ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

ՌՈԲԵՐՏ ԱԴԱՄՅԱՆ

ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱ

ՀԱՏՈՐ 2

ԳԻՐՔ 1

ԱՆՑՈՒՄԱՅԻՆ ՏԱՐՐԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

ԵՐԵՎԱՆ
ԵՊՀ ՀՐԱՏԱՐԱԿՉՈՒԹՅՈՒՆ
2020

ՀՏԴ 546
ԳՄԴ 24.1
Ա 192

ՀՀ ԿԳՄՍ նախարարության կողմից հաստատվել է
որպես բուհական դասագիրք:

Հրատարակության է երաշխավորել
ԵՊՀ քիմիայի ֆակուլտետի գիտական խորհուրդը:

Խմբագիր՝ քիմ. գիտ. դոկտոր, պրոֆեսոր Օ. Ա. Քամալյան

Ադամյան Ռ. Խ.
Ա 192 Անօրգանական քիմիա (երկու հատորով): Հատոր 2, գիրք 1: Անցումային տարրերի քիմիան/Ռ. Խ. Ադամյան: -Եր.: ԵՊՀ հրատ., 2020, 408 էջ:

«Անօրգանական քիմիա» դասագրքի 2-րդ հատորի 1-ին գիրքը համապատասխանում է Երևանի պետական համալսարանի «Անօրգանական քիմիա» առարկայի պետական ծրագրին: Այն ընդգրկում է 11-րդ, 12-րդ, 3-րդ և 4-րդ խմբերի d տարրերի ու դրանց միացությունների քիմիան՝ տրամաբանական հերթականությամբ, շարադրված ըստ պարբերական համակարգի երկար տարբերակի:

Դասագիրքն ինչ-որ առումով «Անօրգանական քիմիայի» հանրագիտարան է՝ նախատեսված «Քիմիա», «Սննդի քիմիա», «Դեղագիտական քիմիա» մասնագիտությունների, Կենսաբանության, Աշխարհագրության և երկրաբանության ֆակուլտետների ուսանողների համար: Այն օգտակար կլինի նաև այլ բուհերի ուսանողներին, քիմիկոս գիտաշխատողներին, մագիստրոսներին, ասպիրանտներին, հանրակրթական դպրոցների ուսուցիչներին և առհասարակ քիմիայով հետաքրքրվողներին:

ՀՏԴ 546
ԳՄԴ 24.1

ISBN 978-5-8084-2425-8

© ԵՊՀ հրատ., 2020
© Ադամյան Ռ. Խ., 2020

ԱՌԱՋԱԲԱՆ

«Անօրգանական քիմիա» դասագրքի 2-րդ հատորում համակարգված ներկայացված է **d** և **f** տարրերի քիմիան: Խմբերի համարակալումը կատարված է ըստ պարբերական համակարգի երկար տարբերակի, իսկ տարրերի ատոմների էլեկտրոնային ուրվագծերը ներկայացված են ըստ պրոֆ. Օ. Քամալյանի մշակած սկզբունքի, որը տրված է շապիկի դարձերեսին:

Դասագրքում ներկայացված նյութերից հաջողությամբ կարող են օգտվել նաև պարբերական համակարգի ավանդական՝ կարճ տարբերակի «երկրպագուները»:

Ինչպես և առաջին հատորում, յուրաքանչյուր խմբի նյութի շարադրանքը սկսվում է այդ խմբի ընդհանուր բնութագրով՝ ատոմների էլեկտրոնային ուրվագծերի, հնարավոր օքսիդացման աստիճանների, օքսիդիչ-վերականգնիչ ու թթվահիմնային հատկությունների վերլուծությամբ և համառոտ պատմական ակնարկով: Այնուհետև տրվում են պարզ նյութերի ստացումը, կիրառությունները, օքսիդների, հալոգենիդների, ջրածնային, թթվածնային և երկտարր միացությունների նկարագրությունը:

Յուրաքանչյուր խմբի տարրերի կոմպլեքսային միացություններն ու կենսաբանական նշանակությունը ներկայացվում են առանձին:

Դասագրքի առանձնահատկությունն այն է, որ պարբերական համակարգի խմբերում և պարբերություններում միացությունների կառուցվածքներն ու հատկությունները քննարկված են այդ շարքերում քիմիական կապերի փոփոխության՝ իոնայինից մինչև համարժեքային (կովալենտային), վերլուծությամբ:

Դասագրքում ներկայացված են բազմաթիվ բարդ անօրգանական միացությունների բանաձևերը և կառուցվածքները, որոնք մեխանիկորեն հիշել հնարավոր չէ և պարտադիր էլ չէ. դրանք անհրաժեշտ են ընդհանուր օրինաչափությունները պարզաբանելու և հասկանալու համար:

Դասագիրքը գրված է Երևանի պետական համալսարանի «Անօրգանական քիմիա» առարկայի ուսումնական ծրագրին համապատասխան: Այն նախ և առաջ նախատեսված է առաջին կուրսեցիների համար, սակայն բերված նյութերի վերաբերյալ լայն տեղեկությունները կարող են օգտակար լինել նաև բարձր կուրսերի ուսանողների և անօրգանական քիմիայով զբաղվող գիտաշխատողների համար:

Ուսանողներին օգնելու և շարադրանքն ավելի հասկանալի դարձնելու համար դասագրքում զետեղված են բազմաթիվ նկարներ և աղյուսակներ:

Օգտվելով առիթից՝ հեղինակը շնորհակալություն է հայտնում ԵՊՀ քիմիայի ֆակուլտետի անօրգանական և անալիտիկ քիմիայի ամբիոնի աշխատակիցներին՝ դասագրքի պատրաստմանն օժանդակելու համար: Խորին երախտագիտություն է հայտնում նույն ամբիոնի դոցենտներ Գ. Սիմոնյանին և Գ. Պետրոսյանին, գրքի խմբագիր, Հայաստանի ազգային ագրարային համալսարանի պրոֆոսոր Օ. Քամալյանին՝ արժեքավոր դիտողությունների համար:

Որպես «Անօրգանական քիմիա» առարկայի՝ մայրենի լեզվով առաջին դասագիրք՝ այն անշուշտ զերծ չի լինի թերություններից, և հեղինակը սիրով ու երախտագիտությամբ կընդունի բոլոր մասնագետների այն դիտողությունները, որոնք կնպաստեն դասագրքի որակի էլ ավելի բարձրացմանը:

ԳԼՈՒԽ 1

ԱՆՑՈՒՄԱՅԻՆ ՏԱՐՐԵՐԻ ՔԻՄԻԱՅԻ ՆԵՐԱԾՈՒԹՅՈՒՆ*

1.1. ԱՆՑՈՒՄԱՅԻՆ ՏԱՐՐԵՐԻ ՔԻՄԻԱՅԻ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Անցումային կոչվում են այն տարրերը, որոնց ատոմներում կամ իոններում մասամբ լրացված են **d** և **f** թաղանթները: Այդ տերմինը նշանակում է, որ այդ տարրերի ատոմներում նկատվում է մասամբ լրացված նախավերջին շերտից անցում դեպի **18** (**d** տարրեր) կամ **32** (**f տարրեր**) էլեկտրոն պարունակող կայուն թաղանթ: **d** ենթամակարդակի լրացումը սկսվում է **3-րդ** խմբի տարրերում (**սկանդիում, իտրիում** և **լանթան**) և ձևականորեն ավարտվում **11-րդ** խմբի (**պղինձ, արծաթ** և **ոսկի**) տարրերում: Այսպես, արծաթի ատոմն ունի **[Kr]5s^{1}4d^{10}** էլեկտրոնային ուրվագիծ, այսինքն՝ դրա **d** ենթամակարդակը լրիվ լրացված է: Միևնույն ժամանակ այն օժտված է որոշակի պայմաններում **d** էլեկտրոններ տալու հատկությամբ՝ առաջացնելով, օրինակ, **[Kr]4d^9** ուրվագծով, +2 օքսիդացման աստիճանով հայտնի որոշ կոմպլեքսային միացություններ: Այսինքն՝ արծաթն անցումային տարր է:

Հաջորդ՝ **12-րդ** խմբի տարրերը (**ցինկ, կադմիում** և **սնդիկ**), որոնք ունեն **ns^2(n - 1)d^{10}** էլեկտրոնային ուրվագիծ, **+2**-ից բարձր օքսիդացման աստիճանով կայուն միացություններ չեն առաջացնում, այսինքն՝ **d** ենթամակարդակից էլեկտրոններ չեն կորցնում և **d** տարրեր չեն: Սակայն, ամբողջովին լրացված ցածր էներգիայով **d** ենթամակարդակի առկայությամբ պայմանավորված, դրանց քիմիան նմանվում է անցումային տարրերի քիմիային:

Պարբերական համակարգի կարճ տարբերակում անցումային են համարվում երկրորդական ենթախմբերի (բացառությամբ ցինկի ենթախմբի) տարրերը, իսկ երկար պարբերությունների տարբերակում՝ **3-11**-րդ խմբերի տարրերը:

---

* Տե՛ս Неорганическая химия, т. 3, к. 1, М., 2007:

Բոլոր անցումային տարրերը բնութագրվում են մետաղներին հատուկ հարաբերական ցածր առաջին իոնացման էներգիայով: Ըստ էլեկտրոնային թաղանթների լրացման՝ անցումային տարրերը բաժանվում են **d** և **f** տարրերի: **d** տարրերը կազմում են երեք շարք՝ համապատասխանաբար չորրորդ (**3d**), հինգերորդ (**4d**) և վեցերորդ (**5d**) պարբերություններում: **f** տարրերը միավորվում են երկու ընտանիքում՝ **լանթանոիդների (4f)** և **ակտինոիդների (5f)**:

Պաուլի սկզբունքին և Կլեչկովսկու կանոնին համապատասխան՝ **3d** և **4d** ենթամակարդակները համապատասխանաբար լրացվում են **4s** և **5s** ենթամակարդակներից անմիջապես հետո: Այդ պատճառով առաջին երկու անցումային շարքերը (**3d** և **4d**) անմիջապես հաջորդում են **s** տարրերի խմբին:

Երրորդ անցումային շարքում լանթանի ատոմում նույնպես սկսվում է **d** ենթամակարդակի ($6s^2 5d^1$) լրացումը, սակայն պարզվում է, որ էներգապես ավելի կայուն է **4f** ենթամակարդակը, որի էներգիան կտրուկ նվազում է կարգաթվի (միջուկի լիցք) **Z = 57**-ից մինչև **60** աճի ժամանակ: Ցերիումի (**Z = 50**) **5d** թաղանթում դեռևս պահպանվում է միակ **d** էլեկտրոնը ($6s^2 5d^1 4f^1$), սակայն հաջորդող պրազեոդիում (**Z = 59**) տարրում այն անցնում է **4f** ենթամակարդակ ($6s^2 4f^1$): Այնուհետև մինչև իտերբիում լրացվում է **4f** ենթամակարդակը, իսկ լանթանոիդներից վերջինում (լյուտեցիում) էլեկտրոնն անցնում է **5d** ենթամակարդակ ($6s^2 5d^1 4f^{14}$): Այսպիսով, **լանթանը** (**Z = 57**) և **լյուտեցիումը** (**Z = 71**) ձևականորեն համարվում են **d** տարրեր: Միևնույն ժամանակ մի շարք հատկություններով դրանք նման են **4f** տարրերին և քննարկվում են դրանց հետ: Այդ բոլոր տարրերը, ինչպես նաև սկանդիումը և իտրիումը միավորվում են հազվագյուտ հողային տարրերի ընտանիքում:

Լյուտեցիումին հաջորդող հաֆնիումը (**Z = 72**) շարունակում է լրացնել **5d** ենթամակարդակը:

Մասամբ լրացված **d** օրբիտալն ակտիվորեն մասնակցում է քիմիական կապերի առաջացմանը: Այդպիսի կապերը, որպես կանոն, ունեն վալենտային (կովալենտային) բնույթ: Համարժեքության աստիճանը կտրուկ աճում է **d** էլեկտրոնների թվի նվազման ժամանակ, այսինքն՝ օքսիդացման աստիճանի բարձրացմանը զուգահեռ՝ հալման և եռման ջերմաստիճաններում: Օրինակ՝ մանգանի **(II)** օքսիդը հալվում է **1840^{0}C**-ում, մանգանի **(III)** օքսիդը (Mn_3O_4)՝ **1564^{0}C**-ում, իսկ մանգանական անհիդրիդը **(Mn_2O_7)՝ 5-9^{0}C**-ում:

Լանթանոիդները շատ բանով տարբերվում են **d** խմբի տարրերից: Ներքին **4f** օրբիտալները խիստ էկրանացված են և գործնականում չեն մասնակցում քիմիական

կապերի առաջացմանը: Այդ պատճառով լանթանոիդների շատ միացություններ իոնական են, իսկ իրենք՝ լանթանոիդները, ձգտում են ունենալու **+3** օքսիդացման աստիճան: Բացառություն է ցերիումը՝ **4f** տարրերի շարքում առաջինը: Դրան բնորոշ է **4f** և **5d** ենթամակարդակների էներգիաների մոտիկությունը, ինչով պայմանավորված՝ ցերիումի քիմիան նմանվում է **d** մետաղների քիմիային: Նմանատիպ իրավիճակ է դիտվում նաև ակտինոիդների ընտանիքում՝ ընդհուպ ամերիցիում. այդ տարրերը նման են **d** խմբի մետաղներին: Դրանց հատուկ են փոփոխական օքսիդացման աստիճանները, միացություններում համարժեքության բարձր մասնաբաժինը: **5f** շարքի վերջին ակտինոիդներն իրենց հատկություններով նման են լանթանոիդներին: Սակայն այդ տարրերի ուժեղ ճառագայթաակտիվությունը լրջորեն խոչընդոտում է դրանց քիմիայի ուսումնասիրությունը:

Ի տարբերություն ոչ անցումային տարրերի՝ **d** խմբի մետաղների ատոմներով քիմիական կապերի առաջացման մեջ էական դեր են խաղում **d** էլեկտրոնները: Դրանք դասավորված են միջուկին բավականին մոտ (նկ. 1.1) և էկրանացնում են այն:

Նկ. 1.1. Կոբալտի ատոմի 3d, 4s և 4p օրբիտալների էլեկտրոնային խտությունների շառավղային գործառույթները

d շարքի ուղղությամբ շարժվելիս էկրանացման աստիճանն աճում է, այսինքն՝ հաջորդաբար **3**-րդ խմբի տարրերից **12**-րդ խմբին անցնելիս դիտվում են արդյունավետ լիցքի ու ենթամակարդակի կայունության աճ և **d** օրբիտալի սեղմում (**d** սեղմում), ինչն ուղեկցվում է էներգիայի նվազմամբ (նկ. 1.2) և ատոմային շառավիղների փոքրացմամբ:

Նկ. 1.2. Ատոմային ուղեծրի էներգիայի կախումը տարրի կարգաթվից

Պարզվում է, որ 12-րդ խմբի տարրերում **d** էլեկտրոնների էներգիան ավելի ցածր է, քան ներքին օրբիտալների էներգիան (նկ. 1.3), այլ կերպ ասած՝ դրանց վրա գտնվող էլեկտրոններն այլևս արժեքային չեն:

Նկ. 1.3. Անցումային տարրերի շարքում s, p և d օրբիտալների էներգիաների փոփոխությունը (կետագծով ցույց է տրված ներքին օրբիտալների էներգիայի փոփոխությունը)

էլեկտրոնային փոխդասավորություն: Գործնականում բոլոր **d** անցումային տարրերն ունեն $ns^x(n-1)d^4$ կառուցվածքը, որտեղ **x = 1, 2; y = 1-10**, այսինքն՝ պարունակում են առնվազն **1s** էլեկտրոն: **d** շարքով տեղաշարժվելիս օրբիտալների էներգիայի կտրուկ նվազման և, **s** օրբիտալների համեմատ, ավելի շատ սեղմման հետևանքով էլեկտրոններն ավելի ուժեղ են վանվում, ինչը և պայմանավորում է էլեկտրոնների մի մասի տեղաբաշխումը **s** օրբիտալներում՝ չնայած այն բանի, որ այն ունի ավելի բարձր էներգիա (նկ. 1.2 և 1.3): Հայտնի է, որ զուգահեռ սպիններով էլեկտրոնների փոխադարձ վանողությունն ավելի թույլ է, քան հակառակ սպիններով էլեկտրոններինը. այդ երկու վիճակների էներգիաների տարբերությունն անվանվում է **փոխանակային էներգիա**: Այն առավելագույնն է դառնում ենթամակարդակների կիսալրացման կամ լրիվ լրացման՝ **5** և **10** էլեկտրոնային փոխդասավորության դեպքում: Դրա հետ է կապված շարքի միջնամասում և վերջում գտնվող տարրերի հիմնական վիճակի էլեկտրոնային օրբիտալներում նկատվող «էլեկտրոնային ցատկի» երևույթը: Օրինակ՝ **քրոմի** էլեկտրոնային ուրվագծում $4s^13d^5$-ի փոխարեն $4s^23d^4$ է, **պալադիումի** էլեկտրոնային ուրվագծում՝ $5s^04d^{10}$-ի փոխարեն $4s^24d^8$, **պղնձի** խմբի տարրերում՝ $ns^2(n-1)d^9$-ի փոխարեն $ns^1(n-1)d^{10}$:

d ենթամակարդակի համեմատ՝ **s** ենթամակարդակի ավելի մեծ էներգիայի պատճառով անցման շարքի մետաղների իոնացումը սկսվում է **s** էլեկտրոնների կորստով, որին հետևում է d ենթամակարդակի էլեկտրոնների կորուստը: Այսպես, **երկաթի** ատոմի էլեկտրոնային ուրվագիծն է $[Ar]4s^23d^6$, Fe^{2+} իոնինը՝ $[Ar]3d^6$, իսկ Fe^{3+} իոնինը՝ $[Ar]d^5$:

Ատոմային շառավիղները: **d** շարքով տեղաշարժվելիս ատոմային շառավիղների նվազ փոքրացումը հետևանք է **d** սեղմման, որի պատճառը միջուկների լիցքի աստիճանական մեծացումը և դեպի միջուկ էլեկտրոնների կուլոնյան ձգողականության ուժեղացումն է: Խմբում **3d** տարրերից **4d** տարրերին անցնելիս ատոմային շառավիղը զգալիորեն աճում է, իսկ **4d** տարրերից **5d** տարրերին անցնելիս՝ շատ քիչ: Նմանօրինակ տարրերի շառավիղների մոտիկությունը կապված է **4f** ենթամակարդակի լրացման հետ, որը նախորդում է **5d** ենթամակարդակի լրացմանը: Ներքին **4f** օրբիտալների չափսերի փոքրացման հետևանքով (**լանթանոիդային սեղմում**) ատոմային շառավիղների փոքրացումը գործնականում լրիվ փոխհատուցում է դրա աճը՝ կապված նոր էներգետիկ մակարդակի առաջացման հետ: Դա հանգեցնում է շարքի սկզբում գտնվող անցումային մետաղների՝ **ցիրկոնիումի** և **հաֆնիումի** քիմիաների մոտիկությանը և ավելի փոքր չափով՝ **նիոբիումի** և **տանտալի**:

Ատոմային շառավիղների, ինչպես նաև անցման շարքի ծանր (**5d**) մետաղների իոնացման էներգիայի վրա ազդում է նաև ռելյատիվիստական երևույթը:

Իոնացման էներգիա: **s** և **p** տարրերի համեմատ՝ անցումային մետաղների իոնացման էներգիաների (**I**) էական փոփոխություն պարբերությունում կամ խմբում շարժվելիս չի դիտվում: **d** տարրերի երեք ընտանիքներից (**3d, 4d** և **5d**) յուրաքանչյուրում, **d** էլեկտրոնների թվի մեծացմանը զուգահեռ, իոնացման առաջին և երկրորդ էներգիաները որոշ չափով մեծանում են, ինչը կապված է **d** ենթամակարդակի կայունության ընդհանուր աճի հետ (նկ. 1.4):

Նկ. 1.4. 3d տարրերի ատոմների առաջին՝ I_1 (ա) և երկրորդ՝ I_2 (բ) իոնացման էներգիաների փոփոխությունը

Իոնացման էներգիայի կտրուկ աճ դիտվում է d^5 և d^{10} փոխդասավորությունների մասնիկների դեպքում (օրինակ՝ Cr^+, Cu^+ և Zn^0), որոնք ունեն փոխանակային էներգիայի բարձր արժեքներ և բարձր կայունություն: Այդ նույն պատճառով այն մասնիկները, որոնք ունեն մեկ կամ վեց **d** էլեկտրոններ, համեմատած իրենց հարևան d տարրերի հետ, ունեն իոնացման էներգիայի ցածր արժեքներ, օրինակ՝ **I** (Fe^{2+}) = 30,65 էՎ, այն դեպքում, երբ **I** (Mn^{2+}) = 33,67 էՎ, իսկ **I** (Co^{2+}) = 33,50 էՎ:

էլեկտրաբացասականություն: Եթե ոչ անցումային տարրերից կազմված փոքր պարբերություններում տեղի է ունենում էլեկտրաբացասականության աճ, ապա **d** շարքով տեղաշարժվելիս, ինչպես դիտվել է իոնացման էներգիայի դեպքում, էլեկտրաբացասականությունն աճում է շատ աննշան: Խմբում էլեկտրաբացասականությունը նվազում է, ինչն առավել նկատելի է **3d** տարրերից **4d** տարրերին անցնելիս: Քանի որ մետաղի **d** օրբիտալներն ակտիվորեն մասնակցում են կապերի առաջացմանը, հետևաբար ատոմի էլեկտրաբացասականությունը միացության մեջ կախված է շրջապատից,

իսկ կոմպլեքսներում՝ լիգանդի տեսակից և դրա դոնորաակցեպտորային հատկություններից: Այդ պատճառով չեզոք ատոմի համար էլեկտրաբացասականության հաշվարկված արժեքներն անցումային մետաղների դեպքում տեղեկատվական չեն:

Կոորդինացման թվեր: **3d** շարքի տարրերին առավել բնութագրական է **6** կոորդինացման թիվը, սակայն հայտնի են նաև բազմաթիվ կոմպլեքսներ՝ ավելի ցածր կոորդինացման թվերով՝ **2, 3, 4** և **5**:

Չորս կոորդինացման թվով կոմպլեքսներն ունեն **քառանիստի** կամ **հարթ քառակուսու** (նկ. 1.5, ա և բ), **հինգ** կոորդինացման թվով կոմպլեքսները՝ **եռանկյուն երկբուրգի** կամ **քառակուսի բուրգի** տեսք (նկ. 1.5, գ և դ):

Նկ. 1.5. d մետաղների իոնների՝ տարբեր կոորդինացման թվերով կոմպլեքսների կոորդինացման բազմանիստեր

ա) քառանիստ ($[NiCl_4]^{2-}$, 4), բ) հարթ քառակուսի ($[PtCl^4]^{2-}$, 4), գ) եռանկյուն երկգուրգ ($[CuCl^5]^{3-}$, 5), դ) քառակուսի բուրգ ($[Ni(CN)_5]^{3-}$, 5), ե) միագագաթ հատվածակողմ ($[NbF_7]^{2-}$, 7), զ) միագագաթ ութանիստ ($[W(CO)_4Br_3]^-$, 7), է) քառակուսի կամ արքիմեդյան հատվածակողմ ($[Y(H_2O)_8]^{3+}$, 8), ը) եռագագաթ եռանկյուն հատվածակողմ ($[ReH_9]^{2-}$,9)

Երբեմն հանդիպում են ավելի բարձր կոորդինացման թվեր (մինչև **8**): **4d** և **5d** տարրերին, հատկապես՝ նրանց, որոնք տեղաբաշխված են շարքի սկզբում, բնորոշ են բարձր կոորդինացման թվերը՝ **7-12**: Կոորդինացման թվի փոփոխություն դիտվում է նույնիսկ միևնույն տարրաչափությամբ միացություններում: Օրինակ՝ պինդ **$TiBr_4$**-ը կազմված է **քառանիստ** մոլեկուլներից, այն դեպքում, երբ **$ZrBr_4$**-ը և **$HfBr_4$**-ը ունեն **շերտավոր** կառուցվածք և կազմված են կողերով միացած **ութանիստերից**: Նույն ձևով

CrO_3-ը (քրոմական անհիդրիդ) կառուցված է կողերով միացած **քառանիստերի** շղթաներից, իսկ մոլիբդենական և վոլֆրամական անհիդրիդներն ունեն ընդհանուր կողերով շեղված ութանիստերից կազմված **շերտավոր** կառուցվածք:

Վեց կոորդինացման թվով միացությունների մեծ մասին բնութագրական է **ութանիստային** կառուցվածքը, որը որոշակի պայմաններում կարող է աղավաղվել (Յան-Թելլերի երևույթ):

Առանձնացվում է աղավաղված ութանիստի երեք տեսակ (նկ. 1.6).

Նկ. 1.6. Աղավաղված ութանիստի տեսակները
ա) քառանկյունային, բ) եռանկյունային, գ) շեղանկյունային

1) **քառանկյունային ձգում** – հակադիր գագաթներից չորրորդ կարգի առանցքով **ութանիստի** սեղմում (նկ. 1.6, ա),

2) **եռանկյունային** – հակադիր նիստերից ձգում երրորդ կարգի առանցքով (նկ. 1.6, բ). առաջացած բազմանիստը կոչվում է **եռանկյունային հակահատվածակողմ**,

3) **շեղանկյունային** – երկրորդ կարգի առանցքով սեղմում (նկ. 1.6, գ):

Յոթ կոորդինացման թվով միացություններն ունեն երեք տիպի բազմանիստերի՝ **հնգանկյուն երկբուրգի, միագագաթ եռանկյուն հատվածակողմի** (նկ. 1.5, ե) և **միագագաթ ութանիստի** (նկ. 1.5, զ) տեսք: Ութ կոորդինացման թվով միացություններն ունեն **խորանարդի** կամ **քառակուսի** (արքիմեդյան) **հակահատվածակողմի** տեսք, որն առաջանում է խորանարդի նիստերից մեկը **45^0**-ով պտտելիս (նկ. 1.5), իսկ ինը կոորդինացման թվով մի շարք միացություններ՝ **եռագագաթ հատվածակողմի** (նկ. 1.5, ը):

Հայտնի են ակտինոիդներ և լանթանոիդներ, որոնք ունեն ավելի բարձր կոորդինացման թվով (մինչև **16**) իոններ:

Քիմիական կապի բնույթը միացություններում: Մետաղ-լիգանդ փոխազդեցություններում ազատ **d** օրբիտալների առկայության շնորհիվ մետաղի ատոմը հանդես է գալիս ակցեպտորի, իսկ լիգանդը՝ **σ** դոնորի դերում: Քիմիական կապի առաջացմանը **d** օրբիտալների ակտիվ մասնակցությունը դրան հաղորդում է մասնակի համարժեք կապի բնույթ: Համարժեքության աստիճանը մեծանում է օքսիդացման աստիճանի և կոորդինացման թվի նվազմանը զուգահեռ:

Համարժեքության աստիճանի փոփոխության ընդհանուր պատկերը ներկայացված է գծապատկերում, որը կազմված է տարբեր մետաղների կարբոքսիլատների բյուրեղային կառուցվածքի տվյալների վերլուծության հիման վրա (նկ. 1.7):

Նկ. 1.7. Անցումային մետաղների կարբոքսիլատներում մետաղ-մետաղ կապի երկարության և ածխածին-թթվածին կապի բազմապատիկության կախումը խմբի համարից (Δ կետերը՝ ցածր սպինայինով, □ կետերը բարձր սպինային կոմպլեքսներն են)

Համարժեքության աստիճանը **M – M** կապի բազմապատիկության մեծացմանը զուգահեռ աճում է նաև կլաստերներում, որը երբեմն կարող է հասնել չորսի: Բազմապատիկ կապերի առաջացման ժամանակ մետաղը կարող է հանդես գալ ինչպես դոնորի, այնպես էլ ակցեպտորի դերում: Ցածր օքսիդացման աստիճաններում անցումային մետաղները **d** էլեկտրոնների մի մասը տրամադրում են լիգանդի ազատ **օրբիտալներին.** այդպիսի փոխազդեցությունը կոչվում է π դատիվային: Այն դրսևորվում է ածխածնի **(II)** օքսիդի, օլեֆինների, մոլեկուլյար ջրածնի, ֆոսֆինների, ալկադիենների և ազոտի հետ անցումային մետաղների առաջացրած կոմպլեքսներում:

Լիգանդներում π ակցեպտորային հատկություններն ուժեղանում են հետևյալ շարքում.

$$NO > PF > CO > PCl_3 > P(OR)_3 > PR_3,$$

որտեղ R-ը ալիֆատիկային տեղակայողն է:

Լիգանդները միաժամանակ հանդես են գալիս նաև որպես π դոնորներ, ինչը հանգեցնում է ամուր քիմիական կապի առաջացման (նկ. 1.8): Նշված կոմպլեքսային միացությունները, որոնցից առավել հայտնի են կարբոնիլները, ենթարկվում են Սիդվիժիկի կանոնին (արդյունարար ատոմային համարի կանոնին), համաձայն որի՝ կայուն է **18** էլեկտրոնանոց թաղանթը, այսինքն՝ համապատասխանում է ազնիվ գազերի **$(n - 1)d^{10}ns^2np^6$** էլեկտրոնային ուրվագծին: Այսպես, համաձայն այս կանոնի, զրո օքսիդացման աստիճանում **նիկելը** ($4s^23d^8$, **10** էլեկտրոն) առաջացնում է **$Ni(CO)_4$** բաղադրությամբ կարբոնիլ (**CO**-ի յուրաքանչյուր մոլեկուլ տրամադրում է մեկ զույգ էլեկտրոն), իսկ **երկաթը՝** ($Fe^04s^23d^6$, **8** էլեկտրոն)՝ **$Fe(CO)_5$**: **Կոբալտի** դեպքում (Co^0 $4s^23d^7$, **9** էլեկտրոն) 18 էլեկտրոն ունեցող թաղանթը կարող է ապահովել մետաղ-մետաղ կապով **$Co_2(CO)_8$** երկչափի առաջացումը:

Նկ. 1.8. B և π կապերի առաջացումը PF_3 կոմպլեքսում

Մետաղների ակցեպտորային հատկություններն առավել ցայտուն դրսևորվում են բարձր օքսիդացման աստիճաններում և ի հայտ են գալիս ուժեղ **σ** դոնորների հետ միացություններում: Լիգանդների **σ** դոնորային հատկություններն ուժեղանում են բացասական լիցքի մեծացմանը և դրանց չափսերի փոքրացմանը զուգընթաց.

