոնատը վատ լուծելիության պատճառով նստում է.

$$NaCl + CO_2 + NH_3 + H_2O = NaHCO_3 + NH_4Cl:$$

Ամոնիակային եղանակով սոդայի արտադրության մեկ այլ տարբերակում սկզբնական ելանյութ է ոչ թե **NaCl**-ը, այլ Na_2SO_4-ը.

$$Na_2SO_4 + 2NH_3 + 2CO_2 + H_2O = 2NaHCO_3 + (NH_4)_2SO_4:$$

Նատրիումի հիդրոկարբոնատը (խմելու սոդա) միայն մասամբ է օգտագործվում որպես նպատակային արգասիք. դրա մեծ մասը շիկացումով փոխարկում են **կալցի-նացված** (կամ լվացքի) սոդայի.

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O:$$

Անջատված CO_2 -ը, NH_3-ի հետ միասին, որը ստացվում է նատրիումի հիդրոկարբոնատի անջատումից հետո ամոնիումի քլորիդ պարունակող լուծույթը հանգած կրով մշակելիս, նորից ուղարկվում է սկզբնական գործընթաց:

Սոդա կարելի է ստանալ նաև **կրիոլիտային** եղանակով, որը հիմնված է բարձր ջերմաստիճանում նատրիումի հեքսաֆտորալյումինատի (կրիոլիտ) և կալցիումի կարբոնատի փոխազդեցության վրա.

$$Na_3[AlF_6] + 3CaCO_3 = 3CaF_2 + 2CO_2 + NaAlO_2 + Na_2CO_3:$$

Ռեակցիայի արգասիքների վրա ջրի ավելացումը և CO_2-ի անցկացումը հանգեցնում են սոդայի առաջացման (քիչ լուծվող CaF_2-ը և $Al(OH)_3$-ը մնում են նստվածքում).

$$2NaAlO_2 + CO_2 + 3H_2O = Na_2CO_3 + 2Al(OH)_3:$$

Դժվար է պատկերացնել տնտեսության որևէ բնագավառ, որտեղ սոդան չկիրառվի: Առանց սոդայի անհնար է ապակու (սովորական) և օճառի արտադրությունը, այն օգտագործվում է նավթի և սպիտակեղենի մաքրման համար, թղթի արտադրությունում, առողջապահական բնագավառում և այլն:

Նատրիումի հիդրոկարբոնատը օգտագործվում է սննդաարդյունաբերության մեջ (հիմնականում հրուշակեղենի արտադրությունում), դրա քայքայման ժամանակ անջատված ածխաթթու գազը խմորը դարձնում է փքուն և ծակոտկեն, սակայն հիդրոկարբոնատի քայքայման ժամանակ մնացորդային սոդան խմորին տալիս է հիմնային համ, այդ պատճառով կենցաղում օգտագործվող սադային խառնում են օրգանական թթուների աղեր, օրինակ՝ կալիումի թթու գինեթթվական աղ՝ $KHC_4H_4O_6$, որն արգելակում է սոդայի առաջացումը.

$$KHC_4H_4O_6 + NaHCO_3 = KNaC_4H_4O_6 + CO_2 + H_2O:$$

Լիմոնադի արտադրության մեջ օգտագործվող սոդան պարունակում է գինեթթու, որի շնորհիվ ածխաթթու գազն անջատվում է՝ ըստ հետևյալ ռեակցիայի.

$$H_2C_4H_4O_6 + 2NaHCO_3 = Na_2C_4H_4O_6 + 2CO_2 + 2H_2O:$$

Կալիումի կարբոնատը (K_2CO_3, պոտաշ) կալիումի հիդրոկարբոնատի մեծ լուծելիության պատճառով հնարավոր չէ ստանալ Սոլվեի եղանակով. այն ստացվում է հետևյալ ռեակցիայով.

$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O:$$

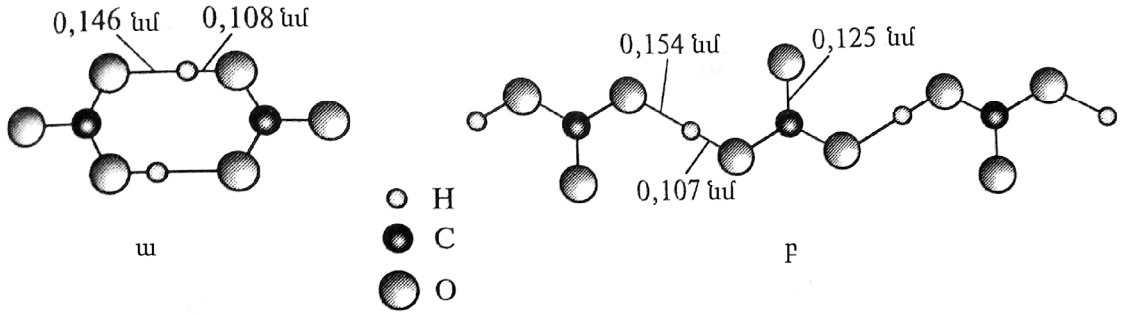
Որպես կողմնակի նյութ՝ պոտաշը ստացվում է նեֆելինային հանքերը կավահողի փոխարկելու ժամանակ:

Պոտաշ կարելի է ստանալ նաև դեռևս ալքիմիկոսներին հայտնի եղանակով, այն է՝ օդում կալիումի **հիդրոտարտրատի** շիկացումով (հիդրոտարտրատը սովորաբար նստում է թարմ գինիների տակ նստվածքի ձևով).

$$2KHC_4H_4O_6 + 5O_2 = K_2CO_3 + 7CO_2 + 5H_2O:$$

Պոտաշը օգտագործվում է ապակու արտադրությունում, լուսանկարչական գործընթացում, քիմիական տեխնոլոգիայում և այլն:

Նատրիումի և **կալիումի հիդրոկարբոնատների՝** ջրում լուծելիության տարբերությունը պայմանավորված է դրանց կառուցվածքների յուրահատկություններով: Երկու միացությունների համար էլ բնութագրական է անիոնների միջև ջրածնային կապի առաջացումը, սակայն $NaHCO_3$-ում ջրածնային կապը հիդրոկարբոնատ իոններին կապում է դիմերի ձևով, իսկ $KHCO_3$-ում՝ անվերջ շղթայի ձևով (նկ. 5.15):



Նկ. 5.15. Հիդրոկարբոնատների կառուցվածքը. $NaHCO_3$ (ա), $KHCO_3$ (բ):

Մնացած ալկալիական մետաղների և այլ լուծելի կարբոնատները ստացվում են նույն եղանակով, ինչպես պոտաշը, այն է՝ հիմքի լուծույթվ ածխաթթու գազ անցկացնելով:

Անլուծելի կարբոնատները ստացվում են՝ համապատասխան մետաղի լուծելի աղի լուծույթի վրա սոդայի լուծույթով ազդելով:

Բացի միջին և թթվային կարբոնատներից՝ գոյություն ունեն նաև **հիմնային** կարբոնատներ, որոնք առաջանում են թույլ հիմք առաջացնող մետաղ–տարրերի լուծելի աղերի և սոդայի ջրային լուծույթի փոխազդեցությամբ: Օրինակ՝ կարող է հանդիսանալ բնական **մալաքիտ** հանքանյութը.

$$2CuSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O = Cu(OH)_2 \bullet CuCO_3 + 2Na_2SO_4 + CO_2:$$

Այդ տիպի միացությունները կարբոնատային կոմպլեքսի առաջացման պատճառով լուծվում են սոդայի տաք լուծույթում.

$$Cu(OH)_2 \bullet CuCO_3 + 3Na_2CO_3 = 2Na_2[Cu(CO_3)_2] + 2NaOH:$$

Այստեղ երևում է CO_3^{2-} իոնի դոնորային հատկությունը, որը դրսևորվում է անցման շարքի մետաղների կոմպլեքսագոյացման ժամանակ, երբ քիմիական կապ առաջանում է մետաղի ազատ **d** օրբիտալների և կարբոնատ իոնի **p** էլեկտրոնների հաշվին:

Բացի նշված թթվածնավոր միացություններից՝ ածխածինն առաջացնում է նաև **պերօքսիդային** միացություններ:

Ելնելով կարբոնատներից՝ կարելի է ստանալ ածխածնի երկու տեսակի պերօքսիդային միացություններ՝ **պերածխածնական թթվի** ($H_2C_2O_6$) և **մոնոպերածխածնական թթուների** (H_2CO_4 և H_2CO_5) ածանցյալներ:

Հայտնի են կալիումի և ռուբիդիումի **պերկարբոնատները**, որոնք պինդ վիճակում անգույն, բյուրեղական նյութեր են, շատ խոնավածուծ, բայց չոր օդում կայուն: Տաքացնելիս անջատելով CO_2 և O_2՝ փոխարկվում են կարբոնատի:

$$2K_2C_2O_6 \overset{t^0}{=} 2K_2CO_3 + 2CO_2 + O_2:$$

Ջրային լուծույթում պերկարբոնատները քայքայվում են.

$$Rb_2C_2O_6 + 2H_2O = 2RbHCO_3 + H_2O_2:$$

Պերկարբոնատների և թթուների փոխազդեցությունից ստացվում է ջրածնի պերօքսիդ.

$$K_2C_2O_6 + 2HCl = H_2C_2O_6 + 2KCl,$$
$$H_2C_2O_6 = H_2O_2 + 2CO_2:$$

Անկայուն **մոնոպերածխածնական** թթուների աղերը ստացվում են կարբոնատների խիտ լուծույթների և ջրածնի պերօքսիդի (30 % – անոց) լուծույթի փոխազդեցությամբ.

$$K_2CO_3 + H_2O_2 = K_2CO_4 + H_2O:$$

Ածխածնի պերօքսիդային թթուների աղերը քիմիական անալիզում օգտագործվում են որպես օքսիդիչներ:

5.12. ԱԾԽԱԾՆԻ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԸ

Ածխածինը առաջանում է միայն **քառահալոգենիդներ** (երկհալոգենիդները շատ անկայուն են), ընդ որում՝ ածխածինն անմիջականորեն միանում է միայն ֆտորի հետ, իսկ մնացած քառահալոգենիդները ստացվում են անուղղակի ճանապարհով:

Ածխածնի և հալոգենների բարձր և իրարից քիչ տարբերվող էլեկտրաբացասակա-նությունների արժեքները պայմանավորում են C – X կապի կովալենտային բնույթը: Աղյուսակ 5.3-ից երևում է, որ իրենց մոլեկուլային կառուցվածքին համապատասխան, սովորական պայմաններում **քառաֆտորիդը** գազ է, **քառաքլորիդը՝** հեղուկ, **իսկ քա-ռաբրոմիդը** և **քառայոդիդը՝** պինդ բյուրեղային նյութեր:

Աղյուսակ 5.3

Ածխածնի քառահալոգենիդների հատկությունները

CX_4	$t_{հալ}$, ^0C	$t_{եռ.}$, ^0C	ռեակցիաունակությունը	C – X կապի էներգիան, (կՋ/մոլ)	գույնը
CF_4	-185	-128	քիմիապես իներտ	485	անգույն
CCl_4	-23	76	ջրում չի լուծվում, ռեակցում է հիմքերի և օքսիդների հետ	327	անգույն
CBr_4	93	130	լուծվում է ոչ բևեռային լուծիչներում	285	բաց դեղին
Cl_4	171	քայքայվում է	տաքացնելիս քայքայվում է	213	վառ կարմիր

CX_4 հալոգենիդների ռեակցիաունակությունն աճում է CF_4-ից CCl_4, իսկ C – X կապի էներգիան նույն շարքում՝ նվազում:

Ածխածնի քառաֆտորիդը ստացվում է տարրերի ուղղակի սինթեզով.

$$C + 2F_2 = CF_4:$$

Ածխածնի ֆտորացման ժամանակ ստացվում է արգասիքների խառնուրդ, որը պարունակում է C_2F_6, C_3F_8, C_4F_{10}, ինչպես նաև C_2F_4, C_5F_{10}, C_6F_2 և C_7F_{14}: Դրանք բոլորը C – F կապի բարձր կայունության պատճառով քիմիապես իներտ են:

Ածխածնի (IV) ֆտորիդը ստացվում է՝ նաև կարբորունդը ֆտորով մշակելով.

$$SiC + 4F_2 = SiF_4 + CF_4:$$

Ստացված խառնուրդից գազերը բաժանելու համար պղպջակավորում են հիմքի լուծույթի միջով, SiF_4-ը ամբողջությամբ կլանվում է.

$$SiF_4 + 8NaOH = Na_4SiO_4 + 4NaF + 4H_2O:$$

Այս փոխազդեցությունից հետևում է, որ չնայած Э – F կապը CF_4-ի համեմատ SiF_4-ում ավելի կայուն է, սիլիցիումը ֆտորի հետ առաջացնում է ավելի ռեակցիաունակ սիլիցիումի (IV) ֆտորիդ: Ամենայն հավանականությամբ SiF_4-ի մեծ ռեակցիաունակությունն ունի կինետիկական բնույթ, քանի որ սիլիցիումը, ի տարբերություն ածխածնի, ընդունակ է իր կոորդինացման թիվը հասցնել վեցի, որը ջրի և հիդրոքսիլ իոնների հետ SiF_4-ի փոխազդեցությունը հեշտացնում է: Բացի դրանից՝ հիդրատացման ժամանակ CF_4-ի համեմատ դեր է կատարում նաև SiF_4-ի ավելի մեծ բևեռային բնույթը:

Ածխածնի (IV) ֆտորիդ կարելի է ստանալ նաև 300 ^{0}C-ում քառաքլոր ածխածնի և արծաթի ֆտորիդի փոխազդեցությամբ.

$$4AgF + CCl_4 = 4AgCl + CF_4:$$

Ածխածնի (IV) քլորիդը ստացվում է մեթանի կամ ծծմբածխածնի և քլորի փոխազդեցությամբ.

$$CS_2 + 3Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2,$$

որը տեղի է ունենում կատալիզատորի առկայությամբ ($SbCl_5$), միջանկյալ տեղի ունեցող հետևյալ ռեակցիաներով.

$$CS_2 + 3SbCl_5 = CCl_4 + 3SbCl_3 + S_2Cl_2,$$
$$SbCl_3 + Cl_2 = SbCl_5:$$

Փոխազդեցության ժամանակ որպես կողմնակի արգասիք հանդիսացող S_2Cl_2-ը կատալիզատորի (FeS) առկայությամբ 60 ^{0}C-ում նորից փոխազդում է CS_2-ի հետ.

$$CS_2 + 2S_2Cl_2 = CCl_4 + 6S:$$

Գործընթացը տարվում է այնպես, որ երկու ռեակցիաները ընթանում են զուգահեռաբար, իսկ վերջնական արգասիք հանդիսացող ծծումբը օգտագործվում ծծմբածխածնի ստացման համար:

Ածխածնի (IV) քլորիդի ամենակարևոր հատկությունն է այն, որ համարվում է քիչ բևեռացված միացությունների համար լավ լուծիչ: Հանդիսանալով չայրվող լուծիչ (ի տարբերություն շատ բևեռային լուծիչների)՝ այն օգտագործվում է որպես կրակմարիչների հեղուկ: Ածխածնի (IV) քլորիդը համարվում է մետաղների քլորիդների համար հարմար քլորացնող ազդանյութ.

$$Al_2O_3 + 3CCl_4 \overset{t^0}{=} 2AlCl_3 + 3CO_2 + 3Cl_2:$$

Ի տարբերություն CF_4-ի՝ CCl_4-ը դանդաղ քայքայվում է ջրով (հատկապես որոշ մետաղների առկայությամբ).

$$CCl_4 + 2H_2O = CO_2 + 4HCl:$$

Ածխածնի (IV) բրոմիդն և յոդիդը ստացվում են CCl_4-ի և մետաղների համապատասխան հալոգենիդների (օրինակ՝ $AlBr_3$ և AlI_3) փոխանակման ռեակցիայով:

Ածխածնի համապատասխան քլորիդների ֆտորացումից ստացվում են խառը ֆտորքլոր ածանցյալներ՝ CCl_2F_2, CCl_3F և այլն: Մեթանի և էթանի խառը ֆտորքլորիդները (տեխնիկական անվանումը՝ **«ֆրիոններ»**) օգտագործվում են սառեցնող սարքերում որպես սառեցնող իներտ աշխատանքային նյութեր, օրինակ՝ լայն կիրառություն ունի ֆրիոն -12-ը՝ CF_2Cl_2 ($t_{հալ}$ = -153 ^{0}C, $t_{եռ.}$ = -30 ^{0}C): Դրա առավելությունը մնացած ջերմակիր գազերից (SO_2, NH_3, CH_3Cl) այն է, որ ֆրիոնն ունի չեզոք ռեակցիա, անհոտ է, թունավոր չէ և չի այրվում: Սակայն պարզված է, որ ֆրիոնները քայքայում են մթնոլորտի օզոնային շերտը (առաջանում է **«օզոնային անցք»**), այդ պատճառով դրանց կիրառությունը սահմանափակվում է:

Մեծ կիրառական նշանակություն ունեն **ֆտորոպլաստները**, հատկապես **տեֆլոնը**, որը օգտագործվում է քիմիապես իներտ ամանեղենի և սարքավորումների ստացման համար:

Տեֆլոնը ստացվում է էթիլենի քառաֆտորիդի՝ C_2F_4 պոլիմերացումից: Տեֆլոնը ոչ մի լուծիչում չի լուծվում, դրա վրա չեն ազդում նույնիսկ եռացող HNO_3-ը և կծու ալկալիների լուծույթները: Տեֆլոնը փափկում է 320 ^{0}C-ում, իսկ 420 ^{0}C-ից սկսում է քայքայվել:

Կիրառական նշանակություն ունեն նաև մեթանի ոչ լրիվ հալոգենացման արգասիքները՝ $CHCl_3$ և CHI_3, առաջինը օգտագործվում է որպես թմրեցնող միջոց, իսկ երկրորդը՝ հականեխիչ:

Քլորոֆորմը ($CHCl_3$) քաղցրահամ հոտով անգույն հեղուկ է ($t_{հալ}$ = -63 ^{0}C, $t_{եռ.}$ = 61 ^{0}C), որը օդում երկար պահելիս քայքայվում է ֆոսգենի առաջացումով.

$$2CHCl_3 + O_2 = 2HCl + 2COCl_2:$$

Լաբորատոր եղանակով քլորոֆորմ ստացվում է ջրի առկայությամբ, տաքացման պայմաններում ացետոնի և քլորակրի փոխազդեցությամբ.

$$2CH_3OH + 6CaOCl_2 = 2CHCl_3 + Ca(CH_3OO)_2 + 3CaCl_2 + 2Ca(OH)_2:$$

Ածխածնի քառաբրոմիդը և **քառայոդիդը** ստանում են մետաղ տարրերի հալոգենիդների, օրինակ՝ $AlBr_3$ և AlI_3, և CCl_4-ի փոխանակման ռեակցիայով:

Ածխածինն առաջացնում է նաև COX_2 (X = F, Cl, Br) բաղադրությամբ օքսոհալոգենիդներ, որոնցում ածխածնի վալենտային հնարավորությունների միայն մի մասն է օգտագործվում հալոգենի հետ կապի համար: Բոլոր COX_2 կարբոնիլ հալոգենիդներում ածխածինը քառարժեք է, իսկ կառուցվածքները համարվում են մոլեկուլային: Օքսոհալոգենիդների հարթ կառուցվածքներն եռանկյունիներ են:

Ածխածնի կարբոնիլ հալոգենիդներից գործնական նշանակություն ունի **ֆոսգենը՝** $COCl_2$ (ստացումը բերված է CO-ի հատկություններում): Ֆոսգենը նեխած խոտի հոտով, ջրում քիչ լուծվող (20 ^{0}C-ում 0,9 գ՝ 100 գ ջրում), նրա հետ դանդաղ փոխազդող գազ է ($t_{հալ}$ = -128 ^{0}C, $t_{եռ.}$ = 8 ^{0}C): Ֆոսգենի հարթ կառուցվածքն ածխածնի ատոմի դարձնում է հիդրոլիզի համար մատչելի.

$$COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2HCl:$$

Ռեակցիայի արագությունը կտրուկ մեծանում է հիմքի առկայության ժամանակ:

Ձևականորեն ֆոսգենին կարելի է դիտարկել որպես ածխաթթվի քլոր անհիդրիդ: Քլոր անհիդրիդների նման այն փոխազդում է ամոնիակի հետ՝ առաջացնելով **կարբամիդ**.

$$COCl_2 + 4NH_3 = (NH_2)_2CO + 2NH_4Cl:$$

Բարձր ջերմաստիճանում ֆոսգենը քայքայվում է ածխածնի (II) օքսիդի և քլորի:

Չնայած ֆոսգենը շատ թունավոր է, այն քիմիական արդյունաբերությունում ունի լայն կիրառություն: Ֆոսգենը ելանյութ է՝ պլաստմասայի (պոլիկարբոնատներ), ներկանյութերի, պեստիցիդների, դեղանյութերի սինթեզի համար: Այն օգտագործվում է նաև որպես քլորացնող ազդանյութ:

5.13. ԱԶՈՏ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Պարբերական համակարգում երկրորդ պարբերությունում ազոտն ածխածնի անմիջական հարևանն է, հասկանալի է, որ այդ երկու ոչ մետաղ - տարրերը իրար հետ կառաջացնեն C – N կովալենտային կապով կայուն միացություններ, որոնց օրինակ են

երկցիանը $(CN)_2$, **կապտաթթուն** (HCN) և դրա աղերը, **ցիանատ** և **իզոցիանատ** իոններ պարունակող աղերը, ինչպես նաև ածխածնի **նիտրիդը** (C_3N_4):

Ածխածնի նիտրիդը (C_3N_4) դեղին, ամորֆ զանգվածի ձևով ստացվում է սնդիկի ռոդանիդի ջերմային քայքայումով.

$$2Hg(SCN)_2 \overset{t^0}{=} 2HgS = CS_2 + C_3N_4,$$

Այն քիմիապես իներտ է, բյուրեղական վիճակում (բյուրեղականի է անցնում **7 ԳՊ** ճնշման և **550** ^{0}**C** պայմաններում) իր կարծրությամբ գերազանցում է ալմաստին:

X ատոմների որոշ խմբեր, որոնք իրենց մի շարք հատկություններով հիշեցնում են հալոգենիդ իոններին, անվանում են կեղծ հալոգենիդներ, իսկ նրանց առացրած X_2 մոլեկուլները՝ կեղծ հալոգեններ:

Կեղծ հալոգենիդներին են պատկանում **ցիանիդ** (CN^-), **ցիանատ** (OCN^-) և **թիոցիանատ** (SCN^-) իոնները, իսկ կեղծ հալոգեններին՝ **երկցիանը** $(CN)_2$ և անկայուն **երկռոդանը** $(SCN)_2$:

Երկցիանը ստացվում է պղնձարջասպի տաք լուծույթի և նատրիումի ցիանիդի փոխազդեցությամբ.

$$2CuSO_4 + 4NaCN = (CN)_2 + 2CuCN + Na_2SO_4:$$

Այս փոխազդեցությունը ցուցադրում է $(CN)^-$ իոնի կեղծ հալոգենիդային բնույթը, որը յոդիդի նման օքսիդանում է Cu^{2+} իոնով:

Երկցիանը ստացվում է նաև հետևյալ եղանակներով.

$$4HCN + O_2 \xrightarrow{Ag,\ t^0} 2(CN)_2 + 2H_2O$$

$$2HCN + Cl_2 \xrightarrow{\text{ակտիվացրած ածուխ}} (CN)_2 + 2HCl$$

$$2HCN + NO_2 \xrightarrow{\text{ապակի}} (CN)_2 + NO + H_2O:$$

Չոր, մաքուր երկցիան ստացվում է՝ սուլեման $(HgCl_2)$ սնդիկի (II) ցիանիդի հետ տաքացնելով.

$$HgCl_2 + Hg(CN)_2 = Hg_2Cl_2 + (CN)_2:$$

Երկցիանն անգույն, թունավոր գազ է ($t_{հալ}$ = - 28 ^{0}C, $t_{եռ.}$ = -21 ^{0}C), լավ լուծվում է ջրում (20 ^{0}C-ում **100 գ** ջրում՝ **450 մլ**): Մոլեկուլը գծային է, պարունակում է ածխածին - ածխածին կապ (sp խաչասերում) և ածխածին - ազոտ եռակի կապեր.

$$: N \equiv C - C \equiv N :$$

Ինչպես նշվեց, երկցիանը լավ լուծվում է ջրում, սակայն դրա ջրային լուծույթը անկայուն է և դանդաղ քայքայվում է.

$$(CN)_2 + 4H_2O = (NH_4)_2C_2O_4:$$

Իր հիմնային հիդրոլիզով երկցիանը հիշեցնում է հալոգեններին (փսևդոհալոգեն).

$$(CN)_2 + 2NaOH = NaCN + NaOCN + H_2O:$$

Երկցիանը շատ հրդեհավտանգ է, այն այրվում է գեղեցիկ, կապույտ շրջագծով՝ վարդագույն բոցով: Ցույց է տրված, որ ներքին վարդագույն գոտում ընթանում է հետևյալ ռեակցիան.

$$(CN)_2 + O_2 = 2CO + N_2,$$

իսկ արտաքին կապույտ գոտում՝

$$2CO + O_2 = 2CO_2:$$

Երկցիանը **300 – 500 ^{0}C** տաքացնելիս պոլիմերվում է և պնդանում՝ առաջացնելով սև գույնի ամորֆ **պարացիան՝** $(CN)_n$:

Ցիկլիկ $(CN)_n$-ը **800 ^{0}C**-ում քայքայվում է՝ նորից փոխարկվելով երկցիանի, որն ավելի բարձր ջերմաստիճանում դիսոցվում է CN ռադիկալների:

Ցիանջրածինը (ջրածնի ցիանիդ կամ կապտաթթու) (HCN), արդյունաբերական եղանակով ստացվում է **800 ^{0}C**-ում մեթանի և ամոնիակի խառնուրդի կատալիտիկ օքսիդացումով.

$$2CH_4 + 2NH_3 + 3O_2 = 2HCN + 6H_2O,$$

կամ կատալիզատորի (ThO_2) առկայությամբ, ճնշման տակ տաքացումով.

$$2CO + NH_3 = HCN + H_2O:$$

Լաբորատոր եղանակով ցիանաջրածին ստացվում է ցիանիդների և նոսր ծծմբական թթվի փոխազդեցությամբ.

$$KCN + H_2SO_4 = KHSO_4 + HCN:$$

HCN-ը ստացվում է նաև արյան դեղին աղի և նոսր ծծմբական թթվի փոխազդեցությամբ, ընդ որում՝ քանի որ միաժամանակ ստացվում է նաև, այսպես կոչված, **էվերիտային աղ**, միայն ցիանիդային խմբի կեսն է փոխարկվում **HCN**-ի.

$$2K_4[Fe(CN)_6] + 3H_2SO_4 = K_2[Fe(CN)_6]Fe + 3K_2SO_4 + 6HCN:$$

Անջուր վիճակում **HCN**-ը ստացվում է կալիումի ցիանիդի և կալիումի հիդրոսուլֆիդի լավ մանրացված խառնուրդի տաքացումով.

$$KCN + KHSO_4 \overset{t^0}{=} K_2S + HCN:$$

Զրածնի ցիանիդը (**HCN**), բացառիկ թունավոր, հրդեհավտանգ, դառը նշի բնութագրական հոտով գազ է ($t_{հալ}$ = - 13 ^{0}C, $t_{եռ.}$ = 26 ^{0}C): Սառեցնելիս հեշտությամբ փոխարկվում է հեղուկի: Հեղուկ **HCN**-ն ունի շատ մեծ դիէլեկտրիկ թափանցելիություն (**25** ^{0}**C**-ում **ε = 107**), այսինքն՝ ավելի մեծ, քան ջրինը (**25** ^{0}**C**-ում **ε = 78,4**): **HCN**-ի մեծ դիէլեկտրիկ թափանցելիությունը պայմանավորված է կայուն ջրածնային կապերի առկայությամբ:

Զրածնի ցիանիդը կովալենտային միացություն է, ունի գծային կառուցվածք.

H – C ≡ N (d_{CH} = **0,106 նմ**, d_{CN} = **0,116 նմ**): Գոյություն ունի նաև տաուտոմեր ձևը՝

H– N $\overset{\rightarrow}{=}$ **C** (ջրածնի իզոցիանիդ):

Ցիանաջրածնի թունավոր հատկությունը ամենայն հավանականությամբ պայմանավորված է դրա իզոմեր (**HNC**) ձևով: Արդյունաբերական ձեռնարկություններում կապտաթթվի թույլատրելի բաժնաչափը (դոզա) **0,0003** մգ/լ-ն է: Օդում ցիանաջրածնի գոլոշիների առկայության լավ բացահայտիչ է ծխախոտի ծուխը, որը դրա առկայությամբ դառնում է շատ դառը: Պետք է նշել, որ կապտաթթվով թունավորումը կարող է առաջանալ նաև մաշկի (նույնիսկ առողջ) միջոցով:

Զրածնի ցիանիդը օդում այրվում է կապտամանուշակագույն բոցով.

$$4HCN + 5O_2 = 4CO_2 + 2N_2 + 2H_2O:$$

Թթվածնի և ֆտորի խառնուրդի հետ ջրածնի ցիանիդի այրման ժամանկ բոցի ջերմաստիճանը հասնում է **3700** ^{0}**C**.

$$2HCN + O_2 + F_2 = 2HF + 2CO + N_2:$$

HCN-ը լավ լուծվում է ջրում, ջրային լուծույթը հայտնի է **կապտաթթու** անունով, որը թույլ թթու է (**K = 4,9 • 10**$^{-10}$): Զրում լուծման ժամանակ տեղի է ունենում նաև **HCN**-ի դանդաղ հիդրոլիզ, որի արդյունքում ստացվում են քիչ թունավոր արգասիքներ.

$$HCN + 2H_2O = [NH_4]^+ + [HCOO]^-:$$

Կապտաթթուն փոխազդում է հալոգենների հետ՝ առաջացնելով **հալոգեն ցիաններ**.

$$X_2 + HCN = CNX + HX \ (X = Cl, Br\ I):$$

Հալոգեն ցիանները շատ թունավոր գազեր են, օրինակ՝ **CNCl** ($t_{հալ}$ = – 6^{0}C, $t_{եռ.}$ = 13^{0}C), համարվում է ամենաթունավոր գազը:

Կապտաթթուն փոխազդում է ծծմբաջրածնի հետ՝ առաջացնելով **«Ռուբենաջրածին»**.

$$2HCN + 2H_2S = C_2S_2N_2H_4 + H_2:$$

«Ռուբենաջրածինը», որը կարմրանարջագույն բյուրեղական նյութ է, պղնձի համար հանդիսանում է զգայուն ազդանյութ:

Ալկալիական մետաղների ցիանիդների հետքերի ազդեցության տակ ցիանաջրածնական թթուն պոլիմերվում է՝ փոխարկվելով գորշ, ամորֆ զանգվածի:

Ցիանաջրածինն օգտագործվում է պոլիամիդային թելքի (նայլոն) արտադրության ժամանակ՝ ադիպինային և ակրիլային թթուների նիտրիլների սինթեզի համար:

Կիրառական նշանակություն ունեն կապտաթթվի ալկալիական մետաղների աղերը, հատկապես նատրիումի **ցիանիդն**, որն օգտագործվում է աղքատ հանքերից արծաթի և ոսկու կորզման համար ու ելանյութ է այլ մետաղների ցիանիդների ստացման համար:

Լաբորատոր եղանակով նատրիումի ցիանիդը ստացվում է՝ **HCN**-ի ջրային լուծույթները Na_2CO_3-ի, $NaHCO_3$-ի կամ **NaHCO**O-ի օգնությամբ չեզոքացնելով.

$$HCN + Na_2CO_3 = NaCN + H_2O + CO_2:$$

Արդյունաբերական եղանակով **NaCN**-ի ստացման համար ելանյութ են համարվում **կալցիումի ցիանամիդը** ($Ca(CN_2)$) և նատրիումի **ամիդը** ($NaNH_2$):

Կալցիումի ցիանամիդից նատրիումի ցիանիդ ստանալու համար այն հալեցնում են ածխի և սոդայի հետ.

$$CaCN_2 + Na_2CO_3 + C = 2NaCN + CaCO_3,$$

Նատրիումի ամիդից (Կաստերի եղանակ) նատրիումի ցիանիդի ստացումը, որի էությունը 300 – 600 ^{0}C-ում չոր ամոնիակի հոսքում մետաղական նատրիումի և փայտածխի խառնուրդի տաքացումն է, ներառում է հետևյալ փուլերը՝ նատրիումի ամիդի ստացում.

$$2NH_3 + Na \xrightarrow{300\ ^0C} NaNH_2 + H_2,$$

նատրիումի ամիդի փոխարկումը ցիանամիդի.

$$2NaNH_2 + C \xrightarrow{500\,^0C} Na_2CN_2 + 2H_2,$$

այնուհետև՝ NaCN-ի ստացում.

$$Na_2CN_2 + C \xrightarrow{600\,^0C} 2NaCN:$$

Երբեմն նատրիումի ցիանիդ ստանում են նաև Անդրոսովի եղանակով, այն է՝ կատալիզատորի առկայությամբ (պլատինառոդիումային ցանց) 1000 ^{0}C-ում ածխաջրածնի, NH_3-ի և O_2-ի խառնուրդի փոխազդեցությունը.

$$2CH_4 + 2NH_3 + 3O_2 = 2HCN + 6H_2O,$$

այնուհետև ստացված HCN-ի չեզոքացումը NaOH-ով.

$$HCN + NaOH = NaCN + H_2O:$$

Նույն եղանակներով կարելի է ստանալ նաև KCN-ն, եթե սոդան փոխարինվի պոտաշով, մետաղական նատրիումը՝ կալիումով, իսկ նատրիումի հիդրոքսիդը՝ կալիումի հիդրոքսիդով:

Բացի նշված եղանակներից՝ կալիումի ցիանիդ կարելի է ստանալ նաև արյան դեղին աղի շիկացումով.

$$3K_4[Fe(CN)_6] \overset{t^0}{=} 12KCN + Fe_3C + 3N_2 + 5C,$$

պոտաշի և ածխի խառնուրդը ամոնիակի հոսքում տաքացնելով.

$$K_2CO_3 + C + 2NH_3 = 2KCN + 3H_2O:$$

Կալիումի ցիանիդ երբեմն ստանում են եռմեթիլ ամին պարունակող գազերից, որոնք ստացվում են շաքարի ստացման թափոններից (շաքարի ճակնդեղի մշակման ժամանակ).

$$N(CH_3)_3 \xrightarrow{1000\,^oC} HCN + 2CH_4,$$

$$HCN + KOH = KCN + H_2O:$$

Ալկալիական մետաղների ցիանիդները ջրում լավ լուծվում են: Քանի որ կապտաթթուն թույլ թթու է, դրա աղերը ջրային լուծույթում ուժեղ հիդրոլիզվում են, սակայն ոչ լրիվ՝ առաջացնելով հիմնային միջավայր.

$$NaCN + H_2O \rightleftarrows NaOH + HCN:$$

CN^- իոնը ուժեղ դաշտի լիգանդ է և առաջացնում է ցիանիդային շատ կոմպլեքսներ (բերված են համապատասխան մետաղների բաժիններում):

CN^- իոնը մտնում է կովալենտային փոխազդեցության մեջ թթվածնի, ծծմբի, հալոգենների և այլ ոչ մետաղների հետ:

Կապտաթթվի նման դրա աղերը համարվում են շատ թունավոր նյութեր, սակայն, պատմականորեն հայտնի է, որ քաղցրավենիքի (օրինակ՝ շաքար) հետ օգտագործման դեպքում դրանք որպես թույն, կորցնում են թունավոր հատկությունը, որը կարելի է բացատրել տեղի ունեցող հետևյալ ռեակցիաներով. խոնավության առկայությամբ ցիանիդները հիդրոլիզվում են, օրինակ՝

$$KCN + H_2O \rightleftarrows KOH + HCN:$$

Առաջացած HCN-ը փոխազդում է շաքարի հետ (ալդեհիդային խմբերին բնութագրական ռեակցիա).

$$CH_2OH - (CHOH)_4 - COH + HCN \rightarrow CH_2OH - (CHOH)_4 - CHOH - C \equiv N:$$

Ցիանիդները ցուցաբերում են վերականգնիչ հատկություններ:

Այն դեպքում, երբ թույլ օքսիդիչները CN^- իոնին փոխարկում են երկցիանի, ուժեղ օքսիդիչները, օրինակ՝ $KMnO_4$-ը և պասիվ մետաղների օքսիդները, դրան փոխարկում են **ցիանատների** (ցիանական՝ HOCN, թթվի աղերի), օրինակ՝

$$PbO + KCN \xrightarrow{t^o} KOCN + Pb$$

Ցիանատներն առաջանում են նաև ալկալիական մետաղները կամ դրանց կարբոնատները միզանյութի հետ տաքացնելիս.

$$Na_2CO_3 + 2(MH_2)_2CO \overset{t^0}{=} 2NaOCN + CO_2 + 2NH_3 + H_2O:$$

Միզանյութի տաքացման ժամանակ կարելի է ստանալ մաքուր ցիանական թթու.

$$2(NH_2)_2CO \overset{t^0}{=} 2HOCN + 3H_2 + N_2:$$

Ցիանական թթուն սուր, քացախաթթվին հիշեցնող հոտով, անգույն հեղուկ է ($t_{հալ}$ = - 87 ^0C, $t_{եռ.}$ = 247 ^0C): Այն գոյություն ունի երկու տաուտոմեր (ցիանական և իզոցիանական) ձևերի խառնուրդի ձևով.

$$H - O - C \equiv N \rightleftarrows H - N = C = O:$$

Դեպրոտոնացման ժամանակ ($K_2 = 1,2 \cdot 10^{-4}$) երկու ձևերն էլ առաջացնում են OCN^- իոն, որը, կախված նրանից, թե որ դոնորային ատոմով է միացած մետաղի հետ, անվանում են **ցիանատ** (M – OCN) կամ **իզոցիանատ** (M – NCO):

Ցիանական թթուն ջրային լուծույթում արագ քայքայվում է.

$$HOCN + H_2O = NH_3 + CO_2,$$

իսկ խիտ լուծույթի տաքացման ժամանակ փոխարկվում է ցիկլիկ **ցիանուրական** թթվի՝ $(HNCO)_3$:

Ցիանատների որակական ռեակցիա է կոբալտի աղերի հետ փոխազդեցության ժամանակ $[Co(NCO)_4]^{2-}$ իոնի առաջացումով պայմանավորված մուգ կապույտ գույնը:

Ցիանական թթվի իզոմեր է **ֆուլմինական** (շառաչող) թթուն (HCNO), որի կառուցվածքը ներկայացվում է երկու ռեզոնանսային ձևերով.

$$H - C \equiv N^+ - O^- \rightleftarrows H - C^- = N^+ = O:$$

Այն է ծայրահեղ անկայուն բյուրեղական նյութ է ($t_{հալ} = 10\ ^0C$, $K_2 = 5,6 \cdot 10^{-6}$): Շատ քիչ քանակով ֆուլմենական թթուն առաջանում է էթիլ սպիրտի ու ազոտական թթվի փոխազդեցության ժամանակ, և այն կարելի է անջատել ծանր մետաղի աղի ձևով:

Ֆուլմինատները օգտագործվում են որպես ճայթիչներ, քանի որ հարվածից քայքայվում են պայթյունով.

$$2AgCNO = 2Ag + 2CO + N_2:$$

Պինդ ցիանիդները ծծմբի կամ սելենի հետ հալեցնելիս ստացվում են թիոցիանատներ և սելենոցիանատներ.

$$KCN + X = KXCN\ (X = S, Se):$$

Թիոցիանատներ (ռոդանիդներ) են ռոդանաջրածնական (HSCN), թթվի աղերը:

Ռոդանաջրածնական թթուն ստացվում է՝ ջրածնային ձևի կատիոնային խեժով ալկալիական մետաղի թիոցիանատի լուծույթ անցկացնելով.

$$KSCN + HR = HSCN + KR,$$

այս ստացվում է նաև սնդիկի կամ կապարի ռոդանիդը ծծմբաջրածնի հոսքում թույլ տաքացման ժամանակ.

$$Pb(SCN)_2 + H_2S = PbS + 2HSCN:$$

Ռոդանաջրածնական թթուն ուժեղ թթու է ($K_2 = 0,5$), այդ պատճառով ալկալիական մետաղների թիոցիանատները (ռոդանատները) ջրային լուծույթում գործնականորեն չեն հիդրոլիզվում:

Ռոդանաջրածնական թթվի համար բնութագրական է տաուտոմեր հավասարակշռություն.

$$H - N = C = S \rightleftarrows H - S - C \equiv N:$$

թթվի երկու ձևերն էլ հայտնի են ալկիլ ածանցյալներում:

Կարևոր է նշել, որ [SCN] ռոդանախումբը կարող է մասնակցել կոմպլեքսագոյացմանը որպես **մոնոդենտատնային**, **երկդենտատնային** և նույնիսկ **եռդենտատնային** լիգանդ, այսպես, $[Co(NCS)_4Hg]^-$-ի ալմաստանման կառուցվածքում SCN^- երկդենտատնային լիգանդները միացնում են Co-ին և Hg-ին եռաչափ հիմնակմախքում, որտեղ ազոտը կոբալտի ատոմների, իսկ սնդիկն ավելի փափուկ ծծմբի ատոմների հետ առաջացնում են չորս քառանիստային կապեր: Շերտավոր կառուցվածք ունեցող $[Co(NCS)_6Hg_2] \cdot C_6H_6$ կոմպլեքսում [SCN] ռոդանախումբը եռդենտատնային է:

Թթվային միջավայրում ջրածնի պերօքսիդով ռոդանիդ իոնի օքսիդացման ժամանակ սպեկտրազննության եղանակով հաջողվել է արձանագրել ծայրահեղ անկայուն **երկռոդանիդի** $(SCN)_2$ առկայությունը.

$$3H_2O_2 + SCN^- = HSO_4^- + HCN + H_2O:$$

Օքսիդացման մեխանիզմը ներառում է մի քանի փուլ.

$$H_2O_2 + H^+ + SCN^- = HOSCN + H_2O,$$

$$H_2O_2 + HOSCN = HO_2SCN + H_2O,$$

$$H_2O_2 + HO_2SCN = HSO_4^- + HCN + H^+,$$

$$HOSCN + H^+ + SCN^- \rightleftarrows (SCN)_2 + H_2O:$$

Պինդ ռոդանիդների վրա խիտ ծծմբական թթվով ազդելիս ստացվում է կարբոնիլ սուլֆիդ.

$$KSCN + 2H_2SO_4 + H_2O = COS + KHSO_4 + NH_4SO_4:$$

Տաքացնելիս պինդ ռոդանիդները քայքայվում են՝ անջատելով երկցիան.

$$2KSCN \overset{t^0}{=} K_2S + (CN)_2 + S:$$

Ամոնիումի ռոդանիդը հալույթում մասամբ իզոմերվում է թիոմիզանյութի.

$$NH_4SCN = (NH_2)_2CS:$$

Ռոդանիդները լայնորեն օգտագործվում են լաբորատոր աշխատանքներում և քիմիական տեխնոլոգիայում, օրինակ՝ հաճախ, օգտագործվում են լուծահանման եղանակով անօրգանական նյութերի բաժանման և մաքրման համար:

5.14. ԱԾԽԱԾՆԻ ԾԾՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ածխածինը ծծմբի հետ առաջացնում է **CS**, C_3S_2 և CS_2 միացությունները: Ածխածնի ցածրարժեք սուլֆիդները շատ անկայուն են և հեշտ պոլիմերվող:

Ծծմբածխածինը (CS_2) ածխածնի ծծումբ պարունակող ամենահայտնի միացությունն է: Այն արդյունաբերության մեջ ստացվում է շիկացած ածխի շերտերով ծծմբի գոլորշիներ անցկացնելիս.

$$C + 2S = CS_2,$$

ինչպես նաև կատալիզատորի (սիլիկաժել կամ ալյումինի օքսիդ) առկայությամբ, **600 – 650 ^{0}C**-ում ծծմբի և բնական գազի (CH_4) փոխազդեցությամբ.

$$CH_4 + 4S = CS_2 + 2H_2S:$$

Ծծմբածխածինը անդուր հոտով (փչացած կաղամբի), թունավոր, հրդեհավտանգ, ջրում քիչ լուծվող (**0 ^{0}C**-ում **100 գ** ջրում **0,26 գ**), ցնդող հեղուկ է ($t_{եռ}$ **= 46 ^{0}C**): CS_2-ի մոլեկուլը ածխաթթու գազի նման ունի գծային կառուցվածք:

Ծծմբածխածնի գոլորշիները վառվում են կապույտ բոցով.

$$CS_2 + 3O_2 = CO_2 + SO_2:$$

Այն **150 ^{0}C**-ում փոխազդում է ջրային գոլորշու հետ.

$$CS_2 + 2H_2O = 2H_2S + CO_2:$$

Ածխաթթու գազի նման ծծմբածխածինը ցուցաբերում է թթվային անհիդրիդի հատկություններ: Փոխազդելով հիմքերի հետ՝ այն առաջացնում է կարբոնատներ և թիոկարբոնատներ.

$$3CS_2 + 6NaOH = Na_2CO_3 + 2Na_2CS_3 + 3H_2O:$$

Էթանոլի և ալկալիական մետաղների հիդրոքսիդների խառնուրդում ծծմբածխածինն առաջացնում է ալկալիական մետաղի էթիլկարբոնատ (քսանտոգենատ).

$$CS_2 + NaOH + C_2H_5OH = Na^+[S = C(S^-)OC_2H_5] + H_2O:$$

CS_2-ը փոխազդում է ալկալիական և հողալկալիական մետաղների սուլֆիդների հետ՝ առաջացնելով թիոաղեր.

$$CS_2 + K_2S = K_2CS_3:$$

Թիոաղերի և ծծմբական թթվի փոխազդեցությունից ստացվում է **թիոածխաթթու**.

$$K_2CS_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2CS_3:$$

Թիոածխաթթվի թթվային հատկություններն ավելի ուժեղ են արտահայտված ($K_1 = 2 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 7 \cdot 10^{-9}$), քան ածխաթթվինը: Այն կայունությամբ նույնպես գերազանցում է ածխաթթվին, միայն հալման ջերմաստիճանից (–27 ^{0}C) բարձր տաքացման ժամանակ շատ դանդաղ քայքայվում է CS_2-ի և H_2S-ի:

Թիոկարբոնատները լավ լուծելի են և օգտագործվում են բույսերի վնասատուների պայքարի համար: Ծծմբածխածինը ոչ բևեռային նյութերի (ճարպեր, յուղեր, ծծումբ, ֆոսֆոր և այլն) համար օգտագործվում է որպես ոչ բևեռային լուծիչ: Մեծ քանակությամբ ծծմբածխածին օգտագործվում է վիսկոզի (փայտանյութից ստացվող թաղանթանյութի մածուցիկ լուծույթ) արտադրությունում և կաուչուկի ռետինացման գործընթացում:

Հայտնի են նաև ածխածնի ծծումբ պարունակող այլ միացություններ, օրինակ՝ **թիոֆոսգենը** ($CSCl_2$), որը ստացվում է զոդված խողովակում 100 ^{0}C-ում ծծմբածխածնի և PCl_5-ի փոխազդեցությամբ.

$$CS_2 + PCl_5 = CSCl_2 + PSCl_3:$$

Թիոֆոսգենից ստանում են միզանյութ.

$$CSCl_2 + 4NH_3 = (NH_2)_2CS + 2NH_4Cl:$$

5.15. ՍԻԼԻՑԻՈՒՄ

Քանի որ երկրի կեղևն առաջացնող լեռնային ապարների մեծ մասը կազմված են սիլիկատային հանքաքարերից, անօրգանական աշխարհում **սիլիցիումը** կատարում է այն կարևոր դերը, ինչ ածխածինն օրգանական աշխարհում:

Չնայած, որ սիլիցիումի բնական միացությունները, ինչպիսիք են՝ լեռնային **բյուրեղապակին** կամ **կվարցը** և թանկարժեք քարերը՝ **ամետիստ, ծխացող կվարց, տոպազ** և այլն, որոնք ներկայացնում են տարբեր գույներով գունավորված կվարցը, մարդկությա-

նը հայտնի են դեռևս շատ վաղուց, բայց որպես տարր սիլիցիումը հայտնաբերվել է միայն XIX դարում:

1811 թվականին Ֆրանսիայում Ժ. Գեյ - Լյուսակը և Լ. Տենարը, սիլիցիումի քառաֆտորիդը մետաղական կալիումի հետ տաքացնելով, ստացան գորշ (ամորֆ) **սիլիցիում**.