$$O^{2-} >> F^-;\ P^{3-} > S^{2-} >> Cl^-;\ N^{3-} >> P^{3-}:$$

MO_4^{n-1} անիոններում (**M = V, Cz, Mn, Fe, Mo, Tc, Ru, W** և այլն) **M – O** բազմապատիկ կապն առաջանում է թթվածնի լրացված և մետաղի դատարկ **d** օրբիտալների փոխազդեցության շնորհիվ: Այն ժամանակ, երբ լրացված **3d** օրբիտալներն արժեքային շառավիղների գումարից բավականին փոքր հեռավորության վրա վերածածկվում են ուրիշ

ատոմների օրբիտալներով (նկ. 1.9), **4d** և **5d** օրբիտալներն ավելի մեծ դիցրվածության (դիֆուզություն) շնորհիվ փոխազդում են լիգանդների օրբիտալների հետ, եթե նույնիսկ գտնվում են մոտավորապես արժեքային շառավիղների գումարին հավասար հեռավորության վրա: Այդ պատճառով ծանր անցումային տարրերի (**4d** և **5d**) միացություններում մետաղ-լիգանդ կապն ավելի ամուր է, իսկ արժեքականությունը՝ ավելի բարձր, քան **3d** տարրերում: Այդ նույն պատճառով էլ ավելի կայուն են մետաղ-մետաղ կապով միացությունները՝ կլաստերները:

Նկ. 1.9. 3d, 4d և 5d օրբիտալների էլեկտրոնային շառավղային բաշխման գործառույթները

Կլաստերներ: Ժամանակակից գիտության մեջ «կլաստեր» տերմինը (անգլերեն *cluctez՝* «փունջ խումբ, բազմություն կույտ») ունի լայն իմաստ և կարող է կիրառվել մասնիկների կուտակում ներկայացնող ցանկացած առարկայի (օբյեկտի) համար: Այսպես, հեղուկ և գազային վիճակներում գտնվող ջրի մոլեկուլների միավորումներն անվանվում են ջրի կլաստերներ և այլն: Նեղ իմաստով՝ կլաստեր են կոչվում մետաղ-մետաղ կապ (կապեր) պարունակող միացությունները (նկ. 1.10): Այդ տիպի պարզագույն օբյեկտների թվին են պատկանում մեկ միլիոնից պակաս ատոմներ պարունակող, **0,338** կմ-ից փոքր տրամագիծ ունեցող ուլտրադիսպերս մասնիկները: Այդպիսի հսկա կլաստերում մասնիկների չափերի փոքրացմանը զուգընթաց աճում է մակերևույթին գտնվող՝ իրենց նման այլ մասնիկների միավորվելու ձգտող ատոմների թիվը:

Նկ. 1.10. $[InZn_{10}]^-$ (ա), $[Mo_6Cl_8]^{6+}$ (բ) և (գ) $Pr_4R_4I_5$ կլաստերները

Կլաստերների կայունացման միակ միջոցը դրանց մակերևույթը կարբոնիլով, հալոգենիդներով և այլ լիգանդներով պատելն է: Մետաղների այդպիսի մոլեկուլային կլաստերային միացությունները հաճախ ունենում են բարձր կայունություն և կարող են տարբեր լուծիչներից վերաբյուրեղացվել ու վակուումային ցնդեցման միջոցով մաքրվել: Երբեմն առանձին կլաստերային մասնիկներ շղթաներում, շերտերում և հիմնակմախքում մետաղ-մետաղ կապով միանում են իրար: Այդպես առաջանում է կլաստերային նյութ:

Անցումային մետաղների կլաստերներում քիմիական կապը գոյանում է **d** էլեկտրոնների ընդհանրացման միջոցով, որոնք նույնպես կարող են մասնակցել մետաղ-լիգանդ կապի առաջացմանը: Պարզագույն կարբոնիլային կլաստերների համար գործում է Սիդվիժիկի ձևակերպած ատոմային համարի կանոնը, որը ենթադրում է, որ կլաստերում բոլոր կապերը երկկենտրոն, երկէլեկտրոնային են: Միայն այդ դեպքում **18** էլեկտրոն ունեցող մասնիկը կարող է կայուն լինել: Բազմանիստ, բազմամիջուկ կլաստերների դեպքում, որոնց գագաթներում խաչվում են **4**-ից ոչ պակաս կողեր, այդ կանոնը խախտվում է, ինչը վկայում է կապի ավելի բարդ բնույթի մասին, որը նկարագրվում է մոլեկուլային օրբիտալների եղանակով: Հալոգենիդային կլաստերների մեծ մասը նույնպես չի ենթարկվում Սիդվիժիկի կանոնին. այդ միացությունները բորանների

նման էլեկտրոնների պակաս ունեն: Այլ կերպ ասած՝ դրանց արժեքային էլեկտրոնները բավարար չեն երկկենտրոն, երկէլեկտրոնային կապերի առաջացման համար: Այդպիսի միացությունների կայունությունը հաջողվում է որոշել՝ հաշվելով կլաստերային կմախքային էլեկտրոնների, այսինքն՝ մետաղ-մետաղ կապի առաջացմանը մասնակցող էլեկտրոնների թիվը: Այն հավասար է մետաղի արժեքային էլեկտրոնների ընդհանուր թվին՝ չհաշված այն էլեկտրոնները, որոնք մասնակցում են մետաղ-լիգանդ կապի առաջացմանը և կլաստերային մասնիկի լիցքին: Օրինակ՝ Re_3Cl_9 կլաստերի համար կլաստերային կմախքային էլեկտրոնների թիվը հավասար է **7 • 3 - 9 = 12**, ինչը համապատասխանում է երեք քառապատիկ մետաղ-մետաղ կապին, Mo_6Cl_{12} կլաստերի համար՝ **6 • 6 - 12 = 24**, այսինքն՝ **[Mo_6]** տասներկու կող ունեցող ութանիստում իրականանում է **Mo – Mo 12** միակի կապ: Կլաստերային կմախքային էլեկտրոնների թվի նվազումը հանգեցնում է մետաղի ատոմների միջև կապի թուլացմանը և, վերջին հաշվով, կլաստերային մասնիկի առաջացումը դարձնում է անբարենպաստ: Հաճախ կլաստերային մասնիկներն առանց փոփոխության անցնում են մի միացությունից մյուսին. որոշ դեպքերում փոխվում է միայն դրանց լիցքը:

Օքսիդացման աստիճանները: Միացություններում **d** տարրերը դրսևորում են տարբեր օքսիդացման աստիճաններ՝ գերազանցապես չեզոք կամ կատիոնային ձևով (**Mn^{2+}, $Mo(CO)_6$**) հանդես եկող ցածրերից սկսած մինչև անիոնի ձևով (**MnO^{4-}, ReO^{4-}**) գոյություն ունեցող բարձրերը: Օքսիդացման աստիճանների առավել մեծ բազմազանություն բնորոշ է յուրաքանչյուր **d** շարքի միջնամասում գտնվող մետաղներին (նկ. 1.11), ինչպես նաև որոշ ակտինոիդ տարրերի (**ուրան, նեպտունիում, պլուտոնիում** և **ամերիցիում**): Էլեկտրոններով լրացվելիս **3d** ենթաշերտի կայունությունն աճում է, այդ պատճառով **3d** շարքի մետաղները, սկսած **նիկելից**, հեշտորեն տալիս են միայն արտաքին **s** էլեկտրոնները, այսինքն՝ ունեն **+2** օքսիդացման աստիճան: Բարձրագույն օքսիդացման աստիճանով (**+8**) հայտնի են միայն **8**-րդ խմբի **պլատինային** մետաղներ **ռութենիումը** և **օսմիումը**: Խմբում, ի տարբերություն **p** տարրերի, բարձր օքսիդացման աստիճանների կայունությունը վերևից ներքև աճում է, ինչը կապված է **d** օրբիտալների չափսերի և զուգահեռաբար արժեքականության մեծացման հետ: Այդպիսի **3d** մետաղների՝ ցածր օքսիդացման աստիճանով միացությունները գերազանցապես իոնային են, իսկ բարձր օքսիդացման աստիճանովները՝ արժեքային:

Նկ. 1.11. Անցումային մետաղների հայտնի բարձրագույն օքսիդացման աստիճանները

Օրինակ՝ 8-րդ խմբի տարրերի բարձրագույն օքսիդներից հայտնի են միայն RuO_4-ը և OsO_4-ը: Մանգանական անհիդրիդը (Mn_2O_7) 55^0C-ում քայքայվում է պայթյունով, մինչդեռ Te_2O_7-ը և Re_2O_7-ը 200^0C և ավելի բարձր ջերմաստիճաններում հալվում են առանց քայքայվելու: Խմբում բարձր օքիդացման աստիճաններով միացությունների օքսիդիչ հատկությունները վերևից ներքև թուլանում են (աղյուսակ 1.1):

Աղուսյակ 1.1

Բարձր օքսիդացման աստիճանով որոշ d տարրերի ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալները

Գործընթաց	E°, B (pH 0)	Գործընթաց	E°, B (pH 14)	Գործընթաց	E°, B (pH 14)
MnO_4^-/MnO_2	1,68	CrO_4^{2-}/Cr	–0,80	FeO_4^{2-}/Fe^{2+}	1,84
TcO_4^-/TcO_2	0,74	MoO_4^{2-}/Mo	–0,91	RuO_4^{2-}/Ru^{2+}	1,56
ReO_4^-/ReO_2	0,51	WO_4^{2-}/W	–1,07	OsO_4^{2-}/Os^{2+}	0,99

Այսպես, MO_4^- իոնը հանդես է բերում վառ արտահայտված օքսիդիչ հատկություններ, մինչդեռ պերռենատ իոնի (ReO_4^-) վերականգնման համար անհրաժեշտ է ուժեղ վերականգնիչ: **4d** և **5d** տարրերին բնորոշ են բարձր օքսիդացման աստիճանները: Եթե մանգանի միացություններում գերակշռում է **+2** օքսիդացման աստիճանը, ապա նրա ծանր նմանակների՝ տեխնեցիումի և ռենիումի դեպքում հայտնի են այդ օքսիդացման աստիճանով մի քանի պարզ միացություններ: Անցումային ծանր տարրերի միացու-

թյուններից շատերը (**RuO_4, WCl_6, OsF_7**) **3d** մետաղների մեջ ընդհանրապես նմանակներ չունեն:

Անհրաժեշտ է հիշել, որ օքիդացման աստիճանը պայմանական լիցք է, որը, որպես կանոն, էականորեն տարբերվում է իրականից: Որքան փոքր է կատիոնի չափը, և բարձր՝ լիցքը, այնքան փոքր է ջրային լուծույթում դրա գոյության հավանականությունը:

Անցումային մետաղների ցածր օքսիդացման աստիճանները կայուն են π ակցեպտորներով (կարբոնիլ, ցիանիդ և այլն) միացություններում: Որպես օրինակ կարող են ծառայել օլիֆենների հետ ռոդիումի **(I)** կոմպլեքսները (**$Rh_2(C_2H_4)_4Cl_2$**), զրոյական օքսիդացման աստիճանում՝ նիկելի ցիանիդային կոմպլեքսը (**$Na_4[Ni(CN_4)]$**) և մետաղների բազմաթիվ կարբոնիլներ, **-2** օքսիդացման աստիճանում՝ երկաթի կարբոնիլային կոմպլեքսը (**$[Fe(CO)_4]^{2-}$**): Ցածր օքսիդացման աստիճանով անցումային մետաղների կոմպլեքսներն ավելի կայուն են թթվային միջավայրում: Այսպես, մանգանը **(II)** չեզոք և թթվային լուծույթներում թթվածնի հետ չի փոխազդում, մինչդեռ հիմքի առկայությամբ արագ օքսիդանում է: Նույն ձևով են հանդես գալիս նաև այլ անցումային տարրեր:

Բարձր օքսիդացման աստիճաններն առավել կայուն են էլեկտրոնների ուժեղ ակցեպտորների և ավելի մեծ էլեկտրաբացասականությամբ ֆտորի ու թթվածնի հետ առաջացրած միացություններում (**RhF_6, K_3NiF_6, K_3FeO_4, OsO_4**): Բարձր օքսիդացման աստիճաններով մետաղների շատ միացություններ ստացվում են ֆտորիդների տեսքով: Դրանց օքսիդիչ հատկություններն առավել ուժեղ դրսևորվում են թթվային միջավայրում, այդ պատճառով սինթեզը կատարվում է հիմնային ազդանյութերի առկայությամբ: Օրինակ՝ բրոմի, ջրածնի կամ հիպոքլորիդի ազդեցությամբ քրոմի **(III)** օքսիդացումը մինչև քրոմատ **(VI)** հեշտությամբ ընթանում է հիմնային միջավայրում, մինչդեռ թթվային միջավայրում խիստ դժվարանում է:

Կայունացնել տարրն անկայուն օքսիդացման աստիճանում նշանակում է նվազեցնել դրա օքսիդիչ կամ վերականգնիչ ակտիվությունը, ինչը կարելի է անել՝ փոխելով դրա էլեկտրոդային պոտենցիալը, օրինակ՝ տվյալ տարրը դժվարալույծ կամ կոմպլեքսային միացության միջով անցկացնելով: Որքան փոքր է նստվածքի լուծելիության արտադրյալը, կամ մեծ է կոմպլեքսի կայունության հաստատունը, այնքան մեծ է հաջողության հասնելու հավանականությունը: Հայտնի են այդպիսի փոխարկումների շատ օրինակներ: Մանգանը **(III)** ջրային լուծույթում անկայուն է, սակայն քիչ լուծելի օքսոհիդրօքսիդը (**MnOOH**), որը հայտնի է որպես մանգանիտ հանքանյութ, և թրթնջկաթթվային կոմպլեքսը (**$K_3[Mn(C_2O_4)_3]$**) ջրային միջավայրում կայուն են: Անկայուն օքսիդացման աստիճանները հաջողվում է կայունացնել թթվածնային միացություններում

(K_3FeO_2, $BaFeO_3$), ֆտորիդային կոմպլեքսներում **(K_2TiF_6)** և հետերոպոլի միացություններում:

Մագնիսական հատկություններ: էլեկտրոնների առկայությունը պայմանավորում է ատոմների և էլեկտրոնների մագնիսական հատկությունները: էլեկտրոնն ունի և՛ սեփական (սպինային), և՛ ուղեծրային մագնիսական մոմենտներ: Առաջինը պայմանավորված է իր առանցքի շուրջ էլեկտրոնի պտույտով, իսկ երկրորդն առաջանում է միջուկի շուրջ էլեկտրոնի շարժման հետևանքով:

d անցումային տարրերի մեծ մասի միացություններում գումարային մագնիսական մոմենտի համար, որն արտահայտվում է բորի մագնետոններով (Բմ), հիմնական ներդրումը կատարում է սպինային բաղադրիչը, որը հաշվվում է հետևյալ բանաձևով.

$$\mu = \sqrt{n(n+2)},$$

որտեղ **n**-ը չզույգված էլեկտրոնների թիվն է:

Չզույգված էլեկտրոններ պարունակող ատոմներն ու իոնները կոչվում են **պարամագնիսական**: Պարամագնիսական մասնիկները ձգվում են մագնիսական դաշտում: Եթե մասնիկի սպինային մագնիսական մոմենտը զրո է, ապա այն **դիամագնիսական** է, այսինքն՝ ունի միայն օրբիտալային մագնիսական մոմենտ: Դիամագնետիկները չզույգված էլեկտրոններ չունեն և արտաքին մագնիսական դաշտից դուրս են մղվում:

Ըստ իրենց մագնիսական հատկությունների՝ նյութերը բաժանվում են մի քանի դասի: Պարամագնիսներից (ալյումինիում, նատրիում, պղնձի **(II)** քլորիդ և այլն) և դիամագնիսներից (**NaCl,** արգոն և այլն) հայտնի են **ֆեռոմագնիսները** և **հակաֆեռոմագնիսները**: Ֆեռոմագնիսական և հակաֆեռոմագնիսական հատկություններով օժտված են ոչ թե առանձին ատոմները, այլ ֆազերը: Եթե նյութն առաջացնող անցումային տարրերի առանձին ատոմներ ունեն չզույգված էլեկտրոններ, այսինքն՝ օժտված են պարամագնիսությամբ, ապա, գտնվելով միմյանց մոտ տարածության վրա, փոխազդում են իրար հետ՝ առաջացնելով **դոմեններ** (որոշակի էլեկտրական կամ մագնիսական հատկություններով տիրույթ): Եթե դոմենների մագնիսական մոմենտները համուղղված են, նյութը դառնում է ֆեռոմագնիս (նկ. 1.12, ա): Ֆեռոմագնիսությամբ են օժտված **երկաթը** և **կոբալտը**, ինչպես նաև հազվագյուտ հողային տարրերը՝ **եվրոպիումից** մինչև **թալիում**: Ծանր **d** մետաղներին ֆեռոմագնիսական հատկությունները բնորոշ չեն, քանի որ **4d** և **5d** օրբիտալներն ավելի ուժեղ են փոխազդում մեկը մյուսի հետ՝ առաջացնելով արժեքային կապեր: Ֆեռոմագնիսների թվին են պատկանում **3d** անցումային տարրերի

ցածր օքսիդները: Առավել ուժեղ հաստատուն մագնիսներ պատրաստում են Nd_2Fe_4B համահալվածքից:

Ի հաշիվ ատոմների ջերմային տատանումների՝ տաքացնելիս որոշակի ջերմաստիճանում ֆեռոմագնիսների դոմենային կառուցվածքը քանդվում է, և դրանք դառնում են **հակամագնիսներ:** Այդ ջերմաստիճանը կոչվում է Կյուրիի ջերմաստիճան: Երկաթի համար այն կազմում է 769^0C, իսկ նիկելի համար՝ 358^0C:

Նկ. 1.12. Միացությունների մագնիսական հատկությունները
ա) մագնիսական դոմենների ուղղվածությունը ֆեռոմագնիսում և բ) հակաֆեռոմագնիսում, գ) մետաղի ատոմի երկու չզույգված էլեկտրոնների հակաֆեռոմագնիսական փոխազդեցությունը լիգանդի լրացված օրբիտալների միջոցով, դ) $[Cr_2(n\text{-}NH_2)_3(NH_3)_6]^{3+}$ հակաֆեռոմագնիսի կառուցվածքը

Հակաֆեռոմագնիսական հատկությունները բացատրվում են դոմենների հակառակ ուղղվածությամբ (նկ. 1.12, բ): Այն հնարավոր է դառնում չզույգված էլեկտրոններ պարունակող ատոմների ոչ թե անմիջական, այլ դիամագնիսային մասնիկի (օրինակ՝ թթվածնի իոնը կամ CN^- խումբը (նկ. 1.12, գ)) միջնորդությամբ փոխազդեցության միջոցով: Հակաֆեռոմագնիսական հատկություններով օժտված են մետաղների որոշ օքսիդներ, աղեր և կոմպլեքսային միացություններ: Օրինակ կարող է ծառայել $[Cr_2(N\text{-}NH_2)_3(NH_3)_6]$ կոմպլեքսը (նկ. 1.12, դ), որը կազմված է ամիդային կամրջակով միացած երկմիջուկ մոլեկուլներից: Քրոմի ատոմները տեղաբաշխված են **0,265 նմ** հեռավորության վրա, ինչը դրանց **d** օրբիտալներին թույլ չի տալիս անմիջականորեն վերա-

ծածկվել (հակառակ դեպքում միացությունը կլիներ դիամագնիսական), բայց հնարավոր է դարձնում լիգանդների լրացված օրբիտալների միջոցով դրանց միջնորդավորված փոխազդեցությունը: Ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգահեռ՝ Նեելի ջերմաստիճանում հակաֆեռոմագնիսը դառնում է պարամագնիս: Նկարագրված կոմպլեքսի համար Նեելի ջերմաստիճանը **23^{0}C** է:

1.2. ՊԱՐԶ ՆՅՈՒԹԵՐ

Պարզ նյութերում քիմիական կապի առաջացման մեջ ակտիվ մասնակցություն ունեն **d** օրբիտալները: Անցումային մետաղներում մետաղական կապը ներառում է տարբեր ատոմների **d** օրբիտալների վերածածկման գոտիները: Կապի առաջացման մեջ **d** օրբիտալների ներդրումը հարաբերակցվում է մետաղների փոշիացման էնթալպիաների և հալման ջերմաստիճանների հետ: Փոշիացման **էնթալպիան** բյուրեղից գազանման ատոմների առաջացման համար անհրաժեշտ էներգիան է: Այն մոտավորապես հավասար է հալման և գոլորշիացման ջերմաստիճանների գումարին:

Ավելի արդյունավետ է մասամբ լրացված **d** օրբիտալների վերածածկումը, այդ պատճառով ամենադժվարահալ մետաղները դասավորված են շարքի միջնամասում (նկ. 1.13): Կիսով չափ լրացված **d** ենթամակարդակն օժտված է բարձր կայունությամբ: Դրանով է պայմանավորված շարքում իր հարևան տարրերի համեմատությամբ մանգանի ատոմացման էնթալպիայի և հալման ջերմաստիճանի նվազումը:

3d օրբիտալների համեմատությամբ՝ **4d** և **5d** օրբիտալների՝ առավել մեծ ծավալով վերածածկումը հանգեցնում է խմբում վերևից ներքև փոշիացման էնթալպիաների և հալման ջերմաստիճանների աճին: Այդ պատճառով առավել դժվարահալ մետաղները տեղաբաշխված են երկրորդ և երրորդ անցումային շարքերի միջնամասում: Այդպիսի հակվածություն է դիտվում նաև երկտարր միացություններում, օրինակ՝ **բորիդներում** և **կարբիդներում**:

Մետաղների մեխանիկական հատկությունները նույնպես, հիմնականում՝ ամրությունը՝ պլաստիկ ձևափոխությունը, յուրաքանչյուր շարքի միջնամասում ուժեղանում են: Որպես մեխանիկական հատկությունների բնութագրիչ ընդունված է նյութի առաձգականությունը (Յունգի մոդուլ):

Նկ. 1.13. ա) d օրբիտալների վերածածկումը՝ էներգիական գոտու առաջացմամբ, բ) 3d մետաղների փոշիացման էնթալպիաները, գ) 3d մետաղների հալման ջերմաստիճանները

Մետաղների վերականգնիչ ակտիվությունը, կարգաթվի աճին զուգընթաց, ինչպես շարքում, այնպես էլ խմբում թուլանում է, ինչը բացատրվում է իոնացման էներգիայի մեծացմամբ: Այսպիսով, առավել ակտիվ մետաղները տեղաբաշխված են **3d** շարքի սկզբում, իսկ պակաս ակտիվները՝ **5d** շարքի վերջում: Որպես օրինակ կարող է ծառայել **d** մետաղների փոխազդեցությունը թթուների հետ: **3d** մետաղներից դրական ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալ E^0 (M^{n+}/M^0) ունի միայն պղինձը, այն դեպքում, երբ երկրորդ և երրորդ անցումային շարքերի բոլոր տարրերը, բացառությամբ կադիումի, գործնականում չեզոք են նոսր թթուների և հիմքերի նկատմամբ, լուծվում են միայն օքսիդիչի (**HNO_3, NOCl, KO_2** և այլն) առկայությամբ կամ կոմպլեքսագոյացուցչի խառնուրդում (**HNO_3 + HF, O_2 + KCN**):

1.3. ՀԱՄԱՀԱԼՎԱԾՔՆԵՐ: ՊԻՆԴ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐ: ՄԻՋՄԵՏԱՂԱՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Համահալվածքները մետաղական հիմքով, հիմնականում մետաղներ կամ ոչ մետաղներ (ածխածին, սիլիցիում) պարունակող, երկու կամ ավելի բաղադրիչներից կազմված պինդ լուծույթներ են: Մետաղների ատոմներն ունակ են փոխազդելու միմյանց հետ՝ առաջացնելով միջմետաղամիացություններ: Դրանք հաճախ մտնում են նաև համահալվածքների բաղադրության մեջ:

Ներկայումս հայտնի են հաստատուն և փոփոխական բաղադրություններով բազմաթիվ միջմետաղամիացություններ: Դրանք առաջանում են, եթե համահալվածքի տարբեր բաղադրիչների ատոմները միմյանց հետ ավելի ուժեղ են փոխազդում, քան նույն տեսակի ատոմները: Միջատոմական փոխազդեցությունը հատկապես ուժեղ է ընթանում ջերմաստիճանը իջեցնելիս: Այդ դեպքում պինդ լուծույթների թերմոդինամիկական անկայունության հետևանքով հաճախ տեղի է ունենում բարձրջերմաստիճանային քայքայում՝ նոր ֆազերի առաջացումով: Միջմետաղամիացություններում հաճախ հանդիպում է քիմիական կապի երկու տեսակ՝ **մետաղական** և **արժեքական**: Դրանք երբեմն դժվար է սահմանազատել: Կապի բնույթի որոշման համար ուսումնասիրվում են զույգերի միջև էլեկտրոնային խտության բաշխումը (ռենտգենյան դիֆրակցիա), բյուրեղներում էլեկտրոնների որոշակիորեն տեղայնացված կամ չտեղայնացված տեղաբաշխումը (ռենտգենասպեկտրալ եղանակ), ֆիզիկական ու մեխանիկական հատկությունները (մագնիսականություն, էլեկտրահաղորդականություն, ամրություն և այլն) և թերմոդինամիկական բնութագրերը: Միջմետաղամիացությունների կարևոր հատկանիշներից մեկն ատոմների առավելագույնս կարգավորված դասավորվածությունն է: Չափսերով և էլեկտրոնային կառուցվածքով իրար մոտ ատոմների առաջացրած միջմետաղամիացություններում (**Յում-Ռոզերի ֆազեր**) առանցքային դեր ունի բյուրեղացանցում արժեքային էլեկտրոնների և ատոմների թվի հարաբերությունը (այսպես կոչված էլեկտրոնային խտությունը): Իրարից շատ տարբերվող շառավիղներով երկու մետաղների միացություններում կարևորագույն դեր է կատարում տարածության մեջ ատոմների առավելագույն լրացման սկզբունքը (**Լավեսի ֆազեր**):

Անցումային և ոչ անցումային մետաղների մի շարք երկտարր համակարգերում առաջանում են **CsCl**-ի կառուցվածքով, հավասարատոմային **AB** բաղադրությամբ միջմետաղամիացություններ: Սովորաբար այդպիսի միացություններ առաջացնում են **6**-րդ խմբից աջ տեղաբաշխված ավելի էլեկտրաբացասական և **2-6**-րդ խմբերի ավելի էլեկտրադրական տարրերը, օրինակ՝ **TiFe, BeCO, ScNi, BaZn** և այլն:

Յուրաքանչյուր միջմետաղամիացություն ունի առանձին ֆիզիկական, մեխանիկական, ջերմային, մագնիսական և այլ հատկություններ:

1.4. ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ: ԱՆՏԱՐՐԱՉԱՓՈՒԹՅՈՒՆ

Անցումային տարրերի ցածրագույն օքսիդներն իրենց հատկություններով (էլեկտրահաղորդականություն, մետաղական փայլ) հիշեցնում են մետաղներին, ինչը բացատրվում է մասամբ լրացված **d** օրբիտալների վերածածկումով: Քաջ հայտնի է, թե Կուրսկի մոտակայքում երկրի մակերևույթին շատ մոտ գտնվող մագնիսական երկաթաքարի (**Fe_3O_4**) մեծ պաշարներ առաջացրած մագնիսական դաշտը ինչպես է խաթարում ինքնաթիռների նավագնացության համակարգերը: Այդ միացությունը, ինչպես մետաղական երկաթը, ֆեռոմագնիս է և օժտված է մեծ հաղորդականությամբ: Հաղորդականության մեխանիզմն ընդգրկում է **d** օրբիտալների վերածածկման հաշվին **Fe^{2+}**-ից **Fe^{3+}**-ին էլեկտրոնի էստաֆետային անցումը:

Տիտանից մինչև նիկել **+2** օքսիդացման աստիճանով **3d** անցումային մետաղների օքսիդներն ունեն **NaCl**-ի կառուցվածքին նման կառուցվածք (նկ. 1.14, ա):

Նկ. 1.14. ա) նատրիումի քլորիդի կառուցվածքը, բ) ռութիլի կառուցվածքը

Դրանցից շատերը ոչ տարրաչափական միացություններ են: Օրինակ՝ սովորական եղանակով ստացված **երկաթի (II) օքսիդն** ունի **$Fe_{0,95}O$** բաղադրությունը, այսինքն՝ կա երկաթի ատոմների պակասորդ: Դրական լիցքավորված իոնի պակասորդը փոխհատուցվում է կառուցվածքում երկաթի **(II)** ատոմների մի մասի՝ մինչև **Fe^{3+}** օքսիդացումով: Այսպիսով, կատիոնային ենթացանցում թափուր դիրքերի առկայության դեպքում պահպանվում է էլեկտրաչեզոքություն: Բյուրեղային կառուցվածքում առաջացող արատների տեսակները ներկայացված են նկ. 1.15-ում:

Նկ. 1.15. Արատների տեսակները բյուրեղներում

Անցումային մետաղների երկօքսիդները բյուրեղանում են **ռութիլի** (TiO_2) կառուցվածքին նման քառանկյուն կառուցվածքով (նկ. 1.14, բ):

Անցումային մետաղների համար հայտնի են փոքր թվով եռօքսիդներ: ReO_3 օքսիդն ունի ընդհանուր գագաթներով միացած $[ReO_6]$ ութանիստերից կազմված կառուցվածք (նկ. 1.16): Ռենիումի ատոմներն առաջացնում են պարզունակ խորանարդային բջիջ:

Նկ. 1.16. ReO_3-ի կառուցվածքը՝ ա) ատոմների տեսքով, բ) բազմանիստերի տեսքով

Նման կառուցվածք ունի նաև **վոլֆրամի** եռօքսիդը: Եթե վոլֆրամի եռօքսիդի փոշին տաքացվի նատրիումի գոլորշիներում, ապա նատրիումի ատոմների մի մասը կմտնի բյուրեղային կառուցվածքի մեջ՝ տեղակայվելով վոլֆրամի ատոմներից կազմված որոշ պարզագույն բջիջների կենտրոններում: Տեղի կունենա լիցքերի վերա-