$$SiF_4 + K = Si + KF_4,$$

սակայն այդ ժամանակ նրանք չիմացան, որ նրանց հաջողվել է ստանալ նոր տարր:

1823 թվականին Ի. Բերցելիուսը, կալիումի հեքսաֆտորսիլիկատը մետաղական կալիումի հետ տաքացնելով, ստացավ նույն արգասիքը և հաստատեց, որ ստացել է նոր տարր՝ սիլիցիում.

$$K_2[SiF_6] + 4K = 6KF + Si:$$

Բյուրեղային վիճակում սիլիցիում 1855 թվականին ստացել է ֆրանսիացի Ա. Սանտ-Կլեր Դևիլը:

«Սիլիցիում» անվանումն առաջարկվել է Բերցելիուսի կողմից, այն կապված է լատինական **սիլեքս** («ամուր», «կրեմեն») բառի հետ:

Ռուսական անվանումը սկզբից եղել է սիլիկահող, իսկ 1834 թվականից այն սկսեցին անվանել **«կրեմնիյ»** (սիլիցիում), որն առաջացել է հունական «կրեմոս» (ժայռ) բառից:

Սիլիցիումն իր տարածվածությամբ պարբերական համակարգի երկրորդ տարրն է (թթվածնից հետո): Երկրի կեղևում դրա տարածվածությունը կազմում է **27 %** (զանգվածային):

Ի տարբերություն ածխածնի՝ սիլիցիումը բնության մեջ ազատ վիճակում չի հանդիպում. այն գտնվում է միայն միացությունների ձևով, ընդ որում՝ բոլոր բնական հանքանյութերում սիլիցիումի ատոմը միացած է թթվածնի ատոմի հետ:

Երկրի կեղևի **12 %**-ը (զ.բ.) կազմում է **սիլիկահողը՝** SiO_2, **75 %**-ը՝ **սիլիկատները**: Բնական սիլիկատներն են՝ $KAl[SiO_8]$ (**օրթոկլազ**), $NaAl[SiO_8]$ (**ալբիտը**) $NaAl[SiO_4]$ (**նեֆելին**), $CaO \cdot 3MgO \cdot 4SiO_2$ կամ $CaMg_3[Si_4O_{12}]$ (**անկիզաքար**) և այլն:

Սիլիցիումը կազմված է երեք կայուն իզոտոպներից՝ ^{28}Si **(92,97 %)**, ^{29}Si **(4,68 %)** և ^{30}Si (**3,05 %**):

Արդյունաբերական եղանակով սիլիցիումը ստացվում է՝ էլեկտրական վառարաններում (≈ **1900** ^0C) SiO_2-ը կոքսով կամ փայտածխով վերականգնելով.

$$SiO_2 + 2C = 3Si + 2CO:$$

Սիլիցիումի կարբիդի առաջացումը կանխելու համար ռեակցման խառնուրդում SiO_2-ը վերցվում է ավելցուկով, որը կանխում է SiC-ի առաջացումը՝ ըստ հետևյալ ռեակցիայի.

$$SiO_2 + 2SiC = 3Si + 2CO:$$

Երբեմն սիլիցիումի (IV) օքսիդի վերականգնումը նույն պայմաններում իրականացվում է կալցիումի կարբիդով.

$$3SiO_2 + 2CaC_2 = 3Si + 2CaO + 4CO:$$

Այդ դեպքում սիլիցիումի կարբիդի առաջացումը կանխելու համար ավելացվում է երկաթ, որը սիլիցիումի հետ առաջացնում է համահալվածք՝ **ֆերոսիլիցիդ**, ինչը սահմանափակում է սիլիցիումի կարբիդի առաջացումը:

Նշված եղանակով ստացված սիլիցիումը, չնայած տեխնիկայում համարվում է «մաքուր» սիլիցիում, օգտագործվում է մետաղագործությունում սիլիցիումաջերմային եղանակով (նման ալյումինաջերմային եղանակին) տարբեր մետաղների ստացման համար:

Շատ ռեակցիոնունակ սիլիցիում (համարվում է նաև սիլիցիումի ստացման լաբորատոր եղանակ) ստացվում է Գերման - Վինկլերի եղանակով՝ սիլիցիումի (IV) օքսիդը մագնեզիումով վերականգնելիս.

$$SiO_2 + Mg = MgO + Si:$$

Ռեակցիան հարուցվում է՝ ռեակցիոն խառնուրդը մագնեզիումի բարակ ժապավենով այրելով և տեղի է ունենում շատ բուռն: Ռեակցիայի բուռն ընթացքը դանդաղեցնելու համար որպես նոսրացնող ռեակցիոն խառնուրդի 1/4-ի չափով ավելացվում է MgO:

Ավելցուկ MgO-ից, չռեակցված SiO_2-ից և մասամբ առաջացած Mg_2Si-ից մաքրելու համար ռեակցիայի արգասիքը հաջորդաբար մշակում են քլորաջրածնական և ֆտորաջրածնական թթուներով, որի արդյունքում սիլիցիումն անջատվում է գորշ՝ **«ամորֆ»** փոշու ձևով, որը որոշ մետաղների (Al, Zn և այլն) հետ հալեցնելիս և վերաբյուրեղացնելիս ստացվում է **բյուրեղային** սիլիցիում (մոխրագույն):

Մաքուր բյուրեղային սիլիցիում ստացվում է $SiCl_4$-ը կամ $SiHCl_3$-ը ցինկով կամ մագնեզիումով վերականգնելով.

$$2Zn + SiCl_4 = Si + 2ZnCl_2,$$

իսկ հատուկ մաքրությամբ բյուրեղային սիլիցիում, որը օգտագործվում է որպես կիսահաղորդիչ, ստացվում է՝ $SiCl_4$-ը կամ $SiBr_4$-ը ջրածնով վերականգնելով, ինչպես նաև սիլիցիումի մոնոքլորիդի՝ (SnCl)n կամ սիլանի (SiH_4) ջերմային քայքայմամբ.

$$SiH_4 \overset{t^0}{=} Si + 2H_2:$$

Ստացված սիլիցիումը ենթարկում են զոնային հալման և աճեցնում (Շուխրալսկու եղանակ) **24 – 25** սմ երկարությամբ, **2,5 – 5** սմ տրամագծով, միաբյուրեղ:

5.16. ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ինչես նշվել է, կախված սիլիցիումի ստացման պայմաններից՝ կարող է ստացվել **ամորֆ** սիլիցիում կամ մետաղական տեսք ունեցող **բյուրեղային** սիլիցիում:

Հնում այդ երկու ձևերը ընդունվում էին որպես սիլիցիումի տարբեր ձևափոխություններ, սակայն իրականում դրանց բյուրեղային կառուցվածքը նույնն է: Արտաքին տեսքի և քիմիական ակտիվության տարբերության պատճառ են մասնիկների չափսերը, մակերևույթի վիճակն ու խառնուրդների (հիմնականում SiO_2) առկայությունը: Փոշենման (ամորֆ) սիլիցիումի մեծ ռեակցիաունակությունը պայմանավորված է դրա բարձր մանրվածությամբ (դիսպերսությամբ):

Բյուրեղային սիլիցիումը լավ հաղորդում է ջերմություն:

Սիլիցիումի էլեկտրահաղորդականությունը տաքացման ժամանակ աճում է, որը բնութագրական է կիսահաղորդիչներին, ընդ որում՝ հալույթի էլեկտրահաղորդականությունը անգամ ավելի մեծ է, քան պինդ սիլիցիումինը:

Սիլիցիումի հալման ժամանակ խտությունն ավելանում է 9 %-ով (այս տեսակետից նման է ջրին):

Բյուրեղային սիլիցիումը շատ կարծր է (Մոոսիի սանդղակով **7**), բայց փխրուն: Ալմաստի նման բյուրեղային սիլիցիումը դժվարահալ է ($t_{հալ}$= **1420** ^{0}**C**): Այն ունի ալմաստանման կառուցվածք (վալենտային **sp**^{3} – օրբիտալների հիբրիդացում): **Si** – **Si** կապի (երկարությունը՝ **0,235 նմ**) մասամբ չտեղայնացվածությամբ են բացատրվում սիլիցիումի մուգ գույնը (մոխրագույն) և մետաղական փայլը:

Շատ բարձր ճնշման տակ առաջանում է սիլիցիումի խիտ ձևափոխությունը, որի խտությունը կազմում է **2,55 գ/սմ**^{3} այն դեպքում, երբ սովորական սիլիցիումի խտությունը հավասար է **2,33 գ/սմ**^{3}: Այդ ձևափոխության խորանարդային կառուցվածքը կազմված է [Si_4] աղավաղված քառանիստերից, որոնցում **Si – Si** կապերի երկարությունները հավասար են **0,230** և **0,239** նմ:

Հայտնի է նաև սիլիցիումի **վեցանիստային** ձևափոխությունը (վյուրցիտի կառուցվածք), սակայն այն անկայուն է:

Քանի որ **Si – Si** կապը **C – C** կապի համեմատությամբ բնութագրվում է ցածր կայունությամբ, ապա **Si**-ն ավելի ցնդելի է ($t_{եռ.}$ = 3300 ^{0}C), քան ածխածինը ($t_{եռ.}$ = 4827 ^{0}C):

Գոլորշի վիճակում, ինչպես և ածխածինը, պարունակում է երկատոմանի մոլեկուլներ, որոնք պինդ վիճակի անցման ժամանակ քայքայվում են՝ առաջացնելով ալմաստանման կառուցվածք:

Սիլիցիումն ոչ մի լուծիչում չի լուծվում, բայց լավ լուծվում է շատ մետաղների հալույթում, ընդ որում՝ մի դեպքում դրանց հետ չի փոխազդում (**Zn**, **Al**, **Au** և այլն), մեկ այլ դեպքում փոխազդում է (**Mg**, **Ca**, **Cu** և այլն) առաջացնելով **սիլիցիդներ**:

5.17. ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Սիլիցիումը արժեքական էլեկտրոնների թվով հանդիսանում է ածխածնի նմանակը, սակայն ազատ 3**d** օրբիտալների առկայությունը հանգեցնում է սիլիցիումի և ածխածնի քիմիական հատկությունների նկատելի տարբերության:

Սիլիցիումը π կապ առաջացնում է 3**d** օրբիտալների և դրա հետ միացող (**O**, **N**, **F**, **Cl** և այլն) ատոմների չբաժանված էլեկտրոնային զույգերի հաշվին, այդ պատճառով, չնայած ածխածնի համեմատ **Si**-ի ատոմի մեծ չափսին, **Si – O**, **Si – F** և **Si – Cl** կապերը, մասամբ երկկապակցության պատճառով ավելի ամուր են, քան **C – O**, **C – F** և **C – Cl** կապերը:

Ի տարբերություն ածխածնի՝ սիլիցիումի համար **sp** և **sp^2** խաչասերված վիճակները անկայուն են: Սիլիցիումի համար բնութագրական է չորս կոորդինացման թիվը (**sp^3** խաչասերում), սակայն կարող է լինել նաև վեց (**sp^{3}d^2** խաչասերում):

Բյուրեղային սիլիցիումը քիմիապես բավականին իներտ է, սակայն դրա ակտիվությունը կախված է դիսպերսության աստիճանից. ինչքան մեծ է դիսպերսությունը, այնքան ցածր է այլ նյութերի հետ բյուրեղային սիլիցիումի փոխազդեցության ջերմաստիճանը:

Մանրադիսպերս սիլիցիումը սենյակային ջերմաստիճանում փոխազդում է ֆտորի հետ, իսկ քլորով և թթվածնով օքսիդանում է **400 – 600** ^{0}C-ում՝ համապատասխանաբար առաջացնելով՝ **SiF_4**, **$SiCl_4$** և **SiO_2**: Ազոտի, ածխածնի և բորի հետ փոխազդեցության համար պահանջվում է ավելի բարձր ջերմաստիճան, այսպես՝ **SiN** և **Si_3N_4 նիտ-**

րիդների (կախված բաղադրիչների հարաբերությունից) ուղղակի սինթեզը տեղի է ունենում **1000** ^{0}**C**-ում, իսկ սիլիցիումի **կարբիդինը** (**SiC**) և **բորիդներինը** (B_3Si և B_6Si)՝ **2000** ^{0}**C**-ում: Ծծմբի և ֆոսֆորի գոլորշիների հետ սիլիցիումը փոխազդում է համապատասխանաբար **600** և **1000** ^{0}**C**-ում՝ առաջացնելով **սուլֆիդ** (SiS_2) և **ֆոսֆիդ** (**SiP**):

Կարմիր շիկացման ջերմաստիճանում (**600** ^{0}**C**) մանրադիրսպերս սիլիցիումը փոխազդվում է ջրային գոլորշու հետ՝ անջատելով ջրածին.

$$Si + 2H_2O = SiO_2 + 2H_2,$$

իսկ էլեկտրական աղեղի ջերմաստիճանում, ջրածնի հետ փոխազդելով, առաջացնում է՝ Si_nH_{2n+2} բաղադրությանը համապատասխանող **սիլիցիումաջրածիններ (սիլաններ)**:

Վակուումում (1450 ^{0}C) հալված սիլիցիումը փոխազդում է շամոտային և սիլիցիումային հրահեստերի, ինչպես նաև որոշ օքսիդների (օրինակ՝ **MgO**) հետ՝ վերականգնելով դրանց մինչև մետաղ, փոխարկվելով գազային **SiO**-ի:

Թույլ տաքացման ժամանակ սիլիցիումը փոխազդում է գազային ֆտորաջրածնի հետ.

$$Si + 4HF = SiF_4 + 2H_2,$$

իսկ մանրադիսպերս սիլիցիումը **300** ^{0}**C**-ում և **500** ^{0}**C**-ում փոխազդում է քլորաջրածնի և բրոմաջրածնի հետ՝ առաջացնելով ջրածնի, SiX_4-ի և հալոգենասիլանների ($SiHX_3$, SiH_2X_2 և SiH_3X) խառնուրդ:

Հանքային թթուները սովորական պայմաններում սիլիցիումի վրա չեն ազդում, իսկ օքսիդիչ թթուների միջավայրում այն պատվում է SiO_2-ի պաշտպանիչ թաղանթով և պասիվանում: Սիլիցիումը լուծվում է միայն ազոտական և պլավիկյան թթուների լուծույթի խառնուրդում.

$$Si + 4HNO_3 + 6HF= H_2[SiF_6] + 4NO_2 + 4H_2O,$$

որն արդյունք է կոմպլեքսային կայուն $[SiF_6]^{2-}$ իոնի առաջացման, ազոտական թթվի օքսիդիչ հատկության «ուժեղացման»:

Ի տարբերություն ածխածնի՝ սիլիցիումը (հատկապես՝մանրադիսպերս) սովորական պայմաններում հեշտությամբ փոխազդում է հիմքերի ջրային լուծույթների հետ և կախված հիմքի քանակությունից՝ փոխարկվում է տարբեր բաղադրություններով սիլիկաթթուների աղերի.

$$Si + 2NaOH = Na_4SiO_4 + H_2,$$

$$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + H_2:$$

Սիլիցիումը օքսիդիչ հատկություն ցուցաբերում է միայն որոշ մետաղների հետ փոխազդեցության ժամանակ, օրինակ՝

$$2Mg + Si = Mg_2Si:$$

Կիսահաղորդչային սարքերի արտադրությունը սիլիցիումի կիրառման կարևոր բնագավառն է:

Սիլիցիումը օգտագործվում է ռադիոէլեկտրոնիկայում, հեռուստատեխնիկայում, լուսամարտկոցներում, փոփոխական հոսանքի ուղղիչներում և այլն:

5.18. ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ՋՐԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Սիլիցիումի ջրածնային միացությունները՝ **հիդրիդները (սիլաններ)**, իրենց բաղադրությամբ և կառուցվածքով նման են ածխաջրածիններին: Սիլիցիումի ջրածնային միացությունների հոմոլոգիական շարքն ունի ընդհանուր Si_nH_{2n+2} բանաձևը (**n = 14**), բայց ինքնուրույն վիճակում առաձնացված են միայն մինչև Si_6H_{14}-ը ներառյալ:

Սիլաններն և ածխաջրածինները նման են նաև ֆիզիկական հատկություններով: Ածխաջրածինների նման սիլաններն անգույն են, սիլանների հոմոլոգիական շարքի առաջին անդամները գազեր են, հաջորդները՝ հեղուկներ: Սիլանների համար բնութագրական է սիլիցիումի ատոմի նկատմամբ **Si – H** կապի քառանիստ դիրքը, որը նման է ածխածնի համապատասխան միացությունների կառուցվածքին: Այսպես՝ SiH_4-ի մոլեկուլը կենտրոնում սիլիցիումի ատոմ պարունակող չաղավաղված քառանիստ է:

Աղյուսակ 5.4-ում բերված են ածխածնի և սիլիցիումի որոշ մոլեկուլյար միացությունների միանման կապերի երկարությունները և էներգիայի արժեքները:

Աղյուսակ 5.4

Ածխածնի և սիլիցիումի որոշ մոլեկուլյար միացությունների կապերի երկարություններն և էներգիաները

Միացությունը	Կապը	Կապի երկարությունը, նմ	Կապի էներգիան, (կՋ/մոլ)
C_2H_6	C - H	0,109	435
SiH_4	Si - H	0,148	393
CH_3COOH	C - O	0,143	360
$Si(OCH_3)_4$	Si - O	0,164	452
C_2H_6	C - C	0,153	368
Si_2H_6	Si - Si	0,232	340
$(CH_3)_3SiH$	Si -C	0,187	360

Աղյուսակում բերված տվյալները պարզաբանում են, թե ինչու են ածխաջրածինների և սիլանների հատկությունները տարբեր:

Հակառակ ածխաջրածինների քիմիապես չեզոքության՝ սիլանները շատ ռեակցիոնունակ են, որը բացատրվում է ածխածնի համեմատ սիլիցիումի ջրածնի հանդեպ փոքր խնամակցությամբ և, հակառակը, թթվածնի հանդեպ սիլիցիումի մեծ խնամակցությամբ: Պարզ է, որ **Si – Si** կովալենտային կապն ավելի անկայուն է, քան **C – C** կապը, ինչով և պայմանավորված է սիլանների հոմոլոգիական շարքի սահմանափակությունը:

Քանի որ սիլիցիումն և ջրածինը փոխազդում են միայն էլեկտրական աղեղի ջերմաստիճանում, սիլանները ստանում են կողմնակի ճանապարհով:

Սիլանները ստացվում են ակտիվ մետաղների սիլիցիդների և թթուների փոխազդեցությամբ.

$$2Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + SiH_4:$$

Ռեակցիան ներկայացվում է որպես **մոնոսիլանի** ստացման ռեակցիա, սակայն իրականում ստացվում է սիլանների խառնուրդ (**40 % SiH_4, 30 % Si_2H_6, 15 % Si_3H_8, 10 % Si_4H_{10}, 5 % Si_5H_{12}** և **Si_6H_{14}**), հետքային քանակով կարող են լինել նաև սիլանների ծանր հոմոլոգներ: Խառնուրդը բաժանելու համար այն սառեցնում են մինչև **-180 ^{0}C** և օդի բացակայության պայմաններում ենթարկում կոտորակային թորման:

Մեծ ելքով սիլաններ ստացվում են հեղուկ ամոնիակում մագնեզիումի սիլիցիդի և ամոնիումի բրոմիդի փոխազդեցությամբ.

$$Mg_2Si + 4NH_4Br = 2MgBr_2 + SiH_4 + 4NH_3:$$

Սիլաններից գործնական նշանակություն ունի մոնոսիլանը, որը հեշտությամբ, գրեթե քանակապես, ստացվում է եթերի միջավայրում սիլիցիումի քլորիդի և լիթիումի ալյումինահիդրիդի փոխազդեցությամբ.

$$SiCl_4 + LiAlH_4 = SiH_4 + LiCl + AlCl_3:$$

Մոնոսիլանն և մնացած սիլաններն ունեն բնութագրական, նեխած (բորբոսի) հոտ և շատ թունավոր են:

Քանի որ **Si – H** և **Si – Si** կապերը ավելի թույլ են, քան **C – H** և **C – C** կապերը, մոլեկուլում սիլիցիումի ատոմների թվի ավելացմանը զուգահեռ սիլանների կայունությունը արագ ընկնում է: Էլեկտրաբացասականությունների շարքում ջրածինը գտնվում է ածխածնի և սիլիցիումի (նաև խմբի մնացած տարրերի) միջև, այդ պատճառով ածխաջրածիններում **C**-ը կրում է մասնակի **δ^-** լիցք, իսկ սիլիցիումի և խմբի մնացած տարրերի

ջրածնային միացություններում տարրերը կրում են մասնակի δ^+ լիցք, բացի դրանից՝ խմբում վերևից ներքև ատոմային շառավղի մեծացումը հնարավորություն է ստեղծում կոորդինացման թվի ավելացման և միջանկյալ միացությունների առաջացման, որոնք իջեցնում են ակտիվացման էներգիան, հետևաբար մեծանում է համապատասխան ռեակցիայի արագությունը: Նշված պատճառներով սիլանների և խմբի մնացած տարրերի ջրածնային միացությունների քիմիական ակտիվությունը զգալիորեն բարձր է, քան ալկաններինը: Այսպես՝ այն դեպքում, երբ մեթանը քլորի հետ փոխազդում է լույսի տակ՝ ազատ ռադիկալային շղթայական մեխանիզմով, ապա սիլիցիումի հիդրիդների քլորացումը տեղի է ունենում նույնիսկ մթության մեջ, պայթյունով: Սակայն AlX_3-ի (x = Cl, Br) ներկայությամբ հնարավոր է համապատասխան հալոգենով ստանալ հալոգենասիլան, օրինակ՝ SiH_3Cl.

$$SiH_4 + Cl_2 \xrightarrow{AlCl_3} SiH_3Cl + HCl:$$

Եթե մոնոսիլանն չեզոք միջավայրում բավականին կայուն է, ապա օդում անմիջապես բոցավառվում է՝ անջատելով մեծ քանակությամբ ջերմություն (1427 կՋ/մոլ).

$$SiH_4 + O_2 = SiO_2 + H_2O$$

Ի տարբերություն մեթանի՝ սիլանը փոխազդում է թթուների և հիմքերի հետ.

$$SiH_4 + HCl = SiH_3Cl + H_2$$

$$SiH_4 + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 4H_2:$$

Ձուրը նույնպես քայքայում է սիլաններին.

$$SiH_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4H_2:$$

Սիլանները բարձր ջերմաստիճանում (400 ^{0}C) քայքայվում են սիլիցիումի և ջրածնի: Սիլաններն ունեն ուժեղ արտահայտված վերականգնիչ հատկություններ, օրինակ՝

$$SiH_4 + 2AgCl = SiH_3Cl + Ag + HCl:$$

Սիլաններն օգտագործվում են՝ սիլիցիումի օրգանական միացությունների և կիսահաղորդչային մաքրության սիլիցիում ստանալու համար, ինչպես նաև որպես վերականգնիչ:

Բացի հագեցած ածխաջրածիններին նման միացություններից՝ հայտնի են նաև սիլիցիումի **չհագեցած** ջրածնային միացություններ, օրինակ՝ $(SiH_2)_n$՝ **բազմասիլեններ**. (n-ը կարող է լինել շատ մեծ թվով): Բազմասիլենները ստացվում են կալցիումի մոնոսիլիցիդի և անջուր քացախաթթվի փոխազդեցությամբ.

$$nCaSi + 2nCH_3COOH = nCa(CH_3COOH)_2 + (SiH_2)_n:$$

Մոնոսիլանը հանդարտ էլեկտրական լիցքում քայքայելիս ստացվում են սիլիցիումի չհագեցած ջրածնային միացությունները $(SiH)_n$, որոնցում հագեցվածության աստիճանն էլ ավելի ցածր է: Ստացվում են ցիկլոալկանների սիլիցիումի նմանակները՝ Si_5H_{10} և Si_6H_{12}, որոնք օդում բոցավառվող անգույն հեղուկներ են:

5.19. ՍԻԼԻՑԻԴՆԵՐ

Ինչպես կարբիդները, այնպես էլ **սիլիցիդները** կարելի է դիտարկել որպես սիլիցիումի համապատասխան հիդրիդում ջրածնի ատոմներն այլ տարրի ատոմով տեղակալման արդյունք:

Սիլիցիումն ավելի էլեկտրադրական է, քան ածխածինը, այդ պատճառով սիլիցիդները իրենց հատկություններով ավելի նման են բորիդներին (անկյունագծային նմանություն), քան կարբիդներին:

Մետաղների սիլիցիդները, կախված սիլիցիդ առաջացնող մետաղի էլեկտրաբացասականությունից, գոյություն ունեն քիմիական կապի տարբեր տեսակների հաշվին:

Ալկալիական և հողալկալիական մետաղների սիլիցիդներում (այսինքն՝ ավելի էլեկտրադրական տարրերի) իրականացվում է **իոնակովալենտային** կապերի զուգակցումը, այդպիսի աղանման սիլիցիդները համարվում են կիսահաղորդիչներ: Հատկապես ալկալիական և հողալկալիական մետաղների սիլիցիդները բնութագրվում են իոնային կապով և քիմիապես ավելի ակտիվ են: Դրանցից շատերը (օրինակ՝ $BaSi_2$) կազմված են մետաղի կատիոնից և Si_4^{4-} քառանիստերից: Ալկալիական և հողալկալիական մետաղների սիլիցիդները հեշտությամբ քայքայվում են ջրով՝ անջատելով ջրածին կամ նոսր թթուներով՝ անջատելով SiH_4 և այլ սիլաններ.

$$Na_2Si + 3H_2O = Na_2SiO_3 + 3H_2,$$

$$Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + SiH_4:$$

Անցումային շարքի տարրերը (**d** և **f** տարրեր) հիմնականում առաջացնում են մետաղանման սիլիցիդներ: Դրանց մոտ զուգակցվում են **կովալենտային** և **մետաղական** կապերը: Այդ տեսակի շատ սիլիցիդներ օժտված են մետաղական հաղորդականությամբ, որը պայմանավորված է մետաղի ատոմի մասամբ լրացված d օրբիտալի վերածածկումով:

Մետաղանման սիլիցիդները ջրով չեն քայքայվում, թթուները նույնպես դրանց վրա թույլ են ազդում, սակայն այդ տիպի շատ սիլիցիդներ հատկապես մեծ քանակությամբ սիլիցիում պարունակող սիլիցիդները (օրինակ՝ ֆերոսիլիցիդ), սիլիցիումի նման փոխազդում են հիմքերի հետ: Շատ հեշտությամբ ջրածին ստացվում ֆերոսիլիցիդի փոշու, չոր կալցիումի և նատրիումի հիդրոքսիդների խառնուրդի (որը կրում է հիդրոգենիդ տեխնիկական անունը) այրման ժամանակ.

$$Si + Ca(OH)_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + CaO + 2H_2:$$

Որպես կանոն, մետաղանման սիլիցիդները տարբերվում են մեծ կարծրությամբ և բարձր հալման ջերմաստիճանով: Դրանցից շատերը թթվածնով չեն օքսիդանում նույնիսկ շատ բարձր ջերմաստիճաններում (օրինակ՝ $ReSi_2$ – 1600 ^0C, իսկ $MnSi_2$ – 1800 ^0C): Հետաքրքիր է սիլիցիդների այդպիսի կայունության բացատրությունը: Օրինակ՝ $MoSi_2$-ը, որն էլեկտրական վառարաններում օգտագործվում է որպես տաքացուցիչ, տաքացման ժամանակ մակերևույթին օքսիդանում է ցնդելի MoO_3-ի և հեռանում, իսկ սիլիցիումը փոխարկվում է SiO_2-ի և նուրբ շերտով փակելով մակերևույթը՝ պաշտպանում է հետագա օքսիդացումից: Սակայն 1730 ^0C-ից SiO_2-ը սկսում է հալվել, մակերևույթային լարվածության ազդեցության տակ հալույթը վերածվում է փոքրիկ գնդիկների, որի պատճառով մակերևույթը մերկանում է, որը բերում է մոլիբդենի սիլիցիդի շատ մեծ արագությամբ քայքայման:

Մետաղների սիլիցիդները ստացվում են՝ մետաղները կամ ավելի լավ է մետաղների հիդրիդները սիլիցիումի հետ հալեցնելովով.

$$Mg + Si = 2Mg_2Si,$$

$$CaH_2 + Si = Ca_2Si + H_2,$$

մետաղների օքսիդները սիլիցիումով կամ SiO_2-ի առկայությամբ ածխով վերականգնելով.

$$2V_2O_5 + 9Si = VSi + 5SiO_2,$$

$$2CaO + SiO_2 + 2C = Ca_2Si + 2CO,$$

ինչպես նաև փոխանակման ռեակցիայով.

$$2Ca + SiCl_4 + 2H_2 = Ca_2Si + 4HCl:$$

Կախված մետաղի բնույթից՝ նշված ռեակցիաները տեղի են ունենում բավականին բարձր ջերմաստիճաններում (600 – 1800 ^0C-ում):

Ոչ մետաղների սիլիցիդները դասվում են **կովալենտային** կապով միացությունների շարքին: Այդ տիպի սիլիցիդներից հատուկ տեղ է զբաղեցնում սիլիցիումի կարբիդը՝ **SiC** (կարբորունդ), որը բերված է կարբիդների բաժնում:

Բորի և **ազոտի** սիլիցիդները նույնպես պատկանում են կովալենտային սիլիցիդների շարքին:

Բորի սիլիցիդները (սիլիցիումի բորիդներ)՝ B_3Si և B_6Si, որոնք ստացվում են բորի և սիլիցիումի խառնուրդը բարձր ջերմաստիճանում հալեցնելով, ինչպես նաև 1600 – 1800 ^0C-ում ելանյութերի տաք մամլումով:

Սիլիցիումի բորիդներն օժտված են բարձր կարծրությամբ և քիմիական կայունությամբ և ունեն բարձր հալման ջերմաստիճան (≈ 2000 ^0C): Սիլիցիումի բորիդներն օգտագործվում են հատուկ հրահեստերի ստացման համար:

Սիլիցիումի միացություններն ազոտի հետ՝ **նիտրիդները,** կքննարկվեն ազոտի բաժնում:

Սիլիցիդներն ունեն լայն կիրառություն: Սիլիցիդներն օգտագործվում են կրակադիմացկուն և թթվակայուն համահալվածքների ստացման համար՝ որպես բարձր ջերմաստիճանային կիսահաղորդիչային ($CrSi_2$, $CaSi_2$, $ReSi_2$ և այլն) նյութեր: Դրանց որոշ մասը (SiC և $MoSi_2$) օգտագործվում է որպես էլեկտրական վառարանների տաքացուցիչներ: Լանթանոիդների սիլիցիդներն օգտագործվում են ատոմային տեխնիկայում նեյտրոնների կլանման համար, իսկ որոշ սիլիցիդներ՝ որպես հրահեստ նյութեր, օրինակ՝ Zr_5Si_3-ը, հալվում են 2250 ^0C-ում:

5.20. ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ՋՐԱԾՆԱ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ (ՍԻԼՈԿՍԱՆՆԵՐ)

Սիլիցիումի ջրածնաթթվածնային միացությունները ստացվում են հալոգենատեղակալված սիլանների հիդրոլիզով, դրանցում սիլիցիումի ատոմները միացած են թթվածնային կամրջակով՝ – Si – O – Si – և անվանվում են **սիլոկսաններ**:

Սիլոկսանների ամենապարզ ներկայացուցիչն է **երկսիլոկսանը՝** $(SiH_3)_2O$, որը ստացվում է մոնոբրոմ սիլանի և ջրի փոխազդեցությամբ.

$$2SiH_3Br + H_2O = 2HBr + (SiH_3)_2O:$$

Երկսիլոկսանն անհոտ, անգույն գազ է ($t_{հալ}$ = – 144 ^0C, $t_{եռ}$ = –15 ^0C), օդում չի բոցավառվում, սակայն վառելիս այրվում է SiO_2-ի սպիտակ ծխի առաջացումով.

$$(SiH_3)_2O + 3O_2 = 2SiO_2 + 3H_2O:$$

Հիմքերով արագ քայքայվում է.

$$(SiH_3)_2O + 4NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 6H_2:$$

Ավելի բարդ սիլօկսանի օրինակ է **բազմասիլօկսանը** $(H_2Si_2O_3)_n$՝ սիլիկոքլորոֆորմի հիդրոլիզի արգասիքը.

$$2SiH_3Cl + 6H_2O = 2HCl + 2HSi(OH)_3 = 6HCl + H_2Si_2O_3 + 3H_2O:$$

Բազմասիլօքսանը սպիտակ բյուրեղային նյութ է, որի կառուցվածքը բաղկացած է [SiH] խմբերով և թթվածնի ատոմներով առաջացած, Si – Si կապերով միացած օղակներից:

Սիլիցիումի հաջորդ միացությունը ջրածնի և թթվածնի հետ **սիլօկսենն** է՝ $Si_6O_3H_6$, որը ստացվում է՝ $CaSi_2$-ը աղաթթվի ջրային լուծույթով մշակելով.

$$2CaSi_2 + 6HCl + 3H_2O = Si_6O_3H_6 + 3CaCl_2 + 3H_2:$$

Սիլօկսենը պինդ նյութ է և չի լուծվում ոչ մի լուծիչում: Դրա բնութագրական ռեակցիաներն են.

$$2Si_6O_3H_6 + I_2 = 2Si_6O_3H_5 + HI,$$

$$Si_6O_3H_6 + HBr = Si_6O_3H_5Br + H_2:$$

Հայտնի են սիլօկսաններին նման միացություններ՝ **սիլազաններ**, որոնցում թթվածնի տեղը զբաղեցնում են իմիդո (NH), խմբերը:

5.21. ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Սիլիցիումն ածխածնի նման առաջացնում է **մոնօքսիդ (SiO)** և **երկօքսիդ (SiO_2)**, սակայն դրանով նմանությունն ավարտվում է: Սիլիցիումի երկու թթվածնային միացություններն էլ, ի տարբերություն ածխածնի նույն քանակաչափական միացությունների, հիմնակմախքային կառուցվածքով, դժվարահալ, պինդ նյութեր են:

Ածխածնից սիլիցիում անցման ժամանակ օքսիդների և՛ կառուցվածքի, և՛ հատկությունների այդպիսի կտրուկ փոփոխությունը պայմանավորված է Э – O կապի բազմապատիկության նվազման և միակի σ կապի կայունության աճման հետ (E(Si – O) = 443,5, իսկ E(C – O) = 357,7 կՋ/մոլ): Բացի դրանից՝ սիլիցիումի և թթվածնի ատոմների էլեկտրաբացասականությունների տարբերությունների մեծացումը օժանդակում է Si – O կապի առաջացման ժամանակ իոնային կապի ներդրմանը (30 %):

Սիլիցիումի (II) օքսիդը գոլորշու ձևով ստացվում է **1300 ^{0}C**-ում սիլիկահողը սիլիցիումով, ինչպես նաև՝ **1000 ^{0}C-ում** ջրածնով կամ ածխածնով վերականգնելով, և խտացվում է օդում դանդաղ **SiO_2**-ի օքսիդացվող, սևադարչնագույն փոշու տեսքով.

$$SiO_{2(պ)} + Si_{(պ)} = 2SiO_{(գ)},$$
$$SiO_{2(պ)} + H_2 = SiO_{(գ)} + H_2O_{(գ)}:$$

Պինդ ֆազում **SiO**-ն պոլիմերվում է և ունի **$(SiO)_n$** բաղադրությունը: Պոլիմերացումը գնում է **Si – Si** կապով:

Գազային **$(SiO)_2$** մոլեկուլը գծային է, **Si – Si** կապն ավելի կայուն է, քան բյուրեղական սիլիցիումում, որում հիմնակմաղքային կառուցվածքի շնորհիվ սիլիցիումի կոորդինացման թիվը հավասար է **4**-ի, և **Si – Si** կապն ավելի երկար է (**0,235 նմ**): **$(SiO)_2$**-ի մոլեկուլում **Si – O** կապի էներգիան (**774,0 կՋ/մոլ**) բավականին գերակշռում է **SiO_2**-ի մոլեկուլում նման կապի էներգիային (**443,5 կՋ/մոլ**):

Պինդ սիլիցիումի մոնօքսիդը քիմիապես բավականին կայուն է՝ բացի **HF**-ից, մնացած թթուներում այն չի լուծվում, սակայն հեշտությամբ լուծվում է հիմքերում.

$$SiO + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2:$$

Սիլիցիումի (II) օքսիդն օժտված է ուժեղ վերականգնիչ հատկությամբ.

$$2SiO + 4AgClO_4 + 12HF = 4Ag + 4HClO_4 + 2H_2SiF_6 + 2H_2O:$$

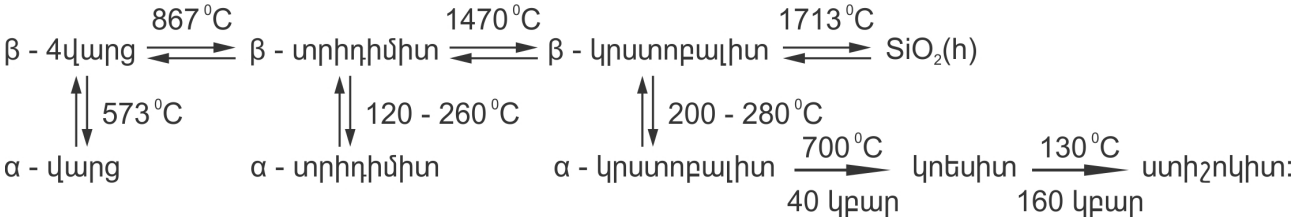
Սիլիցիումի (II) օքսիդն ունի լավ դիէլեկտրիկական և կայուն մեխանիկական հատկություններ, որի շնորհիվ օգտագործվում է որպես մեկուսիչ և պաշտպանիչ շերտ կիսահաղորդչային սարքերում, իսկ հեշտ ցնդելիությունը հնարավորություն է տալիս այն օգտագործելու մետաղների ստացման ժամանակ, օրինակ՝

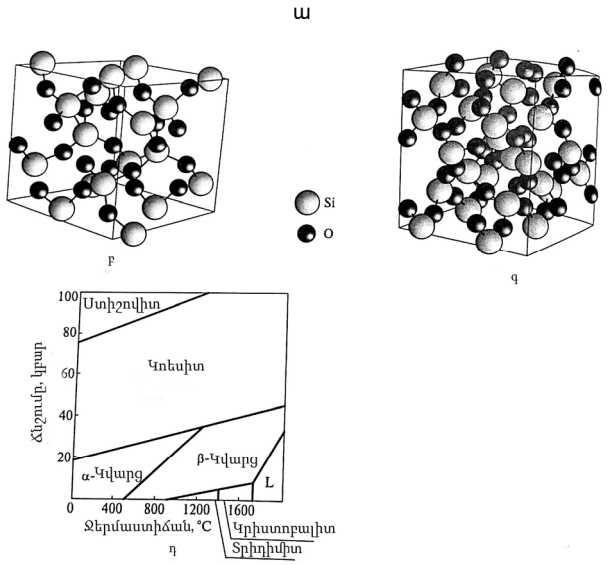
$$Nb_2O_5 + 5Si = 2Nb + 5SiO:$$

Սիլիցիումի (IV) օքսիդը (սիլիկահող) լայնորեն տարածված է բնության մեջ: Այն հանդիսանում է կվարցային ավազի բաղադրիչ մասը, առկա է գրանիտներում և ավազաքարերում:

Սովորական ճնշման և ջերմաստիճանի պայմաններում գոյություն ունեն սիլիցիումի (IV) օքսիդի երեք բյուրեղային ձևափոխություններ՝ **կվարց**, **տրիդիմիտ** և **կրիստոբալիտ**, որոնք գոյություն ունեն ջերմաստիճանի որոշակի միջավայքում (նկ. 5.16): Յուրաքանչյուր ձևափոխության համար հայտնի են ցածր ջերմաստիճանային՝ **α,** և բարձր ջերմաստիճանային՝ **β,** ձևերը: Դրանք կառուցված են **[SiO_4]** քառանիստերից,

որոնք միացած են հարևան քառանիստերի հետ թթվածնի բոլոր չորս ատոմներով և առաջացնում են եռաչափ ցանցեր (**SiO_4**-ի քառանիստերի հենց այդպիսի միացումն էլ տալիս է **SiO_2**-ի ընդհանուր բաղադրությունը. թթվածնի յուրաքանչյուր ատոմը միաժամանակ պատկանում է երկու քառանիստի, այսինքն՝ **4 • 1/2 = 2** գումարած սիլիցիումի ատոմը քառանիստի ներսում): Ավելի ցայտուն դա երևում է կրիստոբալիտի կառուցվածքում: Դրա կառուցվածքը ալմաստի կառուցվածքի ածանցյալն է, որտեղ սիլիցիումի ատոմները միացած են թթվածնային կամրջակով՝ **– Si – O – Si –**:





Նկ.5.16. SiO_2-ի տարբեր ձևափոխությունների փոխադարձ անցումները (ա), α կվարցի կառուցվածքը (բ), β կրիստոբալիտի կառուցվածքը (ցույց են տրված սիլիցիում – թթվածնային քառանիստերը) (գ), SiO_2-ի ֆազային տրամագիրը (դ):

SiO_2-ի բյուրեղային ձևափոխություններում **[SiO_4]**-ի իրար կապված քառանիստերի փոխադարձ դասավորվածությունը բացարձակապես տարբեր է, բայց իրար մեջ **α** և **β** ձևերը քիչ են տարբերվում (այն է՝ մեկը մյուսի հանդեպ քառանիստերի պտտման անկյունով և ատոմների չնչին տեղաշարժով): Ընդհանուր առմամբ ցածր ջերմաստիճանային **α** ձևերը մի քիչ աղավաղված բարձր ջերմաստիճանային **β** ձևեր են, այդ պատճառով էլ անցումը մեկից մյուսին կատարվում է արագ և դարձելի, առանց բյուրեղացանցի վերադասավորման: Ընդհակառակը, **SiO_2**-ի տարբեր ձևափոխությունների փոխադարձ անցումը մի տեսակից մյուսին պահանջում է **Si – O – Si** կապերի խզում և

դրանց վերադասավորումը այլ տարածական ձևով, որի պատճառով նույնիսկ բարձր ջերմաստիճաններում այդպիսի փոխակերպումներն ընթանում են դանդաղ:

Ի տարբերություն մնացած ձևափոխությունների՝ α և β կվարցում [SiO_4]-ի քառանիստերն իրար հետ միացած են պարույրաձև շղթաների տեսքով: Այդ պատճառով կվարցի բյուրեղներն օպտիկապես ակտիվ են և օժտված են պյեզոէլեկտրական հատկություններով (մեխանիկական դեֆորմացիայի դեպքում, օրինակ, սեղմման, կուտակում են էլեկտրական լիցքերը բյուրեղների հակադիր նիստերի վրա):

Կվարցը լայնորեն օգտագործվում է տեխնիկայում և գիտության մեջ: Տեխնիկական նպատակներով արհեստականորեն աճեցնում են կվարցի մեծ բյուրեղներ, որոնք ուլտրաձայնային գեներատորների կարևոր բաղադրիչն են:

Բնական կվարցի տարատեսակները կրում են հատուկ անուններ, թափանցիկ, անգույն բյուրեղները՝ **լեռնային բյուրեղապակի** (հունական «կրիստալոս» – սառույց բառից, հին հույները գտել են այն և կարծել են, թե այնքան սառաց սառույց է, որ այլևս չի հալվում): Կվարցի գունավոր տարատեսակները (գույնն առաջանում է խառնուրդների պատճառով)՝ **ամետիստը** (մանուշակագույն), **ծխագույն կվարցը** (ծխացող տոպազ), (մուգ դարչնագույն), **խրիզոպրազը** (կանաչ), **ցիտրինը** (դեղին) և այլն օգտագործում են որպես թանկարժեք և կիսաթանկարժեք քարեր:

Խառնուրդներ պարունակող կվարցի մանրաբյուրեղային ձևափոխությունն անվանում է **խալցեդոն**, որի տարատեսակներն են **ագաթը, օնիկսը** և **յաշման**: Դրանք նույնպես օգտագործվում են որպես կիսաթանկարժեք քարեր: Խալցեդոնների խմբին է պատկանում նաև **կրեմենը**, որն օգտագործվում է գնդիկավոր աղացներում և խեցեգործությունում:

Տրիդիմիտը շատ քիչ քանակությամբ հանդիպում է ինչպես երկնաքարերում, այնպես էլ թթվային հրաբխային ապարներում:

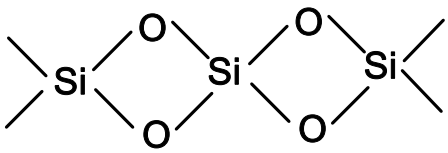
Կրիստոբալիտը (անվանումը ստացել է մեքսիկական Սան Կրիստոբալ սարի անունից) բնության մեջ երբեմն հանդիպում է փոքր բյուրեղիկների ձևով այն վայրերում, որտեղ տրիդիմիտն է:

Տրիդիմիտն ու կրիստոբալիտն ունեն ավելի փխրուն («ցանցկեն») կառուցվածք, քան կվարցը: Այսպես՝ տրիդիմիտի, կրիստաբոլիտի և կվարցի խտությունը համապատասխանաբար հավասար է **2,32, 2,26** և **2,65 գ/սմ^3** (բերված տվյալները վերաբերում են ցածր ջերմաստիճանային ձևափոխություններին):

Հայտնի են նաև SiO_2-ի բարձր ճնշման և ջերմաստիճանի տակ գոյություն ունեցող ձևափոխություններ՝ **կոեսիտ, կիտիտ** և **ստիշովիտ,** որոնցից հետաքրքիր են

ստիշովիտը (անվանումը ի պատիվ ռուս գիտնական Ս. Մ. Ստիշովի): Այն ստացվել է **1230-1330** ^{0}**C**-ում, **160-180** կբար ճնշման տակ, իսկ հետագայում հայտնաբերվել է երկնաքարային աղեղնափոսիկում: Քանի որ ստիշովիտը ունի ռութիլի կառուցվածք (սիլիցումի ատոմի վեց կորդինացման թվով), այն օժտված է բարձր խտությամբ՝ **4,39 գ/սմ**^{3}:

Թելանման սիլիկահողը համարում են SiO_2-ի հատուկ ձևափոխությունը, այն ստացվում է գազային սիլիցիումի (II) օքսիդը **1200 – 1400** ^{0}**C**-ում թթվածնով օքսիդացնելիս: Ի տարբերություն SiO_2-ի այլ մնացած ձևափոխությունների՝ թելանման սիլիկահողում քառանիստերը միացած են ոչ թե գագաթներով, այլ կողերով՝ առաջացնելով երկար շղթաներ.



Սիլիկահողի հալույթը դանդաղ սառեցման ժամանակ փոխարկվում է կվարցային **ապակու**: Սիլիկահողն ապակու ձևով հանդիպում է նաև բնության մեջ: Ապակենման սիլիկահողի խտությունը **2,20 գ/սմ**^{3} է, այսինքն՝ ցածր է, քան SiO_2-ի մնացած ձևափոխություններ, ինչն էլ պայմանավորված է դրա կառուցվածքում պարունակվող մեծ խոռոչներով: Կվարցային ապակին սիլիկահողի անկայուն ձևն է, բայց կարող է երկար գոյություն ունենալ սովորական պայմաններում՝ առանց վերաբյուրեղանալու: Կվարցային ապակին, ինչպես և մնացած ապակիները, չունի կարգավորված կառուցվածք և **1000** ^{0}**C**-ից բարձր ջերմաստիճանում «վերաապակիանում» է՝ փոխարկվելով կրիստոբալիտի:

Բարձրադիսպերս **«ամորֆ»** սիլիկահող (այսպես կոչված **«սպիտակ մուր»**) ստացվում է հիդրոջերմային պայմաններում՝ **1100 – 1400** ^{0}**C**-ում ջրային գոլորշու միջավայրում $SiCl_4$-ի գոլորշիները քայքայելով: Այն բնության մեջ հանդիպում է **կիզելգուրի** ձևով, որը բաղկացած է **«ինֆուզորների»** (դիատոմիտային ջրիմուռներ) սիլիկատային զրահներից: Այդ պատճառով անվանվում է նաև **«ինֆուզորային հող»**: Ամորֆ սիլիկահողն օգտագործվում է որպես ռետինի լցանյութ, քրոմատագրությունում՝ որպես կլանիչ, որպես ներկերի, սոսնձի և քսանյութերի թանձրացուցիչ:

Սիլիկահողի բոլոր ձևափոխությունները ջրում գործնականորեն չեն լուծվում: Այսպես՝ **25** ^{0}**C**-ում կվարցի, կրիստոբալիտի, տրիդիմիտի, կվարցային ապակու և ամորֆ սիլիկահողի լուծելիությունը համապատասխանաբար կազմում է **7, 12, 16, 83** և **120**

մգ/լ: Սիլիկահողի տարբեր ձևափոխությունների ջրում դանդաղ լուծումը հանգեցնում է շատ չնչին քանակության օրթոսիլիկաթթվի առաջացման:

SiO_2-ի բոլոր ձևափոխությունների քիչ ռեակցիոնունակ են. նրանց վրա ազդում են միայն ֆտորը, պլավիկյան թթուն (բացառությամբ ստիշովիտի), գազային ֆտորաջրածինը, ինչպես նաև հիմքերի լուծույթների հալույթները: Կվարցի վրա ազդում է նաև ֆոսֆորական թթուն.

$$SiO_2 + 2F_2 = SiF_4 + O_2,$$

$$SiO_2 + 6HF_{(l)} = H_2[SiF_6] + 2H_2O,$$

$$SiO_2 + 4HF_{(q)} = SiF_4 + 2H_2O$$

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O \text{ կամ } SiO_2 + 4NaOH = Na_4SiO_4 + 2H_2O:$$

Սիլիցիումի (IV) օքսիդի (կվարց) համար բավականին բնութագրական միացություն ստացվում է ֆոսֆորական թթվի հետ փոխազդեցության ժամանակ.

$$SiO_2 + 2H_3PO_4 = SiO_2P_2O_5 + 3H_2O:$$

Նույն միացությունը, որը հայտնի է մի շարք ձևափոխություններով, ստացվում է նաև SiO_2-ի և P_2O_5-ի խառնուրդի տաքացման ժամանակ:

Քանի որ CO_2-ի հագեցած գոլորշիների ճնշումը ավելի բարձր է, քան SiO_2-ինը, այն կարբոնատներից դուրս է մղում CO_2.

$$Na_2CO_3 + SiO_2 \overset{t^0}{=} Na_2SiO_3 + CO_2 :$$

Սիլիցիումի (IV) օքսիդը՝ որպես ավազի հիմնական բաղադրիչ, օգտագործվում է շինարարությունում, ապակու և ցեմենտի և այլ շինարարական արտադրություններում, կվարցը՝ պիեզոէլեկտրոնիկայում և օպտիկական սարքավորումներում: Կվարցային ավազից ստանում են սիլիկաժելներ և արհեստական սիլիկատներ: SiO_2-ի հիման վրա պատրաստում են կրակադիմացկուն նյութ՝ **դիաս**, որն օգտագործվում է մարտենյան վառարաններում:

Սիլիցիումի համար պերօքիդային միացություններ առաջացնելը բնութագրական չէ, սակայն հայտնի են SiO_2-ի կամ սիլիկատների և ջրածնի պերօքսիդի միացման արգասիքներ, օրինակ՝ $Na_2SiO_3 \cdot 2H_2O_2 \cdot H_2O$, որը ջրում հեշտ լուծվող սպիտակ փոշի է:

5.22. ՍԻԼԻԿԱԹԹՈՒՆԵՐԸ ԵՎ ԴՐԱՆՑ ԱՂԵՐԸ

Սիլիկահողը ջրի հետ անմիջականորեն չի փոխազդում, այդ պատճառով **սիլիկաթթուները** ստանում են կողմնակի ճանապարհով՝ սիլիկատների ջրային լուծույթները թթվով մշակելով կամ սիլիցիումի այնպիսի միացությունների հիդրոլիզով, ինչպիսիք են՝ հալոգենիդները, սուլֆիդները, հիդրիդները և այլն:

Լուծույթներում համագոյակցում են սիլիկաթթուների մի քանի ձևեր, որոնց հնարավոր չէ բաժանման միջոցով նույնականացնել: Սովորաբար ընդունում են, որ ստացման ժամանակ նոսր լուծույթներում գերակշռում է **օրթոսիլիկաթթու՝** H_4SiO_4, որը պոլիկոնդենսացման պատճառով հնարավոր չէ անջատել:

Ջրային լուծույթում ապացուցված է $2,9 \cdot 10^{-4} – 20 \cdot 10^{-4}$ մոլ/լ կոնցենտրացիայի միջակայքում հետևյալ սիլիկաթթուների առկայությունը. **օրթոսիլիկաթթու՝** H_4SiO_4 ($SiO_2 \cdot 2H_2O$), **մետասիլիկաթթու՝** H_2SiO_3 ($SiO_2 \cdot H_2O$), **երկսիլիկաթթու՝** $H_2Si_2O_5$ ($2SiO_2 \cdot H_2O$) և **պիրոսիլիկաթթու՝** $H_6Si_2O_7$ ($2SiO_2 \cdot 3H_2O$):

Մետասիլիկաթթուն՝ H_2SiO_3 (որի ներկայացված բաղադրությունը քիչ հավանական է, քանի որ SiO_3^{2-} – մոնոմերային իոնը առանձին գոյություն չունի, բացի դրանից՝ բոլոր թթվածնային միացություններում սիլիցիումի կոորդինացման թիվը հավասար է 4-ի և ոչ թե 3-ի) ստացվում է 0 ^{0}C-ում 80 %-անոց ծծմբական թթվի և ալկալիական մետաղների բյուրեղային սիլիկատների փոխազդեցությամբ.

$$Na_2SiO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2SiO_3:$$

Քիչ բարձր ջերմաստիճանում արդեն տեղի է ունենում մետասիլիկաթթվի ջրազրկում.

$$2H_2SiO_3 = H_2Si_2O_5 + H_2O:$$

Ջրում լուծելի **օրթոսիլիկաթթուն՝** H_4SiO_4, ինչպես նշված է վերևում, ստացվում է սիլիցիումի հալոգենիդների, սուլֆիդների, սիլանների հիդրոլիզով, ինչպես նաև նատրիումի օրթոսիլիկատի և սառը HCl-ի փոխազդեցությամբ: Օրթոսիլիկաթթվի հաջորդական թթվային դիսոցման հաստատունները գրեթե չեն տարբերվում՝ $K_1 = 2,2 \cdot 10^{-10}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-12}$, $K_3 = 1 \cdot 10^{-12}$ և $K_4 < 1 \cdot 10^{-12}$:

Սենյակային ջերմաստիճանում ածխաթթու գազը քայքայում է սիլիկաթթվի աղերին, որը ցույց է տալիս, որ սիլիկաթթուն ավելի թույլ թթու է, քան ածխաթթուն, սակայն բարձր ջերմաստիճանում օրթոսիլիկաթթուն ի վիճակի է քայքայել պինդ կարբոնատ-

ներին (կարբոնատների ջերմային քայքայման հավասարակշռությունը CO_2-ի ցնդելիության պատճառով թեքվում է դրանց քայքայման կողմը):

Այն, որ օրթոսիլիկաթթվի (ավելի ճիշտ՝ լուծույթում գոյություն ունեցող բոլոր սիլիկաթթուների) թթվային հատկությունն ավելի թույլ է արտահայտված, քան ածխաթթվինը, պայմանավորված է սիլիցիումի ավելի թույլ էլեկտրաբացասականությամբ (1,8), քան ածխածինինն է (2,5): Ատոմի մեծ շառավղի պատճառով սիլիցիում (IV)-ը SiO_4^{4-} անիոնում և մնացած սիլիկատ անիոններում թթվածնի հետ առաջացնում է ավելի ցածր կովալենտային կապ, քան ածխածինը CO_3^{2-} – անիոնում, որը բարձրացնում է սիլիկաթթուներում O – H կապի ամրությունն և դարձնում թթուներն ավելի թույլ, քան ածխաթթուն:

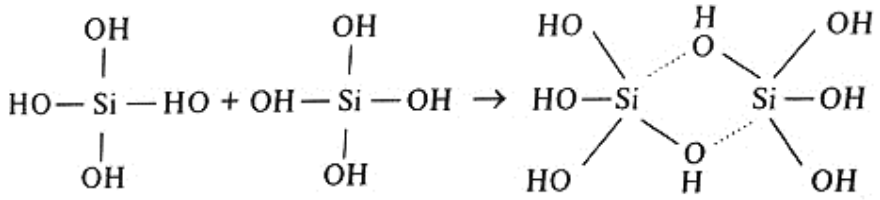
Սիլիկաթթուներում թթվածնի չորս կապերի առկայությունը, այլ ոչ թե երեք, ինչպես ածխաթթվում է, նույնպես թուլացնում է Si – O կապը և օժանդակում է O – H կապի կայունության մեծացմանը, այսինքն՝ ածխաթթվի համեմատ սիլիկաթթուներին դարձնում է ավելի թույլ:

Հաշվի առնելով այդ՝ պետք էր սպասել, որ սիլիկաթթուների ջրազրկումը հիդրատացված $SiO_2 \bullet aq$-ի նույնանման պայմաններում պետք է տեղի ունենար ավելի մեծ չափով, քան CO_2-ի փոխարկումով ածխաթթվի ջրազրկումը:

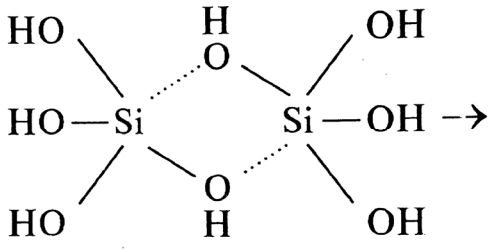
Սակայն SiO_2-ի չցնդելիությունը (ի տարբերություն CO_2-ի) արգելակում է սիլիկաթթուների ավելի ուժեղ ջրազրկմանը, բացի դրանից՝ սիլիկաթթուների կինետիկական և թերմոդինամիկական բնութագրերի վրա ազդում է նրանց ցայտուն արտահայտված պոլիմերվելու և պոլիկոնդենսացվելու հատկությունը, ինչը բնութագրական չէ ածխաթթվին, քանի որ ածխածին (IV)-ը թթվածնի հանդեպ չի կարող ունենալ ավելի մեծ կոորդինացման թիվ, քան 3-ն է:

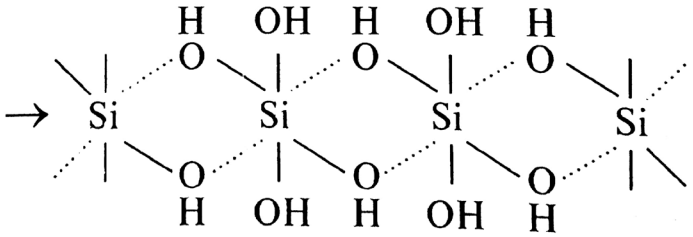
Գրականական տվյալները, որոնք վերաբերում են սիլկաթթուների պոլիմերացմանը, հակասական են, սակայն թույլ են տալիս սիլիկաթթուների պոլիմերացումը օրթոսիլիկաթթվի օրինակով ներկայացնել հետևյալ ձևով:

Քանի որ սիլիցիումը կարող է ունենալ 4-ից մեծ կոորդինացման թիվ, սկզբում SiO_4^{4-} քառանիստերը միավորվում են՝ առաջացնելով միջանկյալ հինգ կոորդինացիայով կոմպլեքսներ.



այնուհետև մասնիկները խոշորանում են, և սիլիցիումի կոորդինացման թիվը դառնում է վեց.





և այլն:

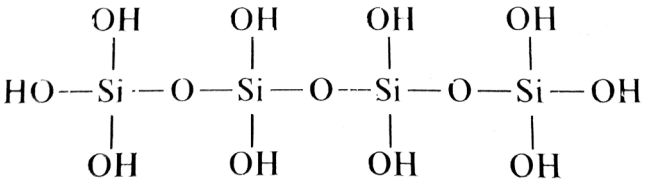
Պոլիմերում սիլիցիումի ատոմները ութանիստորեն շրջապատված են **OH-** վեց իոններով: Ժամանակի ընթացքում տեղի է ունենում շղթաների հետագա երկարացում: Դրանք կարող են կապվել երկչափական ցանցում, իսկ այնուհետև՝ եռչափական կազմավորումների:

Կա նաև պոլիմերման այլ տեսակետ, որի համաձայն՝ սիլիցիումի բոլոր թթվածնավոր միացություններում, այդ թվում՝ նաև սիլիկաթթուների լուծույթներում սիլիցիումի կոորդինացիոն թիվը հավասար է 4-ի: Համաձայն դրա՝ օրթոսիլիկաթթվի պոլիմերման գործընթացը կարելի է ներկայացնել հետևյալ հավասարումներով.

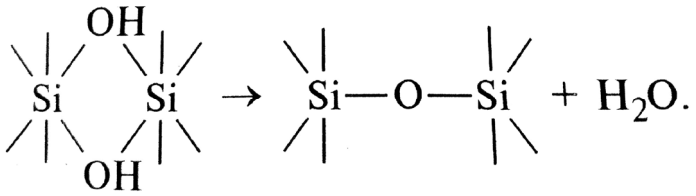
$$2H_4SiO_4 \rightarrow H_6Si_2O_7 + H_2O,$$

$$2H_6Si_2O_7 \rightarrow H_{10}Si_4O_{13} + H_2O:$$

Վերջնական ստացված **բազմասիլիկաթթուն** ունի հետևյալ կառուցվածքը.



Նշված կառուցվածքը կարող է (թթվածնավոր կամրջակով) առաջանալ օլյացիայի – օկսոլյացիա մեխանիզմով, այն է՝ սիլիկաթթվի պոլիմերացումով, որում սիլիցիումի կոորդինացման թիվը հավասար է 6-ի: Կրկնակի հիդրոքսիլային կամրջակը, կորցնելով ջուր, փոխարկվում է թթվածնային (օկսո) կամրջակի (ջրի անջատումով օկսո կամրջակի առաջացումը օրգանական քիմիայում օկսոլյացիայի փոխարեն անվանում են պոլիկոնդենսացիա).



Սիլիկաթթվի ծերացումը նման է մետաղների հիդրոքսիդների մոտ նկատվող ծերացմանը: Սիլիկաթթվի պոլիմերման ժամանակ առաջանում են խոշոր մասնիկներ, որոնց տրամագիծը հարյուրավոր անգստրեմի կարգի է:

Օրթոսիլիկաթթուն ջրային լուծույթում կարող է գոյություն ունենալ իրական լուծույթ առաջացնող $[H_2SiO_4]^{2-}$, $[H_3SiO_4]^{3}$ իոնների և H_4SiO_4 մոլեկուլի ձևով, ինչպես նաև սիլիկաթթուների պոլիմերներ պարունակող կոլոիդային լուծույթների ձևով: Կախված պայմաններից՝ այդ ձևերի կոնցենտրացիոն հարաբերությունները կարող են լինել տարբեր:

Ի տարբերություն մոնոմեր սիլիկատ իոն պարունակող իրական հիմնային լուծույթների՝ չեզոք և թթվային սիլիկաթթվի իրական լուծույթները անկայուն են, և սիլիկաթթվի մի մասը նրանցում միշտ պոլիմերացված է:

Օրթոսիլիկաթթվի պոլիմերացումն ուղեկցվում է շղթայական կառուցվածքը շերտավորի անցումով, այնուհետև, եռաչափ ցանցով հիմնակմախքի: Սիլիկաթթվի զոլը ինքնաբերաբար փոխարկվում է **ժելի** (դոնդողացում): Բազմասիլիկաթթվի զոլն և ժելն գնդաձև մասնիկներ են, որոնք ունեն $2 \cdot 10^3 - 3 \cdot 10^6$ մոլեկուլային զանգված: **Զոլ - հիդրոժել - քսերոժել** (կամ սիլիկաժել – սիլիկաթթվի չորացված ժել) անցման ժամանակ մասնիկների գնդաձևությունը պահպանվում է:

Բազմասիլիկաթթուների մեծ մասնիկների ձևավորումն ուղեկցվում է ջրի մոլեկուլների կլանումով, ընդ որում՝ ջրի մի մասը սիլիկաժելում քիմիապես կապված է, իսկ մյուս մասը՝ մակակլանված: Չորացման ժամանակ մակակլանված ջուրն անջատվում է: Օրթոսիլիկաթթվի պոլիմերացման արագությունը հիմնականում կախված է լուծույթի կոնցենտրացիայից, ջերմաստիճանից և pH-ի արժեքից: Պոլիմերման արագությունն

ամենաբարձրն է **pH = 5 – 8** միջակայքում և որոշակի ընկնում է հիմնային միջավայրում (**pH = 9**), սակայն օրթոսիլիկաթթվի բարձր կոնցենտրացիայի դեպքում պոլիմերացումը կարող է տեղի ունենալ նաև հիմնային միջավայրում: Երբ լուծույթի **pH = 1,7**, և դրանից ցածր պոլիմերային մասնիկները լիցքավորված են դրական, իսկ **1,7**-ից բարձրի դեպքում՝ բացասական: Սիլիկաթթվի զոլերի երկար պահպանումն ու եռացումն ուղեկցվում է պոլիկոնդենսացիայի գործընթացի ուժեղացումով:

Սիլիկաժելն ունի զարգացած մակերևույթով ծակոտկեն կառուցվածք, ինչը պայմանավորում է նրա որպես կլանիչ և ակտիվ կատալիտիկ նյութերի կրելու հնարավորությունը: Քանի որ սիլիկաժելը ակտիվորեն կլանում է ջուրը և շատ օրգանական նյութեր, ապա այն օգտագործվում է տարբեր գազերի չորացման և որոշ հեղուկների մաքրման համար:

Սիլիկաժելը կատալիզում է պոլիմերացման, կոնդենսացման, օքսիդացման և վերականգնման շատ օրգանական ռեակցիաներ: Այն օգտագործվում է որպես **Pt, Pd** և այլ կատալիտիկ ակտիվ նյութերի կրող, կիրառվում է որպես իոնիտ՝ ռադիոակտիվ իզոտոպների բաժանման համար և այլն:

Սիլիկաթթուների աղերը՝ **սիլիկատները** գրեթե բոլոր մետաղների համար, բացառությամբ ալկալիական մետաղների և ամոնիումի սիլիկատների, ջրում անլուծելի են:

Լուծելի աղերից ամենաշատը հայտնի է նատրիումի մետասիլիկատը, որի խիտ լուծույթը հայտնի է որպես **հեղուկ ապակի** և օգտագործվում է որպես գրասենյակային սոսինձ, այն ստացվում է SiO_2-ը սոդայի հետ հալեցնելիս.

$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2:$$

Նատրիումի մետասիլիկատն ընդհանուր գագաթներով միացած, սիլիցիում – թթվածնային քառանիստերի երկար շղթաներից կազմված փոշի է: Այն ունի հալված ապակու տեսք (Fe^{3+}-ի առկայության պատճառով այն ունի կանաչ կամ դեղին, իսկ երբեմն էլ սև գույն): Լուծվող ապակու բաղադրությունը կախված է Na_2O և SiO_2 օքսիդների հարաբերությունից և կարող է փոխվել **1:1**-ից **1:4**: Այն պինդ վիճակում անվանվում է **«սիլիկատ – մեծաբեկոր»**:

Na_2O – SiO_2 համակարգում հայտնի են նաև այլ միացություններ՝ $Na_2Si_2O_5$, $Na_2Si_3O_7$ և $Na_2Si_4O_9$: Na_2SiO_3 – $NaOH$ հալույթից ստացված են Na_4SiO_4 բյուրեղներ, որոնք կայուն են միայն ջրի բացակայության դեպքում:

Հեղուկ ապակու հիդրատացման ժամանակ տեղի է ունենում սիլիկատի հիդրոլիզ, որը ձևականորեն ներկայացվում է հետևյալ հավասարմամբ.

$$Na_2SiO_3 + H_2O = NaOH + H_2SiO_3:$$

Առաջանում է հիմնային միջավայր, և տարբեր բաղադրություններով սիլիկատ իոնները ենթարկվում են պոլիմերացման:

Լուծվող ապակու հիդրոլիզն ֆիզիկաքիմիական բարդ գործընթաց է, որը բարդացնում է սիլիկատների ջրային լուծույթում տարբեր պոլիմերման աստիճանով սիլիկատ անիոնների խառնուրդների առկայությունը: Որոշակի երկարության շղթաների մասնիկների թվի հարաբերությունը կախված է լուծույթի կոնցենտրացիայից և ջերմաստիճանից:

Նոսր լուծույթներում գերակշռում են $[H_3SiO_4]^-$ կամ $[SiO(OH)_3]^-$ իոնները և սիլիկաթթուների մոլեկուլները, իսկ խիտ լուծույթներում՝ բարձրամոլեկուլյար մասնիկները:

Նատրիումի օրթոսիլիկատի հիդրոլիզի կարճ սխեման կարելի է ներկայացնել հետևյալ ձևով.

առաջին փուլում աստիճանական պրոտոնացման արդյունքում հիդրոսիլիկատների առաջացում.

$$[SiO_4]^{4-} + H_2O \leftrightarrows [HSiO_4]^{3-} + OH^-,$$

$$[HSiO_4]^{3-} + H_2O \leftrightarrows [H_2SiO_4]^{2-} + OH^-,$$

$$[H_2SiO_4]^{2-} + H_2O \leftrightarrows [H_3SiO_4]^- + OH^-,$$

$$[H_3SiO_4]^- + H_2O \leftrightarrows H_4SiO_4 + OH^-,$$

գումարային կրճատ իոնական հավասարումը կլինի.

$$[SiO_4]^{4-} + 4H_2O \leftrightarrows H_4SiO_4 + 4OH^-,$$

իսկ հիդրոլիզի մոլեկուլային հավասարումը՝

$$Na_4SiO_4 + H_2O \leftrightarrows NaOH + H_4SiO_4:$$

Պոլիմերման երկրորդ փուլին մասնակցում են օթոսիլկաթթվի մոնոմերներ և տարբեր բաղադրությամբ հիդրոսիլիկատ իոններ, օրինակ՝

$$[H_3SiO_4]^- + [H_3SiO_4]^- \leftrightarrows [H_4Si_2O_7]^{2-} + H_2O,$$

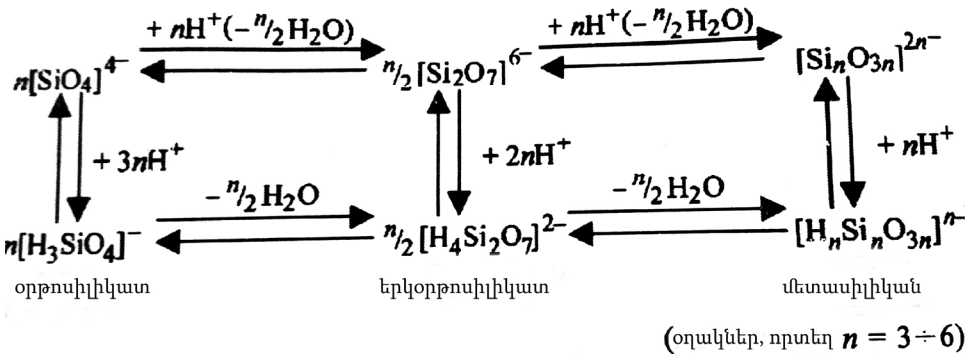
$$[H_4Si_2O_7]^{2-} + [H_3SiO_4]^- \leftrightarrows [H_5Si_3O_{10}]^{3-} + H_2O:$$

Ընդհանուր տեսքով.

$$[H_{n+2}Si_nO_{3n+1}]^{n-} + [H_3SiO_4]^- \leftrightarrows [H_{3n+3}Si_{n+1}O_{3n+4}]^{-(n+1)} + H_2O:$$

Կախված լուծույթի կոնցենտրացիայից՝ սիլիկատները հիդրոլիզվում են՝ առաջացնելով մոնո –, երկ –, եռ –, քառա – կամ ավելի մեծ պոլիմերային առաջացումներ: Տար-

բեր բաղադրությունների պոլիմերային սիլիկատ - իոնների միջև ստեղծվում է գործող զանգվածների օրենքին ենթարկվող հավասարակշռություն.



Լուծելի սիլիկատներն ունեն կիրառման տարբեր բնագավառներ, օրինակ՝ լուծվող ապակին շինարարական աշխատանքների մեջ օգտագործվում է գրունտների ամրացման համար, որպես քսանյութ՝ փայտը և կտորեղենը կրակադիմացկուն դարձնելու համար, ինչպես նաև որպես սոսինձ: Նատրիումի սիլիկատը սոսնձի և մաքրող փոշիների էժան բաղադրիչ է:

5.23. ԲՆԱԿԱՆ ԵՎ ԱՐՀԵՍՏԱԿԱՆ ՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐ

Երկրի կեղևի բաղադրության մեջ մտնող գրեթե բոլոր լեռնային ապարները հանդիսանում են սիլիկատներ:

Սիլիկատները հիմնականում առաջացել են հալված մագմայից: Ենթադրվում է, որ մագմայի պնդացման ժամանակ սկզբից անջատվում են SiO_2-ով աղքատ սիլիկատները, այնուհետև՝ հարուստները, ըստ այդ ենթադրության՝ սիլիկատները մագմայից անջատվում են գերազանցապես գրանիտների և բազալտների ձևով:

Բնական սիլիկատները կարելի է դիտարկել որպես բազմասիլիկաթթուներում կամ ավելի բարդ սիլիկաթթուներում մետաղ իոններով պրոտոնի տեղակալման արգասիք: Ամենակարևորները ալյումինասիլիկատներն են, որոնք դասվում են դաշտային **սպաթների** և **փայլարների** խմբին, դրանց բաժին է ընկնում երկրակեղևի կեսից ավելին: Այդ խմբերի ամենատարածված ալյումինասիլիկատները փայլարներն են՝ **մուսկովիտը** (սպիտակ փայլար)՝ $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$, **բիոտիտը** (սև փայլար)՝ $K(Mg,Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$, **ֆլոգոպիտը՝** $KMg_3[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$, դաշտային սփաթները՝ **ալբիտը՝** $Na[AlSi_3O_8]$, **օրթոկլազը՝** $K[AlSi_3O_{10}]$, **անորտիտը՝** $Ca[Al_2Si_2O_8]$, **կավերը՝** **կաոլինիտ** (ճենակավաքար)՝ $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$:

Երբեմն սիլիկատային ապարների բաղադրությունն արտահայտում են՝ ցույց տալով միայն դրանց բաղադրությունը կազմող օքսիդների մոլային հարաբերությունը, օրինակ՝ կաոլինիտ՝ $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, սակայն արտահայտման այս եղանակը միացության կառուցվածքի մասին տեղեկություն չի տալիս:

Համաձայն ժամանակակից պատկերացումների՝ բյուրեղային սիլիկատների կառուցվածքային հիմնական միավոր է քառանիստային $[SiO_4]$ խումբը, որում սիլիցիումը շրջապատված է թթվածնի չորս ատոմներով: Si – O կապի երկարությունը մոտ 0,16 նմ է, իսկ քառանիստի հարևան թթվածնի ատոմների միջև հեռավորությունը՝ 0,27 նմ:

$[SiO_4]^{2-}$ իոնում Si – O չորս σ կապերը առաջանում են սիլիցիումի sp^3 խաչասերված օրբիտալներով թթվածնի p օրբիտալների վերածածկման հաշվին:

Սիլիցիում - թթվածնային խմբավորումների կապը ալկալիական և հողալկալիական մետաղների ատոմների հետ կրում է բավականին իոնային բնույթ, ինչը հանդիսանում է շատ սիլիկատների կարծրության և բարձր հալման ջերմաստիճանների պատճառներից մեկը:

Քառանիստերում սիլիցիումի ատոմները կարող են մասնակի տեղակալվել այլ տարրերի ատոմներով, օրինակ՝ ալյումինով:

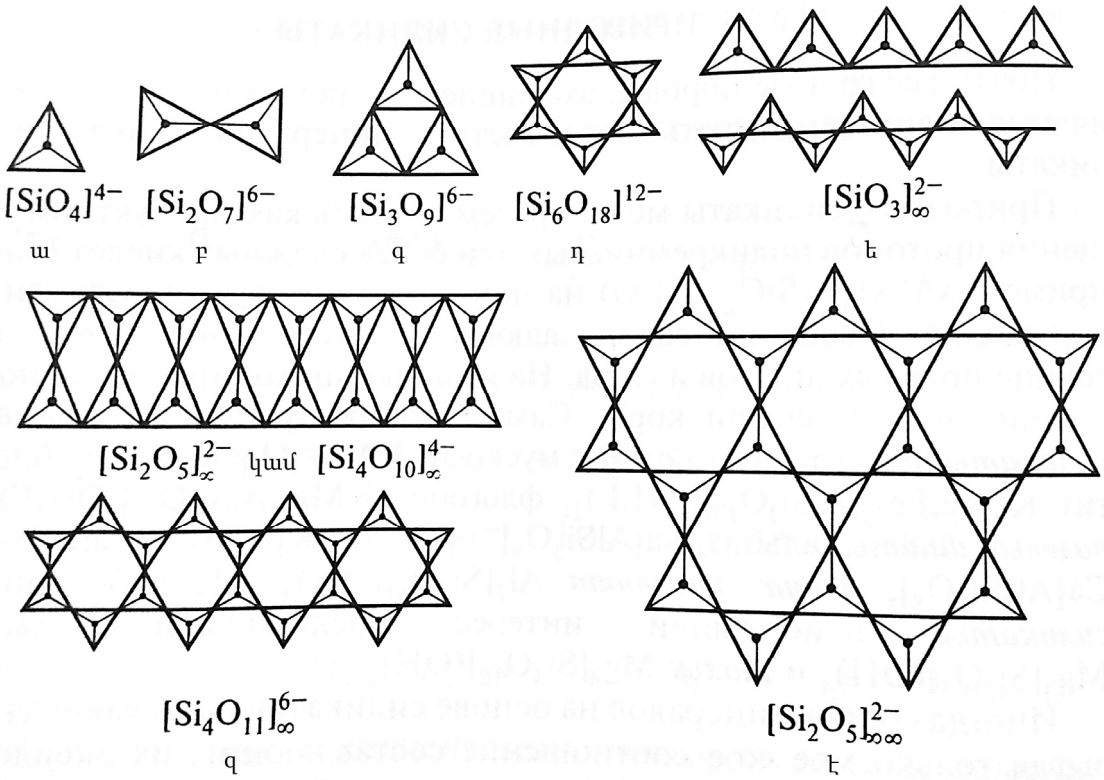
Ալյումինը թթվածնի հանդեպ ունի չորս կոորդինացման թիվ, և կոորդինացման բազմանիստը չափերով մոտ է սիլիցիում - թթվածնային քառանիստին: Այդպիսի տեղակալման արդյունքում առաջանում է, օրինակ՝ խառը ալյումին - սիլիցիում - թթվածնային կառուցվածքային հատված:

Չնայած Al^{3+} իոնի շառավիղը (0,053 նմ) մեծ է Si^{4+} իոնի շառավղից (0,04 նմ), բայց և այնպես Al^{3+} իոնը սիլիցիում - թթվածնային մոտիվում (կոմպլեքսի ներքին ոլորտում) կարող է գտնվել ոչ թե ութանիստային, այլ քառանիստային կոորդինացիայով այն դեպքում, երբ շատ մետաղների կատիոններ սիլիկատներում գտնվում են սիլիցիում – թթվածնային հատվածներից դուրս (սովորաբար ութանիստային դատարկություններում) և կապում են այդ խմբերը իրար հետ: Սիլիկատները բաժանվում են երկու մեծ խմբերի՝

1. Սիլիցիում - թթվածնային հատվածներից կազմված վերջնական չափեր ունեցող կղզյակային կառուցվածքներ,
2. շղթայական, ժապավենային, շերտավոր և հիմնակմախքային կառուցվածքներ ունեցող անվերջ պոլիմերներ,

Կղզյակային կառուցվածք ունեն իրար հետ անմիջականորեն չկապված, բայց սիլիկատի բաղադրության մեջ մտնող կատիոնների միջոցով էլեկտրաստատիկական

փոխազդեցության մեջ մտնող առանձնացված միակի **$[SiO_4]^{4-}$** քառանիստեր պարունակող սիլիկատները (նկ. 5.17 ա): Օրինակ կարող են հանդիսանալ **լարնիտ՝ $Ca_2[SiO_4]$**, **ֆորստերիտ՝ $Mg_2[SiO_4]$**, **ֆենակիտ՝ $Be_2[SiO_4]$** և **ցիրկոն՝ $Zr[SiO_4]$** ապարները:



Նկ. 5.17 Սիլիկատների կառուցվածքները՝ կղզյակային (ա - դ), շղթային (ե), ժապավենային (զ) և շերտավոր (է):

Իրար հետ մեկ կամ երկու ընդհանրացված գագաթներով միացած (թթվածնի ատոմներով), քառանիստեր պարունակող սիլիկատների կառուցվածքը նույնպես համարվում է կղզյակային: Մասամբ **$[Si_2O_7]^{6-}$** (նկ. 5.17 բ) երկօրթոխումբ պարունակվում է **տորտվեյտիտում՝ $Si_2[Si_2O_7]$,** և **«եռկալցիումային սիլիկատի»** հիդրատում՝ **$Ca_6[Si_2O_7](OH)_6$**:

Նույն ձևով քառանիստի մեկ կամ երկու գագաթների ընդհանրացումը հանգեցնում է սիլիցիումաթթվածնային երեք, չորս և վեց քառանիստերից կազմված օղակի առաջացման (նկ. 5.17 գ և դ): Օրինակ՝ **$[Si_3O_9]^{6-}$** խումբ պարունակվում է **բենտոնիտում՝ $BaTi[Si_3O_9]$**, իսկ **$[Si_6O_{18}]^{12-}$** խումբ՝ **բերիլում՝ $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$**: Սրանք նույնպես ունեն կղզյակային կառուցվածք:

Բնության մեջ գերակշռում են **շղթայական** և **ժապավենային** կառուցվածքներով սիլիկատները:

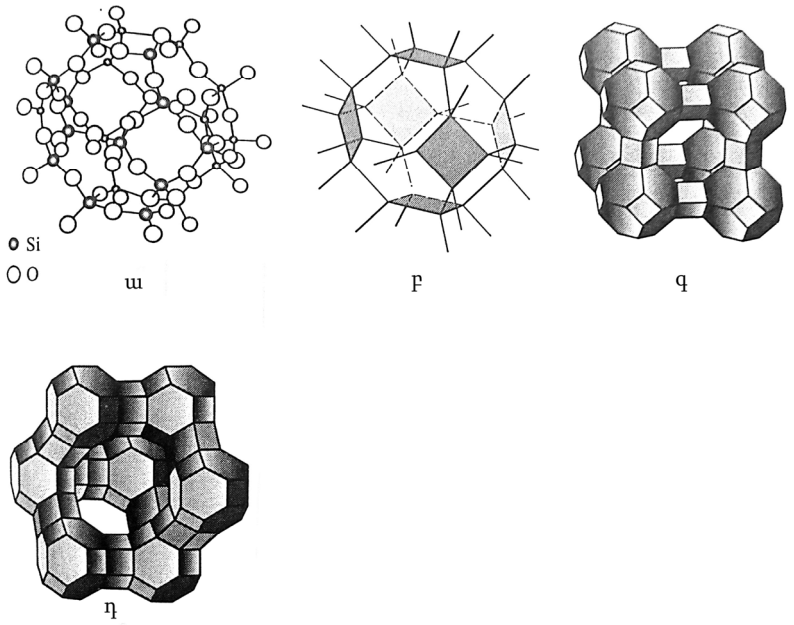
Շղթայական կառուցվածք ունեն երկու ընդհանրացված գագաթներով միավորված $[SiO_4]^{4-}$ շղթայիկներ պարունակող սիլիկատները (նկ. 5.17 ե): Շղթայիկի քանակաչափական բաղադրությունը տալիս է հետևյալ բանաձևը $[SiO_3]^{2-}_{\infty}$ (այստեղ և այնուհետև ∞, ∞∞ և ∞∞∞ պայմանանիշները համապատասխանում են միաչափ, երկչափ և եռաչափ անվերջ կառուցվածքներին): Դրանք **պիրոքսեններն** են, որոնց թվին պատկանում են հետևյալ միներալները **վոսաստոնիտ՝** $Ca_3[SiO_3]_3$, **դիոպսիդ՝** $CaMg[SiO_3]_2$, **սպոդումեն՝** $LiAl[SiO_3]_2$ և **էնստատիտ՝** $Mg_2[SiO_3]_2$:

$[SiO_4]$ քառանիստերից կազմված, $[Si_4O_{11}]^{6-}_{\infty}$ բաղադրությամբ կրկնակի շղթաներին կամ ժապավեններին բնութագրական է ժապավենային կառուցվածքը, օրինակ՝ **ամֆիբոլներին** (նկ. 5.17 զ): Ամֆիբոլների տիպական ներկայացուցիչ է **տրեմոլիտը՝** $Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}](OH)_2$: $[Si_2O_5]^{2-}_{\infty}$ հատվածը առկա է նաև շղթայում իրար հաջորդող, $[SiO_4]^{4-}$ և $[AlO_4]^{5-}$ քառանիստերից կազմված **սիլլիմանիտի՝** $[Al_2SiO_5]$-ի կառուցվածքում, ընդ որում՝ կրկնակի շղթայում $[AlO_4]$ և $[SiO_4]$ քառանիստերը երբեմն դասավորվում են դեմ հանդիման:

Շերտավոր կառուցվածքով սիլիկատներում յուրաքանչյուր քառանիստ հարևան քառանիստերի հետ ունի երեք ընդհանուր գագաթ (նկ. 5.17 է), ընդ որում՝ առաջանում են երկու չափողականություններով անվերջանալի շերտեր: Սիլիցիում - թթվածնային շերտերից ամենապարզն ու տարածվածը վեցանկյուն տեսակն է: Այն վեցանդամ օղակներից կազմված շերտ է: Շերտերի բաղադրությունն է՝ $[Si_2O_5]^{2-}_{\infty\infty}$: Այդ կառուցվածքային տեսակին են պատկանում **կաոլինիտը** $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$ թիթեղավոր փայլարի նման միներալները, օրինակ՝ **մուսկովիտը** $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$, ինչպես նաև **ճարպաքարը** (տալկ)՝ $Mg_3[Si_4O_{12}](OH)_2$:

Հիմնակմախքային կառուցվածքները կառուցված են քառանիստերից կազմված եռաչափանի անվերջ հատվածներից: Այդպիսի հիմնակմախքը համարվում է էլեկտրաչեզոք և արժեքականությամբ հագեցված (հատվածը ունի $[SiO_2]_{\infty\infty\infty}$ բաղադրություն): Այն հատուկ է կավահողի տարբեր ձևափոխություններին: Եթե տեղի է ունենում սիլիցիումի տեղակալում ալյումինով, ապա առաջանում են $[SiO_4]^{4-}$ և $[AlO_4]^{5-}$ բաղադրություններով քառանիստեր: Բոլոր քառանիստերն ունեն ընդհանուր գագաթներ, իսկ բացասական լիցքավորված հիմնակմախքի դատարկություններում տեղաբաշխվում են ալկալիական և հողալկալիական մետաղների կատիոնները: Այդպես են կառուցված, օրինակ, **ցեոլիտների** հատկություններով օժտված կալիումային և նատրիումային դաշտային **սպաթները՝** $K[AlSi_3O_8]$ և $Na[AlSi_2O_8]$:

Ցեոլիտները ընդհանուր **$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O$** (որտեղ **n**-ը կատիոնի լիցքն է՝ **M^{n+}**, սովորաբար **Na^+, K^+** և **Ca^{2+}**, իսկ **z**-ը ցեոլիտային ջրի մոլեկուլների թիվն է) բաղադրությամբ և յուրահատուկ հատկություններով օժտված բնական կամ արհեստական միացություններ են: Դրանց կառուցվածքներում **$[SiO_4]^{4-}$** և **$[AlO_4]^{5-}$** քառանիստերը բազմանիստերում միացած են այնպես, որ առաջանում է թունելային համակարգ կամ խիստ որոշակի չափսերով հատվող կապուղի (անցուղի) (նկ. 5.18 ա – դ): Այդ դատարկություններում տեղաբաշխվում են ալյումինասիլիցիումային քառանիստերի լիցքը փոխհատուցող (կոմպենսացնող) կատիոններ, ինչպես նաև ջրի մոլեկուլներ: Ցեոլիտներում ջուրը կարող է փոխանակվել սպիրտով, ամոնիակով և այլ նյութերով, ինչպես նաև անջատվել տաքացման ժամանակ՝ առանց քայքայելու բյուրեղային կառուցվածքը: Այդ դեպքում առաջանում են մոլեկուլային ցանցեր, որոնք կլանում են միայն այն նյութերը, որոնց մոլեկուլները կարող են մտնել դրանց խոռոչները (**0,3 – 1,3 նմ**), ինչը թույլ է տալիս մոլեկուլային ցանցերը օգտագործել ածխաջրածինների (գծային և ճյուղավորված շղթաներով) բաժանման համար: Միևնույն ժամանակ ցեոլիտներում կատիոնները կարող են փոխանակվել այլ կատիոններով, ինչի շնորհիվ ցեոլիտներն օգտագործում են որպես իոնափոխանակիչ և ընտրողական մակակլանիչ նյութեր:



Նկ. 5.18. Հիմնակմախքային ալյումինասիլիկատների՝ ցեոլիտների կառուցվածքը. $[SiO_4]^{4-}$ 24 քառանիստերից խորանարդաութանիստերի առաջացումը (ա), խորանարդաութանիստերի սխեմայական պատկերը (բ), ցեոլիտների կառուցվածքը (գ և դ):

Ցեոլիտների նման կառուցվածք ունեն նաև **ուլտրամարինը** (ծովազվարթ)՝ **[$Na_8(S_2)(Al_6Si_6O_{24})$]** և դրա դասի միացությունները, օրինակ՝ **լազուրիտը** (լաջվարդ)՝ **[$Na_3Ca(AlSiO_4)_3S$]**: Դրանցում՝ խորանարդաութանիստերում, սիլիցիումի ատոմների հետ մտնում են նաև ալյումինի ատոմներ, իսկ կատիոններն և անիոնները տեղաբաշխվում են հիմնակմախքի դատարկություններում: Ուլտրամարինի վառ կապույտ գույնը ապահովում են S_2^- և S_3^- իոնները, որոնց մաքսիմալ կլանումը նկատվում է **600 նմ** ժամանակ:

Ուլտրամարինը հանքային ներկ է, որը բնության մեջ հանդիպում է լազուրային քարի՝ լազուրիտի ձևով: Արհեստականորեն այն ստանում են՝ նուրբ մանրացված կաոլինի, անջուր նատրիումի կարբոնատի և ծծմբի կամ կաոլինի, նատրիումի սուլֆատի և ածխի խառնուրդը հալցնելով: Կախված ստացման եղանակներից՝ արհեստական ուլտրամարինն ունի տարբեր գունավորումներ:

Եթե կաոլինի, նատրիումի կարբոնատի և ծծմբի խառնուրդը շիկացվի օդի սահմանափակ հոսքում, ապա սկզբից ստացվում է կանաչ ուլտրամարին, այն կրկնակի շիկացման ժամանակ փոխարկվում է կապույտի, իսկ ռեակցման խառնուրդին լավ մանրացված կվարցի ավելացման դեպքում ստացվում է կարմրավուն երանգով, կապույտ ուլտրամարին:

Կապույտ ուլտրամարինը կալիումի քլորատի, ամոնիումի քլորիդի և աղաթթվի միջավայրում երկար տաքացնելիս ստացվում է մանուշակագույն ուլտրամարին, որը քլորաջրածնի հոսքում տաքացնելիս փոխարկվում է կարմիրի:

Ուլտրամարինը չի լուծվում ոչ մի լուծիչում, սակայն լավ լուծվում է նույնիսկ ամենաթույլ թթուներում, ընդ որում՝ այդ դեպքում այն գունազրկվում է՝ անջատելով ծծմբաջրածին և սիլիկաթթու: Սովորական ջերմաստիճանում ուլտրամարինը կայուն է հիմքերի հանդեպ:

Իր գեղեցիկ կապույտ գույնի շնորհիվ **լազուրիտը** օգտագործվում է որպես թանկարժեք քար, իսկ ուլտրամարինը՝ յուղաներկերի արտադրության մեջ, տպագրական գործում, սպիտակեղենի կապտացման համար և այլն:

Արհեստականորեն ստացված սիլիկատային նյութերից (բացի վերը նշված ցեոլիտներից) գործնականորեն կարևոր են **ապակին** և **սիտալները**: **Ապակին** դեռևս շատ հին ժամանակներից հայտնի է մարդկությանը, ինչպես կամ որպես բնական (հրաբխային ծագման՝ անթափանց օբսիդիանի՝ **վանակատ, «սատանի եղունգ»,** մետեորիտային ծագման՝ **տեկտիտներ**) կամ արհեստական նյութ:

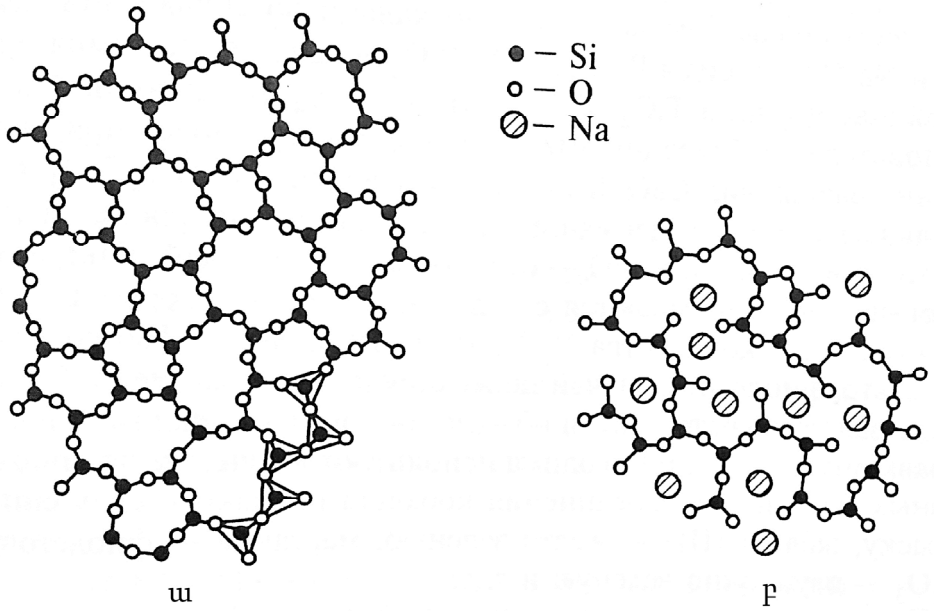
Ապակին իրական լուծույթներին նման համասեռ զանգված է: Այն ստացվում է՝ հալույթները բյուրեղացման արագությունները գերազանցող արագություններով սառեցնելով, այդ պատճառով դրանք գերսառեցված ամորֆ պինդ լուծույթներ են:

Ապակիում պահպանվում է թթվածնի ատոմների հետ սիլիցիումի ատոմների քառանիստային կոորդինացիան, սակայն ի տարբերություն բյուրեղային SiO_2 – ի՝ Si – O – Si անկյունները դառնում են ոչ կանոնավոր, այդ պատճառով ապակին ռենտգենաամորֆ է:

Քանի որ ապակին ստանում են հալույթի գերսառեցման ճանապարհով, այն չհավասարակշռված համակարգեր է: Ապակենման համակարգի էներգիայի պաշարը ավելի մեծ է, քան բյուրեղային համակարգերինը, այդ պատճառով բարձր ջերմաստիճաններում ապակին ունի բյուրեղանալու ունակություն, սակայն մեծ մածուցիկության պատճառով բյուրեղանում է շատ դանդաղ: Ինչքան մեծ է ինքնաբյուրեղացման ունակությունը, այնքան պետք է արագ սառեցնել հալույթը, որպեսզի ստացվի ապակի:

Ապակենման վիճակը համարվում է միջանկյալ՝ բյուրեղայինի և հեղուկի միջև: Ապակին, ի տարբերություն բյուրեղային նյութերի, չունի որոշակի հալման ջերմաստիճան և պնդանում է աստիճանաբար:

Սիլիկատային ապակու հիմքը կազմում են **[SiO_4]** քառանիստերը: Ինչպես և բյուրեղային սիլիկատներում, դրանք միացած են իրար թթվածնի ընդհանուր ատոմների միջոցով: Ապակու յուրաքանչյուր ատոմ ունի որոշակի թվով հարևաններ, այսինքն՝ գոյություն ունեն այս կամ այն կառուցվածքային միավորներ, սակայն կառուցվածքային միավորները կանոնավոր չեն պահպանվում: Սիլիկատային ապակում ալկալիական մետաղի օքսիդի կոնցենտրացիայի ավելացումը հանգեցնում է սիլիցիումաթթվածնային քառանիստերի դասավորվածության քաոսայնության մեծացման: Այսպես՝ եթե կվարցային ապակում (նկ. 5.18, ա) թթվածնի յուրաքանչյուր ատոմ միացած է սիլիցիումի երկու ատոմների հետ, ապա նատրիում - սիլիկատային ապակում (նկ. 5.19, բ) հանդիպում են հատվածներ, որոնցում թթվածնի ատոմը միացած է միայն մեկ սիլիցիումի ատոմին:



Նկ. 5.19. Կվարցային ապակում (ա) և նատրիում-սիլիկատային (բ) ապակում [SiO_4] քառանիստերից կազմված ցանցը: Պարզության համար ցուցադրված է սիլիցիումի ատոմի շուրջը չորս թթվածնի ատոմներից երեքը:

Նատրիումային ապակում նատրիումի իոնները տեղավորվում են ապակենման կառուցվածքի դատարկություններում՝ հիմնականում սիլիցիումի մեկ ատոմին միացած թթվածնի ատոմների մոտ: Այսպիսով՝ փոխհատուցվում է սիլիցիումի ատոմների կոորդինացման չհագեցվածությունը: Նատրիումի յորաքանչյուր իոն շրջապատված է միջինը թթվածնի վեց ատոմներով: Ապակու հիմնակմախքում նատրիումի իոնները տեղաբաշխված են ստատիկորեն:

Այսպես կոչված սովորական կամ նորմալ լուսամուտի ապակու բաղադրությունը արտահայտվում է $Na_2CaSi_6O_{14}$ կամ $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$ բանաձևով, որի արտադրության ժամանակ սկզբնական ելանյութ են սոդան, կրաքարն և ավազը: Երբեմն սոդայի փոխարեն օգտագործվում է ավելի էժան նատրիումի սուլֆատի և կոքսի կամ փայտածխի խառնուրդ: Ելային ազդանյութերը հատուկ գուռերում (վաննա) տաքացնում են մինչև 1500 ^{0}C ու որոշ ժամանակ պահում են մինչև գազերի (CO_2, SO_2, CO, H_2O և այլն) հեռանալը.

$$Na_2CO_3 + CaCO_3 + 6SiO_2 = Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 + 2CO_2,$$

$$Na_2SO_4 + CaCO_3 + C + 6SiO_2 = Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 + SO_2 + CO_2 + CO,$$

այնուհետև հալված զանգվածից փչում կամ ձևավորում են անհրաժեշտ առարկան:

Կախված ապակու նշանակությունից՝ դրա բաղադրության մեջ մտցվում են տարբեր հավելանյութեր՝ **CaO**, **B_2O_3**, **BaO, MgO** օքսիդները բարձրացնում են ապակու մեխանիկական կայունությունը: Նատրիում - կալցիում - սիլիկատային ապակիում՝ **Na_2O**-ի մի մասի փոխարինումը **B_2O_3**-ով, **Al_2O_3**-ով և **SiO_2**-ով բարձրացնում է դրա քիմիական կայունությունը, իսկ **TiO_2**-ով կամ **ZrO_2**-ով փոխարինման դեպքում՝ թթվակայունությունը: Հիմքերի ազդեցության հանդեպ ապակին դառնում է ավելի չեզոք **CaO**-ի պարունակության մեծացման ժամանակ, ինչպես նաև՝ ապակու բաղադրության մեջ **BeO** և **ZrO_2** մտցնելով: Հատուկ ապակիները, որոնք պարունակում են **CdO**, օգտագործվում են՝ նեյտրոններից, իսկ **PbO** պարունակող ապակիները՝ ռենտգենյան ճառագայթներից պաշտպանելու համար: Ուլտրամանուշակագույն ճառագայթները կլանվում են այն ապակիների կողմից, որոնց բաղադրության մեջ որպես հավելանյութ ավելացվում են **V_2O_5**, **PbO**, **TiO_2** և **Sb_2O_3**: Ուլտրամանուշակագույն ճառագայթների համար անթափանց են նաև **Fe_2O_3** (մասամբ պարունակվում է նաև սովորական ապակում) պարունակող ապակիները:

Եթե սովորական ապակու բաղադրությունում միաժամանակ **Na_2O**-ն փոխարինվի **K_2O**-ով, իսկ **CaO**-ն **PbO**-ով, ապա կստացվի մեծ բեկման ցուցիչով ապակի, որն անվանվում են **ֆլինտգլաս** (կենցաղային անվանումը՝ բյուրեղապակի), այդ տեսակի ապակիներն օգտագործվում են օպտիկական սարքավորումների մեջ: Քիչ ավելի մեծ քանակությամբ կապար պարունակող ապակին ունի ավելի բարձր հալման ջերմաստիճան և ավելի կայուն է քիմիական ազդեցությունների հանդեպ: Ավելի մեծ քանակությամբ կապար պարունակող ապակին իր լուսաթափանցելիությամբ մոտ է ալմաստին և օգտագործվում է թանկարժեք քարերի փոխարինման համար: Այս տիպի ապակին, որն անվանվում է **շտրասներ** (Ավստրիացի ակնագործ Շտրասի անունով), փափկության պատճառով շատ շուտ կորցնում է փայլը:

Ապակուն որպես հավելանյութ գունավոր սիլիկատներ առաջացնող նյութեր ավելացնելիս ստացվում են տարբեր գունավորումներով ապակիներ: Այսպես՝ կոբալտի միացությունները ապակին գունավորում են կապույտ, **FeO + Fe_2O_3** խառնուրդը ապահովում է սև ներկավորումը, իսկ երկաթի (III) օքսիդն ապակին գունավորում է դեղնականաչից մինչև դեղնադարչնագույն: Քիչ քանակությամբ երկաթի (III) օքսիդ պարունակող հալված ապակու վրա մանգանի (IV) օքսիդ ավելացնելիս վերը նշված գույնը կարող է անհայտանալ, իսկ մանգանի (IV) օքսիդի մի քիչ ավելցուկի դեպքում ապակին կդառնա մանուշակագույն, այդ պատճառով մանգանի (IV) օքսիդը հնում անվանվում էր ապակու **«օճառ»**:

Ապակուն հատուկ է լուսազգայնությունը՝ ուլտրամանուշակագույն, ռենտգենյան, գամմա ճառագայթների նեյտրոնների ազդեցության ժամանակ գույնի առաջացումը, այդ հատկությունն օգտագործվում է **լուսագունանկարչական** և **բաժնաչափական** (դոզիմետրական) ապակիների արտադրության մեջ: Այդպիսի ապակիներն իրենց բաղադրության մեջ պարունակում են ոսկի:

Մեծ քանակությամբ SiO_2 պարունակող ապակիները (**իենային** և **պիրեկս**) օժտված են փոքր ջերմային ընդարձակման գործակցով, կայուն են թթուների ազդեցության հանդեպ ու լավ են տանում բաց կրակի վրա տաքացումը: Այդպիսի ապակիներից պատրաստում են կենցաղում օգտագործվող ապակեղեն:

Ապակենման SiO_2-ը՝ **կվարցային** ապակին (գրեթե մաքուր սիլիկահող), համակցում է ցածր ջերմային ընդարձակման գործակիցը՝ $\approx 0{,}25 \cdot 10^{-6}\ K^{-1}$ (համեմատության համար՝ սովորական ապակին ունի $\approx 1 \cdot 10^{-4}\ K^{-1}$), որը գրեթե չի փոխվում ջերմաստիճանի, օպտիկական թափանցելիության քիմիական չեզոքության և կայունության հետ: Կվարցային ապակու վրա ջուրն և թթուները չեն ազդում (բացառությամբ պլավիկյան թթվի), չնայած հիմքերը հեշտությամբ քայքայում են: Կվարցային ապակին ավելի փխրուն է, քան սովորական ապակին, ինչը հանդիսանում է դրա թերությունը: Այն գրեթե չի կլանում ուլտրամանուշակագույն ճառագայթները: Եթե հալված կվարցի վրա ավելացվի նիկելի աղ, ապա կստացվի սև ապակի, որը կլանում է տեսանելի լրիվ ճառագայթները, բայց բաց է թողնում ուլտրամանուշակագույն ճառագայթները:

Քիմիական լաբորատորիաներում հաճախ օգտագործվում է հեշտահալ, այսպես կոչված, **մոլիբդենային** ապակի (մոլիբդենային է կոչվում, որովհետև դրան կարելի է ներզոդել մոլիբդենի հետ):

Ներքին լարման ոչ համաչափ բախշման պատճառով բարձր ջերմաստիճանում տաքացված և դանդաղ սառեցված սիլիկատային ապակին (այդ թվում՝ նաև կվարցային) ունի մեխանիկական ցածր ամրություն: Ապակու ամրությունը կարելի է բարձրացնել թրծումով (իրերը տաքացնում են և արագ սառեցնում):

Ապակու ամրությունը մեծացնելու եղանակներից մեկը՝ միկրոբյուրեղացումը, բերում է **սիտալների** առաջացման, դրանք համասեռ մանրահատիկ բյուրեղներ են, որոնց միջև դասավորվում են ապակեգոյացնող նյութի մանրագույն ցեմենտացնող նրբաշերտերը: Ապակու բյուրեղային կառուցվածքը սիտալներին հաղորդում է բարձր մեխանիկական ամրություն, ջերմակայունություն, քիմիական ազդեցությունների հանդեպ կայունություն, իսկ մի շարք դեպքերում՝ արժեքավոր էլեկտրական հատկություններ:

Սիտալների միկրոբյուրեղային կառուցվածքը ստեղծվում է հատուկ ջերմային մշակման և ապակու բաղադրության մեջ բյուրեղացում հարուցող հավելանյութերի՝ գերմանրացված վիճակում գտնվող մետաղների (**Ag**, **Au**, **Pt,** ինչպես նաև որոշ օքսիդների՝ Cr_2O_3, TiO_2, ZrO_2) ավելացումով: Ապակու միկրոբյուրեղացումը կարող է առաջանալ նաև կոշտ իոնացնող ճառագայթ ազդելով:

Սիտալները օգտագործվում են մեքենաների մաշակայուն մասերի, խողովակների, պոմպերի, ռադիո և էլեկտրատեխնիկական մասերի պատրաստման համար, ինչպես նաև որպես շինարարական նյութ:

Որպես ջերմամեկուսիչ նյութ՝ մեծ կիրառություն ունի **ապակե բամբակը**, որը ստացվում է հալված ապակու միջով, ճնշման տակ ջրային գոլորշի անցկացնելիս: Ջերմամեկուսիչ և ձայնամեկուսիչ հատկություն ունի նաև **«պենոապակին»**, որը ստացվում է՝ ապակու փոշու և գազ անջատող նյութի խառնուրդը **700 – 800** ^{0}**C** աստիճանաբար տաքացնելով: Դա **0,2 – 0,5** տեսակարար զանգվածով, կարծես գազով հագեցած ապակե սմբուկ է: Տեխնիկական նշանակություն ունի նաև ապակե բամբակից ստացված ապակե **«կտորը»**, որից պատրաստում են հատուկ հագուստներ:

ԿԱՎ և ԿԱՈԼԻՆ: Կավ անվանում են չոր վիճակում փափուկ, կպչուն, իսկ խոնավ վիճակում՝ քիչ թե շատ պլաստիկ հողագույն զանգվածը, որն առաջանում է դաշտային սպաթներով հարուստ լեռնային ապարների քայքայման ժամանակ:

Առանց հաշվի առնելու քիմիական կապի տեսակը, մաքուր վերլուծական եղանակով որոշվել են կավերի հիմնական բաղադրիչ մասերը՝ Al_2O_3, SiO_2 և H_2O:

Ենթադրվում էր, որ կաոլինն կավերի հիմնական բաղադրիչ նյութն է, այսինքն՝ տարբեր կավեր համարվում են կաոլին (քիչ թե շատ՝ կեղտոտված խառնուրդներով): Սակայն կավը և կաոլինը տարբեր բնույթի նյութեր են, նույնիսկ այն դեպքում, երբ պատահականորեն նրանք ունենում են նույն բաղադրությունը: Արժեքավոր խեցեգործական կավերը պարունակում են բավականին քանակությամբ կաոլին:

Կաոլինի հիմնական բաղադրիչը՝ $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ բաղադրությամբ, բյուրեղային **կաոլինիտն** է: Կավերը կա՛մ չեն պարունակում կաոլինիտ, կա՛մ պարունակում են որպես խառնուրդ:

Մաքուր կաոլինը, համեմատաբար ցածր պլաստիկությամբ, սպիտակ նյութ է, որի պատճառով այն հումք է ճենապակու ստացման համար և հաճախ անվանվում է **ճենապակու հող**:

Կավերը, որոնք ավելի պլաստիկ են, օգտագործվում են բրուտագործությունում և խեցեգործությունում: Դրանք սովորաբար ունեն դեղնամոխրագույն կամ կապտավուն,

երբեմն սպիտակ երանգ: Երկաթի (III) օքսիդով հարուստ կավերը, որոնցից պատրաստում են կավե ամանեղեն, թրծելուց հետո ձեռք են բերում գորշ կամ կարմիր գույն: Ավազով և երկաթի (III) օքսիդով խիստ կեղտոտված, **կաղապարային հող** կոչվող կավերից պատրաստում են աղյուս և կղմինդր: Կալցիումի և մագնեզիումի օքսիդներով կեղտոտված, **մեգրելներ** անվանվող կավերը պիտանի չեն խեցեգործական իրերի պատրաստման համար, բայց մասամբ օգտագործվում են ցեմենտի արտադրությունում:

Ինչպես նշվել է, կավերն առաջանում են սիլիկատներով հարուստ լեռնային ապարների հողմնահարման հետևանքով, սակայն դրա հետ միաժամանակ տեղի է ունենում նաև քիմիական գործընթաց, այն է՝ սիլիկատային ապարների (հիմնականում դաշտային սպաթի) նշանակալից քանակությամբ հիդրոլիզ, որի արդյունքում առաջանում է ալյումինի և սիլիցիումի (IV) օքսիդներ պարունակող խառնուրդ՝ ալոֆեններ կամ **պրոկաոլիներ** անվանվող ամորֆ ժելեր:

Պրոկաոլինը համարվում է փոփոխակի քանակությամբ ջուր պարունակող $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ բաղադրությամբ միացություն, սակայն, ի տարբերություն կաոլինի, դրա բաղադրության մեջ եղած ջուրը քիմիապես կապված չէ:

Այն դեպքում, երբ կավերի առաջացումով ապարների հողմնահարումն ընթանում է սովորական պայմաններում, կաոլինի առաջացումը կատարվում է հատուկ պայմաններում՝ բարձր ջերմաստիճանում, բարձր ճնշման տակ և թթվային միջավայրում: Թթվային միջավայրը նպաստում է նրանով, որ թթուների առկայությամբ արագանում է դաշտային սպաթի հիդրոլիզը: Բնության մեջ կաոլին առաջանում է այն դեպքում, երբ բնական գործընթացների ժամանակ ելային ապարներից ամբողջությամբ հեռացվում են ալկալիական և հողալկալիական մետաղները, հակառակ դեպքում ստացվում է **մոնթմորիլոնիտ՝** $Al_2[Si_4O_{10}] \cdot (OH)_2 \cdot nH_2O$: **10 մմ** սնդիկի սյան ճնշման տակ, **430** ^{0}**C** տաքացնելիս կաոլինիտից անջատվում է ջուր, այնուհետև **430** ^{0}**C**-ից բարձր ջերմաստիճանում այն քայքայվում է Al_2O_3-ի և SiO_2-ի, իսկ ավելի բարձր ջերմաստիճանում ստացվում է **մուլիտ՝** $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (տրիդիմիտի շարքից):

ՑԵՄԵՆՏ: Ցեմենտը ստացվում է **1400 – 1600** ^{0}**C**-ում պտտվող վառարաններում կրաքարի, կավի և կվարցային ավազի խառնուրդի թրծումից: Քիմիական բաղադրությամբ առանձնացվում են սիլիկատային և ալյումինասիլիկատային ցեմենտ:

Ցեմենտի ստացման ժամանակ տեղի են ունենում հետևյալ ռեակցիաները՝ կավի ջրազրկում.

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{430^0\,C} Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O,$$

Al – O – Si կապերի խզում՝

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \xrightarrow{1400\text{-}1600^0C} Al_2O_3 + SiO_2,$$

«կալցինացում»՝

$$CaCO_3 \xrightarrow{>800^0C} CaO + CO_2:$$

Ցեմենտային **կլինկերի** (ցեմենտի թրծված բովախառնուրդ) առաջացում՝

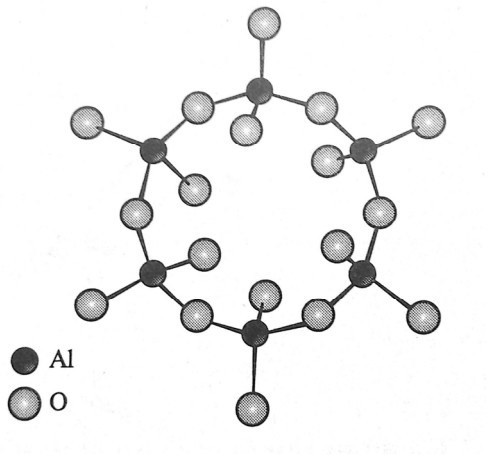
$$3CaO + SiO_2 \xrightarrow{1000\ ^0C} Ca_3SiO_5,$$ (կալցիումի հիմնային սիլիկատ),

$$3CaO + Al_2O_3 \xrightarrow{1000\ ^0C} Ca_3Al_2O_6,$$ (կալցիումի օրթոալյումինատ):

Կալցիումի սիլիկատը՝ Ca_3SiO_5 **(ալիտ)**, դիտարկվում է որպես հիմնային աղ՝ $Ca_2SiO_4 \cdot CaO$, այսինքն՝ որպես **CaO**-ի ավելցուկ պարունակող օրթոսիլիկատ՝ Ca_2SiO_4 **(բելիտ)**:

Ալիտը առաջացած եռահալվածքի հիմնական բաղադրիչն է: Ինչքան ավել է ալիտի քանակությունը, այնքան բարձր է ցեմենտի կապակցող հատկությունը: Պարզված է, որ ալիտի առաջացմանը նպաստում է թրծման բովախառնուրդի մածուցիկության իջեցումը: Իր հերթին բովախառնուրդի մածուցիկության վրա դրական է ազդում նրանում դոլոմիտի (որպես **MgO**-ի աղբյուր) և սուլֆատ իոնի (կարելի է մտցնել գիպսի ձևով) առկայությունը, այդ պատճառով տարբեր տեսակների ցեմենտ ստանալու համար բովախառնուրդին (որպես հավելանյութ) ավելացվում են նշված նյութերը և այլ նյութեր:

Կալցիումի ալյումինատի՝ $Ca_3Al_2O_6$, բյուրեղային կառուցվածքի ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ նրանում պարունակվում են ընդհանուր գագաթներով միացած, իրենցից AlO_4 վեց քառանիստեր ներկայացնող $[Al_6O_{18}]^{18-}$ ցիկլիկ անիոններ (նկ. 5.20):



Նկ. 5.20. $Ca_9Al_6O_{18}$-ում անիոնի կառուցվածքը:

Ցիկլերը կալցիումի իոններով միավորվում են եռաչափ հիմնակմախքում: CaO_6 ութանիստերը մի փոքր սեղմված են: Այդպիսի լարվածությունը, ինչպես նաև կառուցվածքում մեծ դատարկությունները նպաստում են ջրի հետ արագ ռեակցիան: Կալցիումի իոնները զբաղեցնում են կատիոնային ենթացանցերի դատարկությունները:

Եթե բովախառնուրդում անիոն առաջացնող օքսիդներից գերակշռում է SiO_2-ը, ապա ցեմենտն անվանվում է **սիլիկատային** կամ **պորտլանդ** ցեմենտ: Դրա մոտավոր բաղադրությունը հետևյալն է (զանգ.%).

CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	$CO_2 + H_2O$
63	21	7	3	1,5	0,5	4

Ալյումինատային կամ կավահողային ցեմենտում հիմնական իոնաառաջացնողի դեր կատարում է Al_2O_3-ը:

Ցեմենտի որակը որոշվում է **հիդրավլիկական** գործակցով՝ հիմնային և թթվային օքսիդների քանակության հարաբերությամբ՝ $[CaO]$: $[SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3]$: Լավ ցեմենտն ունի **1,7 – 2,2** գործակից, այսինքն՝ գերակշռում են հիմնային օքսիդները:

Ցեմենտին հատուկ է (ջրի և լցանյութերի խառնման ժամանակ) պնդացումը՝ կարևոր շինարարական նյութի **բետոնի** առաջացումով:

Պորտլանդ ցեմենտի և ջրի փոխազդեցության ժամանակ տեղի է ունենում ալիտի հիդրատացում.

$$Ca_3SiO_5 + 5H_2O = Ca(OH)_2 + Ca_2SO_4 \cdot 4H_2O:$$

Կավահողային ցեմենտի հիդրատացումը ներկայացվում է հետևյալ գումարային հավասարումով.

$$Ca_3(AlO_3)_2 + 6H_2O = Ca_3(AlO_3)_2 \cdot 6H_2O:$$

Բերված բանաձևերն արտահայտում են միայն վերջանյութերի բաղադրությունը և որպես կանոն չեն համապատասխանում իրական միացություններին: Հիդրատացման գործընթացն ուղեկցվում է հիդրոլիզով և բարդ պոլիմերային կառուցվածքների առաջացումով, որոնցում մետաղների ատոմները միացած են իրար կամրջակային ջրի մոլեկուլներով և հիդրօքսիլ խմբերով:

5.24. ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԸ

Սիլիցիումը հալոգենների հետ առաջացնում է միացությունների լայն խումբ, որոնց կարելի է դիտարկել որպես սիլիցիումի հիդրիդներում (սիլաններում) ջրածնի ատոմները լրիվ կամ մասամբ հալոգեններով տեղակալման արգասիքներ:

Սիլիցիումի հալոգենիդները, ի տարբերություն սիլանների, ունեն ավելի մեծ ջերմային և օքսիդավերականգնման կայունություն: Ավելի մեծ գործնական նշանակություն ունեն մոնոսիլանի ածանցյալները՝ SiX_4 բաղադրությամբ **քառահալոգենիդները**: Սիլիցիումն առաջացնում է քառահալոգենիդներ բոլոր հալոգենների հետ՝ սկսած գազային SiF_4-ից մինչև պինդ SiI_4:

Գազային վիճակում քառահալոգենիդները կազմված են ուղղանկյուն քառանիստի ձև ունեցող մոլեկուլներից:

Ջերմային և թերմոդինամիկական կայունությունը SiF_4 – SiI_4 շարքում նվազում է, որը կարելի է բացատրել նույն շարքում սիլիցիում - հալոգեն կապի և կովալենտային և իոնային բաղադրիչի թուլացմամբ (աղ. 5.5):

Աղյուսակ 5.5

Սիլիցիումի քառահալոգենիդների հատկությունները

SiX_4	$t_{հալ}$ ^0C	$t_{եռմ.}$ ^0C	ΔH^0_f, կՋ/մոլ	Si – X կապի էներգիան կՋ/մոլ
SiF_4	- 77	- 95	- 1615	965
$SiCl_4$	- 68	57	- 685	381
$SiBr_4$	5	153	- 460	310
SiI_4	122	290	- 210	234

Ի տարբերություն ածխածնի քառահալոգենիդների՝ սիլիցիումի քառահալոգենիդները կոորդինապես հագեցված չեն, այդ պատճառով արագ և ամբողջովին ջրում հիդրոլիզվում են՝ անջատելով $SiO_2 \cdot nH_2O$:

Սիլիցիումի քառահալոգենիդները ստացվում են ոչ թե սիլաններից, այլ անմիջական սինթեզով.

$$Si + 2X_2 = SiX_4:$$

Ֆտորը սիլիցիումի հետ փոխազդում է սովորական ջերմաստիճանում, քլորը, բրոմը և յոդը՝ տաքացման պայմաններում:

Սիլիցիումի **քառաֆտորիդն** արդյունաբերական եղանակով ստացվում է բարիումի հեքսաֆտորսիլիկատի ջերմային քայքայումով.

$$Ba[SiF_6] = SiF_4 + BaF_2,$$

այն ստացվում է՝ նաև լավ մանրացված սիլիկահողի և կալցիումի ֆտորիդի խառնուրդի վրա ավելցուկով խիտ ծծմբական թթվով ազդելով.

$$2CaF_2 + SiO_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + SiF_4 + 2H_2O,$$

ինչպես նաև հաշվարկային քանակով վերցրած սիլիկահողի և պլավիկյան թթվի փոխազդեցությամբ.

$$SiO_2 + 4HF = SiF4 + 2H_2O:$$

Սիլիցիումի քառաֆտորիդը սուր հոտով, օդում ծխացող, շատ թունավոր գազ է: Ջրում լուծելիս այն մասամբ հիդրոլիզվում է և մասամբ փոխազդում անջատված ֆտորաջրածնի հետ.

$$2SiF_4 + (n+2)H_2O = H_2SiF_6 + SiO_2 \cdot nH_2O + 2HF:$$

Սովորական ճնշման տակ ուժեղ սառեցնելիս գազային վիճակից արագ փոխարկվում է պինդ վիճակի: Հեղուկ վիճակի փոխարկվում է միայն բարձր ճնշման տակ (կրիտիկական ջերմաստիճանը՝ – **1,5 ^{0}C**, կրիտիկական ճնշումը՝ **50 մթն.):**

Ի տարբերություն սիլիցիումի մնացած հալոգենիդների՝ այն թթվային հատկություն ցուցաբերում է ոչ միայն հիդրոլիզի ժամանակ, այլ նաև հիմնային ֆտորիդների հետ փոխազդեցության ժամանակ.

$$SiF_4 + 2KF = K_2[SiF_6]:$$

SiF_4-ը տալիս է նաև միացման ռեակցիաներ՝ առաջացնելով անկայուն միացություններ: Օրինակ՝ **NH_3**-ի հետ առաջացնում է **$SiF_4 \cdot NH_3$**:

180 – 190 ^{0}C-ում **SiF_4**-ը գործնականորեն քանակապես փոխազդում է **$AlCl_3$**-ի հետ՝ առաջացնելով **$SiClF_3$**, **$SiCl_2F_2$**, **$SiCl_3F$** և **$SiCl_4$**: Բարձրացնելով ջերմաստիճանը՝ կարելի է ստանալ միայն **$SiCl_4$**:

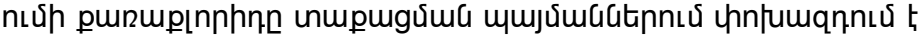
Սիլիցիումի քառաքլորիդը (**$SiCl_4$**) արդյունաբերության մեջ ստացվում է կվարցային ավազի և կոքսի (կամ փայտածխի) խառնուրդը քլորի հոսքում տաքացնելիս.

$$SiO_2 + 2C + 2\ Cl2 = SiCl_4 + 2CO$$

կամ տաքացման պայմաններում՝ մետաղների սիլիցիդների և քլորի փոխազդեցությամբ:

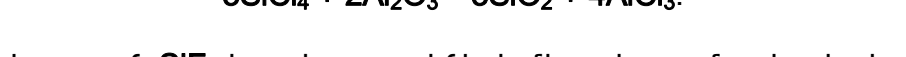
$$Mg_2Si + 4Cl_2 = MgCl_2 + SiCl_4:$$

Սիլիցիումի քառաքլորիդը խեղդող հոտով, անգույն, օդում ծխացող հեղուկ է: Այն շատ հեշտ հիդրոլիզվում է.



$$SiCl_4 + (n+2)H_2O = SiO_2 \cdot nH_2O + HCl,$$

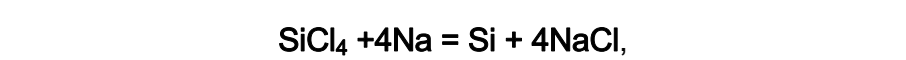
դրանով է բացատրվում օդում նրա խիտ ծուխ առաջացնելը: Ծուխը դառնում է ավելի խիտ, եթե օդում կան ամոնիակի գոլորշիներ.



$$SiCl_4 + 4NH_3 + (n+2)H_2O = SiO_2 \cdot nH_2O + 4NH_4Cl:$$

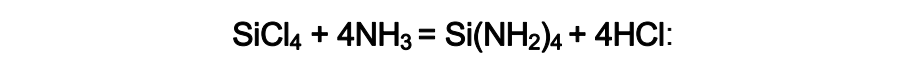
այդ երևույթն օգտագործվում է ռազմանավերի քողարկման համար:

Սիլիցիումի քառաքլորիդը տաքացման պայմաններում փոխազդում է մետաղների օքսիդների հետ, օրինակ՝ Al_2O_3-ի հետ ռեակցիան տեղի է ունենում շատ բուռն.



$$3SiCl_4 + 2Al_2O_3 = 3SiO_2 + 4AlCl_3:$$

Ի տարբերություն SiF_4-ի, որի գոլորշիների միջավայրում ալկալիական մետաղները այրվում մեն, $SiCl_4$-ը նրանց հետ փոխազդում է բարձր ջերմաստիճանում.



$$SiCl_4 + 4Na = Si + 4NaCl,$$

իսկ հեղուկ ամոնիակի հետ առաջացնում է քառաամիդ.

$$SiCl_4 + 4NH_3 = Si(NH_2)_4 + 4HCl:$$

Սիլիցիումի քառաբրոմիդը ստացվում է նույն եղանակով, ինչ $SiCl_4$-ը, օդում ծխացող հեղուկ է:

Քառայոդիդը ստացվում է CO_2 -ի միջավայրում շիկացած Si-ի վրայով յոդի գոլորշիներ անցկացնելիս: Անգույն բյուրեղային նյութ է:

Սիլիցիումի քառահալոգենիդներն ունեն լայն կիրառություն: SiF_4-ն օգտագործվում է ֆտոր պարունակող սիլիցիումի օրգանական միացությունների և ֆտորսիլիկատների ստացման համար, $SiCl_4$-ը՝ զինվորական գործում ծխային, ինչպես նաև մետաղների սիլիցիդային ծածկույթներ ստանալու համար: Սիլիցիումի հալոգենիդները օգտագործվում են՝ կիսահաղորդիչային մաքրության սիլիցիում ստանալու համար:

Ինչպես ածխածնի, այնպես էլ սիլիցիումի համար հայտնի են ավելի բարձր հալոգենիդների հոմոլոգներ, ընդ որում, ի տարբերություն ածխածնի քիմիայի, սիլիցիումի մոտ կատենացիան մեծագույնն է հալոգենիդներում, այլ ոչ թե հիդրիդներում: Հայտնի են **ֆտորբազմասիլաններ՝** մինչև Si_4F_{30}, **քլորբազմասիլաններ՝** մինչև Si_6Cl_4 և **բրոմբազմասիլաններ՝** մինչև Si_4Br_{10}:

Հայտնի են սիլիցիումի խառը հալոգենիդները (մոնոսիլանի ածանցիալները)՝ SiF_2Cl_2, SiF_3Cl, $SiCl_3Br$ և այլն, որոնց հատկությունները միատար հալոգենիդների հատկությունների համեմատ համարվում են միջանկյալ:

Մոնոսիլանի հալոգեն ածանցիալների մեջ գործնական նշանակություն ունի **սիլիկաքլորոֆորմը՝** $SiHCl_3$, որն անգույն հեղուկի ($t_{հալ}$ = –126 ^{0}C, $t_{եռ}$ = 32 ^{0}C) տեսքով ստացվում է մինչև 200 ^{0}C տաքացված ֆերոսիլիցիդի և գազային HCl-ի փոխազդեցությամբ.

$$FeS + 5HCl = SiHCl_3 + FeCl_2 + H_2\uparrow,$$

բացի դրանից՝ այն ստացվում է մոնոսիլանի քլորացումով, ինչպես նաև՝ ըստ հետևյալ ռեակցիայի.

$$Si + 3HCl \xrightarrow{380\ ^0C} SiH_3Cl\uparrow + H_2\uparrow:$$

Սիլիկաքլորոֆորմը լավ լուծվում է ծծմբածխածնում, ածխածնի քառաքլորիդում: Օդում բոցավառվում է, խոնավ օդում ուժեղ ծխում է, վերականգնիչ է և ջրից անջատում է ջրածին.

$$SiHCl_3 + 2H_2O = SiO_2 + 3HCl + H_2\uparrow:$$

Սիլիցիումի ֆտորաջրածնական թթուն և դրա աղերը. սիլիցիումի ֆտորաջրածնական թթուն ստացվում է սիլիցիումի քառաֆտորիդի և պլավիկյան թթվի փոխազդեցությամբ.

$$SiF_4 + 2HF = H_2[SiF_6]$$

իսկ ջրային լուծույթը ստացվում է, ինչպես նշված է վերը, SiF_4-ի հիդրոլիզով: Արդյունաբերության մեջ (որպես կողմնակի նյութ) այն ստացվում է սուպերֆոսֆատի ստացման ժամանակ: Անջուր վիճակում (ինքնուրույն վիճակում) $H_2[SiF_6]$-ը չի անջատվում, այն գոյություն ունի միայն ջրային լուծույթում, որի առավելագույն կոնցենտրացիան 61 % է: Սառեցման ժամանակ խիտ լուծույթներից նստում է անկայուն $H_2[SiF_6] \cdot 2H_2O$ բյուրեղահիդրատը ($t_{հալ}$ = 19 ^{0}C): $H_2[SiF_6]$-ը շատ թունավոր, ուժեղ (ֆտորի ատոմի մակածության արդյունքի շնորհիվ) երկհիմն թթու է: Դրա աղերը՝ **հեքսաֆտորսիլիկատները,** կայուն են մինչև 400 ^{0}C: Մեկ արժեք մետաղների հեքսաֆտորսիլիկատները ջրում քիչ են լուծվում, իսկ երկարժեք և եռարժեք մետաղների հեքսաֆտորսիլիկատները օժտված են մեծ լուծելիությամբ:

Այդ թթվում և դրա աղերում սիլիցիումի ատոմների կոորդինացիոն թիվը 6 է, որն ուղեկցվում է Si – F կապի երկարացմամբ (0,154 նմ-ից (SiF_4-ում) մինչև 0,169 նմ ($[SiF_6]^{2-}$ իոնում)) և համապատասխանում է կապի կարգի իջեցմանը:

Հեքսաֆտորսիլիկաթթվի մեկ արժեք մետաղների աղերից կիրառական նշանակություն ունի **նատրիումի հեքսաֆտորսիլիկատը**, որը ստացվում է որպես կողմնակի նյութ

սուպերֆոսֆատի արտադրության ժամանակ: Լաբորատոր եղանակով ստացվում է նատրիումի կարբոնատը հեքսաֆտորսիլիցիումական թթվով չեզոքացնելիս.

$$Na_2CO_3 + H_2[SiF_6] = Na_2[SiF_6] + CO_2 + H_2O,$$

այն օգտագործվում է ջրերի ախտահանման համար (որպես մանրեների և միջատների ոչնչացնող), արծնի արտադրության մեջ և այլն:

Երկարժեք և եռարժեք մետաղների աղերից **Zn**-ի, **Mg**-ի և **Al**-ի աղերը օգտագործվում են $CaCO_3$ և $Ca(OH)_2$ պարունակող շինանյութերից պատրաստված շենքերի մակերևույթի մշակման համար.

$$2CaCO_3 + Mg[SiF_6] = SiO_2 + MgF_2 + 2CaF_2 + 2CO_2:$$

Առաջացած մանրադիսպերս SiO_2-ը փակում է շինարարական նյութի մակերևույթի ծակոտիները՝ նրան դարձնելով խոնավության նկատմամբ կայուն և անջրաթափանցիկ: Շատ նոսր $H_2[SiF_6]$-ը օգտագործվում է սննդարդյունաբերությունում (տարրաների ախտահանման համար):

Բացի պարզագույն SiX_4 հալոգենիդներից՝ սիլիցիումի համար հայտնի են նաև Si_2X_6 հալոգենիդային ածանցյալները: Ընդհանուր եղանակով դրանք ստացվում են բարձր ջերմաստիճանում SiX_4-ի և ամորֆ սիլիցիումի միջև տեղի ունեցող դարձելի ռեակցիայով.

$$3SiX_4 + Si \leftrightarrows 2Si_2X_6:$$

Si_2X_6 հալոգենիդները անգույն հեղուկ են կամ պինդ նյութեր (օրինակ՝ Si_2Cl_6-ը հալվում է 3 ^{0}C-ում և եռում 147 ^{0}C-ում):

5.25. ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ԱԶՈՏ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Սիլիցիումի ազոտ պարունակող միացությունները ավելի քիչ են, քան ածխածնի նման միացությունները, սակայն հայտնի են **նիտրիդների** շարք՝ SiN_2, Si_4N_3, Si_3N_4, և $(Si_2N_2)_2$, որոնցից ավելի ուսումնասիրված է Si_3N_4 բաղադրությամբ սիլիցիում նիտրիդը:

Սիլիցիումի նիտրիդը ստացվում է՝ 1500 ^{0}C-ում սիլիցիումի երկօքսիդի և ածխածնի (կոքս, փայտածուխ) խառնուրդի վրա ազոտի հոսք անցկացնելով.

$$3SiO_2 + 6C + 2N_2 = 6CO + Si_3N_4,$$

կամ ըստ հետևյալ ռեակցիայի՝

$$3SiCl_4 + 4NH_3 \overset{t^0}{=} Si_3N_4 + 12HCl:$$

Բացի նշված եղանակներից՝ այն կարելի է ստանալ նաև 1300 ^{0}C-ում, Fe_2O_3-ի առկայությամբ (իջեցնում է առաջացման ջերմաստիճանը) տարրերի անմիջական սինթեզով:

Սիլիցիումի նիտրիդը քառանիստերից կազմված սպիտակ բյուրեղային նյութ է ($t_{հալ}$ = 1930 ^{0}C) և բնութագրվում է քիմիապես չեզոքությամբ: Մինչև 1000 ^{0}C չի ռեակցում թթվածնի, ջրածնի և ջրային գոլորշու հետ: Հալման ջերմաստիճանից բարձր ջերմաստիճանում ցնդում է քայքայումով:

Սիլիցիումի նիտրիդը հիմքերի հալույթի ազդեցության տակ դանդաղ քայքայվում է ամոնիակի անջատումով.

$$Si_3N_4 + 12NaOH = 3Na_4SiO_4 + 4NH_3:$$

Նույնիսկ եռման ջերմաստիճանում հիմքերի լուծույթների հետ չի փոխազդում:

Տաք, խիտ ֆտորաջրածնական թթուն դանդաղ քայքայում է սիլիցիումի նիտրիդին.

$$Si_3N_4 + 16HF = 2(NH_4)_2[SiF_6] + SiF_4:$$

Սիլիցիումի նիտրիդը միկրոէլեկտրոնիկայում կիրառվում է որպես կիսահաղորդիչ, ինչպես նաև որպես թեթև, հրահեստ խեցեգործական նյութ:

Սիլիցիումի նիտրիդում սիլիցիումի մի մասը ալյումինով տեղակալելու ժամանակ ստացվում է նոր խեցեգործական նյութ՝ **սիալոն**, որը հեռանկարային է չեզոք և թեթև խեցեղենի պատրաստման համար:

Սիլիցիումի ռոդանիդը՝ $Si(SCN)_4$, 143 ^{0}C-ում հալվող սպիտակ, ասեղնաձև բյուրեղային նյութ է: Ստացվում է բենզոլի լուծույթում սիլիցիումի քառաքլորիդի և կապարի ռոդանիդի փոխազդեցությամբ.

$$SiCl_4 + 2Pb(SCN)_2 = Si(SCN)_4 + 2PbCl_2$$

այն չոր օդում կայուն է, սակայն ջրում, թթվային և հիմնային միջավայրերում քայքայվում է ու միջավայրով պայմանավորված՝ առաջացնում է սիլիկաթթվի ժել կամ սիլիկատ:

5.26. ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ՔԱԼԿՈԳԵՆԻԴՆԵՐԸ

Ի տարբերություն SiO_2-ի և սիլիկատների՝ բնության մեջ սիլիցիումի ծծումբ պարունակող միացություններ չեն հանդիպում: Սիլիցիումը չափազանց «կոշտ» ատոմ է, որպեսզի «փափուկ» ծծումբը ձգտի դեպի այն, քան «կոշտ», քիչ ձևափոխվող թթվածինը:

Սիլիցիումի ծծումբ պարունակող միացությունները ստացվում են կողմնակի ճանապարհով, այսպես՝ սիլիցիումի երկսուլֆիդը՝ SiS_2, ստացվում է հետևյալ փոխազդեցություններով.

$$Si + 2H_2S \overset{t^0}{=} SiS_2 + H_2,$$

$$Si + 2S \overset{t^0}{=} SiS_2:$$

Սիլիցիումի երկսուլֆիդն անգույն ասեղնաձև բյուրեղական նյութ է ($t_{հալ}$ = 1090 ^0C), ($t_{եռ.}$ = 1130 ^0C): SiS_2-ը կառուցված է $[SiS_4]$ քառանիստերի շղթաներից, որով և բացատրվում է ծծմբածխածնի համեմատությամբ դրա հալման և եռման ջերմաստիճանների զգալի բարձրացումը:

Ջրով հեշտությամբ քայքայվում է ծծմբաջրածնի և սիլիկաթթվի՝ $SiO_2 \cdot nH_2O$: Լուծելի սուլֆիդների հետ առաջացնում է **թիոսիլիկաթթվի** (H_2SiS_3) աղեր.

$$SiS_2 + Na_2S = Na_2SiS_3:$$

Ստացված է նաև սիլիցիումի **մոնոսուլֆիդ՝** (SiS), որը ստացվում է բարձր ջերմաստիճանում սիլիցիումի և ծծմբածխածնի փոխազդեցությամբ.

$$2Si + CS_2 \overset{t^0}{=} C + 2SiS\ ,$$

այն դեղին գույնի, ջրով հեշտ քայքայվող, ասեղնաձև բյուրեղական նյութ է.

$$SiS + 2H_2O = SiO_2 + H_2S + H_2:$$

Բացի սուլֆիդներից՝ հայտնի է նաև սիլիցիումի խառը **սուլֆօքսիդը՝** SiOS, ինչպես նաև **սելենիդը՝** $SiSe_2$ և **տելուրիդը՝** $SiTe_2$: Վերջիններս նույնպես ջրով հեշտ քայքայվող նյութեր են:

5.27. ԳԵՐՄԱՆԻՈՒՄԻ ԵՆԹԱԽՈՒՄԲ

Դեռևս 1876 թվականին Դ. Ի. Մենդելեևը, հիմք ընդունելով իր պարբերական օրենքը, կանխագուշակեց հատկություններով սիլիցիումին նման տարրի՝ **էկասիլիցիումի** գոյությունը: 1886 թվականին գերմանացի քիմիկոս Կ. Վինկլերը արգիրոդիդ հանքանյութի անալիզի ժամանակ դրանից անջատեց նոր տարր, որը Մենդելեևի էկասիլիցիումի նմանատիպն էր:

Ի պատիվ իր հայրենիքի՝ Վինկլերը նոր տարրը անվանեց **գերմանիում**, իսկ այնուհետև գրեց. «Հազիվ թե գոյություն ունենա ավելի ցայտուն ապացույց տարրերի պարբերության գիտության ճշտության մասին», իսկ Մենդելեևը Վինկլերին համարում էր պարբերական օրենքի «հաստատողներից» մեկը:

Անագն այն յոթ մետաղներից (ոսկի, արծաթ, պղինձ, երկաթ, սնդիկ, անագ և կապար) մեկն է, որը հայտնի է մարդկությանը դեռևս հնադարից: Ավելի քան 3000 տարի մեր թվարկությունից առաջ մարդիկ կարողացել են ստանալ պղնձի և անագի համահալվածք՝ **բրոնզ**, որից պատրաստել են աշխատանքային գործիքներ, իսկ միջին դարերում անագը լայն օգտագործվում էր ամանեղենի և տնային այլ իրերի պատրաստման համար:

Անագի անվան ծագումը դեռևս վերջնականապես պարզված չէ: Ենթադրվում է, որ լատինական **«ստանիում»** անվանումն առաջացել է սանսկրիտական «ստա» բառից, որը նշանակում է «ամուր», «կայուն», իսկ ռուսական **«օլովո»** բառը կապվում է այն անոթների պատրաստման նյութի հետ, որում պահվում էր **«օլիվնան»** («օլ»՝ գարեջրի, մեղրի, հին սլավոնական անվանումը): Հնարավոր է, որ «օլովո» բառը կարող է կապված լինել այլ հեղուկի անվան հետ՝ **«յուղ»** (օլեում):

Ինչպես նշվել է վերևում, **կապարը** նույնպես հնադարյան մետաղ է: Պեղումները ցույց են տվել, որ մեր թվարկությունից դեռևս **3-4** հազար տարի առաջ, Եգիպտոսում կապարից պատրաստել են դրամներ, կենցաղային տարբեր իրեր, գրելու համար թիթեղիկներ (գրել են սուր, կարծր առարկայով) և արձանիկներ: Աշխարհի «յոթ հրաշալիքներից» մեկը՝ Շամիրամի կախովի այգիները, ոռոգվել են կապարե խողովակաշարով կառուցված, բարդ կառուցվածքով ջրավազանների համակարգով: Հին Հռոմի ջրային մատակարարման համակարգը նույնպես կառուցված է եղել կապարե խողովակաշարով: Հնում կապարը կապում էին Սատուրն մոլորակի հետ և հաճախ անվանում էին «սատուրն»:

Մինչև 18-րդ դարը կապարը հաճախ շփոթում էին անագի հետ, նույնիսկ մինչև այժմ որոշ սլավոնական լեզուներով (լեհական, չեխական) անվանում են **«օլովո»**:

Ստույգ հայտնի չէ կապարի լատինական **«պլումբում»** և ռուսական **«սվինեց»** անունների ծագման պատմությունը. կան միայն տարբեր տեսակի ենթադրություններ:

Բնության մեջ գերմանիումի ենթախմբի տարրերի տարածվածությունը ցածր է, քան ածխածնինը և սիլիցիումինը: Այդ տարրերը ազատ վիճակում հանդիպում են հազվադեպ, այն էլ՝ ոչ զգալի քանակությամբ: **Գերմանիումը** համարվում է ցրված տարր: Գերմանիումն և **անագն** իրենց տարածվածությամբ բավականին մոտ են (համապատասխանաբար՝ **2,1** 10^{-4} և **1,5** • 10^{-4} կշռային %): Բավականին բարձր է **կապարի** պարունակությունը (**1,3** • 10^{-4} կշռային %), որը բացատրվում է նրանով, որ կապարի **4** կայուն իզոտոպներից **3**-ը ($^{206}_{92}$**Pb**, $^{207}_{92}$**Pb** և $^{208}_{92}$**Pb**) առաջանում են որպես վերջնանյութեր բնական ուրանի և թորիումի ճառագայթաակտիվ տրոհման ժամանակ: Կապարի միայն $^{204}_{92}$**Pb** (**1,4** կշռային **%**) իզոտոպը չունի ճառագայթաակտիվ ծագում:

Բացի նրանից, որ գերմանիումը՝ որպես ցրված տարր խառնուրդների ձևով գտնվում է սուլֆիդային և սիլիկատային հանքատեսակներում, այն առաջացնում է նաև «սեփական» հանքատեսակը՝ **ստոտիտ** $Fe[Ge(OH)_6]$, **իտոտիտ** և **ֆլեյշերիտ՝** բարդ փոփոխական բաղադրությամբ գերմանիումի և կապարի հիմնային սուլֆատներ: Գերմանիումի մնացած հանքատեսակները բարդ բաղադրությամբ սուլֆիդներ են: Դրանցից կարևոր են **գերմանիտը՝** $Cu_3[(Ge,Fe)S_4]$, **արգիրոդիդը՝** $Ag_8[GeS_6]$ և **ռեներիտը՝** $Cu_2[(Fe,Ge,Zn)(As,S_4]$:

Ընդհանրապես գերմանիումի ենթախմբի տարրերը համարվում են **քալկոգենամետ** տարրեր, բացառություն է կազմում միայն անագը, որի հիմնական հանքատեսակն է **կասիտերիտ** թթվածնային միացությունը՝ SnO_2 (անվանվում է նաև «անագային քար»): Սակայն կան ենթադրություններ, որ գերմանիումի ենթախմբի բոլոր տարրերն ունեն սուլֆիդային ծագում, ինչը բնութագրական է այն բոլոր տարրերին, որոնք նախավերջին էլեկտրոնային շերտում ունեն 18 էլեկտրոն, իսկ անցումը թթվածնային միացությունների տեղի է ունեցել սկզբնային սուլֆիդային հանքերի քայքայման հետևանքով:

Այսպես՝ անագի սկզբնական հիմնական հանքատեսակը, որը պարունակվում է մագմայում, **ստանինն** է Cu_2S • FeS • SnS_2: Սուլֆիդներն աստիճանաբար փոխարկվել են օքսիդի՝ անցնելով օքսոսուլֆիդների առաջացման փուլը:

Կապարը բնության մեջ գտնվում է **գալենիտ** (**PbS**), **անգլեզիտ** ($PbSO_4$) և **ցերուսիտ** ($PbCO_3$) հանքանյութերի ձևով:

Գերմանիումը ունի 5 կայուն իզոտոպ $^{74}_{32}Ge$ (35,94 %), անագը՝ 10, $^{120}_{50}Sn$ (32,59 %), կապարը բացի վերը նշված 4 կայուն իզոտոպներից՝ ունի նաև 5 ճառագայթաակտիվ իզոտոպ (բերված են միայն գլխավոր իզոտոպների պարունակությունները):

5.28 ԳԵՐՄԱՆԻՈՒՄԻ ԵՆԹԱԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Գերմանիում ստանալու համար արգիրոդիդը հալեցնում են պոտաշի և կալիումի նիտրատի խառնուրդում.

$$Ag_8[GeS_6] + 7K_2CO_3 + 20KNO_3 = K_2GeO_3 + 6K_2SO_4 + 20KNO_2 + 8Ag + 7CO_2:$$

Սառը հալույթը ջրով մշակում են, մետաղական արծաթը անջատվում է, իսկ լուծույթը, որը պարունակում է K_2GeO_3, K_2SO_4 և KNO_2, մշակում են նոսր հանքային թթվով (HCl, H_2SO_4, HNO_3), գերմանիումը նստում է $GeO_2 \cdot nH_2O$-ի ձևով, որը տաքացնելիս ստացվում է անջուր GeO_2, վերջինս վերականգնում են H_2-ով, C-ով, կամ Mg-ով:

Մաքուր գերմանիում ստանալու համար GeO_2-ը լուծում են HCl-ում՝ փոխարկելով $GeCl_4$-ի, ցնդելի $GeCl_4$-ը մաքրում են՝ համակցելով թորման և լուծահանման եղանակները, այնուհետև մաքուր $GeCl_4$-ը ենթարկում են հիդրոլիզի:

$$GeCl_4 + (n+2)H_2O = GeO_2 \cdot nH_2O + 4HCl:$$

Ստացված օքսիդի հիդրատը չորացնում են վակուումում և 600 – 675 ^{0}C-ում վերականգնում ջրածնով: Վերականգնումը վերջանալուց հետո ջերմաստիճանը բարձրացնում են 1000 – 1100 ^{0}C ստացված փոշի մետաղը հալեցնելու համար՝ օգտագործելով ածխե հալքանոթներ: $GeCl_4$-ից ստացված գերմանիումը որպես կիսահաղորդիչ օգտագործելու համար մաքրում են զոնային հալման եղանակով:

Կիսահաղորդչային մաքրությամբ գերմանիում ստացվում է նաև դրա հիդրիդի ջերմային քայքայումով.

$$GeH_4 = Ge + 2H_2:$$

Անագը ստացվում է 1000 – 1400 ^{0}C-ում կասիտերիտը ածխով վերականգնելիս.

$$SnO_2 + C = Sn + 2CO:$$

Գործընթացի ժամանակ ստացվում է սիլիկատային խարամ (շլակ), որը պարունակում է բավականին քանակությամբ անագ, այն կորզելու համար շլակը 1200 ^{0}C-ում հալեցնում են CaO-ի և C-ի առկայությամբ.

$$SnSiO_3 + CaO + C = Sn + CaSiO_3 + CO:$$

Կարելի է հալեցնել նաև երկաթի փոշու առկայությամբ.

$$SnSiO_3 + Fe = FeSiO_3 + Sn$$

Կապարը ստանում են գալենիտից, որը 600 ^{0}C-ում օդի հոսանքում շիկացնում են SiO_2-ի առկայությամբ, ստացվում է PbO և քիչ քանակությամբ $PbSO_4$.

$$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2,$$

$$PbS + 2O_2 = 2PbSO_4:$$

Գործընթացի ժամանակ SiO_2-ը փոխազդում է $PbSO_4$-ի հետ.

$$2PbSO_4 + 2SiO_2 = 2PbSiO_3 + 2SO_2 + O_2:$$

Ստացված կապարի սիլիկատի և օքսիդի խառնուրդը շիկացնում են CaO-ի և C-ի առկայությամբ.

$$PbO + C = Pb + CO,$$

$$PbO + CO = Pb + CO_2,$$

$$PbSiO_3 + CaO + C = Pb + CaSiO_3 + CO:$$

Կապարի մաքրումը կատարվում է էլեկտրոլիտիկ զտարկման (ռաֆինացման) եղանակով:

5.29. ԳԵՐՄԱՆԻՈՒՄԻ ԵՆԹԱԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Գերմանիումը 5,35 գ/սմ^3 տեսակարար զանգվածով, 6,3 կարծրությամբ դժվարահալ ($t_{հալ}$ = 945 ^{0}C, $t_{եռ.}$ = 2850 ^{0}C), սպիտակաարծաթագույն մետաղ է: Գերմանիումը շատ կարծր ու փխրուն է, այդ պատճառով հնարավոր չէ ենթարկել մեխանիկական մշակման: Այն պինդ վիճակում ունի ալմաստի կառուցվածք, հալչելիս դրա խտությունը ավելանում է, քանի որ իրականացվում է ատոմների ավելի խիտ դասավորվածություն: Գերմանիումը կիսահաղորդիչ է: Ունի մեծ տեսակարար դիմադրողականություն (տիպիկ մետաղներին հակառակ), որը փոքրանում է ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգ-

ընթաց: Գերմանիումի էլեկտրահաղորդականությունը կարող է լինել էլեկտրոնային (**n** տեսակ) և խոռոչային (**p** տեսակ), ընդ որում՝ հաղորդականության տեսակը որոշվում է խառնուրդի բնույթով, իսկ մեծությունը՝ դրանց քանակով:

Սովորական պայմաններում **անագը** սպիտակաարծաթագույն, մեծ կռելիությամբ օժտված, հեշտ հալվող ($t_{հալ}$ = 232 ^{0}C, $t_{եռ.}$ = 2620 ^{0}C) մետաղ է:

Հայտնի են անագի երեք բյուրեղային ձևափոխություններ՝ **α**, **β** և **γ**, որոնցից ամենակայունը **6,55 գ/սմ^3** տեսակարար զանգվածով, **սպիտակ β-Sn**-ն է: Այն կայուն է **13,2 ^{0}C**-ից մինչև **161 ^{0}C**: **13,2 ^{0}C**-ից ցածր ջերմաստիճանում կայուն է **α-Sn**-ը (**մոխրագույն** անագ)՝ **5,85 գ/սմ^3** տեսակարար զանգվածով:

Անագի նշված երկու ձևափոխությունների փոխադարձ անցումը՝ **α ⇄ β**, տեղի է ունենում շատ դանդաղ, **β ⇄ α** անցումն արագանում է ցածր ջերմաստիճաններում և հատկապես արագ իրականացվում է **α Sn**-ի ինչ-որ քանակի առկայության դեպքում, որի մասնիկները հանդիսանում են բյուրեղացման կենտրոններ: Այդ անցման ժամանակ մետաղի տեսակարար ծավալը մեծանում է (**26 %**-ով), և այն փոխարկվում է մոխրագույն փոշու, այդպիսի փոխարկումը համարվում է անագի յուրահատուկ «հիվանդություն», և անվանվում է **«անագային ժանտախտ»**:

Հայտնի են բազմաթիվ դեպքեր, երբ «անագային ժանտախտը» պատճառ է դարձել շատ տհաճ հետևանքների: Ցրտի ժամանակ մետաղը պատվում է մոխրագույն բծերով ու հետո փշրվում: «Անագային ժանտախտի» պատճառով ոչնչացել է Ռ. Սկոտի արշավախումբը հարավային բևեռում, 1812 թվականին Մոսկվայից Նապոլեոնի զորքերի նահանջի ժամանակ բանակը մնացել է առանց հանդերձանքի կոճակների (կոճակները պատրաստված էին անագից), նույն տարին բավականին վնաս է կրել Լենինգրադի թանգարանը (չտաքացնելու պատճառով բոլոր անագե իրերը փոխարկվել են փոշու):

«Անագային ժանտախտից» խուսափելու համար ավելացնում են քիչ քանակությամբ կապար և բիսմուտ, որոնք դանդաղեցնում են փոխարկման արագությունը:

Անագի երրորդ ձևափոխությունը՝ **γ-Sn**-ը (**«փափուկ անագ»**), ունի ամենամեծ տեսակարար զանգվածը՝ **7,28 գ/սմ^3** և կայուն է **161 ^{0}C**-ից մինչև հալման ջերմաստիճանը:

Կապարը մոխրագույն երանգով, հեշտ հալվող ($t_{հալ}$ = 327 ^{0}C, $t_{եռ.}$ = 1740 ^{0}C), **11,33 գ/սմ^3** տեսակարար զանգվածով ծանր, փափուկ ու պլաստիկ մետաղ է: Նոր կտրված կապարը փայլուն է, սակայն օդում արագ կորցնում է մետաղական փայլը:

5.30. ԳԵՐՄԱՆԻՈՒՄԻ ԵՆԹԱԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Հոծ վիճակում **գերմանիումը** սովորական ջերմաստիճանում օդում կայուն է, իսկ 700 ^{0}C-ում՝ օդում կամ թթվածնի միջավայրում օքսիդանում է GeO_2-ի, հալման ջերմաստիճանում՝ այրվում է:

Տաքացնելիս Ge-ը փոխազդում է հալոգենների և ծծմբի հետ՝ առաջացնելով համապատասխանաբար GeX_4 և GeS_2 (քիչ քանակությամբ GeS-ի հետ): Ջրածնի, ազոտի և ածխածնի հետ անմիջականորեն չի փոխազդում: Նշված տարրերի հետ գերմանիումի միացությունները ստացվում են կողմնակի ճանապարհով:

Գերմանիումի հետ պլավիկյան և խիտ ծծմբական թթուները փոխազդում են տաքացնելիս, իսկ խիտ ազոտական թթուն՝ նույնիսկ սովորական ջերմաստիճանում.

$$Ge + 6HF = H_2[GeF_6] + H_2,$$

$$Ge + 4H_2SO_4(խ) = Ge(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O,$$

$$Ge + 4HNO_3(խ) = GeO_2 + 4NO_2 + 2H_2O:$$

Գերմանիումը հեշտ լուծվում է արքայաջրում.

$$Ge + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2[GeCl_6] + 4NO + 8H_2O:$$

Խիտ աղաթթուն 480 – 500 ^{0}C-ում փոխազդում է փոշի գերմանիումի հետ՝ ըստ հետևյալ ռեակցիայի.

$$Ge + 7HCl = GeCl_4 + GeHCl_3 + 3H_2:$$

Գազային HCl-ը փոխազդում է տաք Ge-ի փոշու հետ և այլ ընթացքով.

$$Ge + 3HCl = GeHCl_3 + H_2:$$

Հիմքերի լուծույթների հետ Ge-ը փոխազդում է միայն օքսիդիչների առկայությամբ.

$$Ge + 2NaOH + 2H_2O_2 = Na_2[Ge(OH)_6]:$$

Գերմանիումը՝ որպես կիսահաղորդիչ, կիրառվում է էլեկտրոնիկայում և ռադիոտեխնիկայում (ապակու վրա բարակ շերտով նստեցված Ge-ը ռադարային սարքերում օգտագործվում է որպես դիմադրություն):

Սովորական պայմաններում **անագը** բնութագրվում է թույլ արտահայտված վերականգնիչ հատկությամբ: Այն կայուն է օդի ու ջրի նկատմամբ (սենյակային ջերմաստի-

ճանում), սակայն տաքացնելիս օդում օքսիդանում է, իսկ հալման ջերմաստիճանում՝ այրվում՝ փոխարկվելով SnO_2-ի:

Անագը փոխազդում է ջրային գոլորշու հետ.

$$Sn + 2H_2O = SnO_2 + 2H_2:$$

Քլորի և բրոմի հետ Sn-ը փոխազդում է սովորական պայմաններում՝ առաջացնելով $SnCl_4$ և $SnBr_4$, իսկ յոդի, ծծմբի, սելենի, տելուրի և ֆոսֆորի հետ՝ տաքացման պայմաններում համապատասխանաբար առաջացնելով՝ SnI_4, SnS, SnS_2, $SnSe_2$, $SnTe_2$, Sn_3P_4, Sn_3P_2 և SnP_3: 100 ^0C-ից բարձր ջերմաստիճանում այն փոխազդում է H_2S-ի հետ.

$$Sn + H_2S = SnS + H_2:$$

Լարվածության շարքում Sn-ը գտնվում է անմիջականորեն H_2-ից առաջ, այդ պատճառով այն փոխազդում է թթուների հետ (կախված թթուների կոնցենտրացիայից և ջերմաստիճանից՝ տարբեր արագություններով).

$$Sn + 2HCl_{(խ)} \xrightarrow[\text{դանդաղ}]{\text{սառը}} SnCl_2 + H_2,$$

$$Sn + 2HCl_{(խ)} \xrightarrow[\text{արագ}]{\text{տաք}} SnCl_2 + H_2,$$

Ավելի դանդաղ անագը փոխազդում է աղաթթվի նոսր լուծույթների հետ.

$$Sn + 3HCl + 3H_2O = H[SnCl_3(H_2O)_3] + H_2:$$

Նոսր ծծմբական թթուն սառը պայմաններում Sn-ի հետ առաջացնում է **երկարժեք** սուլֆատ, իսկ խիտը՝ տաքացման պայմաններում **քառարժեք**.

$$Sn + H_2SO_4 = SnSO_4 + H_2,$$

$$Sn + 4H_2SO_{4(խ)} = Sn(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O:$$

Նոսր ազոտական թթվի հետ անագը փոխազդում է՝ առաջացնելով երկարժեք նիտրատ.

$$4Sn + 10HNO_3 = 4Sn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O:$$

Խիտ ազոտական թթվի հետ փոխազդեցությունը տեղի է ունենում այլ ընթացքով. սառը պայմաններում առաջանում է **քառարժեք** նիտրատ, իսկ տաքացման պայմաններում՝ **β անագական թթու**.

$$3Sn + 16HNO_3 = 3Sn(NO_3)_4 + 4NO + 8H_2O,$$

$$Sn + 4HNO_3 = SnO_2 \cdot xH_2O + 4NO_2 + (2-x)H_2O:$$

Շատ հեշտությամբ այն փոխազդում է արքայաջրի հետ.

$$3Sn + 18HCl + 4HNO_3 = 3H_2[SnCl_6] + 4NO + 8H_2O:$$

Թթվածնի առկայության դեպքում անագը փոխազդում է օրգանական թթուների հետ.

$$2Sn + 4CH_3COOH + O_2 = 2Sn(CH_3COO)_2 + 2H_2O:$$

Լինելով երկդիմի մետաղ՝ անագը դանդաղ փոխազդում է հիմքերի լուծույթների հետ.

$$Sn + 4KOH + 2H_2O = K_4[Sn(OH)_6] + H_2:$$

Անագը շատ մետաղների հետ առաջացնում է համահալվածքներ, որոնք ունեն լայն կիրառություն, օրինակ՝ **բրոնզը** (**Sn + Cu**), **բարբիտը** (**Sn + Sb + CU**), **տպակրական համահալվածքը** (**Sn + Sb + Pb**) և այլն:

Օդում, ջրում և օրգանական թթուների հանդեպ ունեցած կայունության շնորհիվ, անագը օգտագործվում է՝ մետաղները կերամաշումից պաշտպանելու համար (անագապատում, որտեղից էլ առաջացել է անագի հայկական անվանումը՝ **«կլայեկ»**): Բացի դրանից՝ **α Sn**-ը **$CdSnAs_2$**-ը և **SnTe**-ը օգտագործվում են որպես կիսահաղորդիչներ: Անագը համարվում է «պահածոյի տուփի» մետաղ: Անագի արտադրության 40 %-ը օգտագործվում է պահածոյի տուփերի արտադրության համար:

Կապարի քիմիական ակտիվությունը կախված է մաքրության աստիճանից. ինչքան մաքուր է մետաղը այնքան քիմիապես պասիվ է:

Կապարը օդի թթվածնի հետ փոխազդում է արդեն սենյակային ջերմաստիճանում, այդ պատճառով այն միշտ պատված է կապտամոխրագույն օքսիդի թաղանթով, որը պաշտպանում է կապարը հետագա օքսիդացումից: Ջերմաստիճանը բարձրացնելիս օքսիդացումը տեղի է ունենում արագ: Սենյակային ջերմաստիճանում կապարը դանդաղ փոխազդում է ֆտորի հետ, իսկ մնացած հալոգենների, **S**-ի, **Se**-ի և **Te**-ի հետ՝ տաքացման պայմաններում համապատասխանաբար առաջացնելով **PbX_2**, **PbS**, **PbSe** և **PbTe**: Գերմանիումի և անագի նման այն անմիջականորեն ջրածնի, ազոտի, ածխածնի և սիլիցիումի հետ չի փոխազդում:

Առանց տաքացնելու կապարը ջրի հետ չի փոխազդում, սակայն թթվածնի առկայությամբ փոխազդում է.

$$2Pb + 2H_2O + O_2 = 2Pb(OH)_2,$$

իսկ ջրային գոլորշու հետ փոխազդում է այլ ընթացքով.

$$Pb + H_2O = 2Pb(OH)_2,$$

$$Pb + H_2O = PbO + H_2:$$

Լարվածության շարքում գտնվելով անմիջականորեն ջրածնից առաջ՝ այն նոսր ոչ օքսիդիչ թթուներում չի լուծվում:

Կապարը հանքային թթուներից պլավիկյան թթվի հետ չի փոխազդում, այդ պատճառով HF ստանում և պահում են կապարե տարաներում:

Միջին խտության աղաթթվի և ծծմբական թթվի հետ կապարը փոխազդում է մակերևույթով, քանի որ ստացվում են $PbCl_2$-ի և $PbSO_4$-ի պաշտպանիչ շերտեր, որոնք դժվարալույծ են: Տաքացման պայմաններում նշված թթուները կապարին լուծում են լրիվ, քանի որ փոխազդում են պաշտպանիչ շերտի հետ.

$$PbCl_2 + 2HCl = H_2[PbCl_4],$$

$$PbSO_4 + H_2SO_4 = Pb(HSO_4)_2:$$

Բարձր ջերմաստիճանում գազային հալոգենաջրածինները փոխազդում են կապարի հետ դարձելիորեն, օրինակ՝

$$Pb + 2HCl \rightleftarrows PbCl_2 + H_2:$$

Նոսր ազոտական թթվում կապարը հեշտությամբ լուծվում է.

$$3Pb + 8HNO_3 = 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O,$$

իսկ խիտ HNO_3-ը թույլ է փոխազդում Pb-ի հետ, քանի որ մակերևույթին առաջացած $Pb(NO_3)_2$ -ը մետաղը պասիվացնում է ($Pb(NO_3)_2$-ը, վատ է լուծվում խիտ HNO_3-ում):

Կապարը թթվածնի առկայությամբ հեշտությամբ լուծվում է նաև օրգանական թթուներում.

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

Չնայած շատ դանդաղ, բայց և այնպես կապարը լուծվում է նաև ալկալիական մետաղների հիմքերի խիտ լուծույթներում:

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

Կապարը փոխազդում է ալկալիական մետաղների նիտրատների հետ՝ մասամբ վերականգնելով դրանց.

$$Pb + KNO_3 \overset{t^0}{=} KNO_2 + PbO:$$

Կապարի արտադրության մեկ երրորդը օգտագործվում է մարտկոցների արտադրության մեջ: Կապարի կերամաշային կայունությունը դարձնում է դրան թանկարժեք

նյութ քիմիական արդյունաբերությունում խցիկների և ռեակցիոն անոթների պատրաստման համար:

Կապարի պլաստիկությունն և փափկությունը հնարավորություն են տալիս դրանից պատրաստելու էլեկտրական մալուխների համար պաշտպանիչ թաղանթներ (պատուտակ): Մետաղական կապարը և կապարային ապակին (**Pb 80 %**) օգտագործվում են որպես պաշտպանիչ ռենտգենյան և γ ճառագայթներից:

5.31. ԳԵՐՄԱՆԻՈՒՄԻ ԵՆԹԱԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՋՐԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Գերմանիումի ենթախմբի տարրերի ջրածնային միացություններն անվանում են **գերմաններ**, **ստանաններ** և **պլումբաներ**: **Э – Э** և **Э – H** կապի էներգիան **C – Pb** շարքում նվազում է, այդ պատճառով պակասում է ջրածնային միացությունների թիվը (համապատասխանաբար **9,2** և **1**), ընկնում է նաև այդ միացությունների ջերմային կայունությունը:

Միագերմանը (**GeH_4**) ստացվում է ջրային լուծույթում **GeO_2**-ի և նատրիումի բորհիդրիդի փոխազդեցությամբ.

$$GeO_2 + Na[BH_4] = GeH_4 + NaBO_2,$$

ինչպես նաև եթերային լուծույթում **$GeCl_4$**-ի և **$LiAlH_4$**-ի փոխազդեցությամբ.

$$GeCl_4 + LiAlH_4 = GeH_4 + LiCl + AlCl_3:$$

Միագերման կարելի է ստանալ սիլանի ստացման նման եղանակով.

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

սակայն այս դեպքում **GeH_4**-ը պարունակում է **Ge_2H_6**, **Ge_3H_8** և **H_2**:

Միագերմանը տհաճ հոտով, անգույն, թունավոր գազ է (**$t_{հալ}$ = –165 ^{0}C**, **$t_{եռ.}$ = –88 ^{0}C**):

Օդում ավելի կայուն է, քան միասիլանը: Ջրի հետ չի փոխազդում, սակայն հիմքի առկայության դեպքում տեղի է ունենում փոխազդեցություն.

$$GeH_4 + 2NaOH + H_2O = Na_2GeO_3 + 4H_2:$$

Երկար պահելիս և տաքացնելիս այն քայքայվում է բաղադրիչ մասերի, ինչը հնարավորություն է տալիս ստանալու բարձր մաքրությամբ գերմանիում:

Կատալիզատորի ($AlCl_3$) առկայությամբ փոխազդում է գազային քլորաջրածնի հետ՝ առաջացնելով խոնավ օդում ծխացող և հեշը հիդրոլիզվող GeH_2Cl_2 և GeH_3Cl.

$$GeH_2Cl_2 + H_2O = GeO + 2HCl + H_2,$$

$$GeH_3Cl + H_2O = GeO + HCl + 2H_2:$$

Տաքացման պայմաններում միագերմանը ծծմբի ազդեցությամբ փոխարկվում է գերմանիումի (IV) սուլֆիդի.

$$GeH_4 + 4S = GeS_2 + 2H_2S:$$

Միագերմանն ունի ուժեղ արտահայտված վերականգնիչ հատկություն.

$$GeH_4 + 2AgCl = GeH_3Cl + 2Ag + HCl:$$

Ածխածնի և սիլիցիումի նման գերմանիումը հիդրիդներում առաջացնում է – Э – Э – Э – շղթաներ, գոյություն ունի գերմանաջրածինների հոմոլոգիական շարք՝ Ge_nH_{2n+2}, որի բոլոր անդամները քիմիական հատկություններով նման են միագերմանին:

Հագեցած գերմանաջրածինների հետ մեկտեղ հայտնի են նաև պոլիմերային չհագեցած ջրածնային միացություններ՝ **բազմագերմեններ** $(GeH_2)_n$ և **բազմագերմիններ** $(GeH)_n$:

Գերմանիումի երկհիդրիդի պոլիմերը սպիտակ, ամորֆ փոշու ձևով ստացվում է Ca-ի գերմանիդի և աղաթթվի փոխազդեցությամբ.

$$nCaGe + 2nHCl = nCaCl_2 + (GeH_2)_n:$$

Ստանանը (SnH_4) ստացվում է $SnCl_4$-ի և $LiAlH_4$-ի փոխազդեցությամբ.

$$SnCl_4 + LiAlH_4 = SnH_4 + LiCl + AlCl_3:$$

Ստանան ստանալու համար հաճախ օգտագործվում է թթվային միջավայրում անագի աղերն ակտիվ ջրածնով վերականգնման եղանակը.

$$SnCl_2 + 4HCl + 3Mg = SnH_4 + 3MgCl_2:$$

Ստանանը սովորական պայմաններում գազային նյութ է ($t_{հալ} = -146\ ^0C$, $t_{եռ} = 52\ ^0C$): Այն համեմատաբար կայուն միացություն է և կարող է գոյություն ունենալ մի քանի օր, քայքայումը արագացնում է անագի հետքերի առկայությունը: Տաքացնելիս քայքայվում է ակնթարթորեն:

Ի տարբերություն SiH_4-ի և GeH_4-ի՝ այն հիմքերի ջրային լուծույթներում չի հիդրոլիզվում: Ունի վերականգնիչ հատկություն.

$$3SiH_4 + 2AuCl_3 = 3SiH_3Cl + 2Au + 3HCl:$$

Ստանանը շատ թունավոր է:

Ինչպես նշվել է, անագի ջրածնային միացությունները ստացվում են կողմնակի ճանապարհով: Ցավոք, լինում են դեպքեր, երբ ստանանն առաջանում է հին պահածոներում: Պահածոյի տուփի անագային շերտը փոխազդում է սննդային մթերքի բաղադրության մեջ գտնվող օրգանական թթուների հետ՝ առաջացնելով SnH_4, որը հենց հանդիսանում է պահածոյից թունավորման առաջին պատճառը:

Բացի SnH_4-ից՝ հայտնի են նաև շատ անկայուն Sn_2H_2-ը և Sn_2H_6-ը:

Sn_2H_2-ը ստացվում է ջրային լուծույթում ալյումինի թերթիկների և $K[Sn(OH)_3]$-ի փոխազդեցության արդյունքում.

$$2K[Sn(OH)_3] + 2Al + 3H_2O = Sn_2H_2 + 2K[Sn(OH)_4(H_2O)_2]:$$

Պլումբանը (PbH_4) կապարի մեծ ատոմի և ջրածնի փոքր ատոմի միջև առաջացած կովալենտ կապի ցածր կայունության պատճառով շատ անկայուն միացություն է: Հետքային քանակով այն ստացվում է՝ ցածր ջերմաստիճանում Mg_2/Pb համահալվածքը թթվով մշակելով, ինչպես նաև Pb^{2+}-ի աղերի կատոդային վերականգնումով: Հետաքրքիր է, որ Pb – H կապը կայունանում է $(C_nH_{2n+1})_x PbH_{4-x}$ տիպի խառը ալկիլհիդրիդներում, որոնք ստացվում են $PbCl_2$-ը ցածր ջերմաստիճաններում լիթիումի ալյումինահիդրիդով վերականգնելով:

Սիլիցիումի նման գերմանիումի ենթախմբի տարրերը որոշ մետաղների հետ առաջացնում են մետալիդներ՝ **գերմանիդներ՝** MGe և MGe_4 (M = ալկալիական մետաղներ), **ստանիդներ՝** Na_nSn_9 (n = 2, 9 և 4) ու **կապարիդներ՝** Na_2Pb_5 և $NaPb_3$: Գերմանիդների կառուցվածքում սիլիցիդների նման առկա են Ge_4 քառանիստերը, սակայն, ի տարբերություն Si-ի՝ Ge-ի, Sn-ի և Pb-ի համար բնութագրական են M – M կապերով կլաստերային բազմաատոմային անիոններ առաջացնելը, օրինակ՝ M^{4-} (Ցիտլյաի իոններ): Այդ իոնները կայունանում են բազմադենտային լիգանդներով (էթիլեն դիամինի կամ կրիպտանդ):

5.32. ԳԵՐՄԱՆԻՈՒՄԻ, ԱՆԱԳԻ ԵՎ ԿԱՊԱՐԻ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Գերմանիումը, անագը, կապարն իրենց թթվածնային միացություններում ցուցաբերում են +2 և +4 օքսիդացման աստիճաններ:

M(IV) միացություններում ենթախմբում վերևից ներքև M^{+4} ատոմների չափերի մեծացման զուգահեռ երկօքսիդների և այլ թթվածնավոր միացությունների շարքում կոոր-

դինացման թիվն աճում է 4-6, նվազում է **M – O** կապի կայունությունը, թուլանում են թթվային հատկությունները և, ընդհակառակը, ուժեղանում են հիմնային հատկությունները: Այն դեպքում, երբ CO_2-ը և SiO_2-ը տիպիկ թթվային օքսիդներ են, **Ge**-ի ենթախմբի տարրերի երկօքսիդները համարվում են երկդիմի օքդսիդներ, ընդ որում՝ PbO_2-ի մոտ գերակշռում են հիմնային հատկությունները: **M – O** կապի կայունության թուլացմանը զուգահեռ, նկատելիորեն նվազում է բարձրարժեք օքսիդների և թթվածնային այլ միացությունների կայունությունը, և, հակառակը, աճում են դրանց օքսիդիչ հատկությունները: Կապարի երկօքսիդը, ջերմային ցածր կայունության պատճառով այդ խմբի տարրերից միակ երկօքսիդն է, որը հնարավոր չէ ստանալ կապարը թթվածնով օքսիդացնելով: Այն ուժեղ օքսիդիչ է:

Գերմանիումի ենթախմբի տարրերը ցածրարժեք օքսիդներում օժտված են չբաժանված էլեկտրոնային զույգով, որը պայմանավորում է դրանց տարածաքիմիան և դոնորային հատկությունները:

M(II) միացությունները համարվում են վերականգնիչներ, ընդ որում՝ **Ge – Pb** շարքում վերականգնիչ հատկությունները կտրուկ նվազում են, իսկ նույն ուղղությամբ տեղի է ունենում օքսիդների ջերմային կայունության և հիմնային հատկությունների աճ: Sn^{+2} – ի և հատկապես Pb^{+2}-ի համար լուծույթներում արդեն բնութագրական է գերակշռող կատիոնային ձևը:

Գերմանիումի (II) օքսիդը ստացվում է բարձր ջերմաստիճանում հավասարամոլեկուլային քանակներով վերցրած GeO_2-ի և **Ge**-ի խառնուրդի տաքացմամբ.

$$GeO_2 + Ge = 2GeO:$$

GeO-ն ստացվում է՝ նաև **Ge**(IV) օքսիդը ենթաֆոսֆորային թթվով վերականգնելով.

$$2GeO_2 + H_3PO_2 = 2GeO + H_3PO_4:$$

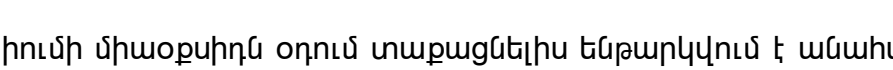
Այն կարելի է ստանալ՝ **800 – 900** ^{0}**C** տաքացված **Ge-** ի վրայով CO_2 անցկացնելով.

$$Ge + CO_2 = GeO + CO,$$

ինչպես նաև՝ ազոտի միջավայրում $Ge(OH)_2$-ի ջրազրկմամբ.

$$Ge(OH)_2 = GeO + H_2O:$$

GeO-ն հեշտությամբ կարելի է ստանալ ազոտի միջավայրում՝ **650** ^{0}**C** տաքացված **Ge**(II) քլորիդի վրա հիմքով ազդելով.



$$GeCl_2 + 2NaOH = 2NaCl + GeO + H_2O:$$

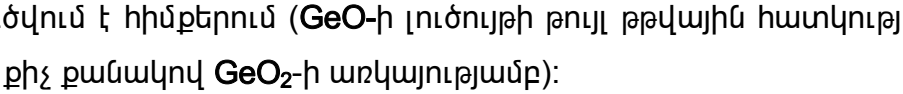
Թարմ ստացված GeO-ն կարող է ունենալ տարբեր գունավորումներ՝ դեղինից կարմիր:

Գերմանիումի միաօքսիդն օդում տաքացնելիս ենթարկվում է անահամամասնացման.

$$2GeO = Ge + GeO_2:$$

Ջրում այն վատ է լուծվում, լավ լուծվում է հալոգենաջրածնական թթուներում, քիչ քանակով լուծվում է հիմքերում (GeO-ի լուծույթի թույլ թթվային հատկությունը պայմանավորված է քիչ քանակով GeO_2-ի առկայությամբ):

Հիդրատացված GeO-ն հանդիսանում է թույլ հիմք.



$$GeO \cdot nH_2O = Ge(OH)_2 + (n-1)H_2O:$$

Գերմանիումի (II) օքսիդը ուժեղ վերականգնիչ է, օդում դանդաղ օքսիդանում է՝ փոխարկվելով GeO_2-ի, իսկ ջրածնի պերօքսիդով նշված փոխարկումը տեղի է ունենում բավականին արագ.

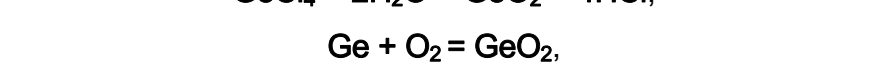
$$GeO + H_2O_2 = GeO_2 + H_2O:$$

Այն հեշտությամբ գունազրկում է $KMnO_4$-ի լուծույթը.

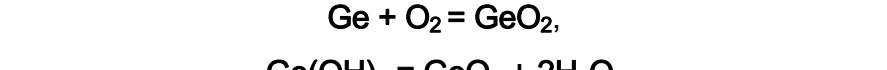
$$5GeO + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5GeO_2 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O:$$

Ge(II) օքսիդն օգտագործվում է դիէլեկտրիկային օքսիդային թաղանթների պատման համար:

Ge(IV) օքսիդը սպիտակ, բյուրեղային նյութի ձևով ստացվում է ջրային լուծույթում գերմանատների կամ հալոգենիդների հիդրոլիզով, գերմանիումի օքսիդացումով, հիդրօքսիդի ջրազրկումով, գերմանատների և հանքային թթուների փոխազդեցությամբ, GeS_2-ի օքսիդացումով, մետաղական գերմանիումի և խիտ օքսիդչ թթուների փոխազդեցությամբ.



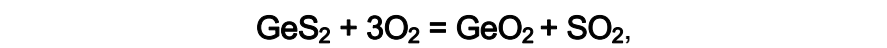
$$GeCl_4 + 2H_2O = GeO_2 + 4HCl,$$



$$Ge + O_2 = GeO_2,$$

$$Ge(OH)_4 = GeO_2 + 2H_2O,$$

$$Na_2GeO_3 + 2HCl = GeO_2 + 2NaCl + H_2O,$$



$$GeS_2 + 3O_2 = GeO_2 + SO_2,$$

$$Ge + 4HNO_3 = GeO_2 + 4NO_2 + 2H_2O:$$

Գոյություն ունեն GeO_2-ի երկու անգույն բյուրեղային ձևափոխություններ (**վեցանիստ**, **4,703 գ/սմ^3** տեսակարար զանգվածով և **քառանիստ**, **6,24 գ/սմ^3** տեսակարար զանգվածով):

Վեցանիստ կառուցվածքով GeO_2-ը ստացվում է ջրային լուծույթներում: Սովորական պայմաններում փոփոխակայուն է (մետաստաբիլ) և փոխարկվում է քառանիստ ձևափոխության: Ֆազային անցումն արագանում է ջերմաստիճանի և ճնշման բարձրացմամբ, ինչպես նաև կատալիզատորի (NH_4F) առկայությամբ: Կառուցվածքով GeO_2-ը շատ մոտ է SiO_2-ին. վեցանիստ ձևափոխությունն նմանակառույց է β կվարցին, գերմանիումի ատոմների կոորդինացիան քառանիստային է: Քառանիստային GeO_2-ը կառուցվածքով նույնանման է SiO_2-ի բարձր ճնշման (ստիշովիտի) ձևափոխությանը՝ Ge-ի ատոմների ութանիստային կոորդինացիայով:

GeO_2-ի հալույթի արագ սառեցման ժամանակ ստացվում է **ապակենման** ձևափոխությունը, որը, ի տարբերություն SiO_2-ի, արագ ապակիացվում է:

GeO_2-ը թթվային հատկությունների գերակշռմամբ երկդիմի է:

Փոփոխակայուն վեցանիստային և ապակենման ձևափոխությունները նման են իրենց հատկություններով: Դրանք ավելի ռեակցիաունակ են, քան քառանիստայինը, ունեն ջրում ավելի մեծ լուծելիություն, լուծելի են պլավիկյան և քլորաջրածնական թթուներում, լավ լուծվում են հիմքերի լուծույթներում.

$$GeO_2 + 4HCl_{(խ)} = GeCl_4 + 2H_2O,$$

$$GeO_2 + NaOH = Na_2GeO_3 + H_2O,$$

այն դեպքում, երբ քառանիստային GeO_2-ը թթուների հետ չի փոխազդում, իսկ հիմքերի տաք խիտ լուծույթներում լուծվում է դանդաղ:

Քիմիական ակտիվության այդ տարբերությունը բացատրվում է նրանով, որ քառանիստային GeO_2-ում գերմանիումի յուրաքանչյուր ատոմ շրջապատված է թթվածնի վեց ատոմներով (ռութիլի կառուցվածք), իսկ վեցանիստ և ապակենման (ամորֆ) ձևափոխություններում՝ չորս, հետևաբար վերջիններում գերմանիումը կոորդինատապես հագեցված չէ, որով և պայմանավորված է դրանց ավելի մեծ ակտիվությունը:

Գերմանիումի (IV) օքսիդը օգտագործվում է որպես միջանկյալ նյութ «մետաղական» գերմանիումի ստացման համար, ինչպես նաև լյումինաֆորների և մեծ բեկման ցուցիչով ու մեծ խտությամբ հատուկ ապակիների ստացման համար: Գերմանիումային ապակիներից ստանում են ապակեթել: Ապակիներին GeO_2-ի ավելացումը մեծացնում է ենթակարմիր (ինֆրակարմիր) մարզում ապակու լուսաթափանցելիությունը:

Անագի (II) օքսիդը (SnO) ստացվում է անագի (II) միացությունների խիտ լուծույթների և ալկալիական մետաղների հիդրօքսիդների, կարբոնատների կամ ցիանիդների խիտ լուծույթների փոխազդեցությունով.

$$SnCl_2 + 2NaOH = SnO + 2NaCl + H_2O,$$

$$SnCl_2 + Na_2CO_3 = SnO + 2NaCl + CO_2,$$

$$SnCl_2 + 2KCN + H_2O = SnO + 2KCl + 2HCN:$$

SnO-ն ստացվում է նաև CO_2-ի միջավայրում 100 ^{0}C-ում $Sn(OH)_2$-ի ջրազրկումով.

$$Sn(OH)_2 = SnO + H_2O:$$

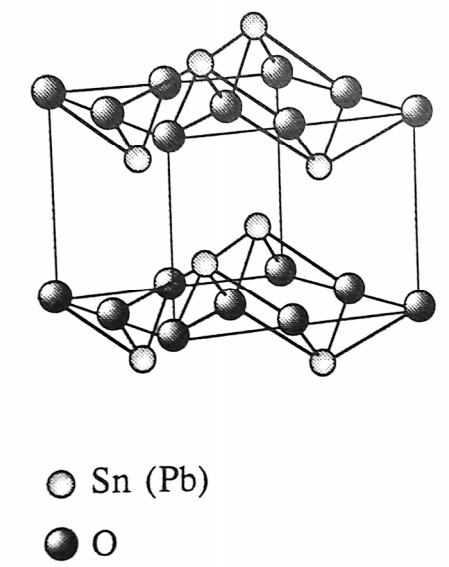
SnO կարելի է ստանալ չեզոք միջավայրում անագի օքսալատի տաքացումով.

$$SnC_2O_4 = SnO + CO + CO_2,$$

Անագի (II) օքսիդը հայտնի է մի քանի բյուրեղական ձևափոխություններով: Ամենասովորականը՝ **կապտասևագույնը**, ստացվում է՝ $SnCl_2$-ի ջրային տաք լուծույթի վրա ամոնիակով ազդելով.

$$SnCl_2 + 2NH_3 + H_2O = SnO + 2NH_4Cl:$$

Այն ունի շերտավոր կառուցվածք, որում մետաղի յուրաքանչյուր ատոմ միացած է իրենից մի կողմի վրա քառանիստի ձևով դասավորված թթվածնի չորս ատոմների հետ (նկ. 5.21): Շերտերի միջև Sn – Sn հեռավորությունը **0,370 նմ** է: Sn (II) ատոմի չբաժանված էլեկտրոնային զույգը զբաղեցնում է բուրգի գագաթը:



Նկ. 5.21 SnO-ի և PbO-ի կառուցվածքները:

SnO-ի փոփոխակայուն **կարմիր** ձևափոխությունը, որը քիմիապես ավելի չեզոք է, ստացվում է **50 ^{0}C**-ում **1,06 գ/սմ^3** տեսակարար զանգվածով քացախաթթվի և **Sn(OH)$_2$**-ի փոխազդեցությամբ.

$$3Sn(OH)_2 + 2CH_3COOH = 2SnO + Sn(CH_3COO)_2 + 4H_2O:$$

SnO-ն օդում կայուն է, սակայն օդում կամ թթվածնի առկայությամբ տաքացնելիս փոխարկվում է **SnO$_2$**-ի, իսկ առանց թթվածնի տաքացման ժամանակ ենթարկվում է անհամամասնացման.

$$2SnO = Sn + SnO_2:$$

Ջրում չի լուծվում, լուծվում է թթուներում և հիմքերի տաք լուծույթներում.

$$SnO + 2HCl = SnCl_2 + H_2O,$$

$$2SnO + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Sn(OH)_6] + Sn:$$

Ջրածնով, ածխածնով, էթիլ սպիրտով և այլ վերականգնիչներով վերականգնվում է մետաղական անագի.

$$6SnO + C_2H_5OH \overset{t^0}{=} 6Sn + 2CO_2 + 3H_2O:$$

Անագի (II) օքսիդը օգտագործվում է սուտակային ապակիների համար որպես սև գունանյութ, ինչպես նաև համարվում է ելանյութ **Sn**(II) տարբեր միացությունների ստացման համար:

Անագի երկօքսիդը (SnO$_2$) բնության մեջ հանդիպում է կասիտերիտ («անագային քար») հանքանյութի ձևով: Արհեստականորեն այն կարելի է ստանալ՝ մետաղական անագը թթվածնով օքսիդացնելով, ջրային գոլորշու հոսքում մետաղական անագի տաքացումով, ինչպես նաև **Sn**(II) և **Sn**(IV) միացությունները թթվածնի հոսքում շիկացնելով.

$$Sn + O_2 = SnO_2,$$

$$Sn + 2H_2O = SnO_2 + 2H_2,$$

$$SnS + 2O_2 = SnO_2 + SO_2,$$

$$SnC_2O_4 + O_2 = SnO_2 + 2CO_2:$$

Անագի (IV) օքսիդը ռութիլի կառուցվածքով, ջրում, նոսր թթուներում և հիմքերում չլուծվող, հիմնային հատկությունների գերակշռմամբ երկդիմի և դժվարահալ **($t_{հալ}$ = 2000 ^{0}C, $t_{եռ}$ = 2500 ^{0}C)** սպիտակ նյութ է:

SnO$_2$-ը լուծելի վիճակի է անցնում ալկալիական մետաղների հիդրօքսիդների կամ սոդայի և ծծմբի խառնուրդի հետ հալեցնելիս.

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

$$SnO_2 + 2Na_2CO_3 + 4S = Na_2SnS_3 + Na_2SO_4 + CO_2:$$

Անագ **Sn**(IV) օքսիդի և ածխածնի խառնուրդը քլորի հոսանքում շիկացնելիս ստացվում է **Sn**(IV) քլորիդ.

$$SnO_2 + C + 2Cl_2 = SnCl_4 + CO_2:$$

Անագի (IV) օքսիդն օժտված է թույլ օքսիդիչ հատկություններով և տարբեր վերականգնիչներով վերականգնվում է մետաղական անագի.

$$SnO_2 + C \overset{t^0}{=} Sn + CO_2,$$

$$SnO_2 + 4C_2H_5OH \overset{t^0}{=} Sn + 2CH_3CHO + 2C_2H_4 + 4H_2O,$$

$$SnO_2 + 2KCN = Sn + 2KCNO:$$

Բազմազան է SnO_2-ի կիրառությունը: Բնական կասիտերիտն օգտագործվում է մետաղական անագի ստացման համար, որպես բաղադրիչ՝ սպիտակ ներկերի ստացման ժամանակ, օրգանական քիմիայում՝ որպես կատալիզատոր (տեղակալման և հիդրոլիզի ռեակցիաներում), որպես փայլեցնող նյութ, ինչպես նաև նուրբ նրբաթիթեղի ձևով՝ որպես կիսահաղորդիչ:

Անագի համար կապարի նման, միաօքսիդներից և երկօքսիդներից բացի, հայտնի է նաև, այսպես կոչված, խառը օքսիդը՝ Sn_3O_4:

Կապարը առաջացնում է չորս թթվածնային միացություններ՝ երկու համասեռ արժեքականությամբ՝ **PbO** և PbO_2, երկու խառը արժեքականությամբ՝ Pb_2O_3 և Pb_3O_4:

Քանի որ, կապարին ավելի բնութագրական է **+2** օքսիդացման աստիճանը, դրա թթվածնային միացություններից ամենակայունը **PbO**-ն է.

Կապարի (II) օքսիդը ստացվում է՝ հալված մետաղը **630** ^{0}**C**-ում թթվածնով օքսիդացնելով, կապարի (II) հիդրօքսիդի ջրազրկումով, PbO_2-ի և թթվածնավոր թթուների կապարի (II) աղերի քայքայումով.

$$2Pb + O_2 = PbO,$$

$$Pb(OH)_2 = PbO + H_2O,$$

$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2:$$

Հայտնի են կապարի (II) օքսիդի երկու ձևափոխություններ՝ ցածր ջերմաստիճանային՝ **կարմիր**, քառանիստային կառուցվածքով **α PbO**-ն **(գլյոտ)** և բարձր ջերմաստիճանային՝ շեղանկյունաձև, **դեղին β PbO**-ն (**մասիկոտա**), որոնց փոխադարձ անցումը տեղի է ունենում **489** ^{0}**C**-ում.

$$PbO \overset{489\ ^0C}{\leftrightarrows} PbO$$

(կարմիր) (դեղին)

Իր կառուցվածքով կապարի (II) օքսիդը (երկու ձևափոխություններն էլ) նման է **SnO**-ին (նկ. 5.21) միայն այն տարբերությամբ, որ **α PbO**-ում **Pb – O** հեռավորություն-ները նույնն են (**0,230 նմ**), իսկ **β PbO**-ում տարբեր են (երկուսը՝ **0,230 նմ**, երկուսը՝ **0,249 նմ**):

Կապարի (II) օքսիդը ջրում գործնականորեն չի լուծվում: Ի տարբերություն գեր-մանիումի և անագի միաօքսիդների՝ **PbO**-ն ունի գերակշռող հիմնային հատկություն, լուծվում է թթուներում՝ առաջացնելով **Pb**(II) աղեր, հատկապես այն լավ լուծվում է ազոտական թթվում և քացախաթթվում, քանի որ առաջացած նիտրատը և ացեցատը լավ լուծվում են ջրում.

$$PbO + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O:$$

Քլորաջրածնական և ծծմբական թթուներով մշակելիս **PbO**-ի մակերևույթը պատվում է դժվարալույծ քլորիդի ու սուլֆատի շերտով, և գործընթացը կանգ է առ-նում: **PbO**-ն լուծվում է միայն հիմքերի խիտ լուծույթներում՝ առաջացնելով երկարժեք **հիդրոքսոպլումբատներ՝** $[Pb(OH)_3]^-$, $[Pb(OH)_4]^{2-}$ և $[Pb(OH)_6]^{4-}$:

Տաքացնելիս **PbO**-ն փոխազդում է թթուների, ծծմբի, ծծմբածխածնի և NH_4Cl-ի հետ:

$$6PbO + O_2 \overset{t^0}{=} 2Pb_3O_4,$$

$$2PbO + 3S \overset{t^0}{=} 2PbS + SO_2,$$

$$2PbO + 2CS_2 + 3O_2 \overset{t^0}{=} 2PbS + 2SO_2 + 2CO_2,$$

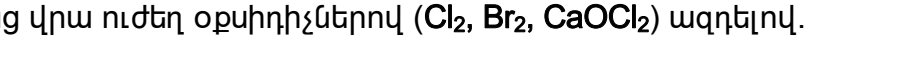
$$4PbO + 2NH_4Cl + 3O_2 = PbCl_2 \bullet 3PbO + 2NH_3 + H_2O:$$

Վերականգնիչներով վերականգնվում է մետաղական կապարի:

Կապարի (II) օքսիդը օգտագործվում է հատուկ ապակիների արտադրության մեջ, գեղանկարչության մեջ՝ յուղային ներկեր ստանալու համար, ինչպես նաև ջնարակ ստանալու համար:

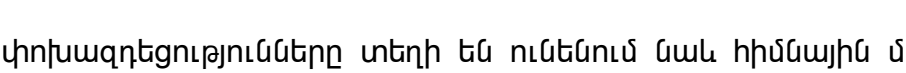
Կապարի բարձրարժեք օքսիդը (PbO_2) բնության մեջ հազվադեպ հանդիպում է **պլատտներիտ** հանքատեսակի ձևով:

Կապարի (IV) օքսիդը ստացվում է՝ կապարային սուրիկը (Pb_3O_4) ազոտական թթվով քայքայելով.