բաշխում. վոլֆրամի ատոմների մի մասը կվերականգնվի՝ ձեռք բերելով **+5** օքսիդացման աստիճան, նատրիումինը կօքսիդանա մինչև **+1**: Վոլֆրամի մասնակի վերականգնման հաշվին ստացված օքսիդային ֆազը (**Na_xWO_3** – վոլֆրամային բրոնզ, **x = 0,3-0,9**) ձեռք է բերում բնորոշ գույն (կարմիր, կապույտ, ոսկեգույն), մետաղական փայլ և հաղորդականություն: Համանման հատկություններով օքսիդային ֆազեր հայտնի են նաև այլ տարրերի համար (մոլիբդենային, վանադիումային, նիոբիումային և տիտանային բրոնզներ):

Անցումային տարրերի թթվածնային միացությունների կարևոր կառուցվածքային տեսակներից են **պերովսկիտը** և **շպինելը**: ABX_3 (**X = O, F, S**) բաղադրությամբ պերովսկիտի կառուցվածքը (**$GaTiO_3$** բնական հանքանյութի նմանությամբ) հիշեցնում է **X** և **A** ատոմներից կազմված եռաշերտ գնդաձև խիտ դարսվածք, որի ութանիստերի դատարկ հատվածներում տեղավորված են **B** ատոմները (նկ. 1.17):

Նկ. 1.17. ABO_3 պերովսկիտի կառուցվածքը՝ ա) A ատոմի հետ ատոմների տեսքով, բ) բջիջի կենտրոնում B ատոմի հետ, գ) բազմանիստերի տեսքով

Պերովսկիտի կառուցվածքով բյուրեղանում են տարբեր միացություններ, որոնցում **A** և **B** ատոմների գումարային լիցքը **+6** է, որոնք էականորեն տարբերվում են իրենց չափերով: Ենթադրելով, որ իդեալական պերովսկիտի կառուցվածքում **A** և **B** ատոմները հպվում են, տարրական բջջի (a) չափորոշիչները կարելի է հաշվարկել երկու եղանակով (նկ. 1.18).

$$1)\ a = 2(Z_B + Z_O),$$

$$2)\ a = \sqrt{2(r_A + r_0)},$$

որտեղ r_A-ն, r_B-ն և r_0-ն համապատասխան իոնների շառավիղներն են՝ ըստ Շեննոն-Պրյուիտի:

Նկ. 1.18. Իոնային շառավիղների հարաբերությունը պերովսկիտի կառուցվածքում

Պերովսկիտի իրական կառուցվածքում իոնների չափազանց փոքր կամ չափազանց մեծ չափերի հետևանքով դարսվածքի խտությունը խախտվում է, և այդ երկու հավասարումներով հաշվարկված **a**-ի չափորոշիչները փոքր-ինչ տարբերվում են: Ուղղումը, որը հավասար է այդ չափորոշիչների հարաբերությանը, անվանվում է **տոլերանտության** գործոն **(t).**

$$t = \frac{(r_A + r_0)}{\sqrt{2(r_A + r_0)}},$$

Իդեալական պերովսկիտում **t = 1**, ստրոնցիումի տիտանատում ($SzTiO_3$, r (Sz^{2+}) = 0,158 նմ, r (Ti^{4+}) = 0,745 նմ, r_O (O^{2-t}) = 0,126) **t =1,002**:

Իմանալով տոլերանտության գործոնը՝ կարելի է որոշել, թե **ABO_3** բաղադրությամբ միացությունն ունի՞ արդյոք պերովսկիտի կառուցվածք. դա հնարավոր է, երբ **0,85 < t < 1,06**:

Բարձր ջերմաստիճաններում **B** ատոմներն ունակ են տարրական բջջի կենտրոնից տեղաշարժվելու, ինչը հանգեցնում է էլեկտրական լիցքերի բաժանման և դիպոլի առաջացման (**սեգնետոէլեկտրական** երևույթ): Այդպիսի միացությունները կոչվում են **սեգնետոէլեկտրիկներ**:

Մի շարք միացությունների, որոնք ունեն պերովսկիտի կառուցվածք, օրինակ՝ բարիումի տիտանատը (**$BaTiO_3$**), հատուկ է **պիեզոէլեկտրական** երևույթը, որի էությունն այն է, որ մեխանիկական ազդեցության հետևանքով կատարված **B** ատոմի տեղաշարժը հանգեցնում է էլեկտրական դաշտի առաջացման: Պիեզոէլեկտրիկներն ունեն լայն կիրառություն, օրինակ՝ բարձրախոսներում, գազայրիչներում և այլն:

Շպինելներ անվանվում են **AB_2O_4** բաղադրությամբ բարդ օքսիդները, որոնցում մետաղների ատոմները զբաղեցնում են թթվածնի ատոմներով առաջացած եռաշերտ

գնդաձև խիտ դարսվածքի դատարկ հատվածները: Այդ կառուցվածքային տեսակն իր անվանումն ստացել է ազնիվ շպինել ($MgAl_2O_4$) հանքանյութից:

Շպինելներում A ատոմները **0,08-0,11 նմ** շառավղով երկլիցք կատիոններ են, օրինակ՝ Mg^{2+}, Cr^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+} և այլն: Դրանք սովորաբար զբաղեցնում են անիոնային ենթացանցի բոլոր քառանիստերի դատարկ հատվածների մեկ ութերորդ մասը: Շպինելի կառուցվածքում ութանիստերի դատարկ հատվածները կիսով չափ զբաղեցված են **0,075-0,09 նմ** շառավիղ ունեցող եռալիցք կատիոններով (Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+} և այլն): Շպինելի կառուցվածքն առավել պատկերավոր կարելի է ներկայացնել A ատոմներից կազմված ծավալակենտրոնացված խորանարդային բջջի տեսքով, որի ներսում կան $[B_4O_4]$ խորանարդներ և $[AO_4]$ քառանիստեր (նկ. 1.19):

Նկ. 1.19. Շպինելի կառուցվածքը

Որոշ շպինելներում տեղի է ունենում կարգափոխում. B ատոմների կեսը տեղավորվում է քառանիստերի, իսկ A ատոմները B ատոմների մյուս կեսի հետ՝ ութանիստերի դատարկ հատվածներում: Այդպիսի շպինելները ($B(A,B)O_4$) կոչվում են **շրջված**: Դրանց թվին է պատկանում մագնիսական երկաթաքարը ($Fe^{III}(Fe^{II}, Fe^{III})O_4$):

1.5. ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

Ջրային լուծույթներում անցումային մետաղների իոնները հանդիպում են կատիոնային ձևերի խառնուրդի տեսքով, որի բաղադրության մեջ հաճախ մտնում են բազմաօքսոհիդրատներ:

Մետաղի ակվաիոնի հիդրոլիզի ժամանակ ընթացող գործընթացները կարելի է պայմանականորեն բաժանել երեք տիպի.

1. **սեփական հիդրոլիզ**, այսինքն՝ ջրի մոլեկուլների մի մասի ապապրոտոնացում մետաղի կոորդինացման ոլորտում (դրանց փոխարկումը հիդրոքսոխմբերի).
2. **պոլիմերացում**, որը հանգեցնում է հիդրոքսիլային կամրջակների առաջացման.
3. ջրի մոլեկուլի պոկման հաշվին օքսոխմբերի առաջացմանն առնչվող **պոլիկոնդենսացիա**:

Հիդրոլիզի վերջնական արդյունք է հիդրոքսիդը կամ օքսոհիդրոքսիդը: Հիդրոլիզի աստիճանն աճում է միջուկի լիցքի մեծացմանը և դրա շառավղի փոքրացմանը զուգընթաց, ինչը հեշտ է նկատել՝ համեմատելով տարբեր հիդրոքսիդների նստեցման **pH**-երը: Օրինակ՝ **$Cd(OH)_2$** հիդրոքսիդը քանակապես նստում է, երբ **pH = 11**, **$Mn(OH)_2$**-ը, երբ **pH = 8-9**, **$Fe(OH)_2$**-ը, երբ **pH** = 7, **$Cu(OH)_2$**-ը և **$Zn(OH)_2$**-ը, երբ **pH =** 6, իսկ **$Fe(OH)_3$**-ը, երբ **pH = 3**: **3d** մետաղների եռալիցք հեքսաակվակոմպլեքսները ջրային լուծույթներում գոյություն ունեն միայն ուժեղ թթվային միջավայրում (**$[Me(H_2O)_6]^{3+}$**): Առանց նախնական թթվեցման պատրաստված եռարժեք երկաթի աղերի լուծույթներում կան հիդրատացված կատիոնների բարդ խառնուրդ՝ **$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$**, **$[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$**, **$[Fe(H_2O)_4(OH)_2]^{+}$**, **$[Fe(H_2O)_8(OH)_2]_{4+}$**, **$[Fe_3(OH)_5(H_2O)_9]^{4+}$**, **$[Fe_3O(H_2O)_8(OH)_4]^{3+}$** և այլն, ու երկաթի հիդրոքսիդի կոլոիդ լուծույթ: Հիդրոլիզի հանդեպ ավելի կայուն են մեծ չափսեր ունեցող լանթանոիդների կատիոնները: Քառալիցք կատիոններից լուծույթում կարող է լինել միայն թորիումի իոնը (**$[Th(H_2O)_9]^{4+}$**): **d** տարրերի բոլոր հիդրոքսիդները գործնականում այս կամ այն չափով երկդիմի են, այսինքն՝ լուծվում են հիմքի ավելցուկում՝ առաջացնելով

հիդրոքսոկոմպլեքսներ: **3d** շարքի երկարժեք կամ եռարժեք մետաղների հիդրոքսիդները հիմնային լուծույթներում առաջացնում են քառահիդրոքսոկոմպլեքսներ, որոնցում մետաղի կոորդինացման ոլորտը ջրի երկու մոլեկուլներով հասնում է վեցի (**$[Fe(OH)_4(H_2O)_2]^-$**), իսկ խիտ հիմնային լուծույթում՝ հեքսահիդրոքսոկոմպլեքսներ (**$[Fe(OH)_6]^{3+}$**): Մետաղների՝ **+4** և ավելի բարձր օքսիդացման աստիճաններով հիդրոքսիդներին բնորոշ են թթվային հատկությունները: Դրանք հիմնային լուծույթներում գոյություն ունեն քառանիստ օքսոիոնների տեսքով, օրինակ՝ VO_4^{3-}, MoO_4^- և այլն: Երկլիցք և եռալիցք օքսոիոններն աստիճանաբար թթվեցնելիս սկսում են խտանալ.

$$2CrO_4^{2} + 2H^+ \rightleftarrows 2Cr_2O_7^{2-} + H_2O,$$

ընդ որում, որոշ մետաղներում (**V, Nb, Ta, Mo, W**) տեղի են ունենում կոորդինացման թվի փոփոխություն և պոլիօքսոմետալատների (**$[V_{10}O_{28}]^6$, $[Mo_7O_{24}]^{6-}$** և այլն) առաջացում:

Անցումային մետաղների ատոմների կոորդինացման թվերի հեշտ փոփոխվելու հատկությամբ է պայմանավորված մի ամբողջ շարք պոլիօքսոմետալատների՝ իզոպոլիմիացությունների առաջացումը:

ԳԼՈՒԽ 2

11-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

2.1. ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

Պարբերական համակարգի 11-րդ խմբի (**պղնձի խումբ**) տարրերն են **պղինձը՝** $_{29}$**Cu, արծաթը՝** $_{47}$**Ag, ոսկին՝** $_{79}$**Au**, որոնք երբեմն անվանվում են «դրամային մետաղներ» (հին ժամանակներում օգտագործվել են որպես դրամ, իսկ հետագայում դրանց համահալվածքներից հատել են մետաղադրամներ), և ճառագայթաակտիվ **ռենտգենիումը՝** $_{111}$**Rg**:

Հիմնական վիճակում այդ տարրերի ատոմներն ունեն **d** և **s** օրբիտալներում արժեքային էլեկտրոններ պարունակող $ns^1(n-l)d^{10}$ էլեկտրոնային ուրվագիծ, որը որոշակիորեն նման է ալկալիական մետաղների՝ լրացված **p** օրբիտալ և մեկ **s** էլեկտրոն ունեցող $(n-l)s^2(n-l)p^6ns^1$ էլեկտրոնային ուրվագծին (պարբերական համակարգի կարճ տարբերակում պղնձի խմբի տարրերը ալկալիական մետաղների հետ գտնվում են առաջին խմբում): Չնայած էլեկտրոնային ուրվագծերի որոշ նմանություններին՝ ալկալիական և 11-րդ խմբի մետաղների քիմիական հատկությունները զգալիորեն տարբերվում են: Դա բացատրվում է նրանով, որ լրացված **d** օրբիտալներն ավելի թույլ են էկրանացնում արտաքին **s** էլեկտրոնները, քան **p** օրբիտալները, հետևաբար **պղնձի** և **դրա նմանակների** արժեքային **s** էլեկտրոնները միջուկին ավելի ուժեղ են կապված, ինչով էլ պայմանավորված են 11-րդ խմբի տարրերի ատոմների առաջին իոնացման էներգիաների մեծ արժեքները (աղյուսակ 2.1): Դրանով են պայմանավորված նաև (ալկալիական մետաղների համեմատությամբ) 11-րդ խմբի տարրերի ատոմային շառավիղների փոքրացումը և քիմիական ակտիվության կտրուկ նվազումը:

Միևնույն ժամանակ հայտնի է, որ ns^2np^6 թաղանթի բարձր կայունության պատճառով ալկալիական մետաղների ատոմների երկրորդ իոնացման էներգիան ավելի մեծ է, քան 11-րդ խմբի տարրերի ատոմներինը:

Պղնձից արծաթին անցնելիս մետաղական շառավիղը մեծանում է, այնուհետև՝ մնում անփոփոխ (աղյուսակ 2.1.), ինչը բացատրվում է **լանթանոիդային սեղմելիությամբ**:

Աղյուսակ 2.1

11-րդ խմբի տարրերի որոշ հատկություններ

Հատկությունը	Cu	Ag	Au	Rg
էլեկտրոնային ուրվագիծը հիմնական վիճակում	$[Ar]4s^13d^{10}$	$[Kr]5s^14d^{10}$	$[Xe]6s^15d^{10}$	$[Kn]7s^16d^{10}$
Իոնացման էներգիան, կՋ/մոլ				
I_1	745,3	730,8	889,9	–
I_2	1958	2073	1973,3	–
I_3	3554	3361	2859,0	–
Մետաղական շառավիղը*, նմ	0,128	0,144	0,144	–
Իոնային շառավիղը**, նմ				
M^+	0,096	0,129	0,137	–
M^{2+}	0,072	0,089	–	–
M^{3+}	0,053	0,075	0,085	–
էլեկտրաբացասականությունը՝				
ըստ Պոլինգի	1,90	1,93	2,54	–
ըստ Օլլեդ-Ռոխովի	1,75	1,42	1,42	–
Օքսիդացման աստիճանը***	0, +1, +2, (+3) և (+4)	0, +1, (+2), (+3), (+4) և (+5)	(-1), 0, +1, (+2), +3, (+5) և (+7)	(+3)

* 12 կոորդինացման թվի համար:

** 6 կոորդինացման թվի համար. 2 կոորդինացման թվի համար Cu^+-ի իոնային շառավիղը 0,06 նմ է:

*** Փակագծերում նշված են անկայուն օքսիդացման աստիճանները:

Շառավղի մեծացման հետևանքով **պղնձից արծաթ** անցման ժամանակ առաջին իոնացման էներգիան նվազում է, իսկ միջուկի լիցքի աճին զուգընթաց շառավղի անփոփոխ մնալու, ինչպես նաև միջուկի հետ **6s** էլեկտրոնների կապի կայունությունը պայմանավորող ռելյատիվիստական երևույթի շնորհիվ **արծաթից ոսկի** անցման ժամանակ՝ աճում:

11-րդ խմբի տարրերի բարձրագույն օքսիդացման աստիճանը գերազանցում է պարբերական համակարգի կարճ տարբերակի խմբի համարը: Ջրային լուծույթում **պղնձին** բնորոշ է **+2**, **արծաթին՝ +1**, իսկ **ոսկուն՝ +3** օքսիդացման աստիճանը: Դա համաձայնեցվում է խմբում իոնացման էներգիայի հաջորդական փոփոխության հետ:

Արծաթի առաջին իոնացման էներգիան ամենափոքրն է, այն դեպքում, երբ **պղնձի** համար նվազագույնը՝ առաջին երկու, իսկ **ոսկու** համար առաջին երեք իոնացման էներգիաների գումարն է:

Ըստ Պոլինգի՝ 11-րդ խմբի տարրերից ամենամեծ էլեկտրաբացասականությամբ օժտված է ոսկին, որն իր արժեքով (**2,54**) մոտ է սելենի (**2,55**) և յոդի (**2,66**) էլեկտրաբացասականություններին: Բացասական օքսիդացման աստիճանով մետաղ պարունակող իոնային միացությունների (**CsAu, Rb_3Au, Cs_3OAu** և **K_3OAu**) ու սոլվատացված աուրիդ (**Au^-**) իոնի գոյությունը բացատրվում է **$6s^2$** էլեկտրոնային ուրվագծի բարձր կայունությամբ պայմանավորված՝ ոսկու ատոմի էլեկտրոնային մեծ խնամակցությամբ: **CsAu** միացությունն իր հատկություններով ավելի նման է աղերին, քան համահալվածքներին:

Աուրիդ իոն պարունակող դեղին լուծույթներ ստացվում են ցեզիումի աուրիդը (**CsAu**) հեղուկ ամոնիակում լուծելիս: Ամոնիակի դանդաղ գոլորշիացման ժամանակ ստացվում են **$CsAu \cdot NH_3$** սոլվատի կապույտ բյուրեղներ, որոնց գույնն ընդգծում է հեղուկ ամոնիակում ալկալիական մետաղների լուծման ժամանակ սոլվատացված էլեկտրոններ պարունակող արգասիքների նմանությունը:

Պղնձի խմբի տարրերը **+1** օքսիդացման աստիճանում ամբողջությամբ պահպանում են լրացված **d** ենթամակարդակը, այսինքն՝ մի շարք հատկություններով հիշեցնում են հետանցումային տարրերին: Այսպես, դրանց բնութագրական են ցածր կոորդինացման թվերը (**2-3**):

2.2. ՀԱՄԱՌՈՏ ՊԱՏՄԱԿԱՆ ԱԿՆԱՐԿ

Երեք մետաղներն էլ (ոսկի, արծաթ, պղինձ) դասվում են այն յոթ մետաղների թվին, որոնք հայտնի են մարդկությանը դեռևս շատ վաղ ժամանակներից:

Պղինձն այն առաջին մետաղներից է, որոնք սկսել է օգտագործել մարդը: Պղնձի և բրոնզի (**Cu**-ի և **Sn**-ի համահալվածք) օգտագործումը նշանավորել է մարդկության պատմության որոշակի դարաշրջաններ (պղնձի և բրոնզի դարեր): Պղնձե հնագույն իրերը պատկանում են մ. թ. ա. 5-րդ հազարամյակին: Պղնձի **«կուպրում»** անվանումը ծագել է Կիպրոս կղզու (հուն. *Կուպրոս*) անունից, որտեղ կային պղնձի հանքեր, և արդեն մ. թ. ա. 3-րդ դարում պղինձ էին ստանում: Ենթադրվում է, որ ռուսական **«медь»** անվանումն առաջացել է հին գերմանական «միդա» («մետաղ») և «սփիմիեդ» («դարբին») բառերից, որոնք իրարից անկախ ծագել են հունական «մետալլոն» («հանքարան») բառից:

Եգիպտոսում հայտնաբերված **արծաթե** զարդերը նույնպես վերագրվում են մ. թ. ա. 5-րդ հազարամյակին: Դեռևս մ. թ. ա. 2-րդ հազարամյակում արծաթը շատ հազվագյուտ մետաղ էր և գնահատվում էր ոսկուց էլ թանկ: Դրա **«արգորուս»** անվանումը (հուն. *արգոս՝* «սպիտակ, փայլող, փայլատակող») լատինական «արգենտիում»-ի հիմքն է: Համարվում էր, որ լուսինը կազմված է արծաթից, այդ պատճառով այն նշանակվել է լուսնի նշանով (մանգաղ): Ռուսական **«серебро»** անվանումը լեզվաբանների մեծ մասը կապում է գերմանական «սլիբեր» բառի հետ, որն առաջացել է ասորական «սարփու» («սպիտակ մետաղ», «արծաթ») բառից:

Ոսկին առաջին մետաղն է, որին մարդը ծանոթ էր դեռևս քարե դարից: Դրա պատճառն այն էր, որ ոսկին բնության մեջ հանդիպում էր բնածին վիճակում: Հնուց ի վեր այն համադրվում էր արևի հետ. անվանվում էր «արևային մետաղ» կամ պարզապես «արև» («սոլ»): Լատիներեն «աուրում» նշանակում է «դեղին»: Սլավոնական «золото» կամ «злато» բառը կապում են հնդեվրոպական «սոլ» («արև») բառի հետ:

Ռենտգենիումն առաջին անգամ սինթեզվել է Դարմշտադում (Գերմանիա) 1994 թ.: 2003 թ. պաշտոնապես ընդունվել է 111-րդ տարրի հայտնագործումը, իսկ 2004 թ., ի պատիվ Վ. Կ. Ռենտգենի, այն անվանվել է ռենտգենիում:

2.3. ՏԱՐԱԾՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ: ԻԶՈՏՈՊԱՅԻՆ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆԸ: ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ԿԻՐԱՌՈՒԹՅՈՒՆԸ

Տարածվածությամբ 11-րդ խմբի տարրերը զգալիորեն տարբերվում են իրարից: Մենդելեևի կանոնին համապատասխան՝ որպես թեթև տարր՝ **պղինձն** ունի զգալիորեն ավելի մեծ կլարկ, քան ծանր **արծաթը** և **ոսկին**: Բնության մեջ պղինձը (**6,8 • 10^{-2}** զանգ. %), արծաթը (**8 • 10^{-4}** զանգ. %) և ոսկին (**4 • 10^{-5}** զանգ. %) հանդիպում են ինչպես բնակտորի, այնպես էլ միացությունների տեսքով:

11-րդ խմբի տարրերի տարաատոմային միացությունների (մասամբ՝ օքսիդների) թերմոդինամիկական անկայունությունը հանգեցնում է բարձր ջերմաստիճաններում դրանց քայքայման, ինչը երկրակեղևի ձևավորման պայմաններում դարձել է «բնածին» մետաղների առաջացման պատճառ: Արծաթի և ոսկու, մասամբ նաև պղնձի, ինչպես և պարբերությունում դրանց հարևան **պլատինի** և **պալադիումի** «ազնվությունը» դրսևորվում է հատկապես մետաղական վիճակը («բնածին») պահպանելու ունակությամբ:

Սակայն պղնձի այդ ունակությունը թույլ է արտահայտված, և դրա բնակտորը հանքաբանական հազվագյուտ երևույթ է:

Ոսկու մեծ բնակտոր (**71** կգ) հայտնաբերվել է Ավստրալիայում1869 թ.:

Զգալի քանակությամբ **պղինձ** և **արծաթ** երկրակեղևում հանդիպում են **սուլֆիդների** տեսքով՝ **«պղնձային փայլ»** կամ **քալկոզին** (Cu_2S), **քալկոպիրիտ** ($CuFeS_2$), **«արծաթային փայլ»** կամ **արգենտիտ** (Ag_2S):

Պղինձը մտնում է նաև որոշ թթվածնային միացությունների բաղադրության մեջ՝ **կուպրիտ** (Cu_2O), **մալախիտ** ($Cu_2(OH)_2CO_3$), **ազուրիտ** ($Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$):

Ոսկին հիմնականում (**95 %**) հանդիպում է «բնածին» տեսքով, չնայած հայտնի են նաև ոսկու հանքատեսակներ, որոնք քիմիական միացություններ են, օրինակ՝ **կալվերիտը** ($AuTe_2$) և **աուրոստիբիտը** ($AuSb_2$):

Լինելով կենտ տարրեր՝ 11-րդ խմբի տարրերն ունեն փոքր թվով իզոտոպներ: **Պղինձը** և **արծաթն** ունեն երկու (^{63}Cu, ^{65}Cu և ^{107}Ag ,^{109}Ag), իսկ **ոսկին**՝ մեկ իզոտոպ (^{79}Au **(100%)**), ինչը հնարավորություն է տվել ճշգրիտ որոշելու դրա ատոմային զանգվածը (**Ar (Au) = 196,96654**):

Պղնձի ^{63}Cu և ^{65}Cu իզոտոպներից գերակշռում է ^{63}Cu-ը (**69,09 %**), այն դեպքում, երբ արծաթի իզոտոպները հանդիպում են գրեթե հավասար քանակությամբ՝ ^{107}Ag **(51,35 %)** և ^{109}Ag **(48,65 %)**: Նշված կայուն իզոտոպներից բացի՝ այդ տարրերն ունեն նաև ճառագայթաակտիվ իզոտոպներ, որոնցից, ըստ կիսատրոհման պարբերության և ճառագայթման բնութագրերի, որպես նշանադիր ատոմներ նպատակահարմար է օգտագործել ^{64}Cu ($T_{1/2}$ = **12,8** ժամ), ^{110}Ag ($T_{1/2}$ = **22** վրկ) և ^{198}Au ($T_{1/2}$ = **2,967** օր) իզոտոպները:

Հարկ է նշել, որ ^{198}Au իզոտոպը բժշկության մեջ օգտագործվում է որոշ հիվանդությունների ախտորոշման և բուժման համար: Մասնավորապես, այս կամ այն քիմիական միացության տեսքով այդ իզոտոպը պարունակող ոսկու կոլոիդ լուծույթը ներարկում են չարորակ ուռուցքներ ունեցող հիվանդներին: Համարվում է, որ դա հիվանդի համար վտանգավոր չէ, քանի որ, ունենալով կյանքի շատ կարճ տևողություն, այն օրգանիզմում արագ վերանում է:

Ռենտգենիումն ունի 7 իզոտոպ, որոնք քայքայվում են **α** ճառագայթումով՝ փոխարկվելով մեյտներիումի իզոտոպների.

$$^{272}Rg \rightarrow \alpha + {}^{168}Mt:$$

Պղնձի արտադրման տեխնոլոգիան աղքատ հանքանյութից մետաղի դուրս կորզման տիպիկ օրինակ է: Պղնձային հանքանյութի (**քալկոպիրիտ**) նույնիսկ ամենահարուստ նմուշները պարունակում են մինչև **1-2 %** պղինձ: Նման երկաթային հանքատեսակներն ընդհանրապես չեն մշակվում:

Պղնձային հանքանյութի մշակումը սկսվում է մակերեսային ակտիվ նյութով դրա **ֆլոտացիոն** հարստացմամբ՝ հիմնվելով քալկոպիրիտի և դատարկ ապարի՝ միմյանցից տարբեր թրջելիության հատկության վրա:

Ֆլոտացումով հարստացման սկզբունքի վերաբերյալ պատկերացում կազմելու համար կարելի է կատարել մի պարզ փորձ: Մանրացված պղնձի հանքանյութը լցնել ապակե գլանի մեջ, ավելացնել ջուր և թափահարել: Ամբողջ հանքանյութն անմիջապես կնստի գլանի հատակին: Այնուհետև ավելացնել «ֆլոտազտանյութ», որն ընտրողաբար կլանվում է քալկոպիրիտի կողմից, բայց չի փոխազդում դատարկ ապարի (օրինակ՝ կվարցի) հետ: Այդպիսի ազդանյութ կարող է լինել կալիումի բութիլքսանտոգենատը ($KSCSOC_4H_9$): Քսանտոգենատից բացի՝ գլանի մեջ ավելացնել փրփրագոյացնող նյութ՝ սոճու յուղ, և գլանը թափահարել: Պղնձի սուլֆիդային հանքանյութի մասնիկները, որոնց մակերևույթին կուտակվել էր կալիումի քսանտոգենատ, կպչում են փրփուրին, իսկ դատարկ ապարը (կվարց) նստում է հատակին:

Հարստացումը պղնձի պարունակությունը խտանյութում մեծացնում է մոտ **10** անգամ:

Ելային հանքի հարստացումից հետո խտանյութը, որը պարունակում է FeS_2-ի և FeS-ի խառնուրդ, 1400^0C-ում ենթարկում են **օքսիդացնող թրծման**.

$$2CuFeS_2 + O_2 = Cu_2S + 2FeS + SO_2,$$

$$2FeS_2 + 5O_2 = 2FeO + 4SO_2,$$

$$2FeS + 3O_2 = 2FeO + 2SO_2:$$

Առաջին երկու ռեակցիաները տեղի են ունենում ամբողջությամբ, իսկ վերջինը՝ մասամբ: Այսպիսով, հանքանյութի մշակման այդ փուլում քալկոպիրիտը փոխարկվում է Cu_2S, FeS և FeO պարունակող խառնուրդի:

Թրծումից հետո միջանկյալ արգասիք (**«շտեյն»**) ստանալու համար խառնուրդն անդրադարձիչ վառարանում հալում են՝ նախօրոք ավելացնելով SiO_2 (FeO-ն կապելու համար).

$$FeO + SiO_2 = FeSiO_3:$$

Հարաբերականորեն թեթև երկաթի սիլիկատը իբրև խարամ (շլակ) ելնում է խառնուրդի մակերևույթ և հեռացվում, իսկ հատակին մնացած **FeS** և **Cu_2S** սուլֆիդների խառնուրդը (միջանկյալ արգասիք) **բեսեմերացնում** են: Դրա համար հալված միջանկյալ արգասիքը լցնում են կոնվերտեր, որի մեջ թթվածին են ներփչում, որպեսզի միջանկյալ արգասիքը «չցրտահարվի»: Այդ գործընթացում մնացած **FeS**-ը ամբողջությամբ փոխարկվում է **FeO**-ի, որը **$FeSiO_3$**-ի տեսքով հեռացվում է կոնվերտերին **SiO_2** ավելացնելով, իսկ **Cu_2S**-ը մասամբ փոխարկվում է **Cu_2O**-ի.

$$2Cu_2S + 3O_2 = 2Cu_2O + 2SO_2:$$

Հաջորդ փուլը՝ **մարմանդաեռը** նույնպես տեղի է ունենում կոնվերտերում, սակայն առանց թթվածնի ներփչման: Պղնձի մարմանդաեռը հալույթում մնացած **Cu_2S**-ի և **Cu_2O**-ի փոխազդեցությունն է, որի հետևանքով պղինձը վերականգնվում է՝ փոխարկվելով մետաղի.

$$Cu_2S + 2Cu_2O = 6Cu + SO_2:$$

Ստացվում է **90-95 % Cu** պարունակող «թերապատրաստ» պղինձ, որի հետագա մաքրումը կատարվում է «կրակային զտարկման» եղանակով: Դրա համար **«թերապատրաստ»** պղինձը նորից տեղափոխում են անդրադարձիչ վառարան և հալում: Հալույթի մեջ մտցնում են երկաթե խողովակներ և օդ փչում: Այդպես պայմաններ են ստեղծում հեշտորեն խարամ անցնող մետաղների օքսիդացման համար.

$$4Sb + 3O_2 = 2Sb_2O_3, \qquad 2Pb + O_2 = 2PbO,$$
$$2Zn + O_2 = 2ZnO, \qquad 2Fe + O_2 = 2FeO:$$

Օքսիդացման ժամանակ կլանվում է նաև որոշ քանակությամբ պղինձ.

$$4Cu + O_2 = 2Cu_2O:$$

Որպեսզի պղինձը օքսիդացված վիճակից փոխարկեն մետաղի, հաջորդ փուլում իրականացնում են հալված մետաղի **«խառնման»** գործընթացը. հալված պղնձին խառնում են կեչու փայտակտորներ կամ փայտածուխ: «Խառնման» նպատակը փայտածխով **Cu_2O**-ի վերականգնումն է.

$$Cu_2O + C = 2Cu + CO:$$

Ստացվում է **95-98 %** պղինձ պարունակող **«կարմիր պղինձ»**, որն օգտագործվում է որպես անոդ էլեկտրազտարկման եղանակով պղնձի վերջնական մաքրման համար: Որպես կատոդ օգտագործվում է մաքուր պղինձ:

Անոդի վրա. $Cu^0 - 2e \rightarrow Cu^{2+}$:

Կատոդի վրա. $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$:

Անոդից կատոդ պղինձ տեղափոխվում է $CuSO_4$-ի ջրային լուծույթով:

Անոդային ապարախյուսում (նստվածք) կուտակվում են ազնիվ մետաղներ (արծաթ, ոսկի և պլատինոիդներ), ինչպես նաև պղնձի քալկոգենիդներ (Cu_2S, Cu_2Se և Cu_2Te), որոնք օգտագործվում են սելեն և տելուր ստանալու համար:

Կատոդի վրա անջատված բարձր մաքրությամբ (99,99 %) **«էլեկտրոլիտային»** պղինձը կիրառվում է էլեկտրալարերի, էլեկտրատեխնիկական սարքավորումների ու մեքենաների մասերի արտադրության մեջ, ինչպես նաև պղինձ պարունակող տարբեր համահալվածքներ ստանալու համար:

Բացի բարձր ջերմաստիճաններում պղնձի ստացման եղանակից (**ջերմամետաղագործություն**)՝ մեծ նշանակություն ունեն հանքանյութերից դրա կորզման այն եղանակները, որոնք հիմնված են այս կամ այն հեղուկով հանքանյութերի մշակման վրա (**ջրամետաղագործություն**):

Օքսիդային հանքանյութերից պղնձի անջատման համար հաճախ օգտագործվում է H_2SO_4-ի նոսր լուծույթ, իսկ սուլֆիդային հանքանյութերից պղինձը կարելի է լուծելի վիճակի բերել հետևյալ ռեակցիայով.

$$Cu_2S + 2Fe_2(SO_4)_3 = 2CuSO_4 + 4FeSO_4 + S:$$

Առաջացած պղնձի սուլֆատի նոսր լուծույթից մետաղն անջատում են կա՛մ էլեկտրոլիզով, կա՛մ երկաթով:

Արծաթը՝ որպես կողմնակի նյութ, ստացվում է պղնձային և կապարացինկային սուլֆիդային հանքանյութերի մշակման ժամանակ, բայց հիմնական աղբյուրը պղնձի էլեկտրոլիտային զտարկման ապարախյուսն է:

Արծաթ պարունակող կապարային հանքանյութը, օրինակ՝ կապարային փայլը (PbS), որը պարունակում է մինչև 1 % արգենտիտ (Ag_2S), մշակելիս որպես խարամ առաջանում է «արծաթափայլ թաղանթ», որը ստանալու համար արծաթ պարունակող հալված կապարին ավելացվում է ցինկ: Առաջանում են կապարում չլուծվող, կայուն և թաղանթի տեսքով հալույթի մակերևույթ ելնող Ag_2Zn_3, Ag_2Zn_5 և միջմետաղական այլ միացություններ: Կապարային հալույթի մակերևույթից անջատված «արծաթային փայլը» տաքացնում են մնացած կապարն օքսիդացնելու և ցինկը հեռացնելու ($t_{հալ} = 900^0C$) համար: Արծաթի վերջնական մաքրումը կատարվում է էլեկտրազտարկման եղանակով:

Անոդային ապարախյուսից արծաթի, ոսկու և պլատինային մետաղների կորզումը հեշտությամբ իրականացվում է քիմիական ճանապարհով: Ի տարբերություն ոսկու և պլատինային մետաղների՝ արծաթը լուծվում է ազոտական թթվում:

Արծաթի նիտրատի լուծույթից մետաղական արծաթ կարելի է նստեցնել երկաթի (II) սուլֆատով ու ցինկով, ամոնիակային լուծույթից՝ ֆորմալդեհիդով, իսկ հիմքի առկայության դեպքում՝ մանգանի (II) նիտրատով.

$$3AgNO_3 + 3FeSO_4 = 3Ag + Fe(NO_3)_3 + Fe_2(SO_4)_3,$$

$$2AgNO_3 + Zn = Zn(NO_3)_2 + 2Ag,$$

$$2[Ag(NH_3)_2]OH + HCHO = 2Ag + 3NH_3 + HCOONH_4 + H_2O,$$

$$2AgNO_3 + Mn(NO_3)_2 + 4NaOH = 2Ag + MnO_2 + 4NaNO_3 + 2H_2O:$$

Արծաթի կարևորագույն աղբյուր են նաև կինոարտադրության և լուսանկարչության թափոնները:

Արծաթ պարունակող մնացորդները մշակում են աղաթթվով, առաջացած AgCl-ի նստվածքը բաժանում են և HCl-ի առկայությամբ 1:1 հարաբերությամբ վերականգնում ցինկով.

$$2AgCl + Zn = ZnCl_2 + 2Ag:$$

Հիմնային միջավայրում որպես վերականգնիչ կարելի է օգտագործել նաև ֆորմալդեհիդ.

$$4AgCl + HCHO + 6NaOH = 4Ag + 4NaCl + Na_2CO_3 + 4H_2O:$$

Արծաթի քլորիդի մշակման մեկ այլ եղանակ է սոդայի հետ դրա շիկացումը.

$$4AgCl + 2Na_2CO_3 = 4Ag + 4NaCl + 2CO_2 + O_2:$$

Արծաթի համաշխարհային արտադրության մոտ 20 %-ը ստացվում է արծաթային հանքանյութերից:

Հանքանյութի հարստացումից հետո այն վերամշակում են, որի հիմքում հիմնականում ընկած է ցիանիդային գործընթացը, այն է՝ մետաղի կամ սուլֆիդի լուծումը խտացված օդ ներփչվող նատրիումի ցիանիդի լուծույթով.

$$4Ag + 8NaCN + O_2 + 2H_2O = 4Na[Ag(CN)_2] + 4NaOH,$$

$$Ag_2S + 4NaCN = 2Na[Ag(CN)_2] + Na_2S:$$

Ցիանիդային կոմպլեքսից արծաթը նստեցնում են մանրացված ցինկով կամ ալյումինով.

$$2Na[Ag(CN)_2] + Zn = 2Ag + Na_2[Zn(CN)_4],$$

$$3Na[Ag(CN)_2] + Al + 4NaOH + 2H_2O = 3Ag + Na[Al(OH)_4(H_2O)_2] + 6NaCN:$$

Սուլֆիդային հանքանյութի մշակման մեկ այլ եղանակ է 500-600^{0}C-ում **քլորացնող թրծումը**.

$$Ag_2S + 2NaCl + 2O_2 = 2AgCl + Na_2SO_4:$$

Թրծումից հետո արծաթի քլորիդը լուծազատում են նատրիումի թիոսուլֆատով և առաջացած $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ կոմպլեքսը վերականգնում ցինկով.

$$AgCl + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaCl,$$

$$2Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + Zn = 2Ag + 3Na_2S_2O_3 + ZnS_2O_3:$$

Նշված եղանակներով ստացված արծաթը միշտ պարունակում է փոքր քանակությամբ ոսկի, պղինձ և կապար: Արծաթի մաքրումը կատարվում է կա՛մ քիմիական, կա՛մ էլեկտրոլիտային զտարկման եղանակով:

Քիմիական եղանակով մաքրման դեպքում «հում» արծաթը լուծում են ազոտական թթվում: Վերաբյուրեղացումով մաքրված արծաթի նիտրատը վերականգնում են պղնձով, իսկ ոսկին մնում է նստվածքում: Մաքրումը կարելի է կատարել նաև այլ եղանակով: Վերաբյուրեղացված արծաթի նիտրատը մշակում են ամոնիակի ջրային լուծույթով՝ այն փոխարկելով երկամինոարծաթի հիդրոքսիդի, որը վերականգնում են հաշվարկային քանակով վերցված ամոնիումի սուլֆիդով.

$$3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + NO + 2H_2O,$$

$$AgNO_3 + 3NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]OH + NH_4NO_3 + 2H_2O,$$

$$2[Ag(NH_3)_2]OH + (NH_4)_2SO_3 + 3H_2O = 2Ag + (NH_4)_2SO_4 + 4NH_4OH:$$

Էլեկտրոլիտային զտարկման ժամանակ օգտագործվում է «հում» արծաթե անոդ, իսկ որպես կատոդ՝ մաքուր արծաթե շերտիկ: Էլեկտրոլիտ է արծաթի նիտրատի լուծույթը: Էլեկտրոլիտով հաստատուն հոսանք անցկացնելիս մաքուր արծաթը նստում է կատոդի վրա, իսկ արծաթից ակտիվ մետաղներն իոնների տեսքով անցնում են լուծույթ: Այդ դեպքում ոսկին մնում է անոդային ապարախյուսում: Ստացվում է 99,9 % մաքրությամբ արծաթ, որն օգտագործվում է արծաթ-կադմիումային կուտակիչների, էլեկտրական հպատեղի, հայելու և ոսկերչական իրերի, ինչպես նաև լուսանկարչական ժապավենի և թիթեղի արտադրության մեջ:

Առողջապահական տեխնիկայում և բժշկության մեջ հետաքրքիր կիրառություն է գտել մանրացված արծաթը: Փորձերը ցույց են տվել, որ Ag^+ իոնն օժտված է ուժեղ

արտահայտված բացառիկ մանրէասպան հատկությամբ: Օրինակ՝ առանց օդի հետ շփման արծաթե անոթում մնացած ջուրը կարող է չափազանց երկար ժամանակ չնեխել, քանի որ մետաղական արծաթի հետ շփման ժամանակ իր մեջ անցած չնչին քանակությամբ արծաթի իոններով այն գրեթե ամբողջությամբ մանրէազերծվում է: Սա հայտնի է եղել դեռևս հին ժամանակներից: Այսպես, մոտ **2600** տարի առաջ պարսից Կիր շահը ռազմական արշավանքների ժամանակ խմելու ջուրը պահել է արծաթե անոթներում:

Արծաթի իոնների կուտակումը ջրում կատարվում է այնքան արագ, որքան մեծ է դրա հետ մետաղի շփման մակերևույթը: Այն առավելագույնս մեծացնելու և ծախսը նվազեցնելու համար նպատակահարմար է սովորական ավազի հատիկները պատել մետաղի բարակ շերտով և ջուրը ֆիլտրել դրանով: Նույն եղանակով ստացված «արծաթյա թանզիֆների» (մառլյա) և «արծաթյա բամբակի» վիրակապերն օգտագործվում են որոշ մաշկային հիվանդությունների և չփակվող վերքերի բուժման համար:

Հարկ է նշել, որ **«արծաթյա ջրի»** ստացման արդյունավետ եղանակ է ջրի հպումը ոչ թե մետաղական արծաթի, այլ արծաթի քլորիդի հետ: Այդ աղի հագեցած լուծույթում առաջացած արծաթի իոնի կոնցենտրացիան կազմում է մոտ **1** մգ/լ, այն դեպքում, երբ արծաթի մանրէասպան ազդեցության սահմանը 10^{-6} մգ/լ է:

Քանի որ **ոսկու** խտությունը (**19,3** գ/սմ^3) ավելի մեծ է, քան կվարցային ավազինը (**2,6** գ/սմ^3), ջրով լվանալով՝ «բնածին» ոսկին բաժանում են դատարկ ապարից: Մաքուր մետաղ ստանում են կա՛մ **ցիանիդային** եղանակով, կա՛մ **ամալգամացումով**:

Ցիանացման ժամանակ մանրացված հումքն օդի հոսքի պայմաններում մշակում են նատրիումի ցիանիդի հիմնային նոսր լուծույթով (**pH = 10-11**).

$$4Au + 8NaCN + O_2 + 2H_2O = 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH:$$

Ցիանիդային լուծույթից ոսկին նստեցնում են ցինկի փոշով.

$$2Na[Au(CN)_2] + Zn = Na_2[Zn(CN)_4] + Au:$$

Գործընթացը տևում է մոտ **30** ժամ, իսկ ոսկու ելքը կազմում է **90-95 %**:

Ամալգամացումով ոսկին կորզելու համար մանրացված հումքը ջրի հոսքով անցկացվում է սնդիկով մշակված պղնձե թիթեղի վրայով: Ոսկին լուծվում է սնդիկում: Ոսկու ամալգամը **20-50 %** ոսկի պարունակող մածուկ է: Սնդիկը ոսկու հետ կարող է առաջացնել **$AuHg_2$, Au_2Hg** միջմետաղամիացություններ և **16,7 %** սնդիկ պարունակող պինդ լուծույթ: Ոսկու ամալգամից սնդիկը հեռացնում են **357^{0}C**-ում թորելով:

Նշված եղանակներով ստացված ոսկին խառնուրդներից մաքրում են էլեկտրոլիտային զտարկման եղանակով: Ստացվում է **99,99 %** մաքրությամբ ոսկի: Որպես անոդ օգտագործվում է չմաքրված ոսկի, իսկ որպես կատոդ՝ մաքուր ոսկի: էլեկտրոլիտ է նոսր **HCl**-ում ոսկու (**III**) քլորիդի լուծույթը: էլեկտրոլիզի ժամանակ տեղի են ունենում հետևյալ գործընթացները:

Անոդի վրա	**Կատոդի վրա**
$Au + HCl + 3Cl^- = H[AuCl_4]$,	$H[AuCl_4] + 3H^+ = Au + 4HCl$
$Au - 3e \rightarrow Au^{3+}$	$Au^{3+} + 3e \rightarrow Au$
$Au + HCl + Cl^- = H[AuCl_2]$	$H[AuCl_2] + H^+ = Au + 2HCl$
$Au - e = Au^+$	$Au^+ + e \rightarrow Au$

Սպեկտրալ մաքրությամբ ոսկի ստանալու համար զտված ոսկին մշակում են արքայաջրով և նստեցնում այնպիսի վերականգնիչների օգնությամբ, ինչպիսիք են ծծմբային գազը, թրթնջկաթթուն և այլն: Ոսկու փոշին ջրածնի միջավայրում հալում են ու կաղապարում:

Ոսկին դրամային համակարգի հիմքն է: Հսկայական քանակությամբ ոսկի պահվում է բանկերում՝ դրամաշրջանառության ապահովման համար:

Ոսկերչության մեջ օգտագործվում են այլ մետաղների հետ ոսկու համահալվածքները, որոնց շնորհիվ ոսկյա իրերի մեխանիկական հատկությունները բարելավվում են. դրանք դառնում են ավելի դիմացկուն:

Համահալվածքներում ազնիվ մետաղների զանգվածային պարունակությամբ որոշվում է դրանց **հարգը**, որի արժեքը համապատասխանում է **1000** գ համահալվածքում թանկարժեք մետաղի պարունակությանը: Ոսկյա զարդերում ոսկին հաճախ լինում է **583** հարգի, իսկ արծաթը՝ **875**: Ոսկե և արծաթե դրամների համար հարգի միջազգային ստանդարտը **900** է:

Համահալվածքներում ոսկու պարունակությունը երբեմն արտահայտում են **կարատներով**: Կարատը ոսկու զանգվածի $^1/_{24}$-րդ մասն է, այնպես որ մաքուր ոսկին **24** կարատ է: Թանկարժեք քարերի դեպքում, օրինակ՝ ալմաստի, կարատը արտահայտում է ոչ թե մաքրությունը, այլ զանգվածը՝ **0,200** գ:

Թանկարժեք մետաղների գինը հաճախ ներկայացվում է մեկ **տրոյական ունցիայով**, որը հավասար է **31,1035** գրամ:

Մեծ քանակությամբ ոսկի օգտագործվում է էլեկտրոնիկայում՝ կերամաշության հանդեպ կայուն հպակներ պատրաստելու համար:

Մետաղական իրերի արծաթապատումը և ոսկեպատումը ներկայումս կատարվում են գալվանապլաստիկ եղանակով: Իրը՝ որպես կատոդ, տեղադրվում է ազնիվ մետաղի ցիանիդային կոմպլեքսի լուծույթ պարունակող էլեկտրոլիտային տարայի մեջ: Ցիանիդային կոմպլեքս ստանում են ոսկու քլորիդը կամ արծաթի նիտրատն արյան դեղին աղի և սոդայի խառնուրդի լուծույթում եռացնելով:

Նախկինում մետաղական առարկաների և եկեղեցիների գմբեթների ոսկեզօծման համար օգտագործվում էր ոսկու ամալգամ, որը բաղկացած էր մեկ բաժին ոսկուց և **2-3** բաժին սնդիկից: Ոսկեզօծվող իրը պատվում էր ամալգամի բարակ շերտով, այնուհետև՝ տաքացվում: Սնդիկի մի մասը հեռանում էր, իսկ մի փոքր մաս պինդ լուծույթի տեսքով մնում էր ոսկեզօծված իրի վրա:

Գիպսե և փայտե իրերի ոսկեզօծման համար օգտագործվում է **նրբաթերթավոր** ոսկի՝ **96 % Au**-ի, **2 % Cu**-ի և **2 % Ag**-ի համահալվածք: Նրբաթերթ ոսկին ամրացվում է առարկայի սոսնձապատ մակերևույթին:

Ռենտգենիումն առաջին անգամ սինթեզվել է արագացուցիչներում բիսմուտի միջուկը նիկել-64 իզոտոպով ռմբակոծելով.

$$^{209}Bi + ^{64}Ni = ^{272}Rg + n:$$

Առաջացած իզոտոպն ուներ ընդամենը **1,5** մվ կիսատրոհման պարբերություն: Հետագայում սինթեզվել են ռենտգենիումի այլ իզոտոպներ, որոնցից ամենաերկարակյացն ունի **26** վրկ կիսատրոհման պարբերություն:

2.4. ՊԱՐԶ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

11-րդ խմբի մետաղներն ունեն նիստակենտրոնացված խորանարդային բյուրեղացանց, որի շնորհիվ միասին կարող են առաջացնել պինդ լուծույթներ: Դրանք համեմատաբար դժվարահալ գունավոր մետաղներ են (աղյուսակ 2.2):

Աղյուսակ 2.2

11-րդ խմբի պարզ նյութերի հատկությունները

Հատկությունը	Cu	Ag	Au
Հալման ջերմաստիճանը, ^{0}C	1083	961	1064
Եռման ջերմաստիճանը, ^{0}C	2570	2160	2808

Խտությունը (**20^0C**-ում), **գ/սմ^3**	8,9	10,5	19,3
Կարծրությունը	2,5 - 3	2,5 - 3	2,5
Ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալը, **E^0 (M^+/M^0)**, Վ	+0,520	+0,799	+1,830
$ns^2(n - 1)d^9$ էլեկտրոնի անցման էներգիան, էՎ	1,50	3,72	1,75
Գույնը	կարմիր	արծաթասպիտակ	դեղին
Բյուրեղացանցը	նիստակենտրոնացված խորանարդային	–	–

Անկայունության պատճառով ռենտգենիումի հատկություններն ուսումնասիրված չեն, և աղյուսակում դրան վերաբերող ֆիզիկական տվյալները տրված չեն:

Մաքուր պղինձը, արծաթը և ոսկին բնութագրվում են բարձր կռելիությամբ, պլաստիկությամբ և փափկությամբ: Դրանք հեշտությամբ ձգվում են: Այսպես, **1** գ ոսկուց կարելի է ձգելով ստանալ **2** կմ երկարությամբ լար: 11-րդ խմբի տարրերի առաջացրած պարզ նյութերի յուրահատկությունն այն է, որ դրանք հայտնի մետաղների մեջ ունեն ամենաբարձր **էլեկտրահաղորդականությունը** և **ջերմահաղորդականությունը**: Այդ հատկությունները պայմանավորված են դրանց գոտիական (զոնային) կառուցվածքով, որի ձևավորման մեջ իրենց ներդրում ունեն **d**, **p** և **s** ատոմային օրբիտալները: Հաղորդականության գոտին ձևավորվում է **s** և **p** օրիբիտալներով: Դրանից ներքև էլեկտրոններով լրիվ լրացված **d** գոտին է: Հաղորդականության գոտու էլեկտրոններն ապահովում են ցածր տեսակարար դիմադրությունը և բարձր էլեկտրահաղորդականությունն ու ջերմահաղորդականությունը:

Մետաղների գույնը պայմանավորված է լրացված գոտուց հաղորդականության գոտի էլեկտրոնների անցման տարբեր էներգիաներով, այսինքն.

$$ns^1(n - 1)d^{10} \rightarrow ns^2(n - 1)d^9$$ անցումով (աղյուսակ 2.2):

Պղնձի համար այդ էներգիան համապատասխանում է էլեկտրոնների՝ տեսանելի սպեկտրի կանաչ և կապույտ, ոսկու համար՝ կապտամանուշակագույն, իսկ արծաթի համար՝ ուլտրամանուշակագույն մարզերում կլանմանը, ինչով էլ պայմանավորված է դրանց գունավորումը:

Ոսկուն արծաթի կամ ոսկու համահալվածքին պղնձի ավելացումը հանգեցնում է **d** գոտու և հաղորդականության գոտու միջև էներգիական արգելքի մեծացմանը, ինչի հետևանքով տեղի է ունենում գույնի փոփոխություն (դեղինից կամ կարմիրից դառնում է կանաչ):

Au-Ag-Cu համահալվածքները **15 % Zn** ավելացնելիս ստանում են դեղնագորշավուն գույն: **75 % Au, 15 % Ag, 6 % Cu** և **4 % Cd** պարունակող համահալվածքն ունի մուգ կանաչ գույն, **50 % Au** և **50 % Cu** պարունակողը՝ կարմիր, **75 % Au** և **25 % Fe** պարունակողը՝ կապույտ, իսկ **80 % Au** և **20 % Al** պարունակողը՝ ծիրանագույն:

Հալված ոսկին և արծաթը կարող են կլանել բավականաչափ թթվածին, որը մետաղի պնդանալու ժամանակ ցրցայտում է:

Պղնձի խմբի մետաղներն առաջացնում են **կոլոիդ** լուծույթներ: Պղնձի **(II)** սուլֆատի լուծույթը երկթիոնիտով ($Na_2S_2O_4$) վերականգնելիս ստացվում է կարմիր կոլոիդային լուծույթ, որն այնուհետև ինքնաբերաբար մակարդվում (կոագուլվում) է:

Արծաթի և **ոսկու** կոլոիդներն ավելի կայուն են և կարող են պահպանվել տասնյակ տարիներ: Մասնիկների չափերից կախված՝ ոսկու կոլոիդ լուծույթները կարող են լինել **կանաչ, դեղին, կարմիր, կապույտ, մանուշակագույն** և նույնիսկ **սև**:

2.5. ՊԱՐԶ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Լարվածության շարքում **պղնձի** խմբի մետաղները գտնվում են ջրածնից աջ և այդ պատճառով ջրից ու ոչ օքսիդիչ թթուներից ջրածին դուրս չեն մղում: **Պղինձը**, որը խմբում ամենառեակցիոնունակն է, նույնիսկ **1000^{0}C**-ում ջրային գոլորշու հետ չի փոխազդում:

Խմբում մետաղների ակտիվությունը վերևից ներքև նվազում է: Այդ մետաղները լուծելի վիճակի բերելու համար օգտագործում են օքսիդիչ թթուներ կամ ուժեղ կոմպլեքսագոյացնողներ (հաճախ նաև օքսիդիչի առկայությամբ):

Պղինձը հեշտությամբ փոխազդում է ինչպես խիտ, այնպես էլ նոսր ազոտական թթվի հետ.

$$Cu + 4HNO_{3(խ)} = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O,$$

$$3Cu + 8HNO_{3(ն)} = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O,$$

ինչպես նաև այլ օքսիդիչ թթուների հետ, օրինակ.

$$6Cu + 12HClO_3 = 5Cu(ClO_3)_2 + CuCl_2 + 6H_2O:$$

Խիտ ծծմբական թթվի հետ փոխազդեցությունը բուռն ընթանում է տաքացնելիս.

$$Cu + 2H_2SO_4 \xrightarrow{>270\ ^0C} CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O:$$

Ավելի ցածր ջերմաստիճաններում փոխազդեցությունը դանդաղ է ընթանում, և որպես ռեակցիայի արգասիք անջատվում է Cu_2S-ի բավականաչափ սև նստվածք.

$$5Cu + 4H_2SO_4 \xrightarrow{<270\,^0C} Cu_2S + 3CuSO_4 + 4H_2O,$$

իսկ 200^0C-ում անջուր ծծմբական թթվի հետ փոխազդեցությունն ընթանում է ըստ հետևյալ հավասարման.

$$2Cu + 2H_2SO_4 = Cu_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O:$$

Դժվարալույծ և կոմպլեքսային միացությունների առաջացումը հանգեցնում է Cu^+/Cu պոտենցիալի նվազման և մետաղի վերականգնիչ հատկության ուժեղացման: Որքան փոքր է աղի լուծելիության արտադրյալը, և մեծ է կոմպլեքսի կայունության հաստատունը, այնքան զգալի է Cu^+/Cu պոտենցիալի նվազումը: Հենց դրանով է բացատրվում պղնձի լուծումը հալոգենաջրածնական թթուներում և ալկալիական մետաղների ցիանիդների լուծույթներում.

$$2Cu + 4HX = 2H[CuX_2] + H_2 \qquad (X = Cl^-,\ Br^-\ \text{և}\ I^-),$$

$$2Cu + 6KCN + 2H_2O = 2K_2[Cu(CN)_3] + 2KOH + H_2:$$

Իրոք, օդի թթվածնի բացակայության պայմաններում պղինձը, անջատելով ջրածին, ծայրահեղ դանդաղ փոխազդում է խիտ աղաթթվի հետ: Ռեակցիայի արագությունը զգալիորեն աճում է ուլտրամանուշակագույն ճառագայթներ արձակելիս: Բրոմիդային և յոդիդային կոմպլեքսները քլորիդայինների համեմատ ավելի կայուն են, այդ պատճառով բրոմաջրածնական և յոդաջրածնական թթուների հետ պղնձի փոխազդեցության ժամանակ ուլտրամանուշակագույն ճառագայթում անհրաժեշտ չէ:

Ծծմբաջրածնի հետ փոխազդեցությունը 400^0C-ում հանգեցնում է Cu_2S-ի առաջացման, իսկ դրանից ցածր ջերմաստիճանում առաջանում է Cu_2S-ի և CuS-ի խառնուրդ: Ծծմբածխածնի առկայության դեպքում նույն փոխազդեցության հետևանքով առաջանում են պղնձի (I) սուլֆիդ և մեթան.

$$8Cu + 2H_2S + CS_2 = 4Cu_2S + CH_4:$$

Օրգանական թթուները պղնձի հետ փոխազդում են օդի թթվածնի առկայությամբ: Օրինակ՝ քացախաթթվի հետ փոխազդեցության ժամանակ առաջանում է **«վառ պղնձականաչ»** անվամբ հայտնի հիմնային **ացետատ**.

$$2Cu + 2CH_3COOH + O_2 = Cu(CH_3COO)_2 \bullet Cu(OH)_2:$$

Օդի թթվածնի առկայությամբ պղինձը դանդաղ լուծվում է նույնիսկ ամոնիակի ջրային լուծույթում, ինչի մասին վկայում է վառ կապույտ լուծույթի առաջացումը.

$$2Cu + 8NH_3 + 6H_2O + O_2 = 2[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2](OH)_2:$$

Օդում պղինձը լուծվում է նաև ամոնիումի նիտրատի ջրային լուծույթում: Լուծույթը հետզհետե ստանում է կապույտ գունավորում, և ժամանակի ընթացքում դրանից նստում է կանաչ հիմնային աղ.

$$10Cu + 8NH_4NO_3 + 2H_2O + O_2 = 2[Cu(NH_3)_4(NO_3)_2] + 4Cu_2(OH)_3NO_3:$$

Սովորական ջերմաստիճանում մետաղական պղինձը վերականգնում է NO_2-ը, իսկ մոտ 200^0C-ում՝ NO-ն.

$$2Cu + NO_2 = Cu_2O + NO,$$

$$4Cu + 2NO = 2Cu_2O + N_2:$$

Սենյակային ջերմաստիճանում պղինձը դանդաղ փոխազդում է թթվածնի հետ: Ապացուցված է, որ մետաղի մակերևույթի օքսիդացումը սկսվում է Cu_8O և $Cu_{64}O$ ցածրարժեք օքսիդների նուրբ թաղանթի առաջացումով: 100^0C-ում պղինձը ծածկվում է ծիրանագույն Cu_2O-ի թաղանթով: Մոտ 200^0C-ում առաջանում է Cu_2O-ի և CuO-ի խառնուրդ, իսկ շիկացած (օրինակ՝ գազացրիչի վրա) պղինձն օդում կամ թթվածնի միջավայրում այրվում է վառ կանաչ բոցով՝ փոխարկվելով սև CuO-ի:

Խոնավ օդում (CO_2 և SO_2 չպարունակող) պղինձը պատվում է պղինձ և պղնձի (I) օքսիդ պարունակող պաշտպանիչ խիտ թաղանթով.