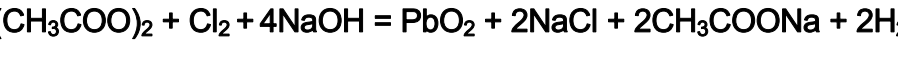
$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 = 2Pb(NO_3)_2 + PbO_2 + 2H_2O,$$

ինչպես նաև Pb^{2+} – աղերի էլեկտրակաքիմիական օքսիդացումով.

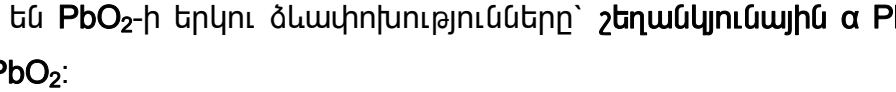


$$PbSO_4 + 2H_2O - 2e = PbO_2 + H_2SO_4 + 2H^+,$$

կամ էլ դրանց վրա ուժեղ օքսիդիչներով (Cl_2, Br_2, $CaOCl_2$) ազդելով.

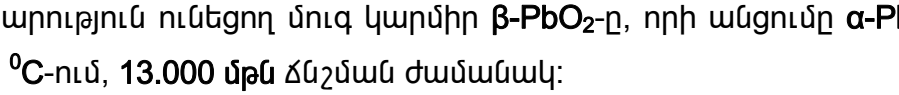


$$Pb(CH_3COO)_2 + Cl_2 + 2H_2O = PbO_2 + 2CH_3COOH + 2HCl,$$



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

Նշված փոխազդեցությունները տեղի են ունենում նաև հիմնային միջավայրում, օրինակ՝



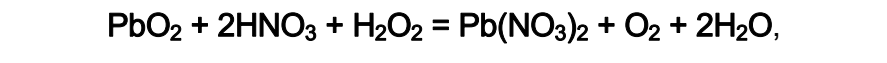
$$Pb(CH_3COO)_2 + Cl_2 + 4NaOH = PbO_2 + 2NaCl + 2CH_3COONa + 2H_2O:$$

Հայտնի են PbO_2-ի երկու ձևափոխությունները՝ **շեղանկյունային α PbO_2** և **քառանիստային β PbO_2**:

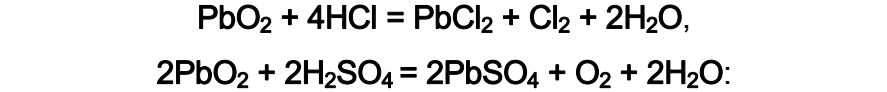
Սովորական պայմաններում ավելի կայուն է **[PbO_4]** ութանիստերում **Pb – O** կապի **0,218 նմ** երկարություն ունեցող մուգ կարմիր **β-PbO_2**-ը, որի անցումը **α-PbO_2**-ի տեղի է ունենում **300 ^{0}C**-ում, **13.000 մթն** ճնշման ժամանակ:

Մթնոլորտային ճնշման տակ **280 ^{0}C**-ում **β-PbO_2**-ը սկսում է քայքայվել՝ փոխարկվելով **Pb_3O_4**-ի, անջատելով **O_2**, իսկ ավելի անկայուն **α PbO_2**-ը քայքայվում է արդեն **200 ^{0}C**-ում: **600 ^{0}C**-ում **α-PbO_2**-ի տաքացումը առաջացնում է **PbO** (թթվածնի անջատումով):

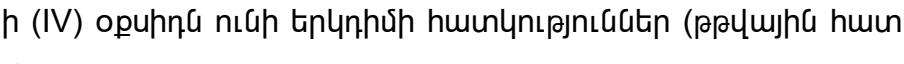
Կապարի (IV) օքսիդը ջրում, նոսր հանքային թթուներում և չի լուծվում, բայց ցուցաբերելով ուժեղ օքսիդիչ հատկություններ՝ լուծելի վիճակի է անցնում նոսր ազոտական թթվի և ջրածնի պերօքսիդի խառնուրդում, խիտ քլորաջրածնական և ծծմբական թթուներում.



$$PbO_2 + 2HNO_3 + H_2O_2 = Pb(NO_3)_2 + O_2 + 2H_2O,$$



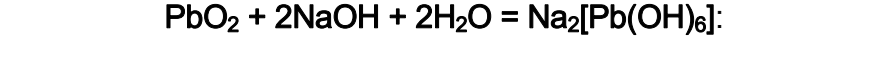
$$PbO_2 + 4HCl = PbCl_2 + Cl_2 + 2H_2O,$$



$$2PbO_2 + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + O_2 + 2H_2O:$$

Կապարի (IV) օքսիդն ունի երկդիմի հատկություններ (թթվային հատկությունների գերակշռմամբ):

Մանրադիսպերս **PbO_2**-ը դանդաղ լուծվում է հիմքերի լուծույթներում՝ առաջացնելով **$[Pb(OH)_6]^{2-}$** կոմպլեքսային հեքսահիդրոքսոկապարատ իոններ, որոնք կայուն են հիմնային միջավայրում.



$$PbO_2 + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Pb(OH)_6]:$$

PbO_2-ի թթվային հատկությունների գերակշռությունը հանգեցնում է նրան, որ հիմնային օքսիդների հալույթում առաջացնում է **օրթոկապարատներ**, օրինակ՝

$$PbO_2 + 2CaO = Ca_2[PbO_4]$$

Լինելով ուժեղ օքսիդիչ ($E^0(PbO_2/Pb^{2+}) = 1,46$ Վ)՝ PbO_2 -ը ի վիճակի է նույնիսկ ջուրը օքսիդացնել մինչև թթվածին: Ծծմբի փոշին կամ կարմիր ֆոսֆորը PbO_2-ի հետ տրորելիս բոցավառվում են: Ծծմբի (IV) օքսիդը PbO_2-ի հետ փոխազդում է սովորական պայմաններում՝ առաջացնելով $PbSO_4$:

$$PbO_2 + SO_2 = PbSO_4:$$

Մանգանի (II) աղերին այն թթվային միջավայրում օքսիդացնում է մինչև Mn^{+7}.

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

Կապարի (IV) օքսիդն օգտագործվում է որպես օքսիդիչ ինչպես լաբորատոր գործնական աշխատանքներում, այնպես էլ արդյունաբերությունում (լուցկու արտադրություն):

Կապարի համար հայտնի են նաև, խառը օքսիդացման աստիճաններով թթվածնավոր միացությունները՝ Pb_2O_3 և Pb_3O_4, որոնք պարունակում են +2 և +4 օքսիդացման աստիճաններով կապար՝ չնայած նրան, որ այդ միացությունները կարելի է դիտարկել որպես կապարի **մետապլումբատներ** և **օրթոպլումբատներ**:

Pb_2O_3 ($Pb^{II}Pb^{IV}O_4$) գոյություն ունի երկու ձևափոխություններով՝ **նարնջագույն** (խորանարդային) և **սև** ասեղնաձև:

Նարնջագույն Pb_2O_3-ը ստացվում է՝ PbO-ն կամ PbO_2-ը 580 ^0C-ից 620 ^0C միջակայքում տաքացնելով.

$$4PbO + O_2 \xrightarrow{580\text{-}620\ ^0C} 2Pb_2O_3 \xleftarrow[-O_2]{580\text{-}620\ ^0C} 4PbO_2,$$

ինչպես նաև կապարի որոշ թթվածնավոր աղերի քայքայումով.

$$2PbCO_3 \xrightarrow[-CO_2]{220\ ^0C} PbCO_3 \bullet PbO \xrightarrow[-CO_2]{260\ ^0C} Pb_2O_3:$$

Սև Pb_2O_3 -ը ստացվում է 250 ^0C-ում $NaOH$-ի լուծույթում PbO_2-ի քայքայումով: Այդ ձևի կառուցվածքի մեջ Pb^{II}-ի ատոմները գտնվում են $[Pb^{II}O_6]$ շեղված ութանիստերի շերտերի միջև, որոնց մեջ $Pb^{IV} - O$ միջին հեռավորությունը հավասար է 0,128 նմ: Pb^{II}-ի յուրաքանչյուր ատոմը շրջապատված է թթվածնի 6 ատոմներով, որոնք գտնվում են շեղված խորանարդի գագաթներում, իսկ մի նիստի անկյունագծի ծայրերում գտնվող գագաթները մնում են չզբաղեցված: $Pb^{II} - O$ երեք հեռավորությունները կարճ են (0,231,

0,243 և **0,244 նմ**), երեքը՝ ավելի երկար (**0,264, 0,291** և **0,300 նմ**), իսկ Pb^{II} – Pb^{II} հեռավորությունը կազմում է մոտավորապես **0,35 նմ** (ինչպես մետաղում):

Pb_2O_3-ը օդում կայուն է: **350 – 500** ^0C տաքացնելիս, անջատելով թթվածին, փոխարկվում է Pb_3O_4-ի, իսկ **500** ^0C-ից բարձր՝ **PbO**-ի: Ջրում չի լուծվում, ազոտական թթվի և հիմքերի տաք լուծույթների հետ փոխազդեցության ժամանակ փոխարկվում է Pb^{II} և Pb^{IV} միացությունների.

$$Pb_2O_3 + HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + PbO_2 + H_2O,$$

$$Pb_2O_3 + 2KOH + H_2O = K_2\,[Pb(OH)_4] + PbO_2:$$

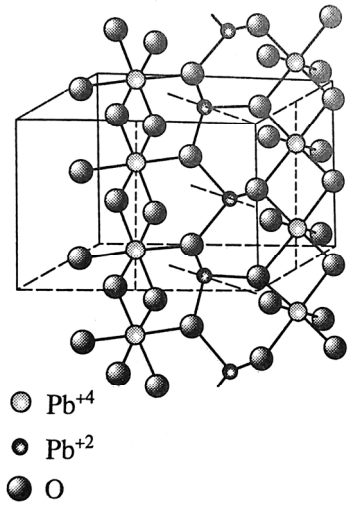
Խառը օքսիդացման աստիճաններով կապարի կատիոն պարունակող հաջորդ «օքսիդը», որը շատ վաղուց օգտագործվում է որպես կարմիր ներկերի գունանյութ, **կապարային սուրիկն** է (Pb_3O_4):

Կապարային սուրիկը ստացվում է՝ կապարը **500** ^0C-ում օդում օքսիդացնելով, ինչպես նաև կապարի բարձրարժեք օքսիդի շիկացումով.

$$3PbO_2 \xrightarrow{t^0} Pb_3O_4 + O_2:$$

Գործընթացը տեղի է ունենում աստիճանական՝ միջանկյալ $Pb_{12}O_{19}$ (**293** ^0C) և $Pb_{12}O_{17}$ (**351** ^0C) թթվածնավոր միացությունների առաջացումով:

Կապարային սուրիկը կարմրանարնջագույն, բյուրեղական նյութ է, այն ունի միայն մեկ ձևափոխություն՝ **քառանիստային**: Կապարային սուրիկը ($Pb^{II}Pb^{IV}O_4$), կառուցված է հակադիր կողերով մասնատված $[Pb^{IV}O_6]$ ութանիստերի շղթաներից (**Pb – O 0,214 նմ**), որոնք իրար հետ կապված են թթվածնի երեք ատոմների հետ եռանկյուն բուրգ առաջացնող Pb^{II}-ի ատոմներով (նկ. 5.22):



Նկ. 5.22. Կապարային սուրիկի կառուցվածքը:

Կապարային սուրիկը ջրում չի լուծվում, թունավոր է: Pb_3O_4 -ում Pb -ի տարբեր օքսիդացման աստիճաններով ատոմների առկայությունը կարելի է ապացուցել՝ այն սառցային քացախաթթվով կամ ազոտական թթվով մշակելով.

$$Pb_3O_4 + 8CH_3COOH = Pb(CH_3COO)_4 + 2Pb(CH_3COO)_2 + 4H_2O,$$

$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 = PbO_2 + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O:$$

Pb_3O_4-ը 550 ^0C-ից բարձր ջերմաստիճանում օդում քայքայվում է՝ փոխարկվելով PbO-ի, անջատելով թթվածին: Ունի օքսիդիչ հատկություններ, ծծմբական և ազոտական թթուների առկայությամբ հեշտությամբ վերականգնվում է H_2O_2-ով կամ էլ ածխածնի, ջրածնի և այլ վերականգնիչների հետ տաքացման արդյունքում.

$$Pb_3O_4 + H_2O_2 + 6HNO_3 = 3Pb(NO_3)_2 + 4H_2O + O_2,$$

$$Pb_3O_4 + 4H_2 \xrightarrow{350\ ^0C} 3Pb + 4H_2O:$$

5.33. ԳԵՐՄԱՆԻՈՒՄԻ ԵՆԹԱԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՀԻԴՐԱՏՆԵՐԸ ԵՎ ԴՐԱՆՑ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ԱՂԵՐԸ

14-րդ խմբի տարրերի ընդհանուր բնութագրման համար կարևոր է, թե ինչպես են փոխվում օքսիդների և հիդրօքսիդների թթվահիմնային հատկություններն ածխածինից և սիլիցիումից գերմանիում, անագ ու կապար անցման ժամանակ:

Ի տարբերություն ածխածնի (IV) և սիլիցիումի (IV) միացությունների, որոնց մոտ գերակշռում են **թթվային** հատկությունները, Ge^{4+}-ի միացությունները (հատկապես GeO_2-ի հիդատները) կարելի է դասել **երկդիմի** միացությունների շարքին, իսկ Sn^{4+} ու Pb^{4+} ածանցյալների մոտ բավականին արտահայտված են **հիմնային** հատկությունները:

$Ge(OH)_2$-ը ստացվում է կարմրանարնջագույն նստվածքի ձևով հաշվարկային քանակով Ge(II)-ի աղերի և հիմքերի փոխազդեցության ժամանակ կամ Ge(II)-ի հալոգենիտների հիդրոլիզով.

$$GeCl_2 + 2KOH = Ge(OH)_2 + 2KCl,$$

$$GeCl_2 + 2H_2O = Ge(OH)_2 + 2HCl:$$

Հարկ է նշել, որ Ge(II) հալոգենիդների և հիմքերի փոխազդեցության ժամանակ, կախված ելանյութերի քանակական հարաբերությունից, կարող է կարմիր նստվածքի ձևով ստացվել **Ge(II) օքսոհալոգենիդ**, օրինակ՝

$$2GeCl_2 + 2KOH = Ge_2OCl_2 + 2KCl + H_2O:$$

Գերմանիումի (II) հիդրօքսիդն անկայուն միացություն է, CO_2-ի միջավայրում տաքացնելիս փոխարկվում է GeO-ի: Ունի երկդիմի հատկություններ. լուծվելով ուժեղ թթուներում. առաջացնում է Ge(II) աղեր, իսկ հիմքերի խիտ լուծույթներում՝ $M_2[Ge(OH)_4]$ ($M = Na^+, K^+$) ընդհանուր բաղադրությամբ **քառահիդրօքսո** միացություններ:

Գերմանիումի բարձրաժեք հիդրօքսիդի բաղադրությունը չի համապատասխանում H_2GeO_3 կամ $Ge(OH)_4$ պարզ բանաձևերին. այն հիդրատացված Ge(IV) օքսիդ է՝ $GeO_2 \cdot nH_2O$, ($n > 2$), որի հատկություններն որոշվում են միացված ջրի քանակությամբ: Չնայած GeO_2-ի և SiO_2-ի կառուցվածքները նման են, բայց, ի տարբերություն SiO_2-ի, GeO_2-ը ջրում լուծվում է. լուծույթներն ունեն թթվային ռեակցիա և օժտված են նկատելի էլեկտրահաղորդականությամբ, հետևաբար կարելի է համարել, որ GeO_2-ի ջրում լուծման ժամանակ առաջանում է թույլ գերմանական թթու: GeO_2-ում Ge (IV)-ի կոորդինացման թիվը, ըստ թթվածնի, 4 է և հիդրատացման ժամանակ OH^- իոնների (կամ H_2O դիպոլների) միացման հաշվին կարող է աճել 6-ի, որի ժամանակ կարող են առաջանալ լուծույթ անցնող $H_2[GeO_2(OH)_2]$ չեզոք մոլեկուլներ և $[GeO_2(OH)_2]^{2-}$ իոններ: Երբ լուծույթի խտությունը ստացվում է բավականին բարձր (> 0,01 մոլ Ge/լ), տեղի է ունենում այդ օքսոհիդրօքսո միացությունների պոլիմերացում:

Հիդրատացված GeO_2-ը կարող է առաջացնել և՛ իրական, և՛ կոլոիդ լուծույթներ:

$GeO_2 \cdot nH_2O$-ի թթվային դիսոցման առաջին և երկրորդ հաստատունները համապատասխանաբար հավասար են՝ $K_1 = 7,9 \cdot 10^{-10}$ և $K_2 = 2,0 \cdot 10^{-13}$ ու իրենց արժեքներով մոտ են H_4SiO_4-ի դիսոցման համապատասխան հաստատուններին:

Գերմանիումի (IV) օքսիդի հիդրատը կարելի է դասել **երկդիմի** միացությունների շարքին, քանի որ առաջացնում է երկու տեսակի ածանցյալներ՝ **անիոնային** ձևի (M_2GeO_3 (բյուրեղային), $M_2[Ge(OH)_6]$ (լուծույթում)) և **կատիոնային** ձևի (օրինակ՝ $GeCl_4$):

Անիոնային հիդրօքսոկոմպլեքսները ստացվում են՝ Ge(IV)-ի աղերի լուծույթների վրա հիմքերի ավելցուկով ազդելով:

Լուծույթում գերմանիումի (IV) աղերի բաղադրությունը կախված է գերմանիումի կոնցենտրացիայից և լուծույթի թթվայնությունից: Այսպես, երբ pH = 7÷10 հիմնականում առաջանում են մետագերմանատ իոններ՝ GeO_3^{2-}, իսկ երբ pH-ը մեծ է 11-ից, հայտնաբերվում են $[Ge(OH)_6]^{2-}$ հիդրօքսոկոմպլեքսներ, այսինքն՝ տեղի է ունենում գերմանիումի շրջապատի օքսոխմբերի լրիվ փոխարկումը հիդրօքսոխմբերով: pH 1–7

միջակաքում գերմանիում պարունակող անիոնների հետ միաժամանակ գոյություն ունեն նաև գերմանիում պարունակող կատիոններ:

Գերմանական թթվի աղերը՝ **մետագերմանատները** և **օրթոգերմանատները** ($M^1_2GeO_3$, $M^1_4GeO_4$), բյուրեղական վիճակում ստացվում են պինդ ֆազային սինթեզով, օրինակ՝

$$Na_2CO_3 + GeO_2 = Na_2GeO_3 + CO_2:$$

Ալկալիական մետաղների մետագերմանատները ջրում լուծելի են և ուժեղ հիդրոլիզվում են.

$$Na_2GeO_3 + H_2O \rightleftarrows GeO_2 + 2NaOH$$

Գերմանատներն ազոտական թթվով մշակելիս ստացվում է GeO_2-ի նստվածք.

$$Na_2GeO_3 + 2HNO_3 = GeO_2 + 2NaNO_3 + H_2O:$$

Հայտնի են նաև **բազմագերմանատներ**, օրինակ՝ թալիումի պենտագերմանատը ($Tl_2Ge_5O_{11}$), որը ջրում և սպիրտում դժվարալույծ սպիտակ նյութ է, ստացվում է՝ GeO_2-ի 0,5 %-անոց ջրային լուծույթը Tl_2CO_3-ով չեզոքացնելով.

$$5GeO_2 + Tl_2CO_3 = Tl_2Ge_5O_{11} + CO_2:$$

Գերմանատներն օգտագործվում են որպես լյումինաֆորների ակտիվատորներ:

Գերմանիումն առաջացնում է նաև **պերօքսոգերմանատներ**: Եթե նատրիումի կամ կալիումի մետագերմանատները մշակվեն 30 %-անոց ջրածնի պերօքսիդով, ապա կստացվեն $Na_2GeO_5 \cdot 4H_2O$ կամ $K_2GeO_5 \cdot 4H_2O$ բաղադրություններով պերօքսոգերմանատներ:

Թթվածնավոր թթուների գերմանիումի (IV) աղերը անկայուն են և չունեն գործնական կիրառություն:

Թթվածնավոր թթուների Ge(IV) աղերից գերմանիումի ացետատը ($Ge(CH_3COO)_4$) անգույն բյուրեղների ձևով անջատվում է ցածր ճնշման և ջերմաստիճանի պայմաններում քացախաթթվական անհիդրիդում $GeCl_4$-ի և թալիումի (I) ացետատի փոխազդեցությունից առաջացած լուծույթի խտացումով:

Գերմանիումի (IV) սուլֆատը ստացվում է 160 ^{0}C-ում զոդված սրվակում $GeCl_4$-ի և SO_3-ի փոխազդեցությամբ.

$$GeCl_4 + 4SO_3 = Ge(SO_4)_2 + 2SO_2 + Cl_2:$$

$Ge(SO_4)_2$-ը 3,98 **գ/սմ^3** տեսակարար զանգվածով անգույն բյուրեղային նյութ է, որը **200 ^{0}C**-ում քայքայվում է.

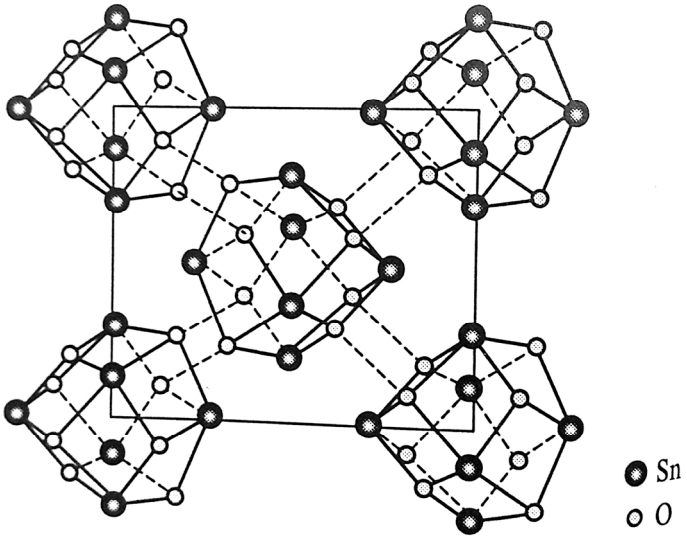
$$Ge(SO_4)_2 = GeO_2 + 2SO_3:$$

Այն հեշտորեն փոխազդում է ջրի և հիմքերի հետ.

$$Ge(SO_4)_2 + 2H_2O = GeO_2 + 2H_2SO_4,$$
$$Ge(SO_4)_2 + 6NaOH = Na_2GeO_3 + Na_2SO_4 + 3H_2O:$$

Անագի (II) օքսիդի հիդրատը՝ $Sn(OH)_2 \cdot nH_2O$ սպիտակ նստվածքի ձևով ստացվում է՝ անագի (II) աղերի լուծույթների վրա սոդայի կամ հիմքերի նոսր լուծույթներով ազդելով: Սովորաբար անագի (II) օքսոհիդրատը ներկայացնում են **$Sn(OH)_2$**-ի ձևով, սակայն իրականում ստացվում է անվերջ կառուցվածքում ջրածնային կապով կապված, **Sn – Sn** (**0,259 նմ**) կապ պարունակող **օքսոհիդրատ՝ $Sn_6O_4(OH)_4$** (նկ. 5.23).

$$6SnSO_4 + 12NaOH = Sn_6O_4(OH)_4 + 6Na_2SO_4 + 4H_2O:$$



Նկ. 5.23. $Sn_6O_4(OH)_4$-ի կառուցվածքը (ջրածնի ատոմները չեն ցուցադրված):

Սակայն սպիտակ, ամորֆ **$Sn(OH)_2$**-ի (կառուցվածքը հայտնի չէ) նստվածք ստացվում է քառահիդրոֆուրանի միջավայրում անագի օրգանական ածանցիալներից՝ ըստ հետևյալ ռեակցիայի.

$$2(CH_3)_3SnOH + SnCl_2 = Sn(OH)_2 + 2(CH_3)_3SnCl:$$

Անագի հիդրոքսիդը ջրում գործնականորեն չի լուծվում (**ԼԱ = 1,4 • 10^{-28}**): Երկդիմի հատկության շնորհիվ լուծվում է թթուներում՝ առաջացնելով **Sn(II)** կատիոններ պարունակող աղեր.

$$Sn(OH)_2 + 2HCl = SnCl_2 + 2H_2O,$$

իսկ հիմքերի հետ փոխազդելով՝ առաջացնում է անագի (II) անիոններ պարունակող **հիդրոքսանագիտներ** կամ **անագիտներ.**

$$Sn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Sn(OH)_4]:$$

Կախված ավելացվող հիմքի քանակից և կոնցենտրացիայից՝ հիդրոքսոկոմպլեքսների բաղադրությունը փոխվում է, կարող են առաջանալ **$Na[Sn(OH)_3]$**, **$Na_4[Sn(OH)_6]$** և այլ բաղադրություններով հիդրոքսոկոմպլեքսներ:

Հիդրոքսանագիտների լուծույթները տաքացնելիս ենթարկվում են անհամամասնացման.

$$2Na[Sn(OH)_3] = Sn + Na_2[Sn(OH)_6]:$$

Հենց դրանով է պայմանավորված **Sn(IV)**-ի ածանցյալների առաջացումը մետաղական անագը հիմքերի տաք լուծույթներում լուծման ժամանակ.

$$Sn + 2NaOH + 4H_2O = Na_2[Sn(OH)_6] + 2H_2:$$

Քանի որ **$SnO \cdot nH_2O$**-ի թթվային և հիմնային հատկությունները թույլ են արտահայտված, **Sn(II)**-ի աղերը և անագիտները լուծույթում ուժեղ հիդրոլիզվում են:

Քանի որ անագին ավելի բնութագրական է **+4** օքսիդացման աստիճանը, անագիտների լուծույթները համարվում են ուժեղ վերականգնիչներ, օրինակ՝ հիմնային միջավայրում անագ (II)-ը բիսմուտ (III)-ին վերականգնում է մինչև մետաղ.

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

Անագի (II) կատիոնային ձև պարունակող թթվածնային թթուների աղերից հայտնի են սուլֆատը, նիտրատը և ացետատը:

Անագի (II) սուլֆատը ստացվում է՝ մետաղական անագը ծծմբական և քլորաջրածնական թթուների խառնուրդում լուծելով.

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2,$$

$$SnCl_2 + H_2SO_4 = SnSO_4 + 2HCl:$$

Լուծույթից այն բյուրեղանում է անգույն, ասեղնաձև բյուրեղների տեսքով: Լավ լուծվում է ջրում: Տաքացնելիս քայքայվում է.

$$SnSO_4 = SnO_2 + SO_2,$$

130 – 200 ^{0}C-ում հեշտությամբ վերականգնում է ծծմբական թթվին.

$$SnSO_4 + 2H_2SO_4 = Sn(SO_4)_2 + SO_2 + 2H_2O:$$

Անագի (II) նիտրատը՝ $Sn(NO_3)_2$, ստացվում է՝ անագը նոսր ազոտական թթվում լուծելով: Լուծույթի խտացման ժամանակ անջատվում է $Sn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ բյուրեղահիդրատը:

Անագի (II) ացետատը դեղնավուն փոշու ձևով ստացվում է անագի և անջուր քացախաթթվի փոխազդեցությամբ.

$$Sn + 2CH_3COOH = Sn(CH_3COO)_2 + H_2:$$

Լավ լուծվում է աղաթթվում, ինչպես Sn (II)-ի մնացած աղերը, այնպես էլ ացետատը, ջրային լուծույթում ուժեղ հիդրոլիզվում է:

Անագի (IV) օքսիդի հիդրատը՝ $SnO_2 \cdot nH_2O$, այսպես կոչված՝ **անագական թթուն**, գոյություն ունի քիմիական ակտիվությամբ իրարից տարբերվող երկու ձևափոխություններով:

Ամոնիակի ներկայությամբ $SnCl_4$-ի հիդրոլիզով ստացվում է ծավալուն, սպիտակ նստվածք՝ $SnO_2 \cdot nH_2O$: Թարմ ստացված նստվածքը (**α անագական թթու**) հեշտ լուծվում է թթուներում և հիմքերի լուծույթներում: Որոշ ժամանակ մնալուց հետո կամ տաքացման ժամանակ դրանից առաջանում է **β անագական թթուն**, որը լուծվում է միայն հիմքերի հալույթում:

β անագական թթվի քիմիական ակտիվության իջեցումը բացատրվում է պոլիկոնդենսացումով, որը հանգեցնում է Sn – O – Sn կայուն կապերի առաջացման արդյունքում մակերեսային ակտիվ OH – խմբերի պակասեցման.

β անագական թթուն ստացվում է՝ խիտ ազոտական թթվով անագը օքսիդացնելով: Երկու անագական թթուներում էլ անագի ատոմներն ունեն ուղղանկյուն ութանիստային կոորդինացիա:

α անագական թթվի հիմնային լուծույթից կարելի է անջատել $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ բաղադրությամբ անագատը: Հաշվի առնելով այդ աղում ջրի կայուն կապը՝ այն ավելի ճիշտ է ներկայացնել որպես կոմպլեքս միացություն՝ $Na_2[Sn(OH)_6]$ (նատրիումի հեքսահիդրոքսոանագատ (IV)):

Հիդրոքսոանագատ իոնն ունի ութանիստի ձև՝ կենտրոնում **Sn**-ի ատոմը, իսկ գագաթներում՝ OH^- – իոնները: Ալկալիական մետաղների անագատները լավ լուծվում են ջրում, իսկ հողալկալիական և ծանր մետաղների անագատները դժվարալույծ են:

Կատիոնի ձևով անագ (IV) պարունակող աղերը լուծվում են ոչ բևեռային լուծիչներում, որը ցույց է տալիս դրանից կովալենտային բնույթը և ձևական պատկանելիությունն աղերին: Այդպիսի բաղադրությամբ այլ կովալենտային միացությունների նման դրանք համարվում են անհիդրիդներ, որոնք, փոխազդելով ջրի հետ, առաջացնում են երկու թթուներ:

Չհիդրոլիզված «աղեր» կարելի է ստանալ միայն ոչ ջրային կամ էլ ուժեղ թթվային միջավայրում, օրինակ՝ $Sn(SO_4)_2$-ը առաջանում է տաքացման պայմաններում անագի և խիտ ծծմբական թթվի փոխազդեցությամբ: Լուծույթից կարելի է անջատել թափանցիկ, շատ հիդրոսկոպիկ $Sn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ բյուրեղներ: Անագի (IV) այլ աղերը, որպես կանոն, անջուր են և ջրի առկայության դեպքում լրիվ հիդրոլիզվում են:

Անագի (IV) նիտրատը ստացվում է՝ անագի քառաքլորիդի վրա N_2O_5-ով կամ նիտրոնիումի քլորիդով ազդելով.

$$SnCl_4 + 4[NO_2]OCl = Sn(NO_3)_4 + 4Cl_2:$$

Պինդ անագի (IV) նիտրատն ունի մետքասանման ասեղի ձև, այն հեշտությամբ լուծվում է CCl_4-ում և ջրային լուծույթում ամբողջովին հիդրոլիզվում է:

Անագի (IV) ացետատը ($Sn(CH_3COO)_4$)՝ անգույն, բյուրեղական նյութի տեսքով ստացվում է SnI_4-ի և $TlCH_3COO$-ի փոխազդեցությամբ.

$$SnI_4 + 4TlCH_3COO = Sn(CH_3COO)_4 + 4TlI:$$

Լավ լուծվում է բենզոլում և ացետոնում: Ջրում լրիվ հիդրոլիզվում է՝ առաջացնելով անագական թթու և քացախաթթու.

$$Sn(CH_3COO)_4 + (X+2)H_2O = SnO_2 \cdot XH_2O + 4CH_3COOH:$$

Քանի որ կապարի (II) օքսիդը ջրում չի լուծվում, նրա հիդրատը ստացվում է կողմնակի ճանապարհով: Կապարի (II) հիդրոքսիդը ստացվում է կապարի (II) աղերի և հիմքերի փոխազդեցությամբ (**pH = 4,3 ÷ 10,3**), մասամբ այն առաջանում է ջրի ներկայությամբ կապարի և դրա համահալվածքների կերամաշումով, կապարե անոդի օգտագործման ժամանակ ալկալիական մետաղների աղերի էլեկտրոլիզով, ինչպես նաև **Pb** (II) աղերի բարձր ջերմաստիճանային հիդրոլիզով: Անագի (II) հիդրոքսիդի նման այն **օքսոհիդրոքսիդ** է՝ $Pb_6O_4(OH)_4$:

Կապարի (II) հիդրատացված օքսիդը ցուցաբերում է հիմնային հատկություններ: Հիմնային ձևի դիսոցման հաստատունների արժեքները ($K_1 = 10^{-3}$, $K_2 = 10^{-10}$) ավելի մեծ են, քան թթվային ձևինը ($K_1 = 10^{-12}$):

$Pb(OH)_2$-ը սպիտակ նստվածք է, լավ լուծվում է թթուներում, վատ՝ հիմքերի լուծույթներում: Թթուներում լուծման ժամանակ $Pb(OH)_2$-ն առաջացնում է Pb^{2+} կատիոն պարունակող աղեր, իսկ հիմքերում՝ անիոնում Pb^{2+} պարունակող աղեր՝ **հիդրոքսոկապարատներ** (II) կամ **հիդրոքսոկապարիտներ՝** $Me^{I}_4[Pb(OH)_6]$:

Կապարի (II) աղերի մեծ մասը դժվարալույծ են, բացառություն են կազմում նիտրատը և ացետատը:

Կապարի (II) քացախատը՝ $Pb(CH_3COO)_2$, ստացվում է՝ PbO-ն քացախաթթվում լուծելով.

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

Լուծույթից բյուրեղանում է եռհիդրատը՝ $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, որը քաղցր համի շնորհիվ հայտնի է կապարային շաքար անվանումով (չփորձել, շատ թունավոր է): 75 ^{0}C աստիճան տաքացնելիս կորցնում է հիդրատացված ջուրը: $Pb(CH_3COO)_2$-ի լուծույթով ներծծված և այնուհետև չորացված թուղթը չի այրվում, այլ մարմրում է, ինչպես աբեթը (չոր փթած փայտը):

Կապարի (II) ացետատի ջրային լուծույթը բավականին քանակությամբ լուծում է կապարի (II) օքսիդ, այդ լուծույթը հիդրոլիզի հետևանքով թթվահամ է և անվանվում է **կապարային քացախ**: Այն պարունակում է կապարի հիմնային ացետատներ՝ $Pb(OH)CH_3COO$ և $Pb_3(OH)_4(CH_3COO)_2$: Սա հիմնային աղերի լավ լուծման յուրահատուկ դեպք է: Սովորաբար հիմնային աղերը վատ լուծելի են, քանի որ դրանք արագ ընթացող ծերացման պատճառով ունեն օլիգոմերների կամ պոլիմերների կառուցվածք:

Կապարի (II) նիտրատը՝ $Pb(NO_3)_2$, ստացվում է՝ մետաղական կապարը, կապարի (II) օքսիդը կամ կապարի (II) կարբոնատը, նոսր ազոտական թթվում լուծելով: Ջրային լուծույթներից, որոնց ավելացվում է ազոտական թթու (հիդրոլիզը ճնշելու համար), այն բյուրեղանում է խորանարդային մեծ բյուրեղների տեսքով: Կապարի (II) նիտրատը խիտ ազոտական թթվում չի լուծվում, դրա համար այն ստանալու ժամանակ խիտ ազոտական թթու չի օգտագործվում:

Օդում մինչև 200 ^{0}C կայուն է, որից հետո քայքայվում է.

$$2Pb(NO_3)_2 = PbO + 4NO_2 + O_2:$$

Կապարի (II) նիտրատից հիմքերով մշակման ժամանակ փոխելով հիմքի քանակությունը՝ կարելի է ստանալ **հիմնային** նիտրատ, կապարի (II) **հիդրօքսիդ** և վերջապես **հիդրօքսոկապարատ** (II).

$$Pb(NO_3)_2 + KOH = Pb(OH)NO_3 + KNO_3,$$

$$Pb(NO_3)_2 + 2KOH = Pb(OH)_2 + 2KNO_3,$$

$$Pb(NO_3)_2 + 4KOH = K_2[Pb(OH)_4] + 2KNO_3:$$

Ինչպես կապարի ացետատը, այնպես էլ նիտրատը, օգտագործվում է որպես կապարի լուծելի աղ կապարի (II) այլ միացությունների ստացման համար:

Կապարի (II) սուլֆատը ($PbSO_4$) բնության մեջ հանդիպում է (անգլեզիտ հանքանյութ) անգույն, խորանարդների ձևով: Կապարի (II) սուլֆատը ստացվում է կապարի լուծելի աղերի և ծծմբական թթվի կամ նույն աղերի և լուծելի սուլֆատների, ինչպես նաև PbO-ի, $Pb(OH)_2$-ի, $PbCO_3$-ի և ծծմբական թթվի փոխազդեցությամբ.

$$Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2HNO_3,$$

$$Pb(CH_3COO)_2 + Na_2SO_4 = PbSO_4 + 2CH_3COONa,$$

$$PbCO_3 + H_2SO_4 = PbSO_4 + CO_2 + H_2O:$$

$PbSO_4$-ը շատ քիչ է լուծվում ջրում (**ԼԱ = 1,6 ·10^{-8}, 25 ^{0}C**): Լավ լուծվում է խիտ աղաթթվում (ի տարբերություն ($BaSO_4$-ի)) և տաքացված խիտ ծծմբական թթվում՝ առաջացնելով թթու աղեր կամ կոմպլեքս միացություններ.

$$PbSO_4 + H_2SO_4 = Pb(HSO_4)_2,$$

$$PbSO_4 + 4HCl = H_2[PbCl_4] + H_2SO_4:$$

Այն լուծվում է նաև հիմքերի խիտ լուծույթներում՝ առաջացնելով հիդրօքսոկոմպլեքսներ.

$$PbSO_4 + 4KOH = K_2[Pb(OH)_4] + K_2SO_4:$$

Բարձր ջերմաստիճանում ջրածնով, ցինկով, երկաթով և այլ վերականգնիչներով վերականգնվում է: Մինչև **1000 ^{0}C** տաքացնելիս քայքայվում է:

Համաձայն կրկնակի սուլֆատացման տեսության՝ կապարային **կուտակիչները** (լատինական «ակումուլարե» – կուտակում) հոսանքի բազմաթիվ գործողության քիմիական աղբյուր են: Արտաքին հոսանքի աղբյուրից լիցքավորման ժամանակ դրանցում կուտակվում է էներգիա, որը լիցքաթափման ժամանակ փոխարկվում է էլեկտրականի և անջատվում է ներքին շղթայով:

Կապարային կուտակիչների գործողությունը հիմնված է հետևյալ դարձելի ռեակցիայի վրա.

$$PbO_2 + Pb + H_2O \underset{\text{լիցքավորում}}{\overset{\text{լիցքաթափում}}{\rightleftarrows}} 2PbSO_4 + H_2O:$$

Լիցքավորված վիճակում կատոդի ակտիվ նյութը կազմված է PbO_2-ից, իսկ անոդը՝ Pb-ից: Լիցքաթափման ժամանակ ռեակցիան ընթանում է ձախից աջ. էլեկտրոլիտ հանդիսանում է 28 %-անոց H_2SO_4-ի լուծույթը: Լիցքավորման ժամանակ ռեակցիան ընթանում է հակառակ ուղղությամբ: Ցածր արագության և գերլարվածության շնորհիվ ջուրը չի օքսիդանում կատոդի (PbO_2) վրա և չի վերականգնվում անոդի (Pb) վրա:

Կապարի (II) կարբոնատը ($PbCO_3$) նույնպես բնության մեջ հանդիպում է հանքատեսակի (**ցերուսիտ**) ձևով:

Արհեստականորեն ստանում են բյուրեղների ձևով՝ կապարի (II) ացետատի լուծույթով CO_2 անցկացնելով կամ կապարի (II) լուծելի աղերի (նիտրատ, ացետատ) և սառը պայմաններում ամոնիումի կարբոնատի փոխազդեցությամբ (pH-ը ոչ բարձր 7-ից).

$$Pb^{2+} + CO_3^{2-} = PbCO_3:$$

Ձրում $PbCO_3$-ի լուծելիությունը ցածր է (ԼԱ = $3,3 \cdot 10^{-14}$, 18 ^{0}C), իսկ CO_2-ի առկայությամբ հիդրոկարբոնատի առաջացման շնորհիվ լուծելիությունը մեծանում է.

$$PbCO_3 + CO_2 + H_2O = Pb(HCO_3)_2:$$

Կապարի (II) հիմնային կարբոնատը (կապարային սպիտակ) բնության մեջ հանդիպում է **հիդրոցերուսիտ** ($Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$) հանքատեսակի ձևով: Արհեստականորեն այդ միացությունը ստացվում է ամոնիակի առկայությամբ կապարի հիմնային ացետատի ջրային լուծույթի և CO_2-ի փոխազդեցությամբ, ինչպես նաև կապարի (II) լուծելի աղերի լուծույթների վրա ալկալիական մետաղների կարբոնատներով ազդելով.

$$3Pb(OH)CH_3COO + 3NH_3 + 2CO_2 + H_2O = Pb_3(CO_3)_2(OH)_2 + 3CH_3COONH_4,$$

$$3Pb(NO_3)_2 + 3Na_2CO_3 + H_2O = Pb_3(CO_3)_2(OH)_2 + 6NaNO_3 + CO_2:$$

Կապարի (II) հիմնային կարբոնատը գոյություն ունի **փոշու** կամ **6,14 գ/սմ^3** տեսակարար զանգվածով **վեցանիստային** բյուրեղների ձևով, այն կայուն է մինչև **105 ^{0}C, 120 – 155 ^{0}C** ջերմաստիճանում ջրազրկում է, իսկ **400 ^{0}C**-ից բարձր ջերմաստիճանում ամբողջովին քայքայվում է մինչև **PbO**: Ձրում լուծվում է դժվարությամբ, հեշտ՝ թթուներում և հիմքերի պիտ լուծույթներում:

Կապարային սպիտակը երկար ժամանակ օգտագործվում էր որպես ներկ: Բոլոր սպիտակ ներկերից այն օժտված է մեծ ծածկողունակությամբ, սակայն դրա թերությունն այն է, որ շատ թունավոր է և օդում մշտապես առկա ծծմբաջրածնի ազդեցության տակ սևանում է: Նկարների գույնը վերականգնվում է ջրածնի պերօքսիդով մշակելիս: Սև **PbS**-ը փոխարկվում է սպիտակ **$PbSO_4$**-ի, և նկարը «երիտասարդանում» է:

Հիդրոջերմային եղանակով **PbO**-ից և սոդայի լուծույթից ստացվում են նաև **օքսո-** և **օքսոհիդրոկարբոնատներ՝ $Pb_5O(OH)_2(CO_3)_3$, $Pb_3O_2(CO_3)$** և **$Pb_2O(CO_3)$**:

Կապարի (II) քրոմատը՝ ($PbCrO_4$), նույնպես բնության մեջ հանդիպում է **կրոկոիտ** հանքատեսակի ձևով: Արհեստականորեն ստացվում է կապարի (II) լուծելի աղերի և կալիումի քրոմատի կամ նատրիումի ացետատի առկայությամբ երկքրոմատի փոխազդեցություններով.

$$Pb(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = PbCrO_4 + 2KNO_3,$$

$$2Pb(NO_3)_2 + K_2Cr_2O_7 + 2CH_3COONa + H_2O = 2PbCrO_4 + 2NaNO_3 + 2KNO_3 + 2CH_3COOH:$$

$PbCrO_4$-ը կարմրանարնջագույն, ասեղնաձև, բյուրեղային նյութ է: Ձրում վատ է լուծվում (**ԼԱ = $1,8 \cdot 10^{-14}$, 20 ^{0}C**): Լուծվում է ազոտական թթվում և հիմքերի կամ կարբոնատների խիտ լուծույթներում.

$$2PbCrO_4 + 4HNO_3 = 2Pb(NO_3)_2 + H_2Cr_2O_7 + H_2O,$$

$$PbCrO_4 + 4NaOH = Na_2[Pb(OH)_4] + Na_2CrO_4:$$

Հիմքերի նոսր լուծույթների ազդեցության ժամանակ ստացվում է կապարի (II) հիմնային քրոմատ (**$PbCrO_4 \cdot Pb(OH)_2$**): Կապարի (II) քրոմատը օգտագործվում է որպես դեղին ներկ (կրոն):

Կապարի (IV) օքսիդի հիդրատը՝ $PbO_2 \cdot XH_2O$, ստացվում է կապարի (IV) աղերի՝ կապարատների հիդրոլիզով և ջրային լուծույթում կապարի (II) աղերի օքսիդացումով: Որոշակի բաղադրությունով հիդրատը գոյություն չունի, կապարի (IV) օքսիդի հիդրատի ռենտգենագրի վրա երևում են միայն **PbO_2**-ին պատկանող գծեր:

Pb^{4+}-ի աղերից քիչ թե շատ ուսումնասիրված են ացետատը և սուլֆատը:

Կապարի (IV) ացետատը՝ ($Pb(CH_3COO)_4$), անգույն, ասեղնաձև բյուրեղների (**$t_{հալ}$ = 175 ^{0}C**) տեսքով ստացվում է՝ **Pb_3O_4**-ի վրա անջուր տաք քացախաթթվով ազդելով.

$$Pb_3O_4 + 8CH_3COOH = Pb(CH_3COO)_4 + 2Pb(CH_3COO)_2 + 4H_2O:$$

Քանի որ **$Pb(CH_3COO)_4$** -ը ջրում քայքայվում է.

$$Pb(CH_3COO)_4 + 2H_2O = PbO_2 + 4CH_3COOH,$$

ապա սինթեզն իրականացվում է քացախալդեհիդի առկայությամբ, որը կապում է անջատված ջուրը: Սառեցման ժամանակ բյուրեղանում է $Pb(CH_3COO)_4$-ը: Տաքացման պայմաններում մայր լուծույթով չոր Cl_2-ի հոսք անցկացնելիս Pb(II) աղետատը փոխարկվում է Pb(IV) աղերատի.

$$2Pb(CH_3COO)_2 + Cl_2 = Pb(CH_3COO)_4 + PbCl_2:$$

Կապարի (IV) աղետատն տարբեր քիմիական ռեակցիաներում օգտագործվում է որպես օքսիդիչ:

Կապարի (IV) սուլֆատը ($Pb(SO_4)_2$) ստացվում է կապարե էլեկտրոդների վրա 30 ^{0}C-ում 80 %-անոց ծծմբական թթվի էլեկտրոլիզի, նաև մարտկոցների լիցքավորման ժամանակ, երբ օգտագործվում է հոսանքի բարձր լարում:

Կապարի (IV) սուլֆատը դեղնագույն փոշի է, ջրով քայքայվում է՝ առաջացնելով PbO_2.