$$2Cu + O_2 + 2H_2O = 2Cu(OH)_2,$$

$$Cu(OH)_2 + Cu = Cu_2O + H_2O:$$

Եթե օդում պարունակվում են գազային CO_2 ու SO_2 և ջրային գոլորշի, ապա պղինձը պատվում է կանաչ հիմնային կարբոնատի կամ հիմնային սուլֆատի թաղանթով.

$$2Cu + O_2 + H_2O + CO_2 = Cu_2(OH)_2CO_3,$$

$$8Cu + 5O_2 + 6H_2O + 2SO_2 = 2Cu_4(OH)_6SO_4:$$

CO_2-ի առկայությամբ ալկալիական մետաղների քլորիդների լուծույթներն ազդում են պղնձի վրա՝ առաջացնելով **մալախիտ** (քլորիդները կատարում են կատալիզատորի դեր), իսկ առանց CO_2-ի՝ բնական **ատակամիտի** նման հիդրոքսոքլորիդ.

$$2Cu + CO_2 + H_2O + O_2 \xrightarrow{NaCl} Cu(OH)_2 \bullet CuCO_3,$$

$$4Cu + 2NaCl + 4H_2O + 2O_2 = CuCl_2 \bullet 3Cu(OH)_2 + 2NaOH:$$

Օրթոֆոսֆորական թթուն դանդաղ լուծում է օդում տաքացված պղինձը.

$$2Cu + 4H_3PO_4 + O_2 = 2Cu(H_2PO_4)_2 + 2H_2O:$$

Պղինձը դանդաղ փոխազդում է հալոգենների հետ՝ առաջացնելով **երկհալոգենիդներ** (բացառությամբ յոդի, որի հետ առաջացնում է Cu_2I): Գործընթացն արագանում է տաքացնելիս, լույսի ազդեցությամբ, ինչպես նաև խոնավության պայմաններում:

Ծծումբը, սելենը և տելուրը պղնձի հետ փոխազդում են տաքացնելիս կամ սանդի մեջ տրորելիս՝ առաջացնելով պղնձի **(II)** քալկոգենիդներ:

Առանց օդի հոսքի ֆոսֆորի, արսենի և անտիմոնի հետ մետաղական պղնձի տաքացումը հանգեցնում է **ֆոսֆիդների** (Cu_3P և Cu_3P_2), **արսենիդների** (Cu_3As_2, Cu_3As և Cu_5As_2) ու **անտիմոնիդների** (Cu_3Sb_2, Cu_3Sb և Cu_5Sb_2) առաջացման:

Նույնիսկ տաքացման պայմաններում պղինձը ջրածնի, ազոտի և ածխածնի հետ չի փոխազդում: Դրանց հետ պղնձի միացությունները, որոնք անկայուն են, ստացվում են կողմնակի ճանապարհով:

Փոփոխական բաղադրությամբ $(CuH)_x$ $(x = 0,65 - 0,97)$ պղնձի **հիդրիդի** կարմրադարչնագույն նստվածք առաջանում է պղնձի **(II)** սուլֆատի ջրային լուծույթը ենթաֆոսֆորային թթվով վերականգնելիս.

$$4CuSO_4 + 3H_3PO_2 + 6H_2O = 4CuH + 3H_3PO_4 + 4H_2SO_4:$$

Վյուրցիտի կառուցվածքով այդ միացությունը սովորաբար պարունակում է պղինձ և պղնձի օքսիդ, ինչպես նաև ջուր: Տաքացնելիս քայքայվում է պայթյունով:

Պղնձի **կարբիդը** (Cu_2C_2), որն իր բնույթով ացետիլենիդ է, ստացվում է պղնձի **(I)** քլորիդի ամոնիակային լուծույթով ացետիլեն անցկացնելիս.

$$2CuCl + 2NH_3 + C_2H_2 = Cu_2C_2 + 2NH_4Cl:$$

Այն շատ պայթյունավտանգ նյութ է:

Մուգ կանաչ **պղնձի (I) նիտրիդը** (Cu_3N) ստացվում է 280^0C-ում պղնձի **(II)** ֆտորիդի վրա ամոնիակով ազդելիս.

$$6CuF_2 + 4NH_3 = 2Cu_3N + 12HF + N_2:$$

Պղնձի նիտրիդը 400^0C-ում ինքնաբերաբար քայքայվում է (երբեմն՝ պայթյունով): Աղաթթվի ազդեցությամբ անհամամասնանում է.

$$2Cu_3N + 8HCl = 3CuCl_2 + 3Cu + 2NH_4Cl:$$

Պղնձի վրա ազոտաջրածնական թթվով կամ պղնձի սուլֆատի վրա նատրիումի ազիդով ազդելիս առաջանում է անկայուն և պայթյունավտանգ պղնձի **ազիդ**.

$$Cu + 3HN_3 = Cu(N_3)_2 + N_2 + NH_3,$$

$$CuSO_4 + 2NaN_3 = Cu(N_3)_2 + Na_2SO_4:$$

Պղինձն օժտված է **միջմետաղամիացություններ** առաջացնելու հատկությամբ: Այդ միացությունների մեծ մասը ենթարկվում է Յում-Ռոզերի կանոնին, այն է՝ փոխազդող ատոմների արտաքին էլեկտրոնների գումարի հարաբերությունը միջմետաղամիացության բաղադրության մեջ մտնող ատոմների թվին հավասար կամ մոտ է $^3/_2$-ի.

CuZn	Cu_3Al	Cu_5Sn	Cu_5Zn_8	Cu_3Al_4
1e + 2e = 3	3e + 3e = 6e	5e + 4e = 9e	5e + 16e = 21e	9e + 12e = 21e
$^3/_2$	$^6/_4 = {}^3/_2$	$^9/_6 = {}^3/_2$	$^{21}/_{13} = {}^3/_2$	$^{21}/_{13} = {}^3/_2$

Պղնձի պարունակությամբ շատ համահալվածքներ կան, որոնցից կիրառական նշանակություն ունեն բրոնզները՝ ալյումինային (**4-11 % Al, 2-5,5 % Fe, 3,5-5,5 Ni,** մնացածը՝ **Cu**) ու անագային (**2,5-19,5 % Sn, 4% Zn,** մինչև **3 % Pb** և մինչև **1,2 % P**), արույրները (համահալվածք՝ մինչև **50 % Zn**-ի պարունակությամբ)՝ անագային (**1-1,5 % Sn**) ու ալյումինային (**0,4-2,5 % Al**), և պղինձ-նիկելային համահալվածքները՝ մելքիոր (**30 % Ni, 20 % Zn**), կոնստանտան (**40 % Ni, 1 % Mn**) ու մանգանին (**12-14 % Mn, 2-4 % Ni**):

Պղինձը դրամային համահալվածքների հիմքն է: Սպիտակ մանրադրամը բաղկացած է **95 % Cu**-ից և **5% Al**-ից, իսկ դեղինը՝ **80 % Cu**-ից և **20 % Ni**-ից: Հեշտությամբ փոշու վերածվող Դեվարդի համահալվածքը (**50 % Cu, 45 % Al** և **5 % Zn**) երբեմն օգտագործվում է որպես վերականգնիչ:

100^0C-ում **CO**-ով **CuO**-ի վերականգնումից ստացված պղնձի փոշին **հրակիր** է (պիրոֆորային հատկություն):

Քիմիական տեսանկյունից **արծաթը** բավականին չեզոք է, իոնացվելու հատկությամբ հանդես չի գալիս և ավելի ակտիվ մետաղներով կամ ջրածնով հեշտությամբ դուրս է մղվում միացություններից:

Ինչպես պղինձը, արծաթը ևս ոչ օքսիդիչ թթուներում սովորական պայմաններում առանց թթվածնի առկայության չի լուծվում, ինչը համապատասխանում է էլեկտրաքիմիական լարվածության շարքում դրա գրաված դիրքին: Սակայն եթե քլորաջրածնի հոսքում արծաթը տաքացվի մինչև կարմիր շիկացման ջերմաստիճան, այն կփոխազդի քլորաջրածնի հետ դարձելի ռեակցիայով.

$$Ag + HCl \leftrightarrows AgCl + H_2:$$

Օդ պարունակող ջրի հետ շփվելիս չնչին քանակությամբ արծաթ անցնում է լուծույթ.

$$O_2 + 2Ag + H_2O = Ag^+ + 2OH^-,$$

ինչն ապացուցվում է տրված ռեակցիայով պայմանավորված pH-ի բարձրացումով:

Խոնավ օդում ծծմբի միացությունների առկայության ժամանակ արծաթե իրերի սևացումը բացատրվում է դժվարալույծ Ag-ի (I) սուլֆիդի առաջացմամբ, օրինակ.

$$2Ag + H_2S = Ag_2S + H_2:$$

Ենթադրվում է, որ ռեակցիան տեղի է ունենում Ag_2S-ի ծայրահեղ ցածր լուծելիության պատճառով (lg(ԼԱ) = -49,2): Պարզվում է, որ E^0 (Ag_2S/Ag) = -0,62 Վ ստանդարտ օքսիդավերականգնման պոտենցիալը փոքր է ծծմբաջրածնի բացակայությամբ E^0 (Ag^+/Ag) = +0,799 Վ պոտենցիալից: Սակայն հնարավոր է, որ Ag_2S-ի առաջացմանը նախորդում է արծաթի օքսիդացումը.

$$4Ag + O_2 = 2Ag_2O,$$

$$Ag_2O + H_2S = Ag_2S + H_2O,$$

այսինքն.

$$2Ag + 2H_2S + O_2 = 2Ag_2S + 2H_2O:$$

Ավելի մեծ ռեակցիոնունակությամբ է օժտված ամոնիումի ֆորմատով արծաթի նիտրատի տաք լուծույթից նստեցված մանրադիսպերս արծաթը, օրինակ՝ այն հեշտությամբ լուծվում է ֆտորաջրածնական թթվի և ջրածնի պերօքսիդի խառնուրդում.

$$2Ag + 2HF + H_2O_2 = 2AgF + 2H_2O:$$

Ինչպես պղինձը, արծաթը ևս հեշտությամբ լուծվում է օքսիդիչ թթուներում, սակայն, ի տարբերություն պղնձի, այն առաջացնում է **արծաթի (I) աղեր**, օրինակ.

$$6Ag + 6HClO_3 = AgCl + 5AgClO_3 + 3H_2O:$$

Մետաղի լուծումը խոչընդոտող դժվարալույծ Ag_2SO_4-ի առաջացման պատճառով, նույնիսկ տաքացման պայմաններում, արծաթի և խիտ ծծմբական թթվի փոխազդեցությունն ընթանում է շատ դանդաղ.

$$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O:$$

Արծաթը լուծույթ անցկացնելու լավագույն եղանակը դրա փոխազդեցությունն է խիտ ազոտական թթվի հետ.

$$Ag + 2HNO_3 = AgNO_3 + NO_2 + H_2O:$$

Արծաթը հիմքերի հետ չի փոխազդում, ինչը հիմնային հալման համար դրանից հալքանոթներ և թասեր պատրաստելու հնարավորություն է տալիս (ի տարբերություն

արծաթե համանման տարաների՝ պլատինե տարաները հիմնային հալման ժամանակ կերամաշվում են):

Ջրածնի պերօքսիդի կամ թթվածնի առկայությամբ արծաթը լուծվում է ցիանիդների լուծույթներում.

$$4Ag + 8NaCN + 2H_2O + O_2 = 4Na[Ag(CN)_2] + 4NaOH:$$

Թթվածնի առկայությամբ այն դանդաղ փոխազդում է նաև նատրիումի քլորիդի խիտ լուծույթի հետ.

$$4Ag + 4NaCl + O_2 + 2H_2O = 4AgCl + 4NaOH:$$

Թթվածնի հետ արծաթը չի փոխազդում, իսկ տաքացնելիս (240^0C) օզոնն այն փոխարկում է բարձրարժեք օքսիդի.

$$2Ag + 2O_3 = Ag_2O_2 + 2O_2:$$

Սովորական ջերմաստիճանում արծաթը դանդաղ փոխազդում է հալոգենների հետ՝ առաջացնելով **արծաթի (I) հալոգենիդներ** (բացառությամբ ֆտորի, որի հետ փոխազդեցության ժամանակ առաջանում է AgF_2): Տաքացման և սովորական ճնշման պայմաններում փոխազդելով քալկոգենների հետ՝ առաջացնում է **քալկոգենիդներ**, իսկ ֆոսֆորի հետ՝ AgP_2 և Ag_3P_{11} **ֆոսֆիդներ**: Հարկ է նշել, որ հալված վիճակում արծաթը կլանում է բավականաչափ սպիտակ ֆոսֆոր, որի մի մասը սառեցման ժամանակ ցրցայտում է և անջատվում գոլորշու տեսքով, սակայն նույնիսկ պինդ վիճակում արծաթը կարող է պարունակել զգալի քանակությամբ ֆոսֆոր:

Ինչպես պղինձը, արծաթը ևս ջրածնի, ազոտի և ածխածնի հետ անմիջականորեն չի փոխազդում: Չնայած կան տվյալներ, որ սովորական ջերմաստիճանում, որը քիչ հավանական է, արծաթն ատոմար ջրածնի հետ առաջացնում է անկայուն AgH: Ցածր ջերմաստիճանում եթերային լուծույթում $AgClO_4$-ի և AlH_4-ի կամ $LiBH_4$-ի հետ փոխազդեցության ժամանակ առաջանում է դեղին $AgAlH_4$ կամ սպիտակ $AgBH_4$: Նշված միացությունները շատ անկայուն են և սենյակային ջերմաստիճանում արդեն իսկ քայքայվում են, օրինակ.

$$2AgBH_4 = 2Ag + 2BH_3 + H_2:$$

Էլ ավելի անկայուն է արծաթի **նիտրիդը**՝ Ag_3N-ը («շառաչող արծաթ»), որն առաջանում է արծաթի քլորիդի ամոնիակային խիտ լուծույթը հիմքի հետ խառնելիս կամ խոնավ արծաթի օքսիդի և ամոնիակի խիտ լուծույթի փոխազդեցության ժամանակ.

$$3AgCl + 3NaOH + NH_3 = Ag_3N + 3NaCl + 3H_2O,$$

$$3Ag_2O + 2NH_3 = 2Ag_3N + 3H_2O:$$

Արծաթի **կարբիդը**, որը նույնպես պայթյունավտանգ նյութ է, ստացվում է արծաթի քլորիդի ամոնիակային լուծույթով ացետիլեն անցկացնելիս.

$$2AgCl + 2NH_3 + C_2H_2 = Ag_2C_2 + 2NH_4Cl:$$

Պղնձի և ոսկու համեմատությամբ՝ արծաթի՝ միջմետաղամիացություններ առաջացնելու հատկությունն ավելի թույլ է արտահայտված, բայց այդպիսի որոշ միացություններ հայտնի են: Այսպես, սնդիկի հետ այն առաջացնում է Ag_4Hg_3 ($t_{հալ}$ = 276^{0}C) և Ag_5Hg_8 ($t_{հալ}$ = 127^{0}C):

Որպես առավել տիպական **«ազնիվ»** մետաղ՝ **ոսկին** լուծվում է ավելի ուժեղ օքսիդիչ թթուներում, օրինակ՝ տաք անջուր սելենական թթվում.

$$2Au + 6H_2SeO_4 = Au_2(SeO_4)_3 + 3H_2SeO_3 + 3H_2O$$

կամ

$$2Au + 7H_2SeO_4 = 2H[Au(SeO_4)_2] + 3SeO_2 + 6H_2O:$$

Դեռևս ալքիմիկոսներին հայտնի էր, որ ոսկին լուծվում է արքայաջրում.

$$Au + HNO_3 + 4HCl = H[AuCl_4] + NO + 2H_2O:$$

Տրված ռեակցիայում որոշակի դեր է կատարում կոմպլեքսագոյացումը: Արքայաջրում HNO_3-ը ապահովում է ոսկու օքսիդացումը, իսկ HCl-ը տրամադրում է լիգանդ՝ Cl^-, որը կապում է օքսիդացված ոսկին $[AuCl_4]^-$ իոնի տեսքով:

Հնարավոր է, որ օքսիդիչի դեր կատարում է նաև Cl_2-ը, որը նիտրոզիլ քլորիդի հետ միաժամանակ առաջանում է ազոտական թթվի և աղաթթվի փոխազդեցության ժամանակ: Իրոք, եթե համակարգում կա քլոր, ապա ոսկին լուծվում է նաև խիտ աղաթթվում.

$$2Au + 3Cl_2 + 2HCl = 2H[AuCl_4]:$$

Նույն պատճառով ոսկին լուծվում է նաև խիտ աղաթթվի և նատրիումի հիպոքլորիդի խառնուրդում.

$$2Au + 8HCl + 3NaOCl = 2H[AuCl_4] + 3NaCl + 3H_2O,$$

իսկ քլորի ջրային լուծույթում (**«քլորաջուր»**) լուծվում է՝ առաջացնելով հիդրոքսոքլորիդային կոմպլեքս.

$$2Au + 3Cl_2 + 2H_2O = 2H[Au(OH)Cl_3]:$$

Տաքացման պայմաններում ոսկին փոխազդում է ալկալիական մետաղների բազմասուլֆիդների և թիոսուլֆատների հետ՝ առաջացնելով թիոաղեր.

$$2Au + 4Na_2S_2O_3 = 2NaAuS + 3Na_2SO_4 + 3S,$$

$$2Au + Na_2S_2 = 2NaAuS:$$

Այն փոխազդում է նաև երկաթի (III) քլորիդի տաք լուծույթի հետ.

$$Au + 3FeCl_3 = AuCl_3 + 3FeCl_2:$$

Բացի նշված եղանակներից՝ ոսկին կարելի է լուծելի վիճակի բերել հետևյալ ազդանյութերով՝ խիտ ծծմբական թթվի և ալկալիական մետաղների հիդրոսուլֆատների կամ սուլֆատների խառնուրդով, ալկալիական մետաղների հիդրօքսիդների և նիտրատների խառնուրդի հալույթով, տաքացման պայմաններում նատրիումի կամ բարիումի պերօքսիդով, ինչպես նաև օքսիդիչի առկայությամբ ալկալիական մետաղների ցիանիդների լուծույթով.

$$2Au + 3H_2SO_4 + 3Na_2SO_4 = Au_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_3 + 3H_2O,$$

$$2Au + 2NaOH + 3NaNO_3 = 2NaAuO_2 + 3NaNO_2 + H_2O,$$

$$2Au + 3Na_2O_2 = 2NaAuO_2 + 2Na_2O,$$

$$2Au + 3BaO_2 = Ba(AuO_2)_2 + 2BaO,$$

$$4Au + 8NaCN + O_2 + 2H_2O = 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH:$$

Թեև շատ դանդաղ, գրեթե աննկատ, բայց և այնպես ոսկին լուծվում է նաև եռացող շատ մաքուր խիտ (ծխացող) ազոտական թթվում.

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

Լինելով «ազնիվ» մետաղ՝ այն նույնիսկ բարձր ջերմաստիճաններում թթվածնի հետ չի փոխազդում, սակայն նուրբ թիթեղի տեսքով կարող է օքսիդանալ թթվածնի պլազմայով կամ ուլտրամանուշակագույն ճառագայթների ազդեցությամբ՝ օզոնով:

Ոսկու հալոգենացումը հանգեցնում է **ոսկու (III) հալոգենիդների** առաջացման (բացառությամբ յոդի՝ **AuI**): Ոսկու հետ ավելի հեշտ փոխազդում է բրոմը. փոխազդեցությունն ընթանում է նույնիսկ սենյակային ջերմաստիճանում և ուղեկցվում է խառնուրդի տաքացմամբ: Քլորի և յոդի հետ ոսկու փոխազդեցությունն ավելի արագ է ընթանում ջերմության կամ լույսի ազդեցությամբ: Տաքացման պայմաններում ոսկին ֆոսֆորի հետ առաջացնում է AuP_3 և Au_2P_3 ֆոսֆիդներ: Ծծմբի հետ չի փոխազդում, իսկ տելուրի հետ առաջացնում է **տելուրիդ** ($AuTe_2$): Իր նախորդների նման ոսկին ջրածնի, ազոտի և ածխածնի հետ չի փոխազդում:

Կան փաստեր, որ անկայուն **AuH_3**-ը ստացվում է եթերում (-120^{0}C) **Au_2Cl_6**-ի և **LiH**-ի փոխազդեցությամբ.

$$Au_2Cl_6 + 6LiH = 2AuH_3 + 6LiCl:$$

AuH բաղադրությամբ հիդրիդի մոլեկուլներն արձանագրվել են ջրածնի առկայությամբ **1400^{0}C**-ում ոսկին տաքացնելիս:

Au_2O-ի ջրային կախույթի վրա ամոնիակով ազդելիս առաջանում է **$Au_3N \bullet NH_3$** բաղադրությամբ **նիտրիդային** ածանցյալը, որը նոսր թթվով լվանալիս փոխարկվում է **$Au_3N \bullet aq$** միացության: Չոր վիճակում երկու միացություններն էլ պայթյունավտանգ են:

Հայտնի է նաև ոսկու ազիդը (**AuN_3**), որը ստացվում է հետևյալ ռեակցիայով.

$$Au_2Cl_6 + 6NaN_3 = 2AuN_3 + 6NaCl + 6N_2:$$

Նույնիսկ լուծույթում այն պայթյունավտանգ է:

Ջրում չլուծվող և պայթյունավտանգ դեղին **Au_2C_2**-ը ստացվում է ոսկու **(I)** թիոսուլֆատային կոմպլեքսի և ացետիլենի փոխազդեցությամբ.

$$2Na_3[Au(S_2O_3)_2] + C_2H_2 = Au_2C_2 + 3Na_2S_2O_3 + H_2O + SO_2 + S:$$

Ենթադրվում է, որ **ռենտգենիումը** նման է ոսկուն և պետք է ունենա մեծ խտություն: Ամենայն հավանականությամբ, դրան բնութագրական է **+3** օքսիդացման աստիճանը (ինչպես ոսկուն):

2.6. 11-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԸ

Միևնույն օքսիդացման աստիճանով այդ տարրերի օքսիդներն ունեն նման կառուցվածք: Տարր-թթվածին կապն ամենից կայունն է պղնձի դեպքում, իսկ արծաթին ու ոսկուն անցնելիս դրա կայունությունը կտրուկ նվազում է:

Պղնձի օքսիդը (Cu_2O) բնության մեջ հանդիպում է **կուպրիտ** հանքանյութի տեսքով: Արհեստական եղանակով այն կարելի է ստանալ հիմնային միջավայրում պղնձի **(II)** աղերը գլյուկոզայով կամ հիդրազինով վերականգնելիս.

$$2CuSO_4 + 5NaOH + C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{t^0} Cu_2O + C_6H_{11}O_7Na + 2Na_2SO_4 + 3H_2O,$$

$$4CuSO_4 + 8NaOH + N_2H_4 \xrightarrow{t^0} 2Cu_2O + N_2 + 4Na_2SO_4 + 6H_2O:$$

Բերված ռեակցիաների առաջին փուլում պղնձի (II) աղի և հիմքի փոխազդեցության հետևանքով առաջանում է $Cu(OH)_2$, այսինքն՝ փաստացի վերականգնիչի հետ փոխազդում է ոչ թե պղնձի աղը, այլ հիդրօքսիդը.

$$2Cu(OH)_2 + C_6H_{12}O_6 + NaOH \xrightarrow{t^0} Cu_2O + C_6H_{11}O_7Na + 3H_2O,$$

$$4Cu(OH)_2 + N_2H_4 \xrightarrow{t^0,\ NaOH} 2Cu_2O + N_2 + 6H_2O:$$

Պղնձի (I) օքսիդ կարելի է ստանալ նաև հավասար քանակությամբ վերցված CuO-ի և Cu-ի խառնուրդը վակուումացված կվարցե անոթում 1000^0C տաքացնելով.

$$CuO + Cu = Cu_2O,$$

ինչպես նաև պղնձի (I) քլորիդային կոմպլեքսի վրա հիմքով ազդելով.

$$2H[CuCl_2] + 4NaOH = Cu_2O + 4NaCl + 3H_2O:$$

Պղնձի (I) օքսիդը ջրում վատ լուծվող կարմիր բյուրեղային նյութ է: Առանց քայքայվելու հալվում է 1236^0C-ում, իսկ ջերմային քայքայումը սկսվում է 1800^0C-ից: Cu_2O-ի տարրական բջջում թթվածնի ատոմը քառանիստորեն շրջապատված է պղնձի չորս ատոմներով, որոնցից յուրաքանչյուրը թթվածնի ատոմների հետ առաջացնում է երկու գծային կապ (նկ. 2.1):

Նկ. 2.1. Cu_2O-ի բյուրեղի տարրական բջիջը

Պղնձի (I) օքսիդին բնորոշ է հիմնային հատկությունը: Այն փոխազդում է աղաթթվի հետ՝ առաջացնելով քլորիդ, իսկ քլորիդ իոնի ավելցուկի դեպքում՝ քլորիդային կոմպլեքս.

$$Cu_2O + 4HCl = 2H[CuCl_2] + H_2O:$$

Cu_2O-ն լուծույթ է թափանցնում նաև այնպիսի լիգանդների ազդեցությամբ, որոնք d^{10} ուրվագծով կատիոնների հետ առաջացնում են կայուն կոմպլեքսներ, օրինակ.

$$Cu_2O + 4NH_3 + H_2O = 2[Cu(NH_3)_2]OH:$$

Օքսիդիչ թթուների ազդեցությամբ անհամամասնանում է.

$$Cu_2O + H_2SO_4 = Cu + CuSO_4 + H_2O,$$

իսկ տաքացման պայմաններում անհամամասնացման հետևանքով առաջացած **Cu**-ը օքսիդանում է.

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

Cu_2O-ի երկդիմի հատկությունը դրսևորվում է այն ալկալիական մետաղների օքսիդների հետ հալելիս.

$$Cu_2O + Na_2O = 2NaCuO:$$

Տաքացնելիս **Cu_2O**-ն ջրածնով, ածխածնի **(II)** օքսիդով, մագնեզիումով և այլ վերականգնիչներով հեշտությամբ վերականգնվում է՝ փոխարկվելով մետաղական պղնձի.

$$Cu_2O + H_2 = 2Cu + H_2O:$$

Պղնձի **(I)** օքսիդը՝ որպես գունանյութ, կիրառվում է ապակեգործության և խեցեգործության մեջ:

Պղնձի (II) օքսիդը (CuO) բնության մեջ՝ պղնձային հանքային կուտակումների գոտում, հանդիպում է **տենորիտ** (երբեմն անվանվում է **«սև»** պղինձ) հանքատեսակի տեսքով: Սովորաբար պղնձի **(II)** օքսիդ կարելի է ստանալ օդում կամ թթվածնի միջավայրում պղնձի փոշու տաքացումով, հիմնային կարբոնատի շիկացումով կամ պղնձի սուլֆիդների թրծումով.

$$2Cu + O_2 \xrightarrow{t^0} 2CuO,$$

$$Cu_2(OH)_2CO_3 \xrightarrow{500\text{-}600\ ^0C} 2CuO + CO_2 + H_2O,$$

$$Cu_2S + 2O_2 \xrightarrow{t^0} 2CuO + SO_2,$$

իսկ լաբորատորիայում՝ նաև պղնձի նիտրատի բյուրեղահիդրատի ջերմային քայքայումով կամ պղնձի **(II)** աղերի և հիմքերի տաք լուծույթների փոխազդեցությամբ.

$$2(Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O) \xrightarrow{t^0} 2CuO + 4NO_2 + O_2 + 6H_2O,$$

$$CuSO_4 + 2NaOH \xrightarrow{t^0} CuO + Na_2SO_4 + H_2O:$$

Պղնձի **(II)** օքսիդը թթվածնի ազդեցությամբ **1300^0C**-ում հալվող սև բյուրեղային նյութ է: Ջրում չի լուծվում, սակայն, ունենալով հիմնային հատկություն, հեշտությամբ լուծվում է թթուներում, օրինակ.

$$CuO + 2HCl = CuCl_2 + H_2O:$$

Դրա թույլ արտահայտված երկդիմի հատկությունը դրսևորվում է հալված հիմքերի հետ փոխազդեցության ժամանակ.

$$CuO + 2NaOH = Na_2CuO_2 + H_2O:$$

Պղնձի **(II)** օքսիդը լուծվում է նաև ամոնիակի ջրային լուծույթում.

$$CuO + 4NH_3 + 3H_2O = [Cu(NH_3)_4(H_2O)_2](OH)_2:$$

Շիկացնելիս այն կորցնում է թթվածին՝ փոխարկվելով պղնձի **(I)** օքսիդի.

$$4CuO \overset{t^0}{=} 2Cu_2O + O_2,$$

այսինքն՝ հանդես է գալիս որպես օքսիդիչ: Պղնձի **(II)** օքսիդի և օրգանական միացությունների խառնուրդը մինչև կարմիր շիկացման ջերմաստիճանը տաքացնելիս այն օքսիդացնում է ածխածինը՝ փոխարկելով **CO_2-ի**, իսկ ջրածին կապում է ջրի տեսքով, ինչը նախկինում օգտագործվում էր օրգանական անալիզում: Տաքացման պայմաններում ջրածինը, ածխածնի **(II)** օքսիդը և ամոնիակը հեշտությամբ վերականգնում են պղնձի **(II)** օքսիդը՝ այն փոխարկելով պղնձի.

$$CuO + CO \overset{t^0}{=} Cu + CO_2,$$

$$3CuO + 2NH_3 \overset{t^0}{=} 3Cu + N_2 + 3H_2O:$$

Որպես կանաչ գունանյութ՝ պղնձի օքսիդն օգտագործվում է ապակու և արծնի արտադրություններում:

Պղնձի (III) նռնակարմիր օքսիդը **(Cu_2O_3)** ստացվում է **$Cu(OH)_2$**-ը հիմնային միջավայրում հիպոքլորիդով կամ պերսուլֆատով օքսիդացնելիս.

$$2Cu(OH)_2 + K_2S_2O_8 + 2KOH = Cu_2O_3 + 2K_2SO_4 + 3H_2O:$$

Պղնձի **(III)** օքսիդը **400^0C**-ում քայքայվում է **CuO**-ի և **O_2**-ի: Այն թթվային օքսիդ է և հիմքերի լուծույթների հետ առաջացնում է հիդրոքսոկոմպլեքսներ՝ **կուպրատներ (III)**, օրինակ.

$$Cu_2O_3 + 2KOH + 3H_2O = 2K[Cu(OH)_4]:$$

Նույն միացությունն առաջանում է նաև հիմնային միջավայրում պղնձի **(II)** հիդրոքսիդի և հիպոքլորիդի կամ հիպոբրոմիդի փոխազդեցության ժամանակ.

$$2Cu(OH)_2 + KOCl + 2KOH + H_2O = 2K[Cu(OH)_4] + KCl:$$

Պղնձի (III) օքսիդն օքսիդիչ է և հեշտությամբ օքսիդացնում է քլորաջրածինը.

$$Cu_2O_3 + 6HCl = 2CuCl_2 + Cl_2 + 3H_2O:$$

Պղնձի համար հայտնի է նաև պերօքսիդ, որը սևադարչնագույն փոշու տեսքով անջատվում է ջրածնի պերօքսիդի և լավ մանրացված $Cu(OH)_2$-ի փոխազդեցության ժամանակ.

$$Cu(OH)_2 + H_2O_2 = CuO_2 \bullet H_2O + H_2O:$$

Ունի հետևյալ կառուցվածքը.

Արծաթի (I) օքսիդը (Ag_2O) դարչնագույն փոշու տեսքով անջատվում է արծաթի (I) նիտրատի և հիմքերի փոխազդեցության ժամանակ.

$$2AgNO_3 + 2NaOH = Ag_2O + 2NaNO_3 + H_2O:$$

Որպես միջանկյալ նյութ՝ այն ստացվում է **«արծաթիայելու»** ռեակցիայի ժամանակ.

$$2AgNO_3 + 2NH_3 + 2H_2O = 2AgOH + 2NH_4NO_3,$$

$$2AgOH = Ag_2O + H_2O,$$

$$Ag_2O + 4NH_3 + H_2O = 2[Ag(NH_3)_2]OH:$$

Կայունությամբ արծաթի (I) օքսիդը զիջում է պղնձի (I) օքսիդին, սակայն ավելի կայուն է, քան ոսկու համապատասխան միացությունը, և քայքայվում է 200^0C-ում: Ջրում գործնականում չի լուծվում, բայց և այնպես ջրում կախույթացման ժամանակ միջավայրի pH-ը բարձրանում է, այսինքն՝ լուծույթ են անցնում Ag^+ և OH^- իոնները.

$$Ag_2O + H_2O \leftrightarrows 2Ag^+ + 2OH^-:$$

Բերված ռեակցիան պատրաստուկների քիմիայում օգտագործում են ցածրարժեք կատիոնների հալոգենիդների լուծույթներից դրանց լուծելի հիդրօքսիդներ ստանալու համար: Այսպես, RbCl-ից RbOH ստանալու համար պատրաստում են Ag_2O-ի կախույթ և խառնում RbCl-ի ջրային լուծույթին: Առաջանում է AgCl-ի նստվածք, և լուծույթում մնում է մաքուր ռուբիդիումի հիդրօքսիդ.

$$2RbCl + Ag_2O + H_2O = 2RbOH + 2AgCl:$$

Կոմպլեքսագոյացման հաշվին Ag_2O-ն կարելի է հեշտությամբ տեղափոխել լուծույթ.

$$Ag_2O + 2NaOH + H_2O = 2Na[Ag(OH)_2],$$
$$Ag_2O + 4KI + H_2O = 2K[AgI_2] + 2KOH:$$

Եթե թթուների անիոնները նոսր լուծույթում Ag^+ կատիոնների հետ նստվածք չեն առաջացնում, ապա այդ թթուներում ևս Ag_2O-ն կլուծվի.

$$Ag_2O + 2HF = 2AgF + H_2O,$$
$$Ag_2O + 2HNO_3 = 2AgNO_3 + H_2O:$$

Պղնձի (I) օքսիդի նման Ag_2O-ն նույնպես հալույթում ալկալիական մետաղների հիդրօքսիդների հետ փոխազդեցության ժամանակ հանդես է գալիս երկդիմի հատկություններով.

$$Ag_2O + 2KOH = 2KAgO + H_2O:$$

Արծաթի (I) օքսիդն ավելի ուժեղ օքսիդիչ է, քան Cu_2O-ն: Այսպես, Ag_2O-ն ջրածնով վերականգնվում է 100^0C-ում, իսկ ջրածնի պերօքսիդն այն փոխարկում է արծաթի նույնիսկ սենյակային ջերմաստիճանում.

$$Ag_2O + H_2O_2 = 2Ag + H_2O + O_2:$$

Այն հեշտությամբ օքսիդացնում է քրոմի (III) միացությունները՝ դրանք փոխարկելով քրոմի (VI) միացությունների.

$$3Ag_2O + 2Cr(OH)_3 + 4NaOH = 2Na_2CrO_4 + 6Ag + 5H_2O:$$

Ածխաջրածինների հալոգենածանցյալների օքսիդացումը հանգեցնում է սպիրտների, իսկ ալդեհիդների օքսիդացումը՝ համապատասխան թթուների առաջացման:

Արծաթի (I) օքսիդի կախույթը բժշկության մեջ օգտագործվում է որպես հականեխիչ: Հեշտ վերականգնվող օքսիդներից (օրինակ՝ պղնձի կամ մանգանի) և արծաթի (I) օքսիդից բաղկացած խառնուրդը լավ կատալիզատոր է սովորական ջերմաստիճանում օդի թթվածնով ածխածնի (II) օքսիդի օքսիդացման համար: **5 % Ag_2O, 15 % Co_2O_3, 30 % CuO** և **50 % MnO_2** պարունակող խառնուրդը, որն անվանվում է **«գովկալիպտ»**, օգտագործվում է հակագազերում՝ CO-ից պաշտպանվելու համար:

AgO բաղադրությամբ սև միացությունն առաջանում է արծաթի (I) միացությունները հիմնային միջավայրում պերսուլֆատով կամ կալիումի պերմանգանատով, ինչպես նաև մետաղական արծաթը կամ Ag_2O-ն օզոնով օքսիդացնելիս.

$$2AgNO_3 + K_2S_2O_8 + 4KOH = 2AgO + 2K_2SO_4 + 2KNO_3 + 2H_2O,$$

$$Ag_2O + 2KMnO_4 + 2KOH = 2AgO + 2K_2MnO_4 + H_2O,$$

$$Ag_2O + O_3 = 2AgO + O_2:$$

Կարելի է օգտագործել նաև $AgNO_3$-ի լուծույթի անոդային օքսիդացման ժամանակ անջատված $Ag_7O_8NO_3$ բաղադրությամբ օքսոնիտրատի հիդրոլիզը.

$$Ag_7O_8NO_3 \xrightarrow{H_2O} 6AgO + O_2 + AgNO_3:$$

AgO-ն ջրում վատ լուծվող, 100^0C-ում բաղադրիչ մասերի քայքայվող և մագնիսամերժ բյուրեղային նյութ է:

Միացության մագնիսամերժությունը վկայում է դրանում արծաթ (II) իոնների բացակայության մասին: Իրոք, բյուրեղային կառուցվածքի ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ դրանում պարունակվում են արծաթի՝ երկու տարբեր օքսիդացման աստիճաններով ատոմներ՝ +1 և +3: Այսինքն՝ նյութի բանաձևը ճիշտ է գրել Ag_2O_2 ($Ag^+Ag^{3+}O_2$) տեսքով. այն չպետք է ներկայացնել որպես պերօքսիդ (Ag-O-O-Ag): Ag^{3+} իոնները տեղակայված են թթվածնի ատոմների առաջացրած քառակուսու կենտրոնում, իսկ երկու կոորդինացման թվով Ag^+ իոններն ունեն գծային երկրաչափություն: Արծաթի նշված իոնները կարելի է բաժանել արծաթի (III) կայուն գերյոդատային կոմպլեքսում կալիումի գերյոդատով.

$$4AgO + 6KOH + 4KIO_4 = 2K_5H_2[Ag(IO_6)_2] + Ag_2O + H_2O:$$

Ag^{3+}-ի առկայությամբ պայմանավորված՝ AgO-ն ուժեղ օքսիդիչ է.

$$4AgO + 4HNO_3 = 4AgNO_3 + O_2 + 2H_2O,$$

$$4AgO + 2H_2SO_4 = 2Ag_2SO_4 + O_2 + 2H_2O:$$

Ավելի նոսր ազոտական թթվի և AgO-ի փոխազդեցության ժամանակ առաջանում է մետաղական փայլով, $Ag_7O_8NO_3$ բաղադրությամբ սև օքսոնիտրատ.

$$17AgO + 2HNO_3 = 2Ag_7O_8NO_3 + 3Ag + H_2O:$$

Ռենտգենակառուցվածքային ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ այդ օքսոնիտրատի բանաձևը կարելի է ներկայացնել հետևյալ տեսքով՝ $Ag^{I}(Ag^{II}_2Ag^{III}_4O_8)NO_3$:

Խիտ թթուների և AgO-ի փոխազդեցության ժամանակ առաջանում են ջրում լավ լուծվող արծաթի (II) աղեր, օրինակ՝ ազոտական թթվի հետ փոխազդեցության ժամանակ ստացվում է $Ag(NO_3)_2$-ի դարչնագույն լուծույթ.

$$8AgO + 12HNO_3 = 4AgNO_3 + 4Ag(NO_3)_2 + 6H_2O + O_2:$$

Ուժեղ արտահայտված օքսիդիչ հատկության շնորհիվ AgO-ն օգտագործվում է **Ag/KOH/Zn** տեսակի կուտակիչների նախագծման համար: Դրանք աշխատում են հետևյալ գծապատկերով.

$$AgO + Zn + 2KOH + H_2O \leftrightarrows Ag + K_2[Zn(OH)_4]:$$

Որպես էլեկտրոլիտ ծառայում է **KOH**-ի փոքր քանակությամբ (**d = 1,443** գ/սմ^3) շատ խիտ լուծույթը: Հավասար տարողությամբ այդ կուտակիչները կապարայիններից **3** անգամ փոքր են և **5** անգամ թեթև:

Արծաթի (III) օքսիդ (Ag_2O_3) կարելի է ստանալ արծաթի **(I)** աղերի, օրինակ՝ $AgClO_4$-ի անոդային օքսիդացմամբ կամ թթվային միջավայրում արծաթի և O_3-ի փոխազդեցությամբ.

$$2AgClO_4 + H_2O \xrightarrow{\text{էլ.}} Ag_2O_3 + 2HCl + 3O_2:$$

$$2Ag + 3O_3 \rightarrow Ag_2O_3 + 3O_2:$$

Սև բյուրեղային Ag_2O_3-ը անկայուն է, փոքր-ինչ տաքացնելիս փոխարկվում է **AgO**-ի.

$$2Ag_2O_3 = 4AgO + O_2:$$

Օժտված է օքսիդիչ հատկությամբ.

$$Ag_2O_3 + 6HCl = 2AgCl + 2Cl_2 + 3H_2O:$$

Հայտնի է նաև արծաթի ցածրագույն օքսիդը՝ Ag_6O_2-ը: Մետաղ-մետաղ կապով դրա գոյությունը հաստատում է ամբողջությամբ **d** օրբիտալներով լրացված մետաղի երկու ատոմների փոխազդեցությունը: Դա հնարավոր է այն բանի շնորհիվ, որ արծաթի թափուր **5s** օրբիտալներն ունեն **4d** օրբիտալների էներգիային մոտ էներգիա, ինչը հեշտացնում է դրանց անցումը:

Ոսկու (I) օքսիդ (Au_2O) ստացվում է ոսկու **(I)** միացությունների և հիմքերի լուծույթների խառնուրդը եռացնելիս, ինչպես նաև նոսր լուծույթներում Au_2Cl_6-ը $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$-ով վերականգնելիս.

$$2AuCl + 2KOH = Au_2O + 2KCl + H_2O,$$

$$Au_2Cl_6 + 2Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O = Au_2O + 2HgCl_2 + 2Hg(NO_3)_2 + 2HCl + 3H_2O:$$

Այն կապույտ ջրակախույթ (հիդրոզոլ) է կամ անկայուն մանուշակագույն փոշի: Մոտ **220^{0}C**-ում հեշտությամբ անհամամասնանում է.

$$3Au_2O = 4Au + Au_2O_3:$$

Երբեմն ոսկու (I) օքսիդը դիտվում է որպես ոսկու և Au_2O_3-ի խառնուրդ: Ինչպես միևնույն բաղադրությամբ պղնձի և արծաթի օքսիդները, այն ունի հիմնային հատկություններ, բայց ավելի ուժեղ օքսիդիչ է, քան իր նմանակները:

Կան տվյալներ անկայուն մուգ կանաչ AuO-ի գոյության մասին, որն ամենայն հավանականությամբ ունի AgO-ի կառուցվածքին նման կառուցվածք՝ $Au^{I}Au^{III}O_2$:

Պղնձի խմբի տարրերի՝ +3 օքսիդացման աստիճանով օքսիդներից ավելի կայուն է դարչնագույն Au_2O_3-ը, որը ստացվում է 100^0C-ում ոսկու օքսոհիդրօքսիդը տաքացնելով.

$$2AuOOH = Au_2O_3 + H_2O:$$

Ավելի բարձր ջերմաստիճաններում, քան անհրաժեշտ է Au_2O_3 ստանալու համար, տաքացնելիս այն քայքայվում է.

$$2Au_2O_3 \xrightarrow{155^0} 2Au + 3O_2:$$

Թթվային հատկության շնորհիվ ոսկու (I) օքսիդը լուծվում է հիմքերի խիտ լուծույթներում.

$$Au_2O_3 + 2KOH + 4H_2O = 2K[Au(OH)_4] \bullet H_2O:$$

11-րդ խմբի տարրերի եռարժեք օքսիդներից Au_2O_3-ի կայունության աճը պայմանավորված է Cu – Ag– Au շարքում թթվածնի p և մետաղի d օրբիտալների վերածածկման ուժեղացմամբ: Au – O կապը կայունանում է նաև ռելյատիվիստական երևույթի հաշվին:

2.7. 11-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴՆԵՐԸ ԵՎ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՂԵՐԸ

MOH բաղադրությամբ հիդրօքսիդներն անկայուն, ջրում չլուծվող, հիմնային հատկություններով նյութեր են: Պայմանավորված կոմպլեքսագոյացման հատկությամբ՝ դրանք լուծվում են հիմքերի խիտ լուծույթներում և ամոնիակի ջրային լուծույթում:

Պղնձի (I) ենթադրական հիդրօքսիդը (CuOH) դեղին նստվածքի տեսքով անջատվում է պղնձի (II) ածանցյալները վերականգնելիս կամ ցածր ջերմաստիճանում պղնձի (I) միացությունները հիմքով մշակելիս.

$$HCOH + 2Cu(OH)_2 = HCOOH + 2CuOH + H_2O,$$

$$H[CuCl_2] + 2NaOH = CuOH + 2NaCl + H_2O:$$

Պղնձի (I) հիդրօքսիդը, որը Cu_2O-ի ստացման միջանկյալ նյութ է, իրականում մանրադիսպերս Cu_2O է, որի մասնիկների արագ խոշորացման հետևանքով այն ստանում է կարմիր գույն:

Պղինձն առաջացնում է անիոնային և կատիոնային միարժեք աղեր:

Պղնձի (I) կուպրատներ ստացվում են պղնձի (I) օքսիդն ալկալիական մետաղների օքսիդների կամ ազիդների հետ հալելիս: Որոշ դեպքերում օգտագործում են պղնձի միարժեք և երկարժեք օքսիդների խառնուրդը.

$$2Cu_2O + 2CuO + 2CsN_3 \xrightarrow{450^0\ 50\ ժ} 2CsCu_3O_2 + 3N_2:$$

$MCuO$ բաղադրությամբ կուպրատները պարունակում են հարթ ցիկլիկ $[Cu_4O_4]^{4-}$ անիոններ (նկ. 2.2), M_3CuO_2 բաղադրությամբ աղերը՝ $[0\text{-}Cu\text{-}O]^{3-}$ գծային անիոններ, $M_3Cu_5O_4$ աղերը՝ -O-Cu-O- տեսակի շղթաների պարույրներ, իսկ MCu_3O_2 բաղադրությամբ աղերը՝ $[Cu_6O_6]$ ցիկլերի խտացված շերտեր:

Նկ. 2.2. Պղնձի կուպրատների կառուցվածքները.

ա) $[Cu_4O_4]^{4-}$ անիոնը KCuO-ի կառուցվածքում, բ) $[Cu_3O_2]_n^{n-}$ շերտի հատվածը $C_3Cu_3O_2$-ում

Ջրային լուծույթում պղնձի (I) կուպրատներն անհամամասնանում են, օրինակ.

$$2KCuO + 2H_2O = Cu(OH)_2 + Cu + 2KOH:$$

Պղնձի (I) օքսոթթուների աղերից ավելի հայտնի է անգույն Cu_2SO_4-ը, որն առաջանում է 200^0C-ում պղնձի և անջուր ծծմբական թթվի փոխազդեցության ժամանակ կամ Cu_2O-ն երկմեթիլսուլֆատի հետ 160^0C-ում տաքացնելիս.

$$2Cu + 2H_2SO_4 = Cu_2SO_4 + 2H_2O + SO_2,$$
$$Cu_2O + (CH_3)_2SO_4 = Cu_2SO_4 + (CH_3)_2O:$$

Պղնձի (I) սուլֆատը չոր օդում կայուն է, իսկ փոքր-ինչ տաքացնելիս կամ խոնավանալիս անհամամասնանում է.

$$Cu_2SO_4 = Cu + CuSO_4:$$

Օդի թթվածնով օքսիդանում է՝ փոխարկվելով պղնձի երկարժեք օքսիդի և սուլֆատի խառնուրդի.

$$2Cu_2SO_4 + O_2 = 2CuO + 2CuSO_4:$$

Էտարի աղ կոչվող սադափե սպիտակ պղնձի (I) սուլֆիդի բյուրեղային նստվածք առաջանում է պղնձի (II) ացետատի եռացող լուծույթով ծծմբային գազ անցկացնելիս.

$$2Cu(CH_3COO)_2 + 2SO_2 + 3H_2O = Cu_2SO_3 + 4CH_3COOH + H_2SO_4:$$

Այն անկայուն միացություն է, տաք ջրի ազդեցությամբ փոխարկվում է $Cu_2SO_3 \cdot 9CuO$ բաղադրությամբ մանուշակագույն հիմնային աղի, այնուհետև՝ Cu_2O-ի:

Պղնձի (II) սուլֆատի և նատրիումի սուլֆիդի լուծույթները խառնելիս նստում է պղնձի՝ երկու տարբեր օքսիդացման աստիճաններով ատոմներ պարունակող Շեվրելիայի աղը՝ $Cu_3(SO_3) \cdot 2H_2O$ ($Cu^{+2}(Cu^{+}SO_3)_2 \cdot 2H_2O$): Չոր աղը կայուն է օդում, իսկ խոնավն աստիճանաբար օքսիդանում է՝ փոխարկվելով պղնձի (II) օքսոսուլֆատի, իսկ առանց օդի տաքացնելիս՝ պղնձի (I) օքսիդի և պղնձի (II) սուլֆատի: Հայտնի են նաև պղնձի (I) սուլֆատի կոմպլեքսային աղեր, օրինակ՝ $Na_3[Cu(SO_3)_2]$:

Պղնձի (I) նիտրատը չի սինթեզվել: Մուգ դարչնագույն պղնձի (I) և (II) խառը ֆոսֆատը ($Cu^{+1}Cu^{+2}PO_4$) ստանում են փակ սրվակում Cu_2O-ի, CuO-ի և P_2O_5-ի խառնուրդը 500^0C տաքացնելով:

Պղնձի (I) ացետատ ($CuCH_3COO$) առաջանում է ամոնիումի ացետատի հագեցած լուծույթում Cu_2O-ի և քացախաթթվի փոխազդեցության հետևանքով.

$$Cu_2O + 2CH_3COOH = 2CuCH_3COO + H_2O:$$

Այն կարելի է ստանալ նաև պիրիդինում կամ ացետոնիտրիլում պղնձի (II) ացետատի և պղնձի համամասնացումով.

$$Cu(CH_3COO)_2 + Cu = 2CuCH_3COO:$$

Պղնձի (I) ացետատն ունի պոլիմերային կառուցվածք: Ջրում ամբողջովին հիդրոլիզվում է, իսկ ծծմբական թթվի լուծույթում՝ անհամամասնանում.

$$2CuCH_3COO + H_2O = Cu_2O + 2CH_3COOH,$$
$$2CuCH_3COO + H_2SO_4 = CuSO_4 + Cu + 2CH_3COOH:$$

Պղնձի (II) հիդրոքսիդը ($Cu(OH)_2$) ծավալուն, ոչ բյուրեղային (ամորֆ) և անկայուն (նույնիսկ կարճատև պահպանման դեպքում փոխարկվում է պղնձի (II) օքսիդի) կապույտ նստվածքի տեսքով անջատվում է պղնձի (II) աղերի և հիմքերի փոխազդեցության ժամանակ: Սինթեզն իրականացվում է ջրազրկումն արգելակող պայմաններում, օրինակ՝ գլիցերինի միջավայրում.

$$CuSO_4 + 2NaOH \xrightarrow{\text{գլիցերին}} Cu(OH)_2 + Na_2SO_4:$$

Կարևոր է հաշվի առնել, որ երբ պղնձի (II) հիդրոքսիդի նստեցման համար պղնձի (II) աղի լուծույթին ավելացվում է համապատասխան քանակությամբ հիմք, առավել հաճախ նստում է ոչ թե պղնձի (II) հիդրոքսիդը, այլ **հիմնային աղ**, որի բաղադրությունը կախված է նստեցման պայմաններից: Հիմնային աղերը հիդրոքսիդից տարբերվում են արտաքին տեսքով: Օրինակ՝ պղնձի հիմնային սուլֆատը ($Cu_4(OH)_3SO_4$), ի տարբերություն լպրծուն և ամորֆ կապույտ հիդրոքսիդի, խիտ ու արագ նստող փիրուզագույն նստվածք է: Տարրաչափական բաղադրությամբ հիդրոքսիդ նստեցնելը հեշտ չէ. դրա համար անհրաժեշտ է լուծույթում ապահովել նստեցնող OH^- իոնների գերակշռություն ելային աղում հիմնային աղի առաջացմանը նպաստող անիոնի նկատմամբ:

Բյուրեղային $Cu(OH)_2$-ը սինթեզվում է հատուկ եղանակներով, օրինակ՝ NaOH-ի ջրային լուծույթով $Cu_4(OH)_6SO_4$ հիմնային աղի վրա ազդելով կամ վակուումում $[Cu(NH_3)_4](OH)$-ից ամոնիակը դանդաղ հեռացնելով (H_2SO_4-ի վրա):

Այլ երկարժեք կատիոնների հիդրոքսիդների համեմատ՝ պղնձի (II) հիդրոքսիդի հեշտ քայքայումը բացատրվում է կառուցվածքների տարբերությամբ: Պարզեցված ձևով դրա կառուցվածքը կարելի է պատկերել որպես ընդհանուր կողերով իրար միացած $[Cu(OH)_4]$ քառանիստերից կազմված գծային շղթաներ: Շղթաները մեկը մյուսի նկատմամբ դասավորված են այնպես, որ վերևում և ներքևում գտնվող միացած շղթաների թթվածնի ատոմները լրացնում են պղնձի ատոմների կոորդինացման թիվը մինչև 6 (նկ. 2.3):

Նկ. 2.3. Պղնձի (II) հիդրոքսիդի կառուցվածքը

Ներկայացված կառուցվածքը պղնձի (II) օքսիդի կառուցվածքի վերափոխելու համար պահանջվում են ընդամենը հիդրոքսիլ խմբերի մի մասի անջատումը և որոշ շղթաների պտտումը մեկը մյուսի նկատմամբ:

Պղնձի (II) հիդրոքսիդը լուծվում է թթուներում, օրինակ.

$$Cu(OH)_2 + 2HCl = CuCl_2 + 2H_2O:$$

Միջին խտությամբ հիմքերի հետ փոխազդեցության ժամանակ այն ոչ մի փոփոխության չի ենթարկվում, իսկ խիտ լուծույթներում լուծվելով՝ առաջացնում է վառ կապույտ **քառահիդրոքսոկուպրատ (II)**.

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

Չնայած պղնձի (II) հիդրոքսիդի հիմնային հատկության գերակշռությանը՝ տրված հավասարումը վկայում է դրա երկդիմության մասին:

Պայմանավորված պղնձի (II) հիդրոքսիդի ցայտուն արտահայտված թույլ հիմնային հատկությամբ՝ թույլ թթուների (օրինակ՝ ածխաթթվի) միջին աղեր ջրային լուծույթներից հնարավոր չէ սինթեզել:

Կախված ազդանյութերի հարաբերությունից՝ պղնձի (II) սուլֆատի և նատրիումի միջին կամ թթու կարբոնատների լուծույթների փոխազդեցության ժամանակ կարող են

առաջանալ **պղնձի (II) հիմնային սուլֆատի** (պղնձի սուլֆատի մեծ ավելցուկի դեպքում) կամ **(II) հիմնային կարբոնատի** (ազդանյութերի **1:2** մոլային հարաբերության դեպքում) կապույտ, հիդրատացված ամորֆ նստվածքներ:

Երկար մնալիս կամ թույլ տաքացնելիս (**100^{0}C**) հիդրատացված հիմնային կարբոնատը ջրազրկվում է՝ փոխարկվելով մոտավորապես **$Cu_2CO_3(OH)_2$** բաղադրությամբ, ոչ բյուրեղային վառ կանաչ փոշու, որը համապատասխանում է բնական մալաքիտ (լեռնային կանաչ) հանքանյութին.

$$Cu_2(OH)_2CO_3 \cdot XH_2O = Cu_2(OH)_2CO_3 + XH_2O:$$

Մալաքիտը հեշտությամբ լուծվում է թթուներում՝ անջատելով ածխաթթու գազ, իսկ լուծվելով ամոնիակի ջրային լուծույթում՝ առաջացնում է կապույտ ամիակատ.

$$Cu_2(CO_3)(OH)_2 + 4HCl = 2CuCl_2 + CO_2 + 3H_2O,$$
$$Cu_2(OH)_2CO_3 + 10NH_3 \cdot H_2O = 2[Cu(NH_3)_4](OH)_2 + (NH_4)_2CO_3 + 8H_2O:$$

Մալաքիտի կախույթը սոդայի խիտ լուծույթի հետ եռացնելիս առաջանում է կապույտ լուծույթ, որից բյուրեղանում է երկնագույն **կարբոնատկուպրատ**.

$$Cu_2(OH)_3CO_3 + Na_2CO_3 = Na_2[Cu(CO_3)_2] + CuO + H_2O:$$

Բնության մեջ հանդիպում է նաև կապույտ **ազուրիտ** հանքանյութը՝ **$Cu_3(OH)_3(CO_3)_2$** (**լեռնային կապույտ, պղնձային լաջվարդ**): Լաբորատոր եղանակով այն ստանում են **4** մմ. սնդ. ս. ճնշման տակ նոր ստացված մալաքիտի և ածխաթթու գազի փոխազդեցությամբ կամ կալցիումի կարբոնատը պղնձի **(II)** նիտրատի լուծույթում տաքացնելով.

$$3Cu_2(OH)_2CO_3 + CO_2 = 2Cu_3(OH)_2Cu(CO_3)_2 + H_2O,$$
$$3Cu(NO_3)_2 + 2CaCO_3 + 2H_2O = Cu_3(OH)_2(CO_3)_2 + 2Ca(NO_3)_2 + 2HNO_3:$$

Խոնավ օդում ազուրիտն աստիճանաբար փոխարկվում է մալաքիտի:

Սովորական պայմաններում բուռն ընթացող հիդրոլիզի պատճառով անկայուն **միջին կարբոնատ** (ինչպես քրոմի **(III)** և բերիլիումի **(II)** կարբոնատները) ջրային լուծույթում հնարավոր չէ ստանալ: Պղնձի չոր միջին կարբոնատ առաջանում է բարձր ճնշման և ջերմաստիճանի պայմաններում պղնձի **(II)** օքսիդի, հիդրօքսիդի կամ մալաքիտի ու ածխաթթու գազի փոխազդեցության հետևանքով.

$$Cu_2(OH)_2CO_3 + CO_2 \xrightarrow{204\ \text{բար},\ 500\ ^0C} 2CuCO_3 + H_2O:$$

Պղնձի միջին կարբոնատն ունի եռաչափ (հիմնակմախքային) կառուցվածք: Այն կազմված է քառանկյուն բուրգի ձև ունեցող **[CuO_5]**-ի հատվածներից, որոնցում պղնձի **(II)** ատոմները շրջապատված են հինգ տարբեր **CO_3^{2-}** խմբերի թթվածնի ատոմներով:

Պղնձի **(II)** աղերից առավել հետաքրքրական է **պղնձարջասպը ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)**, որը խոշոր երկնագույն բյուրեղների տեսքով անջատվում է պղնձի **(II)** սուլֆատի ջրային լուծույթներից: Բնության մեջ այն հանդիպում է քալկանտիտ հանքաքարի տեսքով, որը սուլֆիդային հանքանյութերի օքսիդացման արգասիք է: Հայտնի է նաև **բուտիտ ($CuSO_4 \cdot 7H_2O$)** հանքանյութը, որը հանդիպում է քալկանտիտի հետ խառնուրդի տեսքով:

Պղնձարջասպի կառուցվածքում պղնձի ատոմը գտնվում է ջրի չորս մոլեկուլներից կազմված հարթ քառակուսու շրջապատում: **$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$** քառակուսիները իրար միացած են երկդենտանտային կամրջակային սուլֆատային խմբերով, որոնք դասավորված են յուրաքանչյուր քառակուսու հարթության վերևում և ներքևում: Ջրի հինգերորդ մոլեկուլն արտաքին ոլորտային է: Այն ամուր ջրածնային կապերով կապված է ոչ թե պղնձի ատոմների, այլ սուլֆատային խմբերի թթվածնի երկու ատոմների և ներքին ոլորտի ջրի մոլեկուլների թթվածնի երկուական ատոմների հետ՝ այդպես դրանք կապելով իրար (նկ 2.4, ա):