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

Լուծվում է HCl-ում, CH_3COOH-ում և հիմքերի 20 %-անոց լուծույթներում: Ուժեղ օքսիդիչ է, I_2-ին օքսիդացնում է HIO_3-ի, երկաթի երկարժեք աղերին՝ եռարժեքի, սպիրտին՝ ալդեհիդի և այլն:

$$5Pb(SO_4)_2 + I_2 + 6H_2O = 5PbSO_4 + 2HIO_3 + 5H_2SO_4,$$

$$Pb(SO_4)_2 + 2FeSO_4 = PbSO_4 + Fe_2(SO_4)_3,$$

$$Pb(SO_4)_2 + C_2H_5OH = PbSO_4 + CH_3COH + H_2SO_4:$$

Հայտնի են նաև կրկնակի սուլֆատներ (օրինակ՝ $K_2[Pb(SO_4)_3]$), որոնք $Pb(SO_4)_2$-ի նման, հանդիսանում են ուժեղ օքսիդիչներ:

5.34. ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐ

Ի տարբերություն ածխածնի և սիլիցիումի՝ գերմանիումի ենթախմբի տարրերը, **քառահալոգենիդներից** բացի, առաջացնում են նաև երկհալոգենիդներ, որոնցից ավելի կայուն են անագի (II) և առավել կայուն՝ կապարի (II) հալոգենիդները, քանի որ հիմնականում իոնային կապի հաշվին գոյություն ունեցող այդ միացություններում են դիտվում հալոգենի և մետաղի ատոմների էլեկտրաբացասականությունների տարբերության ա-

վելի մեծ արժեքները, ինչը կայունացնում է **+2** օքսիդացման աստիճանով միացությունները:

Գերմանիումի (II) հալոգենիդները հիմնականում ստացվում են բարձր ջերմաստիճանում համապատասխան քառահալոգենիդի և գերմանիումի համամասնացման ռեակցիայով.

$$GeX_4 + Ge = 2GeX_2:$$

Գերմանիումի (II) ֆտորիդը կարելի ստանալ նաև տաքացման պայմաններում ջրածնի հոսքում կալիումի հեքսաֆտորգերմանատի քայքայումով.

$$K_2[GeF_6] + H_2 = 2KF + GeF_2 + 2HF,$$

իսկ GeI_2-ը՝ GeI_4-ը ենթաֆոսֆորային թթվով վերականգնելով.

$$GeI_4 + H_3PO_2 + H_2O = GeI_2 + H_3PO_3 + 2HI:$$

Գերմանիումի (II) հալոգենիդները (բացի դեղին GeI_2-ից) անգույն, հեշտ հիդրոլիզվող նյութեր են.

$$GeX_2 + H_2O = GeO + 2HX:$$

Գերմանիումի (II) երկհալոգենիդներն ավելի անկայուն են, քան գերմանիումի (IV) հալոգենիդները, ունեն վերականգնիչ հատկություններ և հակված են անհամամասնացման՝

$$2GeX_2 = GeX_4 + Ge:$$

Թթվածնի միջավայրում տաքացնելիս փոխարկվում են GeO_2-ի և Ge-ի համապատասխան քառահալոգենիդի, օրինակ՝

$$2GeCl_2 + O_2 = GeO_2 + GeCl_4:$$

Գերմանիումի (II) հալոգենիդների և հեղուկ ամոնիակի փոխազդեցության արդյունքում ստացվում է գերմանիումի (II) իմիդ, օրինակ՝

$$GeI_2 + 3NH_3 = GeNH + 2NH_4I:$$

Ծծմբաջրածինը սովորական պայմաններում Ge(II)-ի հալոգենիդներին փոխարկում է GeS-ի.

$$GeCl_2 + H_2S = GeS + HCl:$$

Գերմանիումի (IV) քլորիդը մոտ 360 ^{0}C-ում մետաղական գերմանիումով վերականգնելիս ստացվում է պոլիմերի ձևով գոյություն ունեցող, (GeCl) բաղադրությամբ **սուբքլորիդ**.

$$3nGe + nGeCl_4 \rightleftarrows 4(GeCl)_n:$$

520 ^{0}C-ում հավասարակշռությունը տեղաշարժվում է դեպի ձախ, և ռեակցիան կարելի է օգտագործել բարձր մաքրությամբ գերմանիում ստանալու համար:

Գերմանիումն առաջացնում է նաև **հիդրոհալոգենիդներ,** այսպես կոչված, **գերմանահալոգենաֆորմներ՝** $GeHX_3$ (X = Cl, Br, I):

Գերմանաքլորոֆորմը և գերմանաբրոմոֆորմը ստացվում են նույն եղանակներով, այն է՝ գերմանիումի համապատասխան աղի և հալոգենաջրածնի կամ գերմանիումի և համապատասխան գազային հալոգենաջրածնի փոխազդեցություններով.

$$GeX_2 + HX \leftrightarrow GeHX_3 \quad (X = Cl, Br),$$

$$2Ge + 7HCl = GeHCl_3 + GeCl_4 + 3H_2,$$

$$Ge + 3HBr = GeHBr_3 + H_2:$$

$GeHI_3$-ը ստացվում է՝ GeO-ի և GeO_2-ի խառնուրդի վրա յոդաջրածնական թթվով ազդելով.

$$GeO + GeO_2 + 8HI = 2GeHI_3 + I_2 + 3H_2O:$$

Գերմանաքլորոֆորմն և գերմանաբրոմոֆորմը օդում ծխացող անգույն հեղուկներ են, իսկ $GeHI_3$-ը հեշտ քայքայվող դեղին բյուրեղական նյութ է:

Գերմանիումի հալոգենաֆորմները քայքայվում են ջրով ու հիմքերով և հեշտությամբ ենթարկվում են ջերմային քայքայման.

$$GeHCl_3 + 2H_2O = Ge(OH)_2 + 3HCl,$$

$$GeHCl_3 + H_2O \overset{t^0}{=} GeO + 3HCl,$$

$$GeHBr_3 + 5NaOH = Na_2[Ge(OH)_4] + 3NaBr + H_2O,$$

$$2GeHCl_3 \xrightarrow{t^0} 2GeCl_2 + 2HCl \xrightarrow{t^0} GeCl_4 + Ge + 2HCl:$$

Դրանք թթվածնով օքսիդանում են, օրինակ՝

$$4GeHCl_3 + O_2 = 2GeCl_4 + 2GeCl_2 + 2H_2O,$$

իսկ բրոմը և յոդը փոխազդում են գերմանաքլորոֆորմի հետ՝ ըստ հետևյալ հավասարումների.

$$GeHCl_3 + Br_2 = GeBr_2Cl_2 + HCl,$$

$$GeHCl_3 + I_2 = GeICl_3 + HI:$$

Հայտնի են նաև **$Cs[GeX_3]$** տիպի միացություններ, որոնց կարելի է դիտարկել որպես **$HGeX_3$**-ի ածանցյալներ, սակայն, քանի որ այդ միացություններում գերմանիումի կոորդինացման թիվը 6 է, ապա ավելի հարմար է դիտարկել որպես **GeX_2**-ի ածանցյալներ:

Գերմանիումի քառահալոգենիդները՝ GeX_4 (աղ. 5.6), սիլիցիումի համապատասխան միացությունների նման հեշտ հիդրոլիզվող միացություններ են:

Աղյուսակ 5.6

Գերմանիումի (IV) հալոգենիդների հատկությունները

GeX_4	$T_{հալ.}$, ^0C	$T_{եռ.}$, ^0C	Ge – X կապի էներգիան, կՋ/մոլ	գույնը
GeF_4	-15 (ճնշում)	-37	452	անգույն
$GeCl_4$	-50	83	349	անգույն
$GeBr_4$	26	187	276	անգույն
GeI_4	146	377 (քայքայում)	212	նարնջագույն

Գերմանիումի (IV) հալոգենիդները մասամբ օժտված են **հալոգենահիդրիդների** հատկություններով, օրինակ՝ **$GeCl_4$**-ը սովորական պայմաններում հեղուկ է, որը յուրահատուկ է հալոգենահիդրիդներին, սակայն **$GeCl_4$**-ը նշանակալիորեն ավելի քիչ է ենթակա հիդրոլիզի, քան սիլիցիումի նույն քանակաչափական միացությունը:

Գերմանիումի (IV) ֆտորիդը ստացվում է մետաղական գերմանիումի ֆտորացումով.

$$Ge + 2F_2 = GeF_4,$$

կամ բարիումի հեքսաֆտորգերմանատի քայքայումով (**700 – 750 ^0C**).

$$Ba[GeF_6] = BaF_2 + GeF_4:$$

Իսկ բարիումի հեքսաֆտորգերմանատը ստացվում է՝ **GeO_2**-ի ֆտորջրածնական թթվի լուծույթը բարիումի քլորդի խիտ լուծույթով մշակելով.

$$GeO_2 + 6HF + BaCl_2 = Ba[GeF_6] + 2HCl + 2H_2O:$$

GeF_4-ը օդում ծխացող, սխտորի սուր հոտով, թունավոր գազ է: Խոնավության առկայության դեպքում քայքայում է ապակին: Շատ նոսր ջրային լուծույթում հիդրոլիզվում է՝ առաջացնելով **H_2SiF_6**-ի նման **հեքսաֆտորգերմանական** թթու.

$$3GeF_4 + 2H_2O \rightleftarrows GeO_2 + 2H_2[GeF_6],$$

որը պլավիկյան թթվի ավելցուկի դեպքում կարելի է անջատել **$H_2[GeF_6] \cdot 2H_2O$** երկհիդրատի ձևով:

Հեքսաֆտորգերմանական թթուն ուժեղ թթու է. ազդում է ապակու վրա, ալկալիական և հողալկալիական մետաղների հիդրօքսիդների հետ առաջացնում է անջուր, կայուն աղեր՝ **հեքսաֆտորգերմանատներ**: Այսինքն՝ գերմանիումը սիլիցիումի նման կարող է ցուցաբերել **6** կոորդինացման թիվ:

Գերմանիումի քառաքլորիդը ($GeCl_4$) օդում ծխացող, անգույն հեղուկի տեսքով ստացվում է՝ գերմանիումի քլորացումով կամ GeO_2-ը խիտ աղաթթվում լուծելով.

$$Ge + Cl_2 \overset{t^0}{=} GeCl_4$$

$$GeO_2 + 4HCl \leftrightarrows GeCl_4 + 2H_2O:$$

HCl-ի 6Մ-ից ցածր կոնցենտրացիայի դեպքում տեղի է ունենում հակադարձ ռեակցիան, այսինքն՝ հիդրոլիզ:

$GeCl_4$-ը չոր օդում բավականին կայուն է: Տաքացված $GeCl_4$-ը թթվածնի ազդեցությամբ (կվարցի առկայությամբ՝ որպես կատալիզատոր) փոխարկվում է անգույն հեղուկ գերմանիումի **օքսոքլորիդի**.

$$4GeCl_4 + 2O_2 = 2Ge_2O_2Cl_6 + 2Cl_2:$$

Հեղուկ ամոնիակի և $GeCl_4$-ի փոխազդեցությամբ կարելի է ստանալ գերմանիումի (IV) **իմիդ.**

$$GeCl_4 + 6NH_3 = Ge(NH)_2 + 4NH_4Cl:$$

$GeCl_4$-ը լուծվում է աղաթթվում՝ մասամբ փոխազդելով դրա հետ.

$$GeCl_4 + 2HCl = H_2[GeCl_6]:$$

Եթե խիտ աղաթթվով մշակվի գերմանիումի (IV) քլորիդի և ցեզիումի քլորիդի խառնուրդն ու ստացված լուծույթի վրա ավելացվի սպիրտ, ապա կստացվեն $(NH_4)_2[PbCl_6]$-ի նման կառուցվածքով $Cs_2[GeCl_6]$-ի բյուրեղներ:

Անգույն $GeBr_4$-ը և դեղնանարնջագույն GeJ_4-ը ստացվում են նույն եղանակներով, ինչ $GeCl_4$-ը: Ի տարբերություն օդում կայուն $GeCl_4$-ի՝ GeJ_4-ը օդում աստիճանաբար քայքայվում է GeO_2-ի և I_2-ի.

$$GeI_4 + O_2 = GeO_2 + 2I_2,$$

և ավելի դանդաղ է հիդրոլիզվում, քան $GeBr_4$-ը:

Ընդհանրապես գերմանիումի (IV) հալոգենիդները ավելի քիչ են ենթարկվում հիդրոլիզի, քան սիլիցիումի (IV) հալոգենիդները, որի պատճառը կարող է լինել դրանց ավելի իոնային բնույթը և ավելի մեծ հիմնային հատկությունները, ինչը սակայն չի արգե-

լակում GeX_4 հալոգենիդների ցնդելիությունը (գերմանիումի էկրանացումը հալոգենների ատոմներով ավելի խիտ է, և դա ապահովում է թույլ միջմոլեկուլային փոխազդեցությունը):

Գերմանիումի (IV) հալոգենիդների մեջ ավելի կիրառական նշանակություն ունի $GeCl_4$-ը, որը օգտագործվում է գերմանիում օրգանական ածանցյալների ստացման համար (Գրինյարի ռեակցիայով):

Անագի համար ստացված են SnX_2 բաղադրությամբ բոլոր չորս հալոգենիդները (աղ. 5.7):

Աղյուսակ 5.7

Անագի երկհալոգենիդների հատկությունները

SnX_2	$T_{հալ.}$, ^0C	$T_{եռ.}$, ^0C	Ջրում լուծելիությունը	Գույնը
SnF_2	210	-	Լուծելի	անգույն
$SnCl_2$	247	623	լուծելի 73 % (15 ^0C)	անգույն
$SnBr_2$	232	620	Լուծելի	բաց դեղին
SnI_2	320	720	անլուծելի	կարմրա - նարնջագույն

Անագի (II) հալոգենիդները ստացվում են գերմանիումի (II) հալոգենիդների նման՝ ըստ հետևյալ ռեակցիաների.

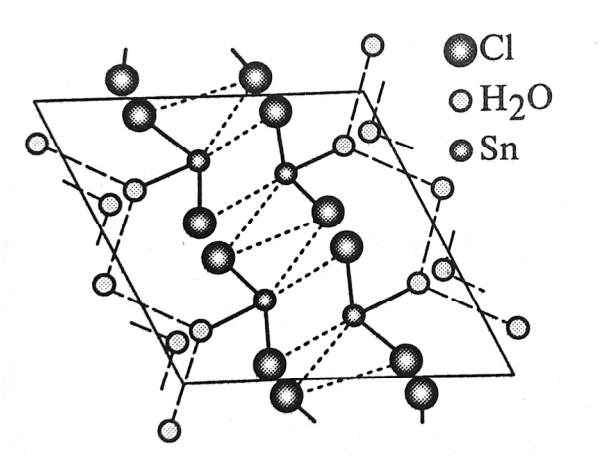
$$SnF_4 + Sn \overset{t^0}{=} 2SnF_2,$$

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2,$$

$$SnBr_2 \cdot 2H_2O \overset{t^0}{=} SnBr_2 + 2H_2O.$$

$$Sn + I_2 = SnI_2:$$

Անագի (II) հալոգենիդներից **ֆտորիդն** և **յոդիդն** ասեղնաձև կառուցվածքով բյուրեղային նյութեր են, իսկ **քլորիդն** և **բրոմիդն** ունեն շեղանկյունաձև կառուցվածք: Անագի (II) հալոգենիդներից ավելի գործնական նշանակություն ունի **երկքլորիդը,** որը լուծույթից բյուրեղանում է երկհիդրատի ձևով՝ $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ **(«անագային աղ»)**: «Անագային աղի» կառուցվածքը կազմված է $[SnCl_2(H_2O)]$ եռանկյուն բուրգերից, որոնք քլորի կամրջակային ատոմներով կապված են կրկնակի շերտերում (նկ. 5.24): Բյուրեղաջրի մոլեկուլներից մեկն անմիջականորեն կապված չէ անագի հետ, այդ պատճառով բյուրեղահիդրատի բանաձևը ճիշտ կլինի գրել $[SnCl_2(H_2O)] \cdot H_2O$:



Նկ. 5.24 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$-ի կառուցվածքը:

Անագի (II) քլորիդը լավ լուծվում է ջրում: Ջրային լուծույթում ենթարկվում է հիդրոլիզի, բայց զգալիորեն ավելի փոքր աստիճանով, քան $SnCl_4$-ը, քանի որ Sn (II)-ի հիմնային հատկությունները ավելի ուժեղ են արտահայտված, քան Sn (IV)-ինը: Կախված թթվածնի առկայությունից կամ բացակայությունից՝ հիդրոլիզի գործընթացը կարող է տեղի ունենալ տարբեր արգասիքների առաջացումով.

$$SnCl_2 + H_2O \rightleftarrows Sn(OH)Cl + HCl:$$

Լուծույթում պարունակվում են ոչ միայն $SnOH^+$ իոններ, այլ նաև ավելի բարդ իոններ, օրինակ՝ $[Sn_3(OH)_4]^{2+}$ և $[Sn(OH)_2Cl_2]^{2-}$, որոնք կարող են փոխազդել իրար հետ: Թթվածնի առկայության դեպքում, հիդրոլիզի ժամանակ առաջանում է **հեքսահիդրոքսոանագական** թթու.

$$2SnCl_2 + 10H_2O + O_2 = 2H_2[Sn(OH)_6] + 4HCl:$$

Անագի (II) քլորիդի ջրային լուծույթի տաքացումը մինչև 200 ^{0}C հանգեցնում է դեղին գույնի $Sn_2OCl_2 \cdot (3\text{-}4)H_2O$ **օքսոքլորիդի** նստվածքի առաջացման:

Գոլորշի ֆազում $SnCl_2$-ը անկյունային մոլեկուլ է. ClSnCl անկյունը կազմում է 95^0:

Պինդ $SnCl_2$-ը հեշտ անհամամասնացվում է.

$$2SnCl_2 = SnCl_4 + Sn:$$

Քլորաջրածնական թթուն Sn(II)-ի քլորիդի հետ առաջացնում է **եռանագային** կամ **քառանագային թթուներ** (դրանց աղերն անվանվում են **քլորստանիտներ**): Ալկալիական մետաղների քլորիդները անագի երկքլորիդի հետ առաջացնում են $M[SnCl_3] \cdot H_2O$, $M_2[SnCl_4] \cdot nH_2O$ և $M_4[SnCl_6] \cdot nH_2O$ ընդհանուր բաղադրություններով **եռանագիտներ**, **քառաանագիտներ** և **հեքսաանագիտներ**:

Անագի (II) քլորիդն ուժեղ վերականգնիչ է: Ոսկու, արծաթի, սնդիկի և բիսմուտի աղերի լուծույթներից այդ մետաղներին վերականգնում է մետաղական վիճակի, Fe^{3+}-ը՝ Fe^{2+}-ի, քրոմատները՝ Cr^{3+}-ի, պերմանգանատները՝ Mn^{2+}-ի, բրոմը՝ բրոմիդ իոնի, սուլֆիտ իոնը՝ ծծմբի և այլն, օրինակ՝

$$3SnCl_2 + 3Br_2 + (2+n)H_2O = H_2[SnCl_6] + H_2[SnBr_6] + SnO_2 \cdot nH_2O,$$

$$2SnCl_2 + H_2SO_3 + 8HCl = S + 2H_2[SnCl_6] + 3H_2O:$$

Հեշտությամբ վերականգնում է խիտ ծծմբական և ազոտական թթուները.

$$2SnCl_2 + 4H_2SO_4 = SnCl_4 + Sn(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O,$$

$$6SnCl_2 + 4HNO_3 = 3SnCl_4 + 3SnO_2 + 4NO + 2H_2O:$$

Ձրային լուծույթում $SnCl_2$-ը դանդաղ օքսիդանում է օդի թթվածնով. այդ գործընթացը կանխելու համար լուծույթին ավելացվում է մետաղական անագ:

Լույսի ազդեցության տակ $SnCl_2 \cdot 2H_2O$-ի բյուրեղները կլանում են թթվածին՝ փոխարկվելով անագի (II) օքսոքլորիդի՝ Sn_2OCl_2:

Թթվածնի միջավայրում $SnCl_2$-ի տաքացումը բերում է անագի (IV) քլորիդի առաջացման.

$$2SnCl_2 + O_2 = SnCl_4 + SnO_2:$$

Անագի (II) քլորիդն օգտագործվում է լաբորատոր աշխատանքներում՝ որպես վերականգնիչ, գործվածքների ներկման ժամանակ՝ որպես խածատող (ախտահանող) նյութ:

Անագի մնացած երկհալոգենիդներն իրենց հատկություններով նման են անագի երկքլորիդին:

Հայտնի են SnX_4 բաղադրությամբ բոլոր չորս **քառահալոգենիդները**: SnX_4 մոլեկուլները կենտրոնում Sn-ի ատոմներով ուղղանկյուն քառանիստեր են: Բացի SnF_4-ից՝ մնացած բոլոր SnX_4-երը չեն պարունակում հալոգենի կամրջակային կապ, որի շնորհիվ այդ միացությունները հեշտ հալվող և հեշտ ցնդող նյութեր են (աղ. 5.8):

Աղյուսակ 5.8

Անագի (IV) հալոգենիդների հատկությունները

SnX_2	$T_{հալ.}$, ^0C	$T_{եռ.}$, ^0C	S – X կապի էներգիան, կՋ/մոլ	Գույնը
SnF_2	-	705 (ցնդում է)	414	անգույն
$SnCl_2$	- 36	114	323	անգույն
$SnBr_2$	33	203	273	անգույն
SnI_2	146	346	205	կարմիր

Անագի (IV) ֆտորիդն անգույն բյուրեղային նյութի տեսքով ստացվում է՝ մետաղական անագի և ֆտորի փոխազդեցությամբ (**100 ^{0}C**) կամ անագի (IV) քլորիդի վրա անջուր պլավիկյան թթվով ազդելով.

$$Sn + 2F_2 = SnF_4,$$

$$SnCl_4 + 4HF = SnF_4 + 4HCl:$$

SnF_4-ի կառուցվածքը կազմված է ֆտորի չորս ատոմների կամրջակային դերի հաշվին շերտեր առաջացնող **[SnF_6]** ութանիստային հատվածներից, այսինքն՝ անագը **SnF_4**-ում ունի 6-ի հավասար կոորդինացման թիվ: Բնական է, որ անագի (IV) ֆտորիդի կամրջակային բնույթը և, մնացած քառահալոգենիդներում **Sn – X** կապի համեմատ, **Sn – F** կապում մեծ իոնային ներեդրումը ապահովում են **SnF_4**-ի բյուրեղային կառուցվածքի մեծ կայունությունը (**$T_{գնդ.}$ = 705 ^{0}C**):

SnF_4-ը շատ խոնավացած նյութ է, ջրում լավ լուծվում է թշշոցով՝ անջատելով մեծ քանակությամբ ջերմություն: Ջրային լուծույթը երկար մնալու ժամանակ կամ եռացնելիս հիդրոլիզի պատճառով պղտորվում է.

$$SnF_4 + 6H_2O \rightleftarrows H_2[Sn(OH)_6] + 4HF:$$

Ալկալիական և հողալկալիական մետաղների ֆտորիդների ջրային լուծույթում այն առաջացնում է **$M_2[SnCl_6]$** և **$M[SnCl_6]$** ընդհանուր բաղադրություններով ֆտորանագատներ:

Անագի (IV) քլորիդը ստացվում է՝ տարրերի անմիջական սինթեզով (**300 ^{0}C,** քլորի ավելցուկ), մետաղական անագը քլոր տալու հատկություն ունեցող (**$HgCl_2$** և **PCl_5**) նյութերի հետ տաքացնելով, ինչպես նաև անագի (IV) օքսիդը քլորի հոսքում ածխի հետ տաքացնելով.

$$Sn + 2Cl_2 = SnCl_4,$$

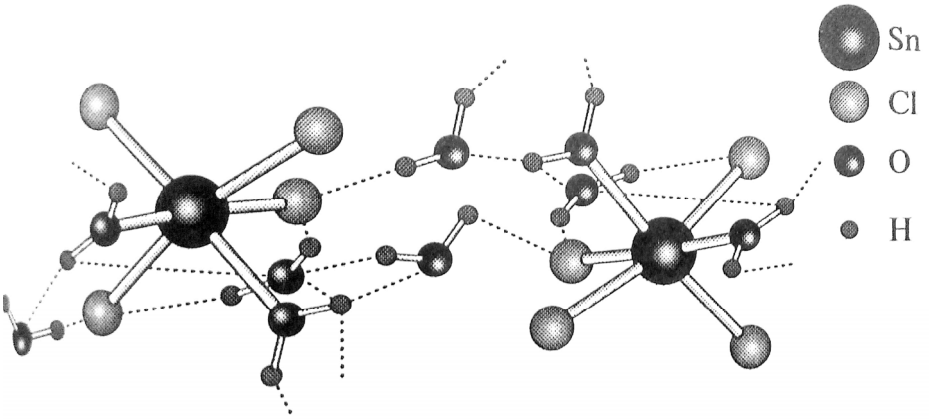
$$Sn + HgCl_2 = SnCl_4 + 2Hg,$$

$$SnO_2 + C + 2Cl_2 = SnCl_4 + CO_2:$$

$SnCl_4$-ը **2,23 գ/սմ^3** տեսակարար զանգվածով, օդում ուժեղ ծխացող, շարժուն հեղուկ է, լուծվում է ոչ բևեռային օրգանական լուծիչներում, բենզոլի և ծծմբածխածնի հետ խառնվում է ցանկացած հարաբերությամբ: Անագի քառաքլորիդը լուծում է ծծումբը, ֆոսֆորը, յոդը և անագի (IV) յոդիդը: Ջրում լրիվ հիդրոլիզվում է.

$$SnCl_4 + (2+n)H_2O = SnO_2 \cdot nH_2O + 4HCl,$$

իսկ աղաթթվային ջրային լուծույթի գոլորշիացման ժամանակ առաջանում է կիսաթափանցիկ $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ բյուրեղիդրատը: Այդ միացության մեջ անագի ատոմները գտնվում են ամբողջական հիմնակմախքում $Cl \cdots OH_2$ և $H_2O \cdots HOH$ ջրածնային կապերով կապված $[SnCl_4(H_2O)_2]$ ութանիստերի կենտրոնում, ջրի երեք մոլեկուլները գտնվում են կոմպլեքսի արտաքին ոլորտում՝ $[SnCl_4(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ (նկ. 5.25):



Նկ. 5.25. $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ բյուրեղահիդրատի կառուցվածքը:

Խիտ աղաթթվում $SnCl_4$-ի լուծման ժամանակ ստացվում է **անագաքլորաջրածնական թթու** ($H_2[SnCl_6] \cdot 6H_2O$): Ուժեղ թթու է, օդում հեշտությամբ կորցնում է քլորաջրածին՝ փոխարկվելով $SnCl_4 \cdot 5H_2O$-ի: Այդ թթվի ալկալիական և հողալկալիական մետաղների անջուր աղերը, որոնք ստացվում են թթվի չեզոքացումով կամ այդ մետաղների քլորիդների և անագի (IV) քլորիդի փոխազդեցությամբ.

$$H_2[SnCl_6] + 2MOH = M_2[SnCl_6] + 2H_2O, \ (M = NH_4, K \text{ և } Na)$$

$$SnCl_4 + MCl_2 = M[SnCl_6], \ (M = Co, Ni \text{ և } Mn),$$

չեն հիդրոլիզվում, ունեն չեզոք ռեակցիա և նույնիսկ եռացնելիս չեն քայքայվում:

Այդ աղերից Պինկայի աղը՝ $(NH_4)_2[SnCl_4]$, որը լույսի ճառագայթը լավ բեկող խորանարդային բյուրեղային նյութ է, մանածագործական արտադրությունում օգտագործվում է որպես խածանյութ:

Անագի (IV) քլորիդն օգտագործվում է ծխային ծածկույթների ստացման համար, քլորացման ժամանակ՝ որպես կատալիզատոր, իսկ օրգանական քիմիայում՝ հեղուկացման կոնդենսացիայի ժամանակ՝ որպես խթանիչ:

Անագի (IV) բրոմիդը ($SnBr_4$), ստացվում է տարրերի ուղղակի սինթեզով (59 ^{0}C, բրոմի ավելցուկ), բրոմային ծծմբաթթվածնի լուծույթի և մետաղական անագի փոխազ-

դեցությամբ, երբեմն կիրառվում է նաև անագի (II) բրոմիդի և բրոմի փոխազդեցության ռեակցիան:

Անագի քառաբրոմիդը անգույն, բյուրեղային նյութ է, լավ լուծվում է ացետոնում և ֆոսֆորի եռքլորիդում, ջրային լուծույթում հիդրոլիզվում է ամբողջովին, սակայն թթվային լուծույթներից բյուրեղանում է քառահիդրատը՝ $SnBr_4 \cdot 4H_2O$: Ստացվում են նաև **հեքսաբրոմանագական թթուն՝** $H_2[SnBr_6]$, և դրա աղերը՝ **($M_2[SnBr_6]$, M = NH_4, K, Rb և Cs)**:

Անագի (IV) յոդիդը (SnI_4) սովորաբար սինթեզվում է՝ անագը յոդի գոլորշիներում այրելով: Կիրառվում է նաև անագի (II) միացությունների յոդով օքսիդացման եղանակը.

$$2SnCl_2 + 2I_2 = SnI_4 + SnCl_4:$$

Անագի (IV) յոդիդը կարմիր գույնի բյուրեղային նյութ է, լուծվում է օրգանական լուծիչներում, ջրում հիդրոլիզվում է: Ի տարբերություն անագի (IV) մնացած հալոգենիդների՝ օդում կայուն է.

$$SnI_4 \rightleftarrows SnI_2 + I_2:$$

Հեքսայոդանագատներից ստացված են միայն ռուբիդիումի և ցեզիումի յոդաանագատներ **($M_2[SnI_6]$)**:

Կապարի համար հայտնի են բոլոր **երկհալոգենիդները**, իսկ **քառահալոգենիդներից՝** միայն ֆտորիդը և քլորիդը:

PbX_2 բաղադրությամբ կապարի երկհալոգենիդները ջրում դժվարալույծ բյուրեղային նյութեր են (աղ. 5.9):

Աղյուսակ 5.9

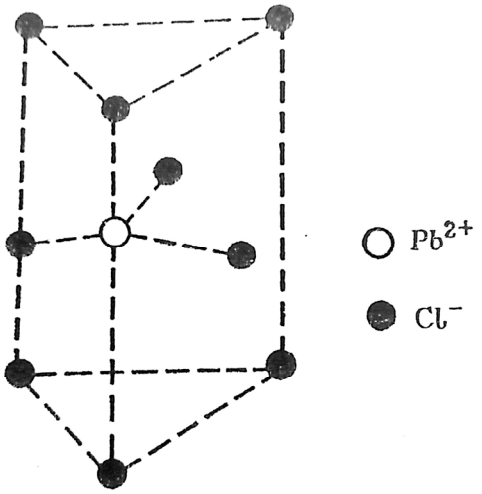
Կապարի (II) հալոգենիդների հատկությունները

PbX_2	$T_{հալ.}$, ^0C	$T_{եռ.}$, ^0C	բյուրեղական կառուցվածքը	լուծելիությունը, գ PbX_2/100 գ H_2O (20 ^0C)	գույնը
PbF_2	220 (α→β)		α շեղանկյունային	0,06	անգույն
	818	1292	β խորանարդային		անգույն
$PbCl_2$	500	954	Շեղանկյունային	0,099	անգույն
$PbBr_2$	373	916	Շեղանկյունային	0,85	անգույն
PbI_2	412	900	Վեցանիստային	0,07	ոսկե-դեղին

Կապարի (II) հալոգենիդների աննշան լուծելիությունը պայմանավորված է GeX_2 – SnX_2 – PbX_2 շարքում իոնային կապի և բյուրեղացանցի էներգիաների ուժեղացումով: Ինչպես երևում է աղյուսակից, X^- անիոնի չափի մեծացմանը զուգահեռ, Pb^{2+} – X^-

էլեկտրաստատիկ փոխազդեցությունը թուլանում է (հալման ջերմաստիճանները նվազում են):

Ռենտգենկառուցվածքային ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ կապարի երկհալոգենիդների կառուցվածքը մոտ է հողալկալիական մետաղների երկհալոգենիդների կառուցվածքին, օրինակ՝ ինչպես $PbCl_2$-ում, այնպես էլ $SrCl_2$ -ում, Cl^- իոնների M^{2+}-ի շրջապատը խիստ շեղված եռգագաթանի եռանկյուն հատվածակողմ է (նկ. 5.26), որտեղ M^{2+}-ի կոորդինացման թիվը Cl^- իոնների նկատմամբ հավասար է 9-ի: Նշենք, որ կոորդինացման թվի մեծ արժեքը միացության մեջ իոնային կապի գերակշռության նշան է:



Նկ. 5.26. $PbCl_2$-ի բյուրեղացանցը:

Կապարի (II) ֆտորիդը ստացվում է՝ գազային ֆտորով կապարի վրա ազդելով, կապարի (II) լուծելի աղերի լուծույթները KF-ի լուծույթով մշակելով, ինչպես նաև կապարի նիտրատի, հիդրոքսիդի, կարբոնատի և ացետատի ու պլավիկյան թթվի փոխազդեցությամբ.

$$Pb + F_2 = PbF_2,$$

$$Pb(NO_3)_2 + 2KF = PbF_2 + 2KNO_3,$$

$$PbCO_3 + 2HF = PbF_2 + CO_2 + H_2O:$$

PbF_2-ը ջրում վատ է լուծվում: Ջրածնով կամ ալկալիական մետաղների հիդրիդներով վերականգնվում է (դրա համար պահանջվում է բարձր ջերմաստիճան), իսկ ալկալիական մետաղների ֆտորիդների հետ առաջացնում է կոմպլեքսային ֆտորիդներ.

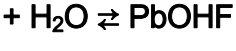
$$PbF_2 + NaH = Pb + NaHF_2,$$

$$PbF_2 + MF = M[PbF_3]:$$

Սառը պայմաններում այն քայքայվում է ծծմբական թթվով, իսկ տաքացնելիս՝ ազոտական թթվով:

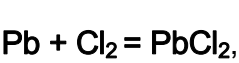
Ձրային գոլորշում կապարի (II) ֆտորիդի երկար ժամանակ տաքացման դեպքում, ինչպես նաև ամոնիակաջրի փոխազդեցության ժամանակ ստացվում է կապարի օքսոֆտորիդ.

$$PbF_2 + H_2O \rightleftarrows PbOHF + HF,$$



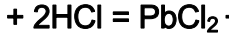
$$PbF_2 + NH_3 \cdot H_2O = PbOHF + NH_4F:$$

Կապարի (II) քլորիդը ($PbCl_2$), **կոնտունիտ** հանքատեսակի ձևով հանդիպում է բնության մեջ: Արհեստականորեն $PbCl_2$-ը ստացվում է՝ կապարը քլորի հոսքում տաքացնելով, կապարի (II) աղերի լուծույթներն աղաթթվով կամ ալկալիական մետաղների քլորիդների լուծույթով մշակելով, ինչպես նաև կապարի (II) օքսիդի, հիդրօքսիդի կամ հիմնային կարբոնատի և աղաթթվի փոխազդեցությամբ.



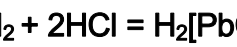
$$Pb + Cl_2 = PbCl_2,$$

$$Pb(NO_3)_2 + 2HCl = PbCl_2 + 2HNO_3,$$



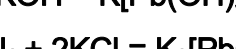
$$Pb_3(OH)_2(CO_3)_2 + 6HCl = 3PbCl_2 + 2CO_2 + 4H_2O:$$

Կապարի (II) քլորիդն անգույն, փայլուն բյուրեղական նյութ է: Ձրում վատ է լուծվում, լավ լուծվում է խիտ աղաթթվում, ալկալիական մետաղների հիմքերի կամ դրանց քլորիդների խիտ լուծույթներում և ամոնիումի ացետատի ամոնիակային լուծույթում.

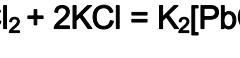


$$PbCl_2 + 2HCl = H_2[PbCl_4],$$

$$PbCl_2 + 3KOH = K[Pb(OH)_3] + 2KCl,$$

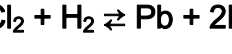


$$PbCl_2 + 2KCl = K_2[PbCl_4],$$

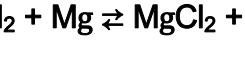


$$PbCl_2 + 2CH_3COONH_4 = Pb(CH_3COO)_2 + 2NH_4Cl:$$

$PbCl_2$-ը տաքացման պայմաններում վերականգնվում է H_2-ով, Ca-ով, Mg-ով և այլ վերականգնիչներով.



$$PbCl_2 + H_2 \rightleftarrows Pb + 2HCl,$$



$$PbCl_2 + Mg \rightleftarrows MgCl_2 + Pb:$$

Հավասարակշռությունը դեպի աջ տեղաշարժելու համար ավելացվում են հիմնային մետաղների քլորիդներ:

Հայտնի են կապար (II)-ի մի շարք **օքսոքլորիդներ՝** $Pb_2OCl_2 \cdot 2H_2O$, $Pb_3O_2Cl_2$, $Pb_4O_3Cl_2$ և այլն:

Կապարի (II) բրոմիդը ստացվում է նույն եղանակներով, ինչ $PbCl_2$-ը:

$PbBr_2$-ը անգույն, բյուրեղային նյութ է, ունի $PbCl_2$-ի կառուցվածքը: Այն ջրային լուծույթում, բրոմաջրածնական թթվում, ալկալիական մետաղների հիդրոքսիդների և բրոմիդների խիտ լուծույթներում իրեն պահում է $PbCl_2$-ի նման: Կապարի (II) բրոմիդն օդում կամ թթվածնում տաքացնելիս ստացվում են կապարի (II) օքսոբրոմիդներ:

Կապարի (II) յոդիդը (PbI_2) դեղին գույնի բյուրեղային նյութի ձևով ստացվում է նույն եղանակներով, ինչ կապարի մնացած երկհալոգենիդները: Այն ունի շերտավոր բյուրեղացանց, որում Pb^{2+}-ի յուրաքանչյուր իոնը շրջապատված է I^--ի վեց իոնով:

PbI_2-ը տաք ջրում լուծվում է՝ առաջացնելով Pb^{2+} և I^- իոններ պարունակող անգույն լուծույթ, որի սառեցման սեպքում անջատվում են ոսկեդեղնագույն վեցանիստային կառուցվածքով, տերևիկների տեսք ունեցող բյուրեղներ:

Ունենալով նույն հատկությունները, ինչ կապարի մնացած երկահլոգենիդները, ի տարբերություն դրանց՝ ավելի հակված է կոմպլեքս միացությունների առաջացման: Գազային NH_3-ի հետ պինդ PbI_2 -ը առաջացնում է միացման արգասիքներ՝ $PbI_2 \bullet XNH_3$ բաղադրությամբ, որտեղ $X = 0,5$, 1, 5, 8:

PbI_2-ը օդում կամ թթվածնի միջավայրում տաքացնելիս ստացվում են տարբեր բաղադրություններով կապարի (II) օքսոյոդիդներ՝ Pb_2OI_2, $Pb_3O_2I_2$ և այլն:

Բացի կապարի նշված երկհալոգենիդներից՝ հայտնի են նաև բազմաթիվ խառը հալոգենիդներ, որոնցից $PbFCl$-ը ունի ամենացածր լուծելիությունը (25 ^{0}C-ում 100 գ ջրում 37 մգ) և օգտագործվում է ֆտորի իոնների ծանրաչափական որոշման համար:

Կապարի (IV) ֆտորիդը և քլորիդն օքսիդավերականգնման հարաբերությամբ ավելի անկայուն են, քան համապատասխան երկհալոգենիդները: Կապարի (IV) **բրոմիդը** և **յոդիդը** գոյություն չունեն, քանի որ Pb^{4+} ուժեղ օքսիդիչը ռեակցում է ուժեղ վերականգնիչներ Br^- և I^- իոնների հետ, բացի դրանից՝ F^--ից դեպի I^- աճում է անիոնի բևեռացվածությունը, որն իջեցնում է համապատասխան հալոգենիդի ջերմային կայունությունը:

Կապարի (IV) ֆտորիդը ստացվում է 250 ^{0}C-ում PbF_2-ի ֆտորացումով կամ կապարի (IV) ացետատի և պլավիկյան թթվի փոխազդեցությամբ.

$$PbF_2 + F_2 \overset{t^0}{=} PbF_4,$$

$$Pb(CH_3COO)_4 + 4HF = PbF_4 + 4CH_3COOH:$$

Կապարի (IV) ֆտորիդը դեղին գույնի, քառանիստային կառուցվածքով բյուրեղային նյութ է: Ջրում տաքացնելիս քայքայվում է: Ալկալիական մետաղների ֆտորիդների

հետ առաջացնում է **հեքսաֆտորկապարատներ՝** $M_2[PbF_6]$, որոնք շեղանկյունային կառուցվածքով անգույն բյուրեղային նյութեր են: Կապարի (IV) ֆտորիդն օգտագործվում է որպես ֆտորացնող ազդանյութ:

Կապարի քառաքլորիդը ($PbCl_4$) ստացվում է՝ խիտ աղաթթվում կապարի (II) քլորիդի սուսպենզիայի վրա քլոր ազդելով.

$$PbCl_2 + Cl_2 + 2HCl = H_2[PbCl_6],$$

այնուհետև հեքսաքլոր կապարական թթվից նստեցնում են ամոնիումի հեքսակապարատ, որը մշակում են սառեցված խիտ ծծմբական թթվով ($PbCl_4$-ը խիտ ծծմբական թթվում չի լուծվում).

$$H_2[PbCl_6] + 2NH_4Cl = (NH_4)_2[PbCl_6] + 2HCl,$$

$$(NH_4)_2[PbCl_6] + H_2SO_4 = PbCl_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2HCl:$$

$PbCl_4$-ը դեղին գույնի, յուղանման հեղուկ է, հիդրոլիզի հետևանքով խոնավ օդում ծխում է, -15 ^{0}C-ում պնդանում է դեղին զանգվածի ձևով: Սովորական պայմաններում արագ, իսկ տաքացնելիս՝ պայթյունով քայքայվում է քլորի և դժվարալույծ $PbCl_2$-ի, որի հետևանքով հեղուկը պղտորվում է.

$$PbCl_4 = PbCl_2 + Cl_2:$$

Ջրում քայքայվում է.

$$PbCl_4 + 2H_2O \rightleftarrows PbO_2 + 4HCl:$$

Կապարի քառաքլորիդը սառը պայմաններում խիտ աղաթթվի հետ առաջացնում է **հեքսաքլորկապարական** թթու.

$$PbCl_4 + HCl = H_2[PbCl_6]:$$

Ազատ վիճակում այդ թթուն գոյություն չունի, սակայն բոլոր ալկալիական մետաղների համար հայտնի են դրա աղերը (նմանաձև են հեքսաքլորպլատինատներին) և ամոնիակային աղը, որը միջանկյալ նյութ է կապարի (IV) քլորիդի ստացման համար:

5.35. ԳԵՐՄԱՆԻՈՒՄԻ ԵՆԹԱԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԱԶՈՏԻ ԵՎ ՔԱԼԿՈԳԵՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Գերմանիումի և **անագի** միացությունները ազոտի հետ ստացվում են՝ այդ մետաղները 750 ^{0}C-ում, ազոտի միջավայրում կամ դրանց երկօքսիդներն ամոնիակի հոսքում տաքացնելով՝

$$3Ge + 2N_2 = Ge_3N_4,$$

$$3SnO_2 + 4NH_3 = Sn_3N_4 + 6H_2O:$$

Գերմանիումի և անագի նիտրիդները մուգ մոխրագույն, պինդ նյութեր են, ջրի և օդի նկատմամբ կայուն:

Ազոտի միջավայրում կապարի փոշիացումով ստացվում են կապարի **նիտրիդները՝** Pb_3N_2 և Pb_3N_4: Բացի ազոտի հետ կապարի նշված միացություններից՝ $Pb(NO_3)_2$-ի լուծույթի և HN_3-ի կամ ալկալիական մետաղների ազիդների հետ փոխազդեցությամբ ստացվում է կապարի մեկ այլ, ազոտ պարունակող միացությունը՝ **ազիդը** ($Pb(N_3)_2$).

$$Pb(NO_3)_2 + 2NaN_3 = 2NaNO_3 + Pb(N_3)_2:$$

$Pb(N_3)_2$-ը սպիտակ, բյուրեղական նյութ է, ջրում վատ է լուծվում: Չոր վիճակում ցնցումից կամ հարվածից դետոնացվում է (ճայթում է), օգտագործվում է որպես ճայթուցիչ (դետոնատոր):

Գերմանիումը, անագը և կապարը, լինելով հետանցումային տարրեր, ունեն հեշտ ձևափոխվող էլեկտրոնային ամպ, այդ պատճառով ցուցաբերում են ավելի մեծ խնամակցություն դեպի «փափուկ» ծծումբը, քան իրենց թեթև անալոգները, հատկապես սիլիցիումը:

Գերմանիումը միասուլֆիդը ստացվում է հետևյալ եղանակներով.

$$Ge + S \xrightarrow{600\text{-}700\ ^0C} GeS,$$

$$GeCl_2 + H_2S = GeS + 2HCl,$$

$$GeS_2 + Ge = 2GeS,$$

$$GeS_2 + H_2 \xrightarrow{500\ ^0C} GeS + H_2S:$$

GeS-ը գոյություն ունի և՛ բյուրեղային, և՛ ամորֆ վիճակներում: Բյուրեղային GeS-ը առաջացնում է սև գույնի, փայլուն թիթեղիկներ կամ ասեղներ: Այն թույլ փոխազդում է թթուների, հիմքերի և ալկալիական մետաղների սուլֆիդների հետ: Հեշտ լուծվում է ամոնիումի բազմասուլֆիդում, որի պատճառը S_2^{2-}– խմբերով Ge^{2+}-ի օքսիդացումն է Ge^{4+}-ի.

$$GeS + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2GeS_3:$$

Ամորֆ GeS-ը հեշտ լուծվում է թթուներում և հիմքերում: Բարձր ջերմաստիճանում փոխարկվում է GeO_2-ի.

$$GeS + 2O_2 = GeO_2 + SO_2:$$

Գերմանիումի երկսուլֆիդը (GeS_2) ստացվում է՝ GeO_2-ը ծծմբի գոլորշիներում տաքացնելով և գերմանիումի (IV) աղերի թթվային լուծույթների վրա ծծմբաջրածնով ազդելով.

$$GeO_2 + 3S_{(գոլ)} = GeS_2 + SO_2,$$

$$GeCl_4 + 2H_2S \xrightarrow{HCl} GeS_2 + 2HCl:$$

GeS_2-ը սպիտակ գույնի բյուրեղային նյութ է, ջրում և աղաթթվում չի լուծվում, հեշտ լուծվում է հիմքերի լուծույթներում, ինչպես նաև, ալկալիական մետաղների և ամոնիումի սուլֆիդներում.

$$3GeS_2 + 6NaOH = Na_2[Ge(OH)_6] + 2Na_2GeS_3,$$

$$GeS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2GeS_3:$$

Խիտ ազոտական թթուն GeS_2-ին օքսիդացնում է GeO_2-ի.

$$3GeS_2 + 4HNO_3 = 3GeO_2 + 6S + 4NO + 2H_2O:$$

Թիո գերմանատ անիոնը (Ge_3^{2-}) կարելի է դիտարկել ինչպես կոմպլեքս միացություն, այնպես էլ որպես թիոգերմանատ թթվի անիոն (սուլֆիդային տարբերակում Ge(IV)-ի երկդիմության ապացույց):

Ձրի առկայությամբ գերմանիումի սուլֆիդների կայունությունը, ինչպես նաև ջրային լուծույթներում թիոգերմանատ իոնի անցման հատկությունը վկայում է Si – S կապի համեմատ Ge – S կապի մեծ կայունությունը:

Անագի միասուլֆիդը (SnS) ստացվում է մոխրադարչնագույն զանգվածի տեսքով 900 – 1000 ^{0}C-ում անագը ծծմբի հետ տաքացնելիս: Անագի (II) աղերի թթվեցրած լուծույթների վրա H_2S-ով ազդելիս նստում է մուգ դարչնագույն SnS:

SnS-ը ջրում չի լուծվում, չի լուծվում նաև ամոնիումի սուլֆիդի լուծույթում (GeS-ի նման), սակայն լավ լուծվում է խիտ աղաթթվում և ամոնիումի բազմասուլֆիդում.

$$SnS + 2HCl \rightleftarrows SnCl_2 + H_2S,$$

$$SnS + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2SnS_3:$$

Օդում անագի միասուլֆիդի տաքացումը հանգեցնում է SnO_2-ի առաջացման, իսկ վակումում տաքացնելիս՝ անհամամասնացման.

$$SnS + 2O_2 = SO_2,$$

$$2SnS = SnS_2 + Sn:$$

Անագի (IV) սուլֆիդը չեզոք միջավայրում, 600 ^{0}C-ում երկար տաքացնելիս ստացվում է Sn_2S_3.

$$2SnS_2 = Sn_2S_3 + S,$$

որը կարելի է դիտարկել որպես անագի (II) **թիոստանատ՝** $SnSnS_3$: Sn_2S_3-ը սևակապտագույն նյութ է. **640** ^{0}**C**-ից բարձր ջերմաստիճանում քայքայվում է.

$$Sn_2S_3 = SnS + S:$$

Անագի երկսուլֆիդը (SnS_2), ստացվում է նստվածքի ձևով՝ $SnCl_4$-ի թթվեցրած լուծույթի վրա H_2S-ով կամ Na_2S-ի լուծույթով ազդելով, իսկ փայլուն թեփուկների տեսքով՝ անագի ամալգամը ծծմբածաղկի և ամոնիումի քլորիդի հետ տաքացնելով.

$$SnCl_4 + 2H_2S \xrightarrow{HCl} SnS_2 + 4HCl,$$

$$SnHg + 2S + NH_4Cl = SnS_2 + Hg + NH_3 + HCl:$$

SnS_2-ը դեղնաոսկեգույն, պլաստիկ, բյուրեղային նյութ է: Հայտնի է **«նրբաշերտային ոսկի»** անունով: Կայուն է, օդում տաքացնելիս մգանում է, իսկ **600** ^{0}**C**-ից բարձր ջերմաստիճանում քայքայվում է SnS-ի և S-ի: Նոր նստեցված մանրադիսպերս SnS_2-ը լուծվում է խիտ աղաթթվում, բյուրեղային SnS_2-ը հանքային թթուներում չի լուծվում: Երկու ձևերն էլ լավ լուծվում են արքայաջրում, ալկալիական մետաղների և ամոնիումի սուլֆիդների լուծույթներում, ինչպես նաև ալկալիների լուծույթներում.

$$SnS_2 + 2HCl = SnCl_2 + H_2S + S,$$

$$SnS + 16HNO_3 + 6HNO_3 = H_2[SnCl_6] + 16NO_2 + 2H_2SO_4 + 8H_2O,$$

$$3SnS_2 + 6NaOH = 2Na_2SnS_3 + Na_2[Sn(OH)_6],$$

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

SnS_2-ը հիմքերի լուծույթների հետ փոխազդելիս ստացվում են երկու տեսակի **թիոանագատներ՝** MK_2SnS_3 և Me_4SnS_4:

Թիոանագատների լուծույթը թթվեցնելիս նստում է SnS_2.

$$Na_2SnS_3 + 2HCl = SnS_2 + 2NaCl + H_2S:$$

Փայտի և գիպսի իրերի ոսկեզօծման համար անագի (IV) սուլֆիդը օգտագործվում է որպես ոսկյա ներկերի բաղադրիչ:

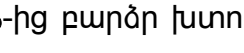
Կապարի սուլֆիդները հատկություններով էապես տարբերվում են Ge-ի և Sn-ի սուլֆիդներից, չնայած որ կապարին բնութագրական է ծծմբի հանդեպ խնամակցությունը: Հատկապես իր «փափկությամբ», որը պայմանավորում է դրա խնամակցությունը ծծմբի հանդեպ, կապարը բնության մեջ հանդիպում է գալենիտ (**PbS**) հանքանյութի ձևով:

Կապարի (II) սուլֆիդը արհեստականորեն ստացվում է բարձր ջերմաստիճանում կապարի և ծծմբի կամ կապարի (II) լուծելի աղերի և ծծմբաջրածնի փոխազդեցություններով.

$$Pb + S = PbS,$$

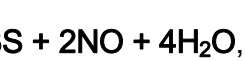
$$Pb(CH_3COO)_2 + H_2S = PbS + 2CH_3COOH:$$

Կապարի (II) սուլֆիդը մետաղական փայլով, սևամոխրագույն, խորանարդային կառուցվածքով բյուրեղային նյութ է: Ջրում, նոսր աղաթթվում և ծծմբական թթվում չի լուծվում (ԼԱ = 3,6 $\cdot 10^{-29}$, 18 ^{0}C): Լուծվում է 30 %-ից բարձր խտությամբ ազոտական թթվում.



$$3PbS + 8HNO_3 = 3Pb(NO_3)_2 + 3S + 2NO + 4H_2O,$$

ինչպես նաև խիտ հանքային թթուներում.



$$PbS + 4HCl = H_2[PbCl_4] + H_2S,$$

$$PbS + 2H_2SO_4 = PbSO_4 + S + SO_2 + H_2O:$$

Կապարի (II) սուլֆիդի թթվային հատկությունները, Ge^{2+}-ի և Sn^{2+}-ի համեմատ, ավելի թույլ են արտահայտված, այդ պատճառով թիոաղեր չեն առաջացնում և չեն փոխազդում հիմնային մետաղների սուլֆիդների լուծույթների հետ:

Կապարի (II) սուլֆիդն օդում տաքացնելիս, սկսած 100 – 150 ^{0}C-ից, օքսիդանում է նախ մինչև սուլֆատ, այնուհետև՝ հիմնային սուլֆատ և նոր օքսիդ:

Ջրածնով 600 ^{0}C-ում վերականգնվում է մետաղական կապարի: Ջրային գոլորշում տաքացնելիս այն փոխարկվում է PbO-ի և H_2S-ի:

Կապարի (II) սուլֆիդը տիպիկ կիսահաղորդիչ է:

Pb^{4+}-ը լինելով ուժեղ օքսիդիչ՝ սուլֆիդ չի առաջացնում, քանի որ օքսիդացնում է սուլֆիդային ծծումբը: Կան տվյալներ, որ բենզոլային լուծույթում կապարի երկրորդային բութիլ մերկապտիդի և ծծմբի փոխազդեցությամբ ստացվում է PbS_2, սակայն սենյակային ջերմաստիճանում քայքայվում է:

Հետաքրքիր է, որ PbS_2-ի վրա աղաթթվով ազդելիս անջատվում է H_2S_2, այսինքն՝ PbS_2-ը պետք է դիտարկել որպես կապարի (II)-ի ածանցյալ, որը պարունակում է S_2^{2-} խմբավորումներ:

Այսպիսով՝ Ge – Sn – Pb շարքում MS միացության հիմնային հատկությունն աճում է, և լրացուցիչ բևեռվածության աճման հետևանքով +4 օքսիդացման աստիճանով սուլֆիդների օքսիդավերականգնման կայունությունը նվազում է:

Այդ օրինաչափությունը համընկնում է **Ge**-ի, **Sn**-ի և **Pb**-ի թթվածնավոր միացությունների հետ, բայց ծծումբ պարունակող միացություններում այն ավելի հստակ է արտահայտվում:

Բացի սուլֆիդներից՝ գերմանիումի ենթախմբի տարրերն առաջացնում են սելենիդներ (**MSe**, GeS_2 և $SnSe_2$) ու տելուրիդներ (**MTe**), դրանցից ավելի մեծ նշանակություն ունեն կապարի սելենիդը և տելուրիդը:

Կապարի (II) սելենիդը և տելուրիդը բնության մեջ հազվադեպ հանդիպում են **կլաստահիտ** և **ալտահիտ** հանքատեսակների ձևով: Արհեստականորեն ստացվում են՝ պարզ նյութերը վակուումում կամ չեզոք միջավայրում հալեցնելով, ինչպես նաև սելենաջրածնով կապարի (II) լուծելի աղերի վրա ազդելով:

Կապարի (II) սելենիդը և տելուրիդը **NaCl**-ի նման խորանարդային կառուցվածքով բյուրեղային նյութեր են, կայուն են սովորական ջերմաստիճանում, բարձր ջերմաստիճանում քայքայվում են բաղադրիչ մասերի: Կայուն են աղաթթվի, պլավիկյան թթվի հիմքերի լուծույթների հանդեպ: Օքսիդիչ թթուները (HNO_3, H_2SO_4) դրանց փոխարկում են կապարի համապատասխան աղի և **Se**-ի (**Te**-ի) օքսիդների.

$$PbSe(Te) + 4HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2NO + SeO_2(TeO_2) + 2H_2O:$$

Կապարի քալկոգենիդները կիսահաղորդիչ են, դրանց միաբյուրեղներն ջերմաէլեկտրական սարքերում օգտագործվում են որպես ուղղիչներ, ցուցասարքերի էկրանների արտադրության մեջ, ինչպես նաև՝ որպես տրանզիստոր:

5.36. 14-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ածխածնի կոորդինացման հնարավորությունները սահմանափակվում են դրա չորս կովալենտ կապ առաջացնելու հատկությամբ: Նույնիսկ ֆտորի հետ (հանդիսանում է ամենահայտնի միադենտատային լիգանդը) առաջացրած միացությունում ածխածնի կոորդինացման թիվը չի գերազանցում չորսը այն դեպքում, երբ սիլիցիումի համար հայտնի է $[SiF_6]^{2-}$ – կոմպլեքսային իոնը: Այնուամենայնիվ, կոմպլեքս միացությունների քիմիայում ածխածնի դերը շատ զգալի է, քանի որ հսկայական քանակությամբ ածխածնի անօրգանական (CO_3^{2-}, **CO**, CN^-, $(NH_2)_2CO$) և օրգանական (ամինաթթուներ, կարբոնաթթուներ, ամիններ և այլն) միացությունները կոմպլեքսներում կատարում են լիգանդի դեր:

Սիլիցիումը տիպիկ կոմպլեքսագոյացնող տարր չէ: Դրա մոտ ուժեղ են արտահայտված ոչ մետաղական հատկությունները, այդ պատճառով առավելապես իրեն շրջապատում է կովալենտ կապով թթվածնի ատոմներով, որոնք սիլիցիումը և թթվածինը պոլիմերային միացություններում միավորում են զոլի կամ ժելի ձևով: Միայն տարրերից ամենաէլեկտրաբացասական ֆտորը կարող է սիլիցիումի կոորդինացման ոլորտից դուրս մղել թթվածնին և առաջացնել վերը նշված **հեքսաֆտորսիլիկատ** անիոնը: Բացի դրանից՝ սիլիցիումի համար հայտնի են միացություններ, որոնց կարելի է դիտարկել որպես կոմպլեքս միացություններ: Դրանց թվին են պատկանում տարաբազմամիացությունները, օրինակ՝ **սիլիցիում վոլֆրամական թթուն** ($H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$) և դրա աղերը, որոնցում սիլիցիումը կատարում է հետերոատոմի դեր:

Գերմանիումն անօրգանական և օրգանական լիգանդների հետ առաջացնում է շատ թվով կոմպլեքս միացություններ:

Գերմանիումի բաժնում նշված ($M_2[GeX_6]$ և $M_2[Ge(OH)_6]$ միացություններից բացի՝ հայտնի են ազոտ, ֆոսֆոր, թթվածին, ծծումբ պարունակող լիգանդների հետ գերմանիումի շատ կոմպլեքս միացություններ, օրինակ՝ **գերմանաթրթնջկաթթուն** ($H_2[Ge(C_2O_4)_3]$), որը ստացվում է՝ GeO_2-ը թրթնջկաթթվում լուծելով: Հայտնի են նաև դրա աղերը:

Ի տարբերություն սիլիցիումի (IV), ինչպես նաև ածխածնի (IV) միացությունների, որոնց գերակշռող մասում պարունակվում են միայն չորս կովալենտային կապեր, գերմանիումի (IV) կոմպլեքսներում շատ հաճախ իրականացվում է **6** կոորդինացման թիվը:

Անագի կոմպլեքսագոյացման ունակությունը բացատրվում է հիդրոքսոանագատների, հիդրոքսոանագիտների, հալոգենաանագատների և հալոգենաանագնիտների գոյությամբ, բացի դրանից՝ անագը որպես մետաղ, դոնորային թթվածնի, ազոտի, ֆոսֆորի, ծծմբի և այլ ատոմներ պարունակող բոլոր միադենտատային և բազմադենտատային լիգանդների հետ առաջացնում է տարբեր կայունությամբ կոմպլեքս միացություններ:

Անագը կարող է տարաբազմամիացություններում կատարել կենտրոնական ատոմի դեր, օրինակ՝ հայտնի է $[SnMo_{12}O_{40}]^{4-}$ – անիոնը:

Անագի (IV) կոմպլեքսային միացությունները լիգանդների հետ մեծ էլեկտրաստատիկ փոխազդեցության և լրացուցիչ բևեռվածության շնորհիվ ավելի կայուն են, քան անագի (II) կոմպլեքսային միացությունները:

Կապարի կոմպլեքսային միացությունները բազմաթիվ են: Կապարի (IV)-ը ավելի ուժեղ կոմպլեքսագոյացնող է, քան կապար (II)-ը, որը պայմանավորված է Pb^{4+}-ի մեծ լիցքով ու փոքր շառավղով, բացառություն են կազմում միայն Pb^{4+}-ի այն կոմպլեքս

միացությունները, որոնց բաղադրության մեջ մտնում են հեշտ օքսիդացող լիգանդներ (**Br^-**, **I^-** և այլն):

Կապարի (IV) և (II) կոմպլեքսներում կոորդինացման թվի մեծ արժեքը ցույց է տալիս կապար - լիգանդ զգալի իոնային կապի բնույթը, օրինակ՝ քառակիս – ացետի-լացետոնատում **($Pb(AcAc)_4$)** կապարի կոորդինացման թիվը 8 է:

Կապարը իր կոմպլեքսագոյացնող հատկությամբ նման է անագին, այսպես՝ **Pb^{2+}**-ի և **Sn^{2+}**-ի կոմպլեքսոնատներն ունեն մոտ կառուցվածք (**կ.թ. = 7**) և մեծ կայունություն:

Մնացած երկարժեք տարրերի (դրանք, ի տարբերություն **Pb^{2+}**-ի և **Sn^{2+}**-ի, լրացուցիչ բևեռվածության հատկություն չունեն) նման կոմպլեքսոնատներն անկայուն են: Դա ցույց է տալիս կոմպլեքսագոյացման ժամանակ լիգանդների հետ անագի և կապարի բևեռացնող փոխազդեցության կայունացնող դերը:

5.37. 14-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ԴԵՐԸ

14-րդ խմբի տարրերից ամենատարածվածը **սիլիցիումն** է: Այն կազմում է երկրակեղևի մոտ **28 %**-ը: Սակայն, կենդանի բնության համար, անտարակույս, ամենակարևորը **ածխածինն** է: Եթե երկրակեղևում ածխածինը պարունակվում է փոքր քանակներով (**0,3 %**), ապա բույսերում այն **18 %** է, իսկ մարդկանց և կենդանիների օրգանիզմներում՝ արդեն **21 %** է (ըստ զանգվածի), այսինքն՝ այդ տարրի բաժինը զգալիորեն մեծանում է: Սիլիցիումը բույսերում (**0,15 %**) և կենդանի օրգանիզմներում՝ (**$1 \cdot 10^{-3}$ %**) իր պարունակությամբ անհամեմատ զիջում է ածխածնին: Շատ ավելի փոքր է բույսերում և կենդանի օրգանիզմներում **գերմանիումի, անագի** և **կապարի** (**10^{-4} – 10^{-6} %**) պարունակությունը:

Կենդանի օրգանիզմում, ըստ պարունակության, **ածխածինը** մակրոտարր է, **սիլիցիումը՝** միկրոտարր, իսկ **գերմանիումը, անագը** և **կապարը՝** ուլտրամիկրոտարրեր: Մարդու օրգանիզմում միկրոտարրերը կուտակվում են լյարդում, ոսկորներում և մկանային հյուսվածքներում, որոնք հանդիսանում են շատ միկրոտարրերի հիմնական «պահեստամանը»:

Կենդանի օրգանիզմում ածխածինը, սիլիցիումը և գերմանիումը գտնվում են **+4** օքսիդացման աստիճանում, անագը և կապարը կենդանի օրգանիզմի պայմաններում կայուն են **+2** օքսիդացման աստիճանում:

Ածխածինը մտնում է սպիտակուցների, նուկլեինաթթուների և այլ կարևորագույն կենսաբանական ակտիվ միացությունների բաղադրության մեջ: Ածխածնի պարունակությունը սպիտակուցներում կազմում է **51 – 55 %**: Առավելագույն քանակությամբ սպիտակուցներ (**~ 80 %**) պարունակում են փայծախում, թոքերում, մկաններում, ամենաքիչը՝ (**~ 25 %**) ոսկորներում և ատամներում: Ածխածինը մտնում է նաև ածխաջրերի բաղադրության մեջ, որոնց պարունակությունը մարդու և կենդանիների հյուսվածքներում շատ քիչ է՝ **~ 2 %**:

Ածխածնի անօրգանական միցություններից հատուկ կարևոր կենսաբանական դեր է կատարում ածխածնի (IV) օքսիդը. այն խթանում է շնչառական կենտրոնի գործունեությունը, մասնակցում է շնչառության և արյան շրջանառության կարգավորմանը: CO_2-ի մեծ քանակները վնասակար ազդեցություն են գործում օրգանիզմի վրա: Օրինակ՝ **10 %**-ից բարձր պարունակությամբ CO_2-ը հանգեցնում է ուժեղ թթվալուծման (ացիդոզ). արյան **pH**-ը իջնում է, որն ուղեկցվում է շնչարգելությամբ և շնչառական կենտրոնի կաթվածով: Ածխաթթուն **(H_2CO_3)**, որն առաջանում է CO_2-ը ջրում լուծելիս, ապահովում է արյան **pH**-ի հաստատուն մեծություն (**~ 7,4** կարգի). այն կարգավորում է արյան պլազմայի գլխավոր բուֆերային համակարգը:

Կենդանի օրգանիզմում չափազանց ակտիվ է ածխածնի միաօքսիդը՝ **CO** (շմոլ գազ). այն թունավոր է և հոտ չունենալու պատճառով դժվարանում է դրա հայտնաբերումը, ինչը դարձնում է այն ավելի վտանգավոր: Արյան պլազմայում ածխածնի միաօքսիդը դիֆուզվում է էրիթրոցիտներում և հեմոգլոբինի (ՀԵՄ) հետ մտնում դարձելի քիմիական փոխազդեցության մեջ.

$$(\text{ՀԵՄ}) \cdot Fe \cdot O_2 + CO = (\text{ՀԵՄ}) \cdot Fe \cdot CO + O_2,$$

$$(\text{ՀԵՄ}) \cdot Fe + CO = (\text{ՀԵՄ}) \cdot Fe \cdot CO:$$

Առաջացած կարբոնիլհեմոգլոբինը՝ (ՀԵՄ) **Fe • CO**, կոորդինապես հագեցված է և չի կարող իրեն թթվածին միացնել. դադարում է թթվածնի տեղափոխությունը թոքերից հյուսվածքներ, որը պատճառ է հանդիսանում շնչահեղձության:

Ածխածնի մոնօքսիդը հեշտությամբ **Fe(II)**-ի հետ առաջացնում է կարբոնիլային կոմպլեքս միացություններ, որով բացատրվում են բազմաթիվ կենսաքիմիական գործընթացների ընթացքը և մի շարք բուժամիջոցների ազդեցությունը: Օրինակ՝ շմոլ գազով թունավորման դեպքում ներկայումս օգտագործում են տարբեր բուժամիջոցներ, որոնց ազդման հիմքում ընկած է հենց կարբոնիլային կոմպլեքսների առաջացումը:

Սիլիցիումը մարդու օրգանիզմում հիմնականում հավաքվում է լյարդում, մակերիկամներում, մազերում և աչքերի բյուրեղիկում, կոմպլեքսների ձևով՝ գլխուղեղի հյուս-

վածքներում: Սիլիցիումը օրգանիզմ է թափանցում շնչառության ժամանակ՝ փոշեանման սիլիցիումի երքօքսիդի ձևով: Ածխի և ալյումինի մասնիկներով սիլիցիումի երկօքսիդ պարունակող փոշու պարբերական ազդեցությունը թոքերի վրա կարող է **պնևմոկոնիոզ** հիվանդության պատճառ դառնալ. SiO_2 պարունակող փոշին շնչելիս առաջացնում է **սիլիկոզ**:

Սիլիցիումի միացություններից բժշկական գործընթացում օգտագործվում է **SiC**-ը՝ ատամնակնիքների և արհեստական ատամների հղկման համար, ինչպես նաև սիլիկատ - ցեմենտ ատամնակնիքի պատրաստման համար:

Հայտնի է, որ **գերմանիումի** միացություններն ուժեղացնում են ոսկրածուծի մասնակցությամբ ընթացող արյունաստեղծման գործընթաները, ընդ որում՝ այդ դեպքում նշվում է նաև գերմանիումի միացությունների համեմատաբար քիչ թունավոր հատկությունը:

Անագը մարդու օրգանիզմում միջին տեղ է գրավում սիլիցիումի և գերմանիումի միջև: Այն օրգանիզմ է ընկնում հիմնականում պահածոների անագապատ տուփերից: Թթվային միջավայրում լուծվելով՝ անագը աղի ձևով անցնում է արյան մեջ: Բարեբախտաբար, անագ (II)-ի անօրգանական միացությունները չեն առանձնանում իրենց թունավոր հատկությամբ, բայց օրգանական միացությունները համարվում են ուժեղ թույներ:

Առնետների վրա կատարված փորձերով պարզված է, որ փոքր քանակներով անագը խթանում է կենդանիների աճը, սակայն այդ գործընթացի մեխանիզմը դեռևս պարզված չէ:

Բժշկական գործառույթում անագն օգտագործվում է ատամնակնիքային նյութերի բաղադրության մեջ:

Ատոմային զանգվածի մեծացման և մետաղական հատկությունների ուժեղացմանը զուգահեռ 4-րդ խմբի տարրերի թունավոր հատկությունները մեծանում են: Այսպես՝ **կապարի** միացությունները դասվում են այն թույների շարքին, որոնք առավելապես ազդում են նյարդային և անոթային համակարգերի վրա: Pb^{2+} – իոնները կայուն կոմպլեքսներ են առաջացնում տարբեր կենսալիգանդների հետ: Մասամբ դրանք շրջապակում են սպիտակուցներում, ինչպես նաև գեների և այլ կենսամոլեկուլների սինթեզը կարգավորող, պորֆիրինների սինթեզին մասնակցող խմորիչների բաղադրությունում գտնվող սուլֆոհիդրիլային **(SH)** խմբերը.

$$RSH + Pb^{2+} + HSR \rightarrow RSPbSR + 2H^{+}:$$

Կապարի իոնները կարող են տեղակալվել խմորիչների (**E**) բաղադրության մեջ գտնվող, կյանքի համար անհրաժեշտ միկրոտարրերի: Դա հանգեցնում է մետաղախմորիչների արգելակման.

$$ЕЭ^{2+} + Pb^{2+} \rightarrow EPb^{2+} + Э^{2+},$$

որը խանգարում է մետաբոլիզմի (նյութափոխանակության) ճիշտ զարգացմանը:

Կապարի իոնները փոխազդում են նաև մանրեների բջիջների ցիտոպլազմայի հետ՝ առաջացնելով ժելանման ալբումինատներ (ալբումին - պարզ սպիտակուց):

Կապարը դժվարալույծ ֆոսֆատի ($Pb_3(PO_4)_2$) ձևով հավաքվում է կմախքում (մինչև 90 %): Կապարի միացություններն ազդում են բջիջների էներգետիկ հաշվեկշռի և դրա գենետիկ ապարատի վրա, բացի դրանից՝ այն նպաստում է կարիեսի զարգացմանը:

Շրջապատող միջավայրի կապարով աղտոտվելու հետևանքով կապարը աստիճանաբար հավաքվում է բույսերում, մարդկանց և կենդանիների հյուսվածքներում: Որպես հակաճայթիչ՝ կապարի ալկիլային միացությունների օգտագործումը պատճառ է դարձել մթնոլորտի և հողի զգալի աղտոտվածության:

Ներկայումս կան էկոլոգիապես վտանգավոր գոտիներ, որտեղ կապարի պարունակությունը հազար անգամ գերազանցում է բնական մակարդակը:

Մարդն ամեն օր ջրի, օդի և սննդի հետ կլանում է մինչև **100 մգ** կապար: Օրգանիզմում օրական **0,2 – 2 մգ** կապարի ընդունումը համարվում է անվտանգ: Մարդու օրգանիզմում կապարի զանգվածային բաժինը կազմում է 10^{-6} **%**:

PbO-ն կիրառվում է բժշկության մեջ՝ որպես կպչուն սպեղանու (լեյկոսպեղանի) բաղադրիչ: Կապարի իոնների և սպիտակուցների միջև տեղի ունեցող փոխազդեցությունից առաջացած ժելերը օգտագործվում են՝ բորբոքային գործընթացները ճնշելու համար: Այդ նպատակի համար օգտագործում են կապարի ացետատի լուծույթով ներծծված թրջոցներ:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. Неорганическая химия: В2т/ Ю. Д. Третяков, Л. И. Мартиненко, А. Н. Гругорев, А. Ю. Цивазде, М.: «Академия», 2007.
2. Неорганическая химия: В3т/. Ю. Д. Третяков, А. А. Дроздов, В. П. Зломанов, Г. Х. Мазо, Ф. М. Слиридонов, М.: «Академия», 2004.
3. Ахметов Н. С., Общая и неорганическая химия, М.: Выше. шк., 2001.
4. Карапетянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия, М.: Химия, 1992.
5. Некрасов Г. Б. Основы омщей химии: Б. 2т, М.: Химия, 1974.
6. Коттон Ф. Уилкинсон Дже. Современнав неорганическая химия: Б. 8т, М., Мир, 1969.
7. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия: В2т, М: Мир, 1971.
8. Рипан Р., Четяну И. Руководство к проктическим работам по неорганическая химии (неметаллы), М.: Мир, 1965.
9. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия, М.: Высше. шк., 1997.
10. Карапетянц М. Х. Введемие в теорию химических процесов, М.: Высше. шк., 1975.
11. Сиенко М., Плейн Р., Хестер Р. Структура неорганическая химия, М.: Мир, 1968.
12. Кудрявцев А. А. Составление химических уровнений, М.: Высше. шк., 1979.
13. Неницеску К. Общая химия, М.: Мир, 1968.
14. Химия Справочное руководство. Перевод с немецкого/Ф. Г. Гаврученкова, М. И. Курогкиной, А. А. Потеьина, В. А. Рабиновича, М.: Химия, 1975.
15. Реми Г. Курс неорганическая химии. В.2т, М.: Иностранная литература, 1963.
16. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов. В.2т. Томск, 1961.
17. Нараи-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. –Будатешт: Изд-во академии наук венгрии, 1969.
18. Химическая экциклопедия: В 5т, М.: Росиская энциклопедия, 1988-1999.
19. Энциклопедия школьника. Неорганическая химия, М.: Советская энциклопедия, 1975.
20. Синтезы неорганических соединений: В. 3т, М.: Мир, 1966.

21. Գրիգորյան Ս. Կ., Սարգսյան Ռ. Ա., Ղափանցյան Է. Ե., Ընդհանուր և անօրգանական քիմիայի պրակտիկում, Ե., 2003:
22. Ադամյան Ռ., Ղոչիկյան Տ., Սիմոնյան Գ. Քիմիայի լաբորատոր աշխատանքներ, Ե.: Զանգակ, 2012:
23. Барков С. А. Галогены и подгрупа марганца, М.: Просвещение, 1976.
24. Практикум по неорганической химии. Тарасенко М. И. И др., М.: Высшая школа, 1962.
25. Сторме Э. Тугоплавкие карбиды, М.: Атомиздат, 1970.
26. Կոստանյան Կ. Ա. Սիլիցիումի քիմիա և սիլիկատների ֆիզիկական քիմիա, Ե., ԳԱ հրատարակչություն, 1967:
27. Некрасов Б. В. Учебник общей химии / Б. В. Некрасов.- ч-е, узд., М.: Химия, 1981.
28. Популярная библиотека химических элементов: В. 2т/сост В. В. Стенцо, М. Б. Черненки/ з-е изд., М: Наука, 1983.

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Առաջաբան 3

Գլուխ 1. Ձրածին

1.1. Դիրքը պարբերական համակարգում: Արժեքականությունը: Տարածվածությունը բնության մեջ: Իզոտոպները 5

1.2. Ձրածնի ստացումը 10

1.3. Ձրածնի կիրառությունը 14

1.4. Ձրածնի ֆիզիկական հատկությունները 15

1.5. Ձրածնի քիմիական հատկությունները 18

1.6. Հիդրիդներ 22

1.7. Ձուր 26

1.8. Ձրածնի պերօքսիդ 41

1.9. Ձրածինը կոմպլեքսային միացություններում 46

1.10. Ձրածնի կենսաբանական դերը 48

Գլուխ 2. Ալկալիական մետաղներ

2.1. Ընդհանուր բնութագիրը 49

2.2. Ալկալիական մետաղները բնության մեջ: Իզոտոպային բաղադրությունները 51

2.3. Պատմական ակնարկ 53

2.4. Ալկալիական մետաղների ստացումը 54

2.5. Ալկալիական մետաղների կիրառությունը 57

2.6. Ֆիզիկական հատկությունները 58

2.7. Քիմիական հատկությունները 60

2.8. Ձրածնային միացությունները 64

2.9. Թթվածնային միացությունները 66

2.10. Առաջին խմբի տարրերի հիդրօքսիդները 70

2.11. Թթվածնային թթուների աղերը 73

2.12. Ալկալիական մետաղների հալոգենիդները 75

2.13. Ալկալիական մետաղների կոմպլեքս միացությունները 78

2.14. Լիթիումի քիմիայի առանձնահատկությունները 81

2.15. Ալկալիական մետաղների կենսաբանական դերը 83

Գլուխ 3. Երկրորդ խմբի տարրերի քիմիան

3.1. Ընդհանուր բնութաքիրը 84

3.2. Տարածվածությունը բնության մեջ: Իզոտոպային բաղադրությունը 88
3.3. Կարճ պատմական տեղեկություններ 91
3.4. Երկրորդ խմբի տարրերի ստացումը 93
3.5. Երկրորդ խմբի մետաղների կիրառությունը 96
3.6. Ֆիզիկական հատկությունները 98
3.7. Քիմիական հատկությունները 99
3.8. Ջրածնային միացությունները 101
3.9. Թթվածնային միացությունները 103
3.10. Հիդրոքսիդները 106
3.11. Օքսոթթուների աղերը 109
3.12. Հալոգենիդները 122
3.13. Երկրորդ խմբի տարրերի այլ երկտարր միացությունները 128
3.14. Ջրի կոշտությունը և դրա վերացման եղանակները 129
3.15. Կոմպլեքս միացությունները 131
3.16. Երկրորդ խմբի տարրերի կենսաբանական դերը 133
ԳԼՈՒԽ 4. Պարբերական համակարգի 13-րդ խումբ
4.1. Ընդհանուր բնութագիրը 136
4.2. Բոր: Տարածվածությունը: Իզոտոպային բաղադրությունը: Ստացումը 139
4.3. Բորի ֆիզիկական հատկությունները 141
4.4. Բորի քիմիական հատկությունները 143
4.5. Բորի ջրածնային միացությունները 144
4.6. Բարձրակարգ բորաններ 148
4.7. Բորիդներ 150
4.8. Բորի թթվածնային միացությունները 152
4.9. Բորաթթուներ, բորատներ և եթերներ 154
4.10. Բորի հալոգենիդները 160
4.11. Բորի միացությունները ազոտի հետ 164
4.12. Ալյումին: Տարածվածությունը: Իզոտոպային բաղադրությունը: Ստացումը 168
4.13. Ալյումինի ֆիզիկական և քիմիական հատկությունները 172
4.14. Ալյումինի ջրածնային միացությունները 174
4.15. Ալյումինի թթվածնային միացությունները 175
4.16. Ալյումինի հիդրոքսիդ: Ալյումինատներ և ալյումինի (III) թթվածնային աղեր 178

4.17. Ալյումինի հալոգենիդները 184
4.18. Ալյումինի այլերկտար միացությունները 187
4.19. Գալիումի ենթախումբ: Տարածվածությունը:
Իզոտոպային բաղադրությունները 189
4.20. Գալիումի ենթախմբի տարրերի ստացումը 191
4.21. Գալիումի ենթախմբի տարրերի ֆիզիկական և քիմիական հատկությունները ... 193
4.22. Ձրածնային միացությունները 195
4.23. Թթվածնային միացությունները 197
4.24. Հիդրոքսիդները և թթվածնային աղերը 199
4.25. Գալիումի ենթախմբի տարրերի հալոգենիդները 204
4.26. Ազոտի հետ միացությունները 207
4.27. Քալկոգենիդները 208
4.28. 13-րդ խմբի տարրերի կոմպլեքսային միացությունները 211
4.29. 13-րդ խմբի տարրերի կենսաբանական դերը 215
Գլուխ 5. Պարբերական համակարգի 14-րդ խումբ
5.1. Ընդհանուր բնութագիրը 219
5.2. Ածխածին 222
5.3. Ածխածնի ֆիզիկական հատկությունները 224
5.4. Նանոխողովակներ 229
5.5. Ածխածնի քիմիական հատկությունները 230
5.6. Ածխածնի կիրառությունը 234
5.7. Ածխածնի ջրածնային միացությունները 234
5.8. Կարբիդներ 239
5.9. Կարբորաններ 242
5.10. Ածխածնի թթվածնային միացությունները 244
5.11. Ածխաթթուն և դրա աղերը 252
5.12. Ածխածնի հալոգենիդները 259
5.13. Ածխածնի ազոտ պարունակող միացությունները 262
5.14. Ածխածնի ծծումբ պարունակող միացությունները 271
5.15. Սիլիցիում 272
5.16. Սիլիցիումի ֆիզիկական հատկությունները 275
5.17. Սիլիցիումի քիմիական հատկությունները 276
5.18. Սիլիցիումի ջրածնային միացությունները 278

5.19. Սիլիցիդներ 281
5.20. Սիլիցիումի ջրածնա-թթվածնային միացությունները (սիլոկսաններ)..... 283
5.21. Սիլիցիումի թթվածնային միացությունները 284
5.22. Սիլիկաթթուները և դրանց աղերը 290
5.23. Բնական և արհեստական սիլիկատներ..... 296
5.24. Սիլիցիումի հալոգենիդները 310
5.25. Սիլիցիումի ազոտ պարունակող միացությունները 314
5.26. Սիլիցիումի քալկոգենիդները 316
5.27. Գերմանիումի ենթախումբ 317
5.28. Գերմանիումի ենթախմբի տարրերի ստացումը 319
5.29. Գերմանիումի ենթախմբի տարրերի ֆիզիկական հատկությունները 320
5.30. Գերմանիումի ենթախմբի տարրերի քիմիական հատկությունները 322
5.31. Գերմանիումի ենթախմբի տարրերի ջրածնային միացությունները 326
5.32. Գերմանիումի, անագի և կապարի թթվածնային միացությունները..... 328
5.33. Գերմանիումի ենթախմբի տարրերի օքսիդների հիդրատները և դրանց թթվածնային աղերը 339
5.34. Հալոգենիդներ..... 350
5.35. Գերմանիումի ենթախմբի տարրերի միացությունները ազոտի և քալկոգենների հետ..... 364
5.36. 14-րդ խմբի տարրերի կոմպլեքս միացությունները 369
5.37. 14-րդ խմբի տարրերի կենսաբանական դերը 371
Գրականության ցանկ 375

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

ՌՈԲԵՐՏ ԽԱՉԻԿԻ ԱԴԱՄՅԱՆ

ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱ

Երկու հատորով

Հատոր 1
ՈՉԱՆՑՈՒՄԱՅԻՆ ՏԱՐՐԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

Գիրք 1

Համակարգչային ձևավորումը՝ Կ. Չալաբյանի
Կազմի ձևավորումը՝ Ա. Պատվականյանի
Հրատ. խմբագրումը՝ Մ. Հովհաննիսյանի

Տպագրված է «Արման Ասմանգուլյան» ԱՁ-ում:
ք. Երևան, Հր. Ներսիսյան 1/125

Ստորագրված է տպագրության՝ 12.06.2018:
Չափսը՝ 60x84 $^{1}/_{8}$: Տպ. մամուլը՝ 23.875:
Տպաքանակը՝ 200:

ԵՊՀ հրատարակչություն
ք. Երևան, 0025, Ալեք Մանուկյան 1
www.publishing.am

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՏԱՐՐԵՐԻ Դ.Ի.ՄԵՆԴԵԼԵԵՎԻ ՊԱՐԲԵՐԱԿԱՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԸ

ՊԱՐԲԵՐԱԿԱՆ ՇՐՋԱՆՆԵՐ	ՍԵՐԻԱՆԵՐ	Ա I Բ	Ա II Բ	Ա III Բ	Ա IV Բ	Ա V Բ	Ա VI Բ	Ա VII Բ	Ա VIII Բ		
		Ի Մ Բ Ե Ր									
1	1	**H** 1 ՋՐԱԾԻՆ 1,01 $1s^1$ 2,20						**H**	**He** 2 ՀԵԼԻՈՒՄ 4,00 $1s^2$ 0		
2	2	**Li** 3 ԼԻԹԻՈՒՄ 6,94 $2s^1$ 0,98	**Be** 4 ԲԵՐԻԼԻՈՒՄ 9,01 $2s^2$ 1,57	**B** 5 ԲՈՐ 10,81 $2s^22p^1$ 2,04	**C** 6 ԱԾԽԱԾԻՆ 12,01 $2s^22p^2$ 2,55	**N** 7 ԱԶՈՏ 14,01 $2s^22p^3$ 3,04	**O** 8 ԹԹՎԱԾԻՆ 16,00 $2s^22p^4$ 3,44	**F** 9 ՖՏՈՐ 19,00 $2s^22p^5$ 3,98	**Ne** 10 ՆԵՈՆ 20,18 $2s^2 2p^6$ 0		
3	3	**Na** 11 ՆԱՏՐԻՈՒՄ 22,99 $3s^1$ 0,93	**Mg** 12 ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄ 24,31 $3s^2$ 1,31	**Al** 13 ԱԼՅՈՒՄԻՆ 26,98 $3s^23p^1$ 1,61	**Si** 14 ՍԻԼԻՑԻՈՒՄ 28,09 $3s^23p^2$ 1,90	**P** 15 ՖՈՍՖՈՐ 30,97 $3s^23p^3$ 2,19	**S** 16 ԾԾՈՒՄԲ 32,06 $3s^23p^4$ 2,58	**Cl** 17 ՔԼՈՐ 35,45 $3s^23p^5$ 3,16	**Ar** 18 ԱՐԳՈՆ 39,95 $3s^2 3p^6$ 0		
4	4	**K** 19 ԿԱԼԻՈՒՄ 39,10 $4s^1$ 0,82	**Ca** 20 ԿԱԼՑԻՈՒՄ 40,08 $4s^2$ 1,00	21 **Sc** ՍԿԱՆԴԻՈՒՄ 44,96 $4s^23d^1$ 1,36	22 **Ti** ՏԻՏԱՆ 47,87 $4s^23d^2$ 1,54	23 **V** ՎԱՆԱԴԻՈՒՄ 50,94 $4s^23d^3$ 1,63	24 **Cr** ՔՐՈՄ 52,00 $4s^13d^5$ 1,66	25 **Mn** ՄԱՆԳԱՆ 54,94 $4s^23d^5$ 1,55	26 **Fe** ԵՐԿԱԹ 55,85 $4s^23d^6$ 1,80	27 **Co** ԿՈԲԱԼՏ 58,93 $4s^23d^7$ 1,88	28 **Ni** ՆԻԿԵԼ 58,69 $4s^23d^8$ 1,91
	5	29 **Cu** ՊՂԻՆՁ 63,55 $4s^13d^{10}$ 1,90	30 **Zn** ՑԻՆԿ 65,38 $4s^23d^{10}$ 1,65	**Ga** 31 ԳԱԼԻՈՒՄ 69,72 $4s^24p^1$ 1,81	**Ge** 32 ԳԵՐՄԱՆԻՈՒՄ 72,63 $4s^24p^2$ 2,01	**As** 33 ԱՐՍԵՆ 74,92 $4s^24p^3$ 2,18	**Se** 34 ՍԵԼԵՆ 78,96 $4s^24p^4$ 2,55	**Br** 35 ԲՐՈՄ 79,90 $4s^24p^5$ 2,98	**Kr** 36 ԿՐԻՊՏՈՆ 83,80 $4s^2 4p^6$ 0		
5	6	**Rb** 37 ՌՈՒԲԻԴԻՈՒՄ 85,47 $5s^1$ 0,82	**Sr** 38 ՍՏՐՈՆՑԻՈՒՄ 87,62 $5s^2$ 0,95	39 **Y** ԻՏՐԻՈՒՄ 88,91 $5s^24d^1$ 1,22	40 **Zr** ՑԻՐԿՈՆԻՈՒՄ 91,22 $5s^24d^2$ 1,33	41 **Nb** ՆԻՈԲԻՈՒՄ 92,91 $5s^14d^4$ 1,60	42 **Mo** ՄՈԼԻԲԴԵՆ 95,94 $5s^14d^5$ 2,16	43 **Tc** ՏԵԽՆԵՑԻՈՒՄ *** [98] $5s^24d^5$ 1,90	44 **Ru** ՌՈՒԹԵՆԻՈՒՄ 101,07 $5s^1 4d^7$ 2,28	45 **Rh** ՌՈԴԻՈՒՄ 102,91 $5s^14d^8$ 2,20	46 **Pd** ՊԱԼԱԴԻՈՒՄ 106,42 $5s^04d^{10}$ 2,20
	7	47 **Ag** ԱՐԾԱԹ 107,87 $5s^14d^{10}$ 1,93	48 **Cd** ԿԱԴՄԻՈՒՄ 112,41 $5s^24d^{10}$ 1,69	**In** 49 ԻՆԴԻՈՒՄ 114,82 $5s^25p^1$ 1,78	**Sn** 50 ԱՆԱԳ 118,71 $5s^25p^2$ 1,96	**Sb** 51 ԾԱՐԻՐ 121,76 $5s^25p^3$ 2,05	**Te** 52 ՏԵԼՈՒՐ 127,60 $5s^25p^4$ 2,10	**I** 53 ՅՈԴ 126,90 $5s^25p^5$ 2,66	**Xe** 54 ՔՍԵՆՈՆ 131,29 $5s^2 5p^6$ 0		
6	8	**Cs** 55 ՑԵԶԻՈՒՄ 132,91 $6s^1$ 0,79	**Ba** 56 ԲԱՐԻՈՒՄ 137,33 $6s^2$ 0,89	57 **La*** ԼԱՆԹԱՆ 138,91 $6s^25d^1$ 1,10	72 **Hf** ՀԱՖՆԻՈՒՄ 178,49 $6s^25d^2$ 1,30	73 **Ta** ՏԱՆՏԱԼ 180,95 $6s^25d^3$ 1,50	74 **W** ՎՈԼՖՐԱՄ 183,84 $6s^25d^4$ 2,36	75 **Re** ՌԵՆԻՈՒՄ 186,21 $6s^25d^5$ 1,90	76 **Os** ՕՍՄԻՈՒՄ 190,23 $6s^2 5d^6$ 2,20	77 **Ir** ԻՐԻԴԻՈՒՄ 192,22 $6s^25d^7$ 2,20	78 **Pt** ՊԼԱՏԻՆ 195,08 $6s^15d^9$ 2,28
	9	79 **Au** ՈՍԿԻ 196,97 $6s^15d^{10}$ 2,54	80 **Hg** ՄՆԴԻԿ 200,59 $6s^25d^{10}$ 2,00	**Tl** 81 ԹԱԼԻՈՒՄ 204,38 $6s^26p^1$ 2,04	**Pb** 82 ԿԱՊԱՐ 207,20 $6s^26p^2$ 2,33	**Bi** 83 ԲԻՍՄՈՒԹ 208,98 $6s^26p^3$ 2,02	**Po** 84 ՊՈԼՈՆԻՈՒՄ [209] $6s^26p^4$ 2,00	**At** 85 ԱՍՏԱՏ [210] $6s^26p^5$ 2,20	**Rn** 86 ՌԱԴՈՆ [222] $6s^26p^6$ 0		
7	10	**Fr** 87 ՖՐԱՆՍԻՈՒՄ [223] $7s^1$ 0,86	**Ra** 88 ՌԱԴԻՈՒՄ [226] $7s^2$ 0,97	89 **Ac**** ԱԿՏԻՆԻՈՒՄ [227] $7s^26d^1$ 0,98	104 **Rf** ՌԵԶԵՐՖՈՐԴԻՈՒՄ [267] $7s^26d^2$	105 **Db** ԴՈՒԲՆԻՈՒՄ [270] $7s^26d^3$	106 **Sg** ՍԻԲՈՐԳԻՈՒՄ [269] $6s^25d^4$	107 **Bh** ԲՈՐԻՈՒՄ [264] $7s^26d^5$	108 **Hs** ՀԱՍԻՈՒՄ [269] $7s^26d^6$	109 **Mt** ՄԱՅՏՆԵՐԻՈՒՄ [278] $7s^26d^7$	110 **Ds** ԴԱՐՄՇՏԱԴՏԻՈՒՄ [281] $7s^26d^8$
	11	111 **Rg** ՌԵՆՏԳԵՆԻՈՒՄ [281] $7s^26d^9$	112 **Cn** ԿՈՊԵՌՆԻԿՈՒՄ [285] $7s^26d^{10}$	**Nh** 113 ՆԻՀՈՆԻՈՒՄ [286] $7s^27p^1$	**Fl** 114 ՖԼԵՐՈՎԻՈՒՄ [289] $7s^27p^2$	**Mc** 115 ՄՈՍԿՈՎԻՈՒՄ [289] $7s^27p^3$	**Lv** 116 ԼԻՎԵՐՄՈՐԻՈՒՄ [293] $7s^27p^4$	**Ts** 117 ՏԵՆԵՍԻՈՒՄ [294] $7s^27p^5$	**Og** 118 ՕԳԱՆԵՍՈՆ [294] $7s^27p^6$		
Բարձրագույն օքսիդի բանաձևը		R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4		
Ցնդող ջրածնային միացության բանաձևը						RH_3	RH	RH_2	RH_4		

*Լանթանոիդներ	**Ce** 58 ՑԵՐԻՈՒՄ $6s^25d^14f^1$ 140,12	**Pr** 59 ՊՐԱՍԵՈԴԻՄ $6s^24f^3$ 140,91	**Nd** 60 ՆԵՈԴԻՄ $6s^24f^4$ 144,24	**Pm** 61 ՊՐՈՄԵԹԻՈՒՄ $6s^24f^5$ [145]	**Sm** 62 ՍԱՄԱՐԻՈՒՄ $6s^24f^6$ 150,36	**Eu** 63 ԵՎՐՈՊԻՈՒՄ $6s^24f^7$ 151,96	**Gd** 64 ԳԱԴՈԼԻՆԻՈՒՄ $6s^24f^75d^1$ 157,25	**Tb** 65 ՏԵՐԲԻՈՒՄ $6s^24f^9$ 158,93	**Dy** 66 ԴԻՍՊՐՈԶԻՈՒՄ $6s^24f^{10}$ 162,50	**Ho** 67 ՀՈԼՄԻՈՒՄ $6s^24f^{11}$ 164,93	**Er** 68 ԷՐԲԻՈՒՄ $6s^24f^{12}$ 167,26	**Tm** 69 ՏՈՒԼԻՈՒՄ $6s^24f^{13}$ 168,93	**Yb** 70 ԻՏԵՐԲԻՈՒՄ $6s^24f^{14}$ 173,04	**Lu** 71 ԼՅՈՒՏԵՑԻՈՒՄ $6s^25d^1$ 174,97
** Ակտինոիդներ	**Th** 90 ԹՈՐԻՈՒՄ $7s^26d^2$ 232,04	**Pa** 91 ՊՐՈՏԱԿՏԻՆԻՈՒՄ $7s^25f^26d^1$ 231,04	**U** 92 ՈՒՐԱՆ $7s^25f^36d^1$ 238,03	**Np** 93 ՆԵՊՏՈՒՆԻՈՒՄ $7s^25f^46d^1$ [237]	**Pu** 94 ՊԼՈՒՏՈՆԻՈՒՄ $7s^2 5f^6$ [244]	**Am** 95 ԱՄԵՐԻՑԻՈՒՄ $7s^2 5f^7$ [243]	**Cm** 96 ԿՅՈՒՐԻՈՒՄ $7s^2 5f^76d^1$ [247]	**Bk** 97 ԲԵՐԿԼԻՈՒՄ $7s^25f^9$ [247]	**Cf** 98 ԿԱԼԻՖՈՐՆԻՈՒՄ $7s^2 5f^{10}$ [251]	**Es** 99 ԷՅՆՇՏԵՅՆԻՈՒՄ $7s^2 5f^{11}$ [252]	**Fm** 100 ՖԵՐՄԻՈՒՄ $7s^2 5f^{12}$ [257]	**Md** 101 ՄԵՆԴԵԼԵՎԻՈՒՄ $7s^2 5f^{13}$ [258]	**No** 102 ՆՈԲԵԼԻՈՒՄ $7s^2 5f^{14}$ [259]	**Lr** 103 ԼՈՈՒՐԵՆՍԻՈՒՄ $7s^2 6d^1$ [266]

Քիմիական նշանը
Կարգաթիվը
Հարաբերական ատոմական զանգվածը
Վալենտային էլեկտրոնները
Հարաբերական էլեկտրաբացասականությունը

*** Քառակուսի փակագծերում բերված են կիսատրոհման առավել մեծ պարբերությամբ իզոտոպների զանգվածային թվերը

© Օ.Ա. Քամայանի խմբագրությամբ, 2018 թ.