56^0C-ում պղնձարջասպը ենթարկվում է բազմաձև (պոլիմորֆ) անցման (նկ. 2.4, բ): **93^0C**-ում փոխարկվում է կապույտ **եռհիդրատի ($CuSO_4 \cdot 3H_2O$)**, որի կառուցվածքում պղնձի ատոմները միացած են ջրի երեք մոլեկուլների, սուլֆատային խմբի թթվածնի մեկ և զգալի հեռավորության վրա գտնվող երկու սուլֆատային խմբերի թթվածնի երկու ատոմների: Այսպիսով, ինչպես և սպասվում էր, պղնձարջասպի բաղադրության մեջ մտնող արտաքին ոլորտի ջուրը տաքացնելիս առաջինն է անջատվում: Հետագա տաքացումը (**105^0C**) հանգեցնում է գորշ կապույտ **մոնոհիդրատի** առաջացման, որը կայուն է մինչև **203^0C**: Դրանից բարձր ջերմաստիճաններում ամբողջովին ջրազրկվում է և, կորցնելով կապույտ գույնը, փոխարկվում բաց **մոխրագույն անջուր սուլֆատի** (նկ. 2.4, գ):

Նկ. 2.4. ա) պղնձարջասպի կառուցվածքը, բ) պղնձի (II) սուլֆատի լուծելիությունը ջրում, գ) ջերմային քայքայման կորը օդում

Ջրում պղնձի (II) անջուր սուլֆատի լուծման ժամանակ անջատվում է ջերմություն, իսկ լուծույթը ստանում է կապույտ գույն. նորից առաջանում է պղնձարջասպ.

$$CuSO_4 + 5H_2O = CuSO_4 \cdot 5H_2O:$$

Բարձր ջերմաստիճանում շիկացնելիս անջուր սուլֆատը քայքայվում է.

$$2CuSO_4 \xrightarrow{>700\ ^0C} 2CuO + 2SO_2 + O_2:$$

Քայքայման հետևանքով որպես կողմնակի նյութ կարող է առաջանալ օքսոսուլֆատ (Cu_2OSO_4), որը 860^0C-ում նորից փոխարկվում է CuO-ի՝ անջատելով SO_2 և O_2:

Պղնձի (II) անջուր սուլֆատ կարելի է ստանալ նաև հեղուկ ծծմբային գազում կամ սուլֆուրիլ քլորիդում պղնձի (II) քլորիդի և ծծմբական անհիդրիդի փոխազդեցությամբ.

$$CuCl_2 + 2SO_3 = CuSO_4 + SO_2Cl_2:$$

Արդյունաբերության մեջ պղնձարջասպ ստանում են պղնձի մշակման թափոնները ծծմբական թթվով մշակելով:

Պղնձարջասպն օգտագործվում է էլեկտրատեխնիկական գործընթացներում պղնձե ծածկույթների ստացման, փայտանյութի կոնսերվացման համար և որպես պղնձի տարբեր միացությունների սինթեզի ելանյութ: Պղնձարջասպի լուծույթում կալցիումի հիդրոքսիդի կախույթը օգտագործվում է գյուղատնտեսության մեջ՝ բույսերը վնասատուներից և հիվանդություններից պաշտպանելու համար:

Պղնձի սուլֆատի լուծույթները եռացնելիս առաջանում են $Cu_4(OH)_6SO_4$, $Cu_4(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$ և $Cu_3(OH_4) \cdot SO_4 \cdot 6H_2O$ հիմնային սուլֆատների կանաչ նստվածքներ: Նշված հիմնային աղերի՝ որպես քիմիական միացությունների ինքնուրույնությունը հաստատվում է նրանով, որ դրանք համապատասխանաբար **բրոանշտիտ, վերնադսկրիտ** և **կամերեցիտ** հանքատեսակների տեսքով հանդիպում են բնության մեջ: Հայտնի են նաև $Cu_4(OH)_4SO_4 \cdot H_2O$ **(պոզնյակիտ)** և $Cu_4(OH)_6SO_4 \cdot 2H_2O$ **(լանգիտ)** կապույտ բյուրեղահիդրատները: Դրանք ժամանակի ընթացքում նստում են պղնձարջասպին տարրաչափական քանակով նատրիումի հիդրոքսիդ ավելացված լուծույթից:

Ալկալիական մետաղների սուլֆատների հետ պղնձարջասպն առաջացնում է կրկնակի աղեր՝ **շենիտներ (Տուտտոնի աղեր)**, օրինակ՝ $K_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 6H_2O$: Դրանք ելային նյութերի համեմատ ունեն ցածր լուծելիություն և հեշտությամբ բյուրեղանում են:

Պղնձի (II) նիտրատը $24,5^0C$-ում ջրային լուծույթից բյուրեղանում է $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ կապույտ հիդրատի տեսքով: Դրանից բարձր ջերմաստիճաններում կայուն է եռհիդրատը: Վակուումում **0,0001** մմ. սնդ. ս. ճնշման տակ **60-70**^0C-ում մի քանի ժամ պահելիս եռհիդրատը փոխարկվում է մոնոհիդրատի, իսկ **80-90**^0C-ում ամբողջովին ջրազրկվում է: Բայց և այնպես, անջուր նիտրատի սինթեզը նպատակահարմար է իրականացնել պղնձի վրա էթիլացետատում լուծված հեղուկ N_2O_4-ով ազդելով.

$$Cu + 3N_2O_4 = [NO][Cu(NO_3)_3] + 2NO:$$

Ստացված բյուրեղային կապտականաչ միջանկյալ արգասիքը վակուումում տաքացնելիս փոխարկվում է անջուր նիտրատի.

$$[NO][Cu(NO_3)_3] \xrightarrow{t^0} Cu(NO_3)_2 + 2NO_2,$$

որի կապույտ բյուրեղները 147^0C-ում հալվում են, իսկ 160^0C-ում՝ ցնդում՝ գոլորշու մեջ փոխարկվելով $Cu(NO_3)_2$ մոնոմերային մոլեկուլի (նկ. 2.5, ա): Պինդ ֆազում նյութը հան-

դես է գալիս երկու բազմաձևությամբ, որոնք կառուցված են հիմնակմախքում կամրջակային նիտրատային խմբերով միացած պղնձի ատոմներով միավորված անվերջ զիգզագաձև շղթաներից (նկ. 2.5):

Նկ 2.5. Պղնձի (II) նիտրատի կառուցվածքը՝ ա) գոլորշու մեջ, բ) բյուրեղում (β ձևափոխություն)

Պղնձի (II) նիտրատի լուծույթը $Cu(OH)_2$-ի կախույթի հետ խառնելիս ստացվում է $Cu_2(NO_3)(OH)_3$ բաղադրությամբ կանաչ հիմնային աղ, որը բնության մեջ հանդիպում է **գերխարդիտ** հանքատեսակի տեսքով: Այն կարելի է ստանալ նաև հիդրատացված պղնձի օքսիդը ($CuO \cdot nH_2O$) կամ պղնձի հիմնային կարբոնատը պղնձի (II) նիտրատի լուծույթով մշակելով, ինչպես նաև պղնձի (II) նիտրատի լուծույթին փոքր քանակությամբ հիմք (կամ NH_4OH) ավելացնելով.

$$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 3CuO = Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2,$$

$$4Cu(NO_3)_2 + 6NaOH = Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2 + 6NaNO_3:$$

Պղնձի հիմնային նիտրատը ջրում չլուծվող, սակայն նոսր թթուներում լուծվող բյուրեղային նյութ է:

Պղնձի (II) նիտրիդի միջին աղը հայտնի չէ:

Հայտնի են մեծ թվով պղնձի **ֆոսֆատներ**:

Տարրաչափական քանակությամբ պղնձի **(II)** օքսիդի, հիդրօքսիդի կամ հիմնային կարբոնատի և ֆոսֆորական թթվի փոխազդեցության ժամանակ առաջանում է պղնձի կապույտ **օրթոֆոսֆատ.**

$$3Cu(OH)_2 + H_3PO_4 = Cu_3(PO_4)_2 + 6H_2O:$$

Պղնձի (II) օրթոֆոսֆատը փոխազդում է ֆոսֆորական թթվի հետ՝ առաջացնելով $CuHPO_4$ և $Cu(H_2PO_4)_2$ թթվային աղեր:

Սինթեզվել են նաև զմրուխտե կանաչ **հիմնային աղեր** ($Cu_3(PO_4)_2 \cdot (OH)_3$, $Cu_2(PO_4)(OH)$ և $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$), որոնք օգտագործվում են որպես բնական կանաչ գունանյութեր («կեղծ մալաքիտ»):

Նատրիումի արսենիտի և պղնձի **(II)** սուլֆատի լուծույթները խառնելիս առաջանում է փոփոխական բաղադրությամբ կանաչ նստվածք, որը հայտնի է **Շեելեի կանաչ** անունով: Այն **պղնձի (II) հիմնային արսենիտ** է, որի բաղադրությունը և կառուցվածքը միանշանակորեն որոշված չեն: Շեելեի կանաչը եռացող քացախաթթվում լուծելիս ստացվում է մեկ այլ կանաչ գունանյութ՝ **շվեյֆուրտային կանաչ** ($Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3Cu(A_3O_2)_2$): Խիստ թունավոր լինելու պատճառով ներկայումս այդ նյութերը չեն օգտագործվում:

Հեղուկ ապակու հետ պղնձի աղերի փոխազդեցության ժամանակ առաջանում են **սիլիկատների** նստվածքներ: Հայտնի են բնության մեջ **զմրուխտե կանաչ դիոպտազ** հանքանյութի տեսքով հանդիպող, շղթայական կառուցվածքով **մետասիլիկատը** ($CuSiO_3(H_2O)$) և **հիմնային** աղեր, օրինակ՝ $Cu_3(OH)_2(Si_4O_{10}) \cdot nH_2O$ **(խրիզոկալ)** և $Cu_5(Si_4O_{12})(OH)_2$: Կախված խառնուրդների և ջրի պարունակությունից՝ խրիզոկալի գույնը վառ կանաչից փոխվում է մինչև փիրուզագույն և երկնագույն:

Դեռևս շատ հին ժամանակներից պղնձի և հողալկալիական մետաղների կրկնակի սիլիկատները հայտնի էին մարդկությանը և օգտագործվում էին որպես գունանյութեր: Օրինակ՝ վառ կապույտ գույնի շնորհիվ $CaCuSi_4O_{10}$ կրկնակի սիլիկատը **5200** տարի առաջ Հին Եգիպտոսում կիրառվում էր որպես կապույտ գունանյութ: Այն ստացել են արհեստական եղանակով՝ մալաքիտը կրաքարի և կվարցային ավազի հետ **800-900**^{0}**C**-ում եռակալելով, ընդ որում, անհրաժեշտ էր պահպանել ոչ միայն ելանյութերի հարաբերությունը, այլ նաև ջերմաստիճանը (**1000**^{0}**C**-ում կրկնակի սիլիկատը քայքայվում է պղնձի **(II)** օքսիդի, տրիդիմիտի և ապակենման ամորֆ սիլիկատի):

Բյուրեղահիդրատի տեսքով ստացվել են պղնձի **պերքլորատը** ($Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$) և $Cu(XO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (X = Cl, Br և I) բաղադրությամբ հալոգենատները: Պղնձի յոդատը ստացվում է նաև առանց ջրի, որը 290^0C-ում քայքայվում է.

$$2Cu(IO_3)_2 = 2CuO + 2I_2 + 5O_2:$$

Ալկալիական մետաղների օքսալատները պղնձի (II) աղերի լուծույթներից նստեցնում են պղնձի կապույտ **օքսալատ** ($CuC_2O_4 \cdot H_2O$), որի քայքայումից (ազոտի միջավայրում) առաջանում է մետաղական պղինձ.

$$CuC_2O_4 \cdot H_2O \xrightarrow{t^0} Cu + 2CO_2 + H_2O:$$

Օրգանական թթուների՝ ջրում լուծելի պղնձի (II) աղերից հետաքրքրություն են ներկայացնում կարբոնաթթուների աղերը՝ **կարբոքսիլատները**:

Պղնձի (II) ացետատի **մոնոհիդրատը** ($Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$) բյուրեղանում է չափաքանակով վերցված պղնձի հիմնային կարբոնատի կամ հիդրոքսիդի և քացախաթթվի փոխազդեցության հետևանքով առաջացած լուծույթից: Այն ստացվում է նաև պղնձի (II) սուլֆատի և բարիումի ացետատի փոխազդեցությունից: Պղնձի (II) ացետատի մոնոհիդրատը կապտականաչ հատվածակողմային բյուրեղային նյութ է, որը լավ լուծվում է ոչ միայն ջրում, այլ նաև սպիրտում և եթերում, ինչի մասին վկայում է դրա մոլեկուլային կառուցվածքը:

Պղնձի (II) ացետատի հիդրատը դիմերացվում է պղինձ-պղինձ կապի հաշվին: Պղնձի յուրաքանչյուր ատոմ գտնվում է դիմերի բաղադրության մեջ մտնող ացետատ իոնների 4 կամրջակային կոմպլեքսային խմբերի թթվածնի 4 ատոմների առաջացրած քառակուսու կենտրոնում (նկ. 2.6):

Նկ. 2.6. Պղնձի ացետատի դիմերի կառուցվածքը

Պղնձի յուրաքանչյուր ատոմի կոորդինացման թաղանթում հինգերորդ տեղում գտնվում է H_2O-ի մոլեկուլը, իսկ 6-րդ տեղը գրավում է Cu – Cu կապը: Այսպես պղնձի ատոմի շուրջ ձևավորվում է ութանիստ կոորդինացիա:

Պղնձի (II) ացետատում Cu – Cu կապի առկայությունը պայմանավորված է նրանով, որ $[Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O]_2$ դիմերում Cu – Cu հեռավորությունը անկանոն կարճ է՝ 0,262 նմ, և քիչ է գերազանցում մետաղական պղնձում Cu – Cu կապին՝ 0,256 նմ: Իսկապես, պղնձի (II) ացետատում Cu – Cu կապը միակի է, այդ պատճառով թույլ է: Դրանով է բացատրվում այն փաստը, որ դիմերային **կարբոքսիլատները** լուծույթներում լրիվ դիսոցվում են (բացառություն է պղնձի (II) մոնոքլորացետատը, որը ջրային լուծույթում պահպանում է իր դիմերային կառուցվածքը):

Պղնձի (II) ացետատի մոնոհիդրատը վակուումում տաքացնելիս ջրազրկվում է, իսկ այնուհետև՝ անցնում գազային վիճակի:

Օդի թթվածնի առկայությամբ պղնձի և քացախաթթվի լուծույթի երկար փոխազդեցության ժամանակ առաջանում է պղնձի **հիմնային ացետատ** ($Cu_2(OH)_2(CH_3COO)_2 \cdot 5H_2O$), որը **«պղնձականաչ» («մեդյանկա»)** անվանումով օգտագործվում էր որպես կանաչ գունանյութ: Ավելի վաղ այդ աղը ստանալու համար պղնձի թիթեղի շերտերի վրա լցնում էին խաղողի մզվածք, որի խմորման հետևանքով առաջանում է քացախաթթու: Մի քանի շաբաթ անց ստացված աղի փառը քերում էին և առանձնացնում: Ներկայումս պղնձականաչ ստանում են պղնձի (II) հիդրոքսիդը հաշվարկային քանակով վերցված քացախաթթվով չեզոքացնելով:

Պղնձի (II) իոնների օքսիդիչ հատկություններն ի հայտ են գալիս այդ լուծույթների և պղնձից ակտիվ մետաղների կամ ալդեհիդների փոխազդեցության ժամանակ.

$$Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu:$$

Օքսիդիչ հատկությունն ավելի վառ է արտահայտված հիմնային միջավայրում, սակայն որպես ազդանյութ նպատակահարմար չէ օգտագործել դոնդողանման պղնձի (II) հիդրոքսիդը: Պետք է նշել, որ գինեթթվի և կիտրոնաթթվի կամ խնձորաթթվի առկայությամբ պղնձի սուլֆատի լուծույթից կծու ալկալիները պղնձի (II) հիդրոքսիդ չեն նստեցնում, քանի որ պղնձի (II) իոնները կապված են կայուն կոմպլեքսում: Միևնույն ժամանակ այդպիսի լուծույթներն օքսիդիչներ են և լաբորատոր պրակտիկայում օգտագործվում են ալդեհիդային խմբերի, հիդրազինի, հիդրոքսիլամինի և այլ վերականգնիչների հայտնաբերման համար: Վերականգնիչների առկայությունը վկայում է նարնջագույն կամ դեղին պղնձի (I) օքսիդի նստվածքի առաջացումը:

Պղինձը, ինչպես իր ծանր նմանակները, **+3** օքսիդացման աստիճանում ունի d^8 էլեկտրոնային ուրվագիծ:

Պղնձի **(III)** միացությունները շատ քիչ են և ունեն ուժեղ օքսիդիչ հատկություններ: Դրանք ներկայացվում են ամենաէլեկտրաբացասական տարրերի՝ թթվածնի և ֆտորի միացություններով, որոնք կարող են դիմակայել դրանց ուժեղ օքսիդիչ հատկություններին:

Հիմքերի հալույթում լուծված պղնձի **(II)** օքսիդի էլեկտրոլիտային օքսիդացման կամ ակտիվ մետաղների օքսիդների առկայությամբ թթվածնով նույն նյութի օքսիդացման ժամանակ ստացվում են $MCuO_2$ (M-ը ալկալիական մետաղն է) բաղադրությամբ մուգ կապույտ, իսկ երբեմն՝ սև պղնձի **(III) կուպրատներ**.

$$2CuO + 2NaOH \xrightarrow{200\text{-}300^0\ \text{էլ. հոսանք}} 2NaCuO_2 + H_2,$$

$$4CuO + 2Na_2O + O_2 \xrightarrow{t^0} 4NaCuO_2:$$

Այդ միացություններում առանձին կուպրատ իոններ չեն պարունակվում, պղնձի ատոմները շրջապատված են թթվածնի ատոմներով, որոնք կազմում են հարթ քառակուսի, և իրար միացած են հարթ ժապավենում.

Հայտնի են նաև **օրթոկուպրատներ**: Այսպես, **150** բար թթվածնի ճնշման տակ պղնձի **(II)** և լիթիումի օքսիդների փոխազդեցության ժամանակ առաջանում է մուգ կարմիր Li_3CuO_3:

Կարմիր հիդրոքսոկոմպլեքսները սինթեզվում են հիմնային միջավայրում պղնձի **(II)** հիդրոքսիդը հիպոքլորիդով օքսիդացնելիս.

$$2Cu(OH)_2 + KOCl + 2KOH + H_2O = 2K[Cu(OH)_4] + KCl:$$

Դրանք քայքայվում են ոչ միայն միջավայրի **pH**-ը մինչև չեզոք իջեցնելիս, այլ նաև նույնը պահելիս: Պղնձի հիդրոքսոկուպրատների լուծույթների արագ թթվեցումը հնարավորություն է տալիս ստանալու CuO^+ իոններ պարունակող անկայուն կապույտ լուծույթներ (E^0 (Cu^{+3}/Cu^{2+}) պոտենցիալը **1,57** Վ է):

Անիոնային ձևի առաջացման հակումը կարելի է բացատրել պերսուլֆատով պղնձի **(II)** հիդրոքսիդի օքսիդացման ժամանակ անջատվող $Cu_2O_3 \cdot XH_2O$ հիդրատացված անկայուն օքսիդի գերակշռող թթվային բնույթով:

Պղնձի (III) կատիոնային աղեր հայտնի չեն:

Ինչպես նշվել է, **11**-րդ խմբի տարրերի՝ M_2O բաղադրությամբ օքսիդները ջրում չեն լուծվում: Բայց և այնպես ջրում Ag_2O-ի կախույթ ստանալիս լուծույթի **pH**-ը բարձրա-

նում է, այսինքն՝ լուծույթ են անցնում Ag^+ և OH^- իոնները (ներկայացվում է Ag_2O-ի հատկություններում).

Արծաթի (I) օքսիդի ջրային կախույթը կծու ալկալիների նման օդից կլանում է CO_2 և լուծում է ալյումինը.

$$Ag_2O + CO_2 = Ag_2CO_3,$$

$$Ag_2O + 2Al + 11H_2O = 2Ag[Al(OH)_4(H_2O)_2] + 3H_2:$$

Այս բոլորը վկայում են, որ անկայուն արծաթի հիդրօքսիդը բավականին **ուժեղ հիմք** է, և դրա ուժեղ թթուների աղերը գործնականում չեն հիդրոլիզվում:

Արծաթի (I) հիդրօքսիդի թույլ երկդիմի բնույթը դրսևորվում է հիմքերի խիտ լուծույթներում (pH > 13) Ag_2O-ի մասնակի լուծման ժամանակ.

$$Ag_2O + 2MOH + H_2O = 2M[Ag(OH)_2]:$$

Ստացված անկայուն **հիդրօքսարգենտատները** գոյություն ունեն միայն ջրային լուծույթում:

Արծաթի (I) օքսիդի և ալկալիական մետաղների օքսիդների փոխազդեցության հետևանքով առաջանում են ջրում ամբողջովին հիդրոլիզվող անջուր **արգենտատներ** ($M_4Ag_4O_4$ և M_3AgO_2).

$$M_4Ag_4O_4 + 2H_2O = 4MOH + 2Ag_2O:$$

Չոր սպիտակ AgOH հաջողվել է ստանալ -50^0C-ում $AgNO_3$-ի և KOH-ի փոխազդեցությամբ.

$$KOH + AgNO_3 \xrightarrow{-50^0} AgOH + KNO_3:$$

Հայտնի են տարբեր **թթվածնային անիոնների** արծաթի (I) աղեր, որոնց մեծ մասը դժվարալույծ է: Բացառություն են նիտրատը, ացետատը, քլորատը և պերքլորատը:

Արծաթի (I) թթվածնային թթուների աղերից (և ոչ միայն թթվածնային) գործնական նշանակություն ունի $AgNO_3$-ը, որը կարելի է ստանալ մետաղական արծաթը, արծաթի սուլֆիդը, օքսիդը կամ կարբոնատը ազոտական թթվում լուծելով.

$$3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + NO + 2H_2O,$$

$$Ag_2O + 2HNO_3 = 2AgNO_3 + H_2O,$$

$$3Ag_2S + 8HNO_3 = 6AgNO_3 + 3S + 2NO + 4H_2O,$$

$$Ag_2CO_3 + 2HNO_3 = 2AgNO_3 + CO_2 + H_2O:$$

Չոր աղը ստացվում է բերված ռեակցիաներով առաջացած լուծույթների գոլորշիացումից:

Արծաթի (I) նիտրատը 212^0C-ում հալվող սպիտակ բյուրեղային նյութ է: Այն լուծվում է ոչ միայն ջրում (**20^0C**-ում՝ **222,5** գ, իսկ **100^0C**-ում՝ **770** գ), այլ նաև օրգանական բևեռային լուծիչներում: Տաքացնելիս հեշտությամբ քայքայվում է.

$$2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2 + O_2:$$

Արծաթի **(I)** նիտրատի հետ պետք է շատ զգույշ աշխատել, քանի որ մաշկի վրա ընկնելիս առաջացնում է այրվածք, որը նկատելի է դառնում մի քանի ժամ անց. հպման տեղում մաշկը սևանում է և այնուհետև մահանում: Հենց դրա վրա է հիմնված գորտնուկների այրման և հեռացման համար **դժոխաքարի** (**80 % $AgNO_3$** և **20 % KNO_3** պարունակող խառնուրդ, որը հայտնի է «**լյապիս**» անվամբ) օգտագործումը: Արծաթի նիտրատն օգտագործվում է անալիտիկ քիմիայում՝ որպես ազդանյութ (**արծաթաչափություն**) արծաթի այլ միացությունների և արծաթային հայելիների ստացման համար:

Ապակյա իրերի արծաթապատման նպատակով արծաթի նիտրատի ջրային լուծույթին կաթիլներով ավելացվում է ամոնիակի խիտ լուծույթ մինչև սկզբում առաջացած **Ag_2O**-ի նստվածքի լուծվելը: Գումարային ռեակցիան ունի հետևյալ տեսքը.

$$AgNO_3 + 3NH_3 + H_2O = [Ag(NH_3)_2]OH + NH_4NO_3:$$

Ստացված լուծույթից արծաթը վերականգնելու և դրանով ապակյա իրերը պատելու համար օգտագործվում են օրգանական նյութեր (ֆորմալդեհիդ կամ գլյուկոզա): Արծաթապատումն իրականացվում է թույլ տաքացման (**$50\text{-}60^0C$**) պայմաններում: Տեղի ունեցող հետևյալ ռեակցիաների հետևանքով արծաթապատվող իրի մակերևույթը պատվում է արծաթի փայլուն փառով.

$$4[Ag(NH_3)_2]OH + H_2CO + 4H_2O = 4Ag + (NH_4)_2CO_3 + 6(NH_3 \bullet H_2O),$$
$$2[Ag(NH_3)_2]OH + C_6H_{12}O_6 + 2H_2O = 2Ag + C_6H_{11}O_7NH_4 + 3(NH_3 \bullet H_2O):$$

Եթե որպես վերականգնիչ օգտագործվում է **գլյուկոզա**, ապա դրա ջրային լուծույթին ավելացվում է փոքր քանակությամբ խիտ ազոտական թթու և եռացվում: Դա անհրաժեշտ է, որպեսզի գլյուկոզայի ցիկլիկ ձևն արագ փոխարկվի որպես արծաթի **(I)** վերականգնիչ հանդես եկող բաց ձևին: Պետք է նշել, որ արծաթի ամոնիակային կոմպլեքսը չի կարելի երկար պահել, քանի որ հնարավոր է, որ այն փոխարկվի խիստ պայթյունավտանգ արծաթի ազիդի **(AgN_3)**:

Չնայած միալիցք կալիումի, ռուբիդիումի, ցեզիումի և Ag^+-ի չափսերի նմանությանը, ի տարբերություն ծանր ալկալիական մետաղների քլորատների և պերքլորատների, արծաթի քլորատը և պերքլորատը լավ լուծվում են ջրում:

Արծաթի քլորատ ($AgClO_3$) կարելի է ստանալ արծաթի (I) օքսիդը կամ կարբոնատը քլորական թթվում լուծելով, Ag_2O-ի ջրային կախույթով Cl_2 անցկացնելով, ինչպես նաև արծաթի նիտրատի և կալիումի քլորատի փոխազդեցությամբ.

$$Ag_2O + 2HClO_3 = 2AgClO_3 + H_2O,$$
$$Ag_2CO_3 + 2HClO_3 = 2AgClO_3 + H_2O + CO_2,$$
$$Ag_2O + 6Cl_2 + 5H_2O = 2AgClO_3 + 10HCl,$$
$$AgNO_3 + KClO_3 = AgClO_3 + KNO_3:$$

Արծաթի քլորատը սպիտակ բյուրեղային նյութ է, հալվում է 230^0C-ում, իսկ 270^0C-ում՝ քայքայվում.

$$2AgClO_3 = 2AgCl + 3O_2:$$

Ունի օքսիդիչ հատկություններ: Արծաթի քլորատի ու ծծմբի խառնուրդը հարվածից, շոշափելիս և տաքացնելիս պայթում է.

$$2AgClO_3 + 3S = 2AgCl + 3SO_2:$$

Արծաթի (I) պերքլորատը ստացվում է արծաթի (I) օքսիդը կամ մետաղը պերքլորական թթվում լուծելով և փոխանակման ռեակցիայով.

$$2Ag_2O + 2HClO_4 = 2AgClO_4 + H_2O,$$
$$Ag + 8HClO_4 = AgCl + 7AgClO_4 + 4H_2O,$$
$$AgNO_3 + NaClO_4 = AgClO_4 + NaNO_3:$$

Այն օդում արագ փոշիացող սպիտակ նյութ է: Բացի ջրում լավ լուծվելուց՝ արծաթի (I) պերքլորատին բնութագրական է տոլուոլում, գլիցերինում և այլ օրգանական լուծիչներում լուծվելը: Արծաթի մյուս աղերի նման վերականգնիչների ազդեցությամբ այն սևանում է, իսկ տաքացնելիս (500^0C)՝ քայքայվում.

$$AgClO_4 = AgCl + 2O_2:$$

Արծաթի պերքլորատն օրգանական քիմիայում օգտագործվում է որպես կատալիզատոր:

Արծաթի բրոմատը ($AgBrO_3$) և յոդատը ($AgIO_3$) ստացվում են նույն եղանակներով, ինչ քլորատը, և ունեն քլորատի հատկությունները, միայն այն տարբերությամբ, որ բրոմատը ջրում դժվարալույծ է:

Հայտնի են նաև արծաթի հետևյալ **պերյոդատները՝** $AgIO_4$ (նարնջագույն), $Ag_2H_3IO_6$ (դեղին), Ag_3IO_5 և Ag_5IO_6 (սև):

Արծաթի (I) թթվածնային աղերից ջերմակայուն, դժվարալույծ Ag_2SO_4-ը ստացվում է տաքացման պայմաններում մետաղական արծաթի և խիտ ծծմբական թթվի փոխազդեցությամբ.

$$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O:$$

Այն կարելի է ստանալ նաև Ag_2O-ն և Ag_2CO_3-ը խիտ ծծմբական թթվում լուծելով.

$$Ag_2CO_3 + H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + CO_2 + H_2O:$$

Արծաթի (I) սուլֆատը 1000^0C-ում քայքայվող սպիտակ նյութ է.

$$Ag_2SO_4 = 2Ag + SO_2 + O_2:$$

Տաքացնելիս ջրածինը վերականգնում է արծաթի (I) սուլֆատը.

$$Ag_2SO_4 + H_2 \xrightarrow{125^0C} 2Ag + H_2SO_4,$$

$$Ag_2SO_4 + 5H_2 \xrightarrow{350^0C} 2Ag + H_2S + 4H_2O:$$

Բարձր ջերմաստիճանում այն փոխազդում է Cl_2-ի հետ.

$$Ag_2SO_4 + Cl_2 = 2AgCl + SO_2 + O_2:$$

Արծաթի (I) սուլֆատը ծծմբական թթվի միջավայրում տարբեր վերականգնիչներով վերականգնվում է՝ փոխարկվելով մետաղական արծաթի.

$$Ag_2SO_4 + 2Cu = 2Ag + SO_2 + 2CuO,$$

$$Ag_2SO_4 + 2FeSO_4 = Ag + Fe_2(SO_4)_3:$$

Փոխազդում է ծծմբական թթվի հետ՝ առաջացնելով ջրում լուծելի, տարբեր բաղադրություններով ($AgHSO_4$, $Ag(H_3O)(HSO_4)_2$ և $Ag_2(HSO_4)_2(H_2SO_4)$) թթու աղեր:

Արծաթի նիտրատի լուծույթից Na_2SO_3-ը նստեցնում է Ag_2SO_3 սպիտակ միջին աղը, որն ազդանյութի ավելցուկի հետ առաջացնում է կոմպլեքսային $[Ag(SO_3)(H_2O)_2]^-$ և $[Ag(SO_3)_2]^{3-}$ իոններ: Եռացնելիս սուլֆիդի նստվածքի ջրային լուծույթը քայքայվում է, ինչի հետևանքով սևանում է.

$$2Ag_2SO_3 = 2Ag + Ag_2SO_4 + SO_2:$$

Արծաթի թթվածնային թթուների աղերից **թիոսուլֆատը** ($Ag_2S_2O_3$) ստացվում է արծաթի ացետատը կամ ֆտորիդը նատրիումի թիոսուլֆատի լուծույթով մշակելով.

$$2AgCH_3COO + Na_2S_2O_3 = Ag_2S_2O_3 + 2NaCH_3COO:$$

Այն անկայուն փոշի է, ջրում վատ է լուծվում, սակայն ալկալիական մետաղների թիոսուլֆատների լուծույթներում լավ լուծվում է՝ առաջացնելով կոմպլեքսային միացություններ.

$$Ag_2S_2O_3 + 3Ns_2S_2O_3 = 2Na_3[Ag(S_2O_3)_2]:$$

Արծաթի թիոսուլֆատի լուծույթը եռացնելիս կամ թթվեցնելիս քայքայվում է.

$$2Na_3[Ag(S_2O_3)_2] = Ag_2S + Na_2SO_4 + 2Na_2S_2O_3 + S + SO_2,$$
$$2Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + 4H_2SO_4 = Ag_2S + 3Na_2SO_4 + 2S + 6SO_2 + 4H_2O:$$

Արծաթի (I) նիտրիդը ստացվում է հետևյալ փոխանակման ռեակցիայով.

$$AgNO_3 + KNO_2 = AgNO_2 + KNO_3:$$

Եռացնելիս ջրային լուծույթը քայքայվում է.

$$2AgNO_2 = Ag + AgNO_3 + NO,$$

իսկ չոր աղի քայքայումը (140^0C) տեղի է ունենում այլ ընթացքով.

$$AgNO_2 = Ag + NO_2:$$

Արծաթի նիտրիդն օգտագործվում է ալիֆատիկ նիտրոածանցյալներ ստանալու համար:

Նատրիումի թթու ֆոսֆատը (Na_2HPO_4) արծաթի աղերի չեզոք լուծույթներից նստեցնում է թթուներում և ամոնիակում լուծվող արծաթի դեղին **միջին ֆոսֆատ**.

$$3AgNO_3 + 2Na_2HPO_4 = Ag_3PO_4 + NaH_2PO_4 + 3NaNO_3:$$

Մետաֆոսֆատի ազդեցության ժամանակ նստում է սպիտակ $AgPO_3$.

$$AgNO_3 + NaPO_3 = AgPO_3 + NaNO_3:$$

Արծաթի ֆոսֆատի և ֆոսֆորական թթվի խիտ լուծույթների խառնուրդը եռացնելիս առաջանում է Ag_2HPO_4-ի դեղին նստվածք: Այն արծաթի մյուս աղերի նման շատ զգայուն է լույսի նկատմամբ, իսկ ջրի ազդեցությամբ փոխարկվում է Ag_3PO_4-ի.

$$3Ag_2HPO_4 = H_3PO_4 + 2Ag_3PO_4:$$

Արծաթի հիդրոֆոսֆատի և 80 %-անոց ֆոսֆորական թթվի լուծույթների խառնուրդի խտացման ժամանակ առաջանում է բյուրեղային արծաթի **երկհիդրոֆոսֆատի** անգույն նստվածք, որը ջրի, սպիրտի և եթերի ազդեցությամբ կամ տաքացնելիս հեշտությամբ քայքայվում է.

$$2AgH_2PO_4 \rightarrow Ag_2HPO_4 + H_3PO_4,$$

$$3AgH_2PO_4 = Ag_3PO_4 + 2H_3PO_4:$$

Հայտնի են նաև արծաթի **ցիկլիկ մետաֆոսֆատներ** ($Ag_3P_3O_9$ և $Ag_6P_6O_8$): Արծաթի նիտրատի և սոդայի փոխազդեցության ժամանակ առաջանում է 200^0C-ում քայքայվող **արծաթի կարբոնատի** սպիտակ նստվածք.

$$2AgNO_3 + Na_2CO_3 = Ag_2CO_3 + 2NaNO_3,$$

$$Ag_2CO_3 = Ag_2O + CO_2:$$

Արծաթի կարբոնատն ալկալիական մետաղների կարբոնատների հետ առաջացնում է կրկնակի աղեր, օրինակ՝ $K_2CO_3 \bullet Ag_2CO_3$: Դրա քացախաթթվային լուծույթի խտացման ժամանակ ասեղնաձև բյուրեղների տեսքով բյուրեղանում է ջրում և սպիրտում լուծվող **արծաթի ացետատ** ($AgCH_3COO$):

Ազոտական թթվի սպիրտային լուծույթում լուծված $AgNO_3$-ի լուծույթը տաքացնելիս բյուրեղանում է արծաթի **ֆուլմինատ** ($AgCNO$): Այն հայտնի է երկու ձևափոխություններով, որոնցից յուրաքանչյուրում արծաթի ատոմը կոորդինացվում է շղթայում կամ ցիկլիկ հեքսամերում այդ ատոմը կապող երկու ֆուլմինատ իոնների ածխածնի ատոմներով:

Արծաթի ֆուլմինատը տաքացնելիս կամ հարվածից քայքայվում է պայթյունով.

$$2AgCNO = 2Ag + 2CO + N_2:$$

Ունի իզոմեր՝ պոլիմերային **արծաթի ցիանատը** ($AgNCO$), որում արծաթի ատոմները կոորդինացվում են լիգանդի ազոտի ատոմներով: **Ag – N** կապն ավելի կայուն է, քան **Ag – C** կապը, այդ պատճառով ցիանատը կայուն է մինչև 335^0C ջերմաստիճանը և պայթունավտանգ չէ:

Հայտնի են մեծ թվով **արծաթի սիլիկատներ** (Ag_2SiO_3, $Ag_6Si_2O_7$, $Ag_{10}Si_4O_{13}$), ինչպես նաև **խառը աղեր** ($Ag(SiO)_4SO_4$ և $Ag_9(SiO_4)_2(NO_3)$): Արծաթի **մետասիլիկատը** կառուցված է սիլիցիումաթթվածնային քառանիստերից առաջացած շղթաներից, որոնց արանքում տեղավորված են Ag^+ իոնները (նկ. 2.7):

Նկ. 2.7. Ag_2SiO_3-ի կառուցվածքը

Արծաթի (I) աղերի լուծույթներն ալկալիական մետաղների քրոմատների լուծույթներով մշակելիս առաջանում է **արծաթի քրոմատի** կարմրադարչնագույն նստվածք.

$$2AgNO_3 + Na_2CrO_4 = Ag_2CrO_4 + 2NaNO_3,$$

որը հեշտությամբ լուծվում է ամոնիակում և հանքային թթուներում.

$$Ag_2CrO_4 + 4NH_3 = [Ag(NH_3)_2]_2CrO_4,$$
$$2Ag_2CrO_4 + 4HNO_3 = 4AgNO_3 + H_2Cr_2O_7 + H_2O:$$

Արծաթի երկքրոմատը կարմրադարչնագույն նստվածքի տեսքով անջատվում է արծաթի աղերի լուծույթների և ալկալիական մետաղների աղերի լուծույթների փոխազդեցության ժամանակ.

$$2AgCH_3COO + K_2Cr_2O_7 = Ag_2Cr_2O_7 + 2KCH_3COO:$$

Ջրում եռացնելիս այն փոխարկվում է քրոմատի.

$$2Ag_2Cr_2O_7 + H_2O \leftrightarrows 2Ag_2CrO_4 + H_2Cr_2O_7:$$

Հայտնի են արծաթի՝ ցածր կայունությամբ և ուժեղ օքսիդիչ հատկություններով բնութագրվող փոքր թվով երկարժեք միացություններ: Լինելով ուժեղ օքսիդիչներ՝ դրանք ջրից և թթվածնային թթուներից դուրս են մղում թթվածին.

$$4Ag^{2+} + 2H_2O = 4Ag^{+} + O_2 + 4H^{+}:$$

Արծաթի **երկարժեք** աղերից **նիտրատը** ստացվում է ազոտական թթվի միջավայրում արծաթի (I) նիտրատն օզոնով օքսիդացնելիս: Ենթադրվում է, որ օքսիդացումը տեղի է ունենում երկու փուլով.

$$AgNO_3 + O_3 = AgONO_3 + O_2,$$
$$AgONO_3 + AgNO_3 + 2HNO_3 = 2Ag(NO_3)_2 + H_2O,$$

գումարային հավասարումը հետևյալն է.

$$2AgNO_3 + O_3 + 2HNO_3 = 2Ag(NO_3)_2 + H_2O + O_2:$$

Հաշվի առնելով, որ ջրային լուծույթում Ag^{2+} իոնը առաջացնում է ակվակոմպլեքսի տեսքով բյուրեղահիդրատ. Ռեակցիան կարելի է ներկայացնել հետևյալ կերպ.

$$2AgNO_3 + 2HNO_3 + O_3 + 7H_2O = 2[Ag(H_2O)_4](NO_3)_2 + O_2:$$

Արծաթի (II) նիտրատը ջրով հեշտ քայքայվող անգույն բյուրեղային նյութ է.

$$4Ag(NO_3)_2 + 2H_2O = 4AgNO_3 + 4HNO_3 + O_2:$$

Անջուր ֆոսֆորական թթվի հետ Ag_2O_2-ը հալելիս ստացվում է ջրում լավ լուծվող **արծաթի (II) անգույն ֆոսֆատ**.

$$4Ag_2O_2 + 5H_3PO_4 = 2Ag_3(PO_4)_2 + Ag_2HPO_4 + 4H_2O + O_2:$$

Կան տվյալներ դարչնագույն $AgCO_3$-ի, $AgSiO_3$-ի և $AgCrO_4$-ի ստացման վերաբերյալ:

Արծաթի (III) պարզ աղեր (կատիոնային), բացառությամբ ֆտորիդի, հայտնի չեն, սակայն արծաթի (I) աղերի անոդային օքսիդացման ժամանակ պլատինե էլեկտրոդի վրա առաջանում են Ag_7O_8X ընդհանուր բաղադրությամբ ($X = NO_3^-$, HSO_4^-, HF_2^- և BF_4^-) սև, մետաղական փայլով արծաթի (I և III) օքսոաղեր, օրինակ.

$$7AgNO_3 + 8H_2O \xrightarrow{\text{էլ. հոսանք}} Ag_7O_8NO_3 + 5H_2 + 6HNO_3:$$

Այդ աղերի վրա թթուների ջրային լուծույթի ազդեցության ժամանակ առաջացած AgO^+ իոնները ջրի մոլեկուլների ու անիոնների հանդեպ ուժեղ օքսիդիչ ակտիվության և արագ հիդրոիզվելու հետևանքով կայուն չեն նույնիսկ խիստ թթվային միջավայրում.

$$Ag_7O_8NO_3 + 17HCl = 7AgCl + 5Cl_2 + 8H_2O + HNO_3:$$

Օքսոնիտրատի ջրային կախույթի տաքացումը հանգեցնում է **արծաթի (I, III) օքսիդի** առաջացման.

$$Ag_7O_8NO_3 \xrightarrow{H_2O,\,t^0} 3Ag_2O_2 + AgNO_3 + O_2:$$

Մուգ մանուշակագույն **AuOH**-ը ստացվում է թույլ տաքացման պայմաններում **KOH**-ի լուծույթով **AuBr**-ի վրա ազդելիս.

$$AuBr + KOH = AuOH + KBr:$$

Հիմքի ավելցուկի դեպքում **AuOH**-ը առաջացնում է **կապույտ զոլ** (կոլոիդային լուծույթ), բայց դրան զուգահեռ նաև մասամբ լուծվում է, որն ամենայն հավանականությամբ պայմանավորված է ինքնուրույն վիճակում (պինդ վիճակում) չստացված **M[Au(OH)$_2$] աուրիտների** առաջացմամբ:

Ի տարբերություն պղնձի և արծաթի՝ ոսկին թթվածնային թթուների **միարժեք** աղեր չի առաջացնում, ինչը պայմանավորված է

$$Au^+ \leftrightarrows Au^{3+} + Au,\ K = 10^{10}$$

անհամամասնացման ռեակցիայի հաստատունի մեծ արժեքով և **Au^+/Au** (**1,83** Վ) զույգի մեծ պոտենցիալով:

Ոսկու (II) հիդրոքսիդի և **թթվածնային թթուների** աղեր հայտնի չեն:

Ոսկու քլորջրածնական թթվի վրա հիմք ավելացնելիս առաջանում է **Au (III) հիդրոքսիդի (Au$_2$O$_3$ • XH$_2$O)** դեղնադարչնագույն նստվածք.

$$H[AuCl_4] + 3NaOH = Au(OH)_3 + 3NaCl + HCl:$$

Այն լուծվում է հիմքերի խիտ լուծույթում՝ առաջացնելով դեղին **քառահիդրոքսոաուրատներ (III)**.

$$Au(OH)_3 + KOH = K[Au(OH)_4]:$$

Ոսկու (III) հիդրոքսիդի թթվային հատկությունները թույլ են արտահայտված, սակայն դրանք գերակշռում են հիմնային հատկություններին, ինչով էլ պայմանավորված է դրա հանրահայտ անվանումը՝ **«ոսկե թթու»**:

Պինդ ֆազային սինթեզով կարելի է ստանալ անջուր աուրատներ (**KAuO$_2$, CuAu$_2$O$_4$, Na$_6$Au$_2$O$_6$** և այլն), օրինակ.

$$KNO_3 + Au = KAuO_2 + NO:$$

Ուժեղ թթուների հետ ոսկու **(III)** հիդրոքսիդի փոխազդեցությունը հանգեցնում է անիոնային կոմպլեքսների առաջացման, օրինակ.

$$Au(OH)_3 + 4HNO_3 = H[Au(NO_3)_4] + 3H_2O:$$

Այսինքն՝ թթվածնային թթուների ոսկու աղեր ջրային լուծույթներից հնարավոր չէ ստանալ: Ոսկին **(III)** կայուն **ակվակոմպլեքսներ** չի առաջացնում:

Երկար ժամանակ համարում էին, որ ոսկու և սելենական թթվի փոխազդեցության հետևանքով առաջանում է սելենատ **($Au_2(SeO_4)_3$)**: Սակայն այժմ պարզված է, որ նշված փոխազդեցության ժամանակ առաջանում է պոլիմերային **օքսոսելենիտ**.

$$2Au + 3H_2SeO_4 = Au_2O(SeO_3)_2 + 2H_2O + H_2SeO_3,$$

կամ **երկսելենիտ՝** **$Au(SeO_3)_2(Se_2O_5)$**, իսկ օքսիդիչի ավելցուկի դեպքում՝ դեղնանարնջագույն խառը աղ՝ **$Au_2SeO_3)_2SeO_4$**, որը կայուն է մինչև **370^0C**:

2.8. 11-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԸ

11-րդ խմբի տարրերի **հալոգենիդների** կայունությունը լիովին համապատասխանում է օքսիդների կայունությանը. **պղնձի** համար բնութագրական են **երկհալոգենիդները** (**CuI_2** գոյություն չունի) և **միահալոգենիդները** (բացառությամբ **CuF**-ի), **արծաթի** համար՝ **միահալոգենիդները**, իսկ **ոսկու** համար՝ **միահալոգենիդները** և **եռհալոգենիդները** (աղ. 2.3):

Աղյուսակ 2.3

11-րդ խմբի տարրերի հալոգենիդները

Օքսիդացման աստիճանը	Cu	Ag	Au
+1	CuCl, CuBr, CuI	AgF, AgCl, AgBr, AgI	AuF, AuCl, AuBr, AuI
+2	CuF_2, $CuCl_2$, $CuBr_2$	AgF_2	AuF_2
+3	CuF_3	AgF_3	AuF_3, Au_2Cl_6, Au_2Br_6
+5	–	–	AuF_5
+7	–	–	AuF_7

Ինչպես նշվել է հալոգենների բաժնում, **ֆտորիդ** իոնները տարրերը կայունացնում են բարձր օքսիդացման աստիճանով միացություններում, այդ պատճառով **բարձրարժեք** հալոգենիդներ հաջողվել է ստանալ միայն **ֆտորի** հետ համակարգերում:

Պարզ նյութերից 11-րդ խմբի բոլոր մետաղների՝ **+1** օքսիդացման աստիճանով **քլորիդների, բրոմիդների** և **յոդիդների** առաջացումը առաջին մոտեցմամբ կարելի է դիտարկել որպես լրացված **d** և հալոգենների մոլեկուլների թափուր օրբիտալների փոխազդեցության արդյունք:

Մետաղի և հալոգենի ատոմային շառավիղների աճին զուգահեռ՝ մետաղի **d** և հալոգենի մոլեկուլի փխրեցնող **π** մոլեկուլային օրբիտալների վերածածկման ուժեղացման հաշվին **M – X** քիմիական կապի **համարժեքային** բաղադրիչ մասը և բյուրեղացանցի էներգիան մեծանում են, ինչը հանգեցնում է լուծելիության նվազման: Համարժեքայնության աճով է բացատրվում նաև **AgCl – AgBr – AgI** շարքում գույնի մգացումը, ինչը պայմանավորված է սպեկտրի ուլտրամանուշակագույն դաշտից տեսանելի դաշտ փոխանցման շերտի տեղաշարժով:

Նշենք, որ պարբերական համակարգի կարճ աղյուսակի տարբերակում պղնձի, արծաթի և ոսկու հետ նույն խմբում գտնվող ալկալիական մետաղների հալոգենիդների լուծելիությունը ջրում նվազում է հակառակ կարգով, այսինքն՝ ամենափոքր լուծելությամբ օժտված է **LiF**-ը: Դա պայմանավորված է այդ միացություններում կապի իոնային բնույթով և համապատասխանաբար կուլոնյան փոխազդեցության էներգիայի փոքրացմամբ ու իոնային շառավիղների մեծացմամբ:

Պղնձի (I) հալոգենիդները (CuX), որոնք անգույն, ջրում քիչ լուծվող (համապատասխանաբար **$1,2 \cdot 10^{-6}$, $5 \cdot 10^{-9}$** և **$1,1 \cdot 10^{-12}$** լուծելիության արտադրյալներով) միացություններ են, ստացվում են պղնձի **(II)** միացությունների վերականգնումով: Այսպես, նատրիումի հալոգենիդ պարունակող պղնձարջասպի լուծույթով ծծմբային գազ անցկացնելիս առաջանում է պղնձի **(I)** հալոգենիդի սպիտակ նստվածք.

$$2CuSO_4 + 2NaX + SO_2 + 2H_2O \xrightarrow{t^0} 2CuX + 2NaHSO_4 + H_2SO_4 \quad (X = Cl, Br \text{ և } I):$$

Պղնձի (I) քլորիդը կարելի է ստանալ նաև համամասնացման ռեակցիայով.

$$CuCl_2 + Cu \xrightarrow{Na, HCl} 2CuCl:$$

Ռեակցիայի միջանկյալ փուլում ստացվում է **երկքլորկուպրատի (I)** անգույն լուծույթ, որի նոսրացումից առաջանում է **CuCl**-ի անգույն նստվածք:

Պղնձի **(I)** քլորիդ ստացվում է թթվածնի առկայությամբ մետաղական պղինձն աղաթթվով մշակելիս.

$$4Cu + 4HCl + O_2 = 4CuCl + 2H_2O:$$

Պղնձի **(I)** հալոգենիդների ստացման մեկ այլ եղանակ է **Cu_2O**-ի և համապատասխան հալոգենաջրածնի փոխազդեցությունը.

$$Cu_2O + 2HX = 2CuX + H_2O:$$

Միաբրոմիդ և **միայոդիդ** կարելի է ստանալ նաև բարձր ջերմաստիճանում համապատասխան հալոգենաջրածնի և մետաղական պղնձի փոխազդեցությամբ.

$$2Cu + 2HX \xrightarrow{t^0} 2CuX + H_2:$$

Պղնձի (I) յոդիդի ստացման նպատակահարմար եղանակ է պղնձի **(II)** սուլֆատի և կալիումի յոդիդի անմիջական փոխազդեցությունը.

$$2CuSO_4 + 4KI = 2CuI + I_2 + 2K_2SO_4:$$

Յոդը հեռացնելու համար նստվածքը լվանում են թիոսուլֆատի լուծույթով.

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2NaI:$$

Պղնձի բոլոր միահալոգենիդներն ունեն սֆելերիտի կառուցվածք (նկ. 2.8):

Նկ. 2.8. Պղնձի (I) քլորիդի տարրական բջիջը

Ջրում դժվարալույծ պղնձի **միահալոգենիդները** լուծելի վիճակի կարելի է բերել դրանք կատիոնային կամ անիոնային կոմպլեքսի փոխարկելով, օրինակ.

$$CuCl + 2(NH_3 \cdot H_2O) = [Cu(NH_3)_2]Cl + 2H_2O,$$
$$CuCl + HCl = H[CuCl_2],$$
$$CuCl + KCl = K[CuCl_2],$$
$$2CuBr + 2HCl = H[CuCl_2] + H[CuBr_2]:$$

Ստացված անգույն լուծույթները Cu^+-ի արագ օքսիդացման հետևանքով, երբ այն փոխարկվում է Cu^{2+}-ի, ստանում են կապույտ (**ամոնիակային կոմպլեքսը**) կամ կանաչ (**քլորիդային կոմպլեքսը**) գույն.

$$4[Cu(NH_3)_2]Cl + O_2 + 12NH_3 + 6H_2O = 4[Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 4NH_4Cl,$$
$$4H[CuCl_2] + 4HCl + O_2 = 4H[CuCl_3] + 2H_2O:$$

Պղնձի միաքլորիդի աղաթթվային կամ ամոնիակային լուծույթները հեշտությամբ կլանում են **CO**՝ առաջացնելով ջրում կամ տաքացնելիս քայքայվող կարմիր **երկչափ** (դիմեր).

իսկ աղաթթվային լուծույթները կլանում են գազային ֆոսֆին՝ առաջացնելով **[Cu(PH)$_3$]Cl**:

Ամոնիակային լուծույթում պղնձի **(I)** քլորիդը հեշտությամբ կլանում է ացետիլեն և **R-C ≡ C-H** տեսակի ածխաջրածիններ՝ առաջացնելով չորացնելիս պայթյունավտանգ կարմիր նստվածքներ.

R-C ≡ C-H + CuCl → R-C ≡ C-Cu + HCl:

Նշված հատկությունների շնորհիվ պղնձի **(I)** քլորիդը գազային անալիզում օգտագործվում է որպես ածխածնի **(II)** օքսիդի, ֆոսֆինի և ացետիլենի կլանիչ:

Չեզոք միջավայրում պղնձի **(I)** հալոգենիդները ջերմակայուն են: Այսպես, **սպիտակ CuCl**-ը **178^{0}C**-ում ենթարկվում է ֆազային փոխարկման, որի հետևանքով դառնում է **վառ կապույտ**, **450^{0}C**-ում հալվում է՝ փոխարկվելով **մուգ կանաչ** հեղուկի, իսկ **1212^{0}C**-ում եռում է՝ անցնելով գոլորշի վիճակի՝ իբրև վեցանդամանի օղակաձև մոլեկուլ (**Cu-Cl-Cu** անկյունը մոտ **90^0** է).

Պղնձի (II) հալոգենիդները: Հայտնի են պղնձի **երկֆտորիդը, երկքլորիդը** և **երկբրոմիդը**: **Երկյոդիդ** չի սինթեզվել. յոդիդ իոնների ուժեղ վերականգնիչ հատկության պատճառով դրանց և **Cu^{2+}** իոնների համատեղ գոյությունը անհնար է:

Պղնձի **(II)** հալոգենիդների **բյուրեղահիդրատ** ստանալու համար պղնձի օքսիդը, կարբոնատը կամ հիմնային կարբոնատը լուծում են համապատասխան հալոգենաջրածնական թթվում և ստացված լուծույթը (**CuX$_2$**) խտացնում:

Անջուր հալոգենիդները կարելի է ստանալ պարզ նյութերի փոխազդեցությամբ և հալոգենաջրածինների հոսքում համապատասխան հալոգենիդի բյուրեղահիդրատի ջրազրկմամբ: Պղնձի անջուր երկքլորիդը ստացվում է բյուրեղահիդրատը թիոնիլ քլորիդով մշակելիս.

$$CuCl_2 \cdot 2H_2O + 2SOCl_2 \xrightarrow{85\,^0C} CuCl_2 + 2SO_2 + 4HCl,$$

կամ քացախալդեհիդի առկայությամբ սառցային քացախաթթվում պղնձի ացետատի լուծույթի վրա ացետիլ քլորիդով (ացետիլ բրոմիդով) ազդելիս.

$$Cu(CH_3COO)_2 + 2CH_3COX = CuX_2 + 2(CH_3CO)_2O \quad (X = Cl, Br):$$

Պղնձի բրոմիդ կարելի է ստանալ նաև պղնձի **(II)** քլորիդի և բորի բրոմիդի փոխազդեցությամբ.

$$3CuCl_2 + 2BBr_3 = 3CuBr_2 + 2BCl_3:$$

Առաջացած BCl_3-ը ցնդելի է և ռեակցման միջավայրից հեշտությամբ հեռանում է. ստացվում է մաքուր $CuBr_2$:

Անգույն CuF_2-ը բյուրեղանում է՝ ձեռք բերելով գագաթներով միացած անկանոն $[CuF_6]$ ութանիստներից կազմված **ռութիլի** աղավաղված կառուցվածք:

Գերտաքացված ջրային գոլորշու ազդեցությամբ քայքայվում է.

$$CuF_2 + H_2O \leftrightarrows CuO + 2HF:$$

Սովորական ջերմաստիճանում հիդրատացված պղնձի **(II)** ֆտորիդը, անջատելով ֆտորաջրածին, փոխարկվում է **հիմնային ֆտորիդի**.

$$CuF_2 \cdot 2H_2O = CuOHF + HF + H_2O:$$

Պղնձի ֆտորիդն ալկալիական մետաղների և ամոնիումի ֆտորիդների հետ առաջացնում է $M[CuF_3]$ և $M_2[CuF_4]$ բաղադրություններով **կոմպլեքսային** աղեր:

Պղնձի քլորիդը և բրոմիդն ունեն հարթ ժապավենում ընդհանուր կողերով միավորված $[CuX_4]$ քառանիստերից կազմված շերտավոր կառուցվածք:

Պղնձի **(II)** հալոգենիդները լավ լուծվում են ջրում, սպիրտում և ացետոնում: Ջրային լուծույթներից դրանք բյուրեղանում են՝ փոխարկվելով հալոգենի կամրջակային ատոմներով շղթայական **պոլիմերների՝** $[CuF_2 \cdot H_2O]$, $[CuCl_2(H_2O)_2]$ և $[CuBr_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ բյուրեղահիդրատների տեսքով (նկ. 2.9):

Նկ. 2.9. $CuX_2 \cdot (H_2O)_2$ (X = F, Cl և Br) երկհիդրատների կառուցվածքները (քլորիդի կառուցվածքում Cu–Cl հեռավորությունը 0,228 և 0,293 նմ է, իսկ Cu–O կապի հեռավորությունը՝ 0,1494 նմ)

Պայմանավորված պղնձի կոորդինացման ոլորտում միաժամանակ երկու լիգանդների առկայությամբ՝ պղնձի քլորիդի երկհիդրատը փիրուզագույն է, իսկ ջրով նոսրացնելու ժամանակ $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ ակվաիոնների առաջացման պատճառով գույնը դառնում է կապույտ:

Պղնձի (II) հալոգենիդների ջերմակայունությունը **ֆտորիդից բրոմիդ** նվազում է: Վերջինը նույնիսկ թույլ տաքացնելիս քայքայվում է **պղնձի (I) բրոմիդի** և **բրոմի**.

$$2CuBr_2 = 2CuBr + Br_2:$$

Տաքացնելիս երկհալոգենիդները տարբեր վերականգնիչներով վերականգնվում են՝ փոխարկվելով մետաղական պղնձի, օրինակ.

$$CuCl_2 + 3FeO = Cu + FeCl_2 + Fe_2O_3,$$

$$CuBr_2 + H_2 = Cu + 2HBr:$$

Պղնձի (II) ֆտորիդի նման քլորիդը և բրոմիդն առաջացնում են $[CuX_3]^-$ և $[CuX_4]^{2-}$ կոմպլեքսային իոններ պարունակող միացություններ:

Երկհալոգենիդների լուծույթներից հիմքերի ազդեցությամբ կարելի է անջատել **հիմնային** աղեր, օրինակ՝ $Cu(OH)Cl$, $Cu_2(OH)_3Cl$ և $Cu_2(OH)_3Br$:

Սպիրտում և այլ անջուր միջավայրերում պղնձի (II) հալոգենիդները փոխազդում են NO-ի հետ՝ առաջացնելով $CuX_2 \cdot NO$ կոմպլեքսային միացություններ: Ինքնուրույն անջատվում են սև $CuCl_2 \cdot NO$-ն և $CuBr_2 \cdot NO$-ն, որոնք սպիրտային լուծույթում դիսոցվում են հետևյալ սխեմայով.

$$CuCl_2 \cdot NO \leftrightarrows NO^+ + CuCl_2^- :$$

Պղնձի (III) հալոգենիդներից հայտնի է միայն CuF_3-ը: Cu^{3+}-ը ուժեղ օքսիդիչ է և վերականգնիչ հատկությամբ օժտված մյուս հալոգենիդ իոնների հետ չի կարող գոյություն ունենալ:

Պղնձի (III) ֆտորիդ (կարմիր բյուրեղների տեսքով) առաջանում է **-60^{0}C**-ում հեքսաֆտորկուպրատի և ֆտորաջրածնի փոխազդեցության ժամանակ.

$$2K_3[CuF_6] + 3HF = CuF_3 + 6KF + H_3[CuF_6],$$

իսկ կապույտ **հեքսաֆտորկուպրատ**՝ ֆտորի միջավայրում KCl-ի և $CuCl_2$-ի խառնուրդը տաքացնելիս.

$$6KCl + 2CuCl_2 + 6F_2 = 2K_3[CuF_6] + 5Cl_2:$$

Պղնձի հեքսաֆտորկուպրատ ստացվում է նաև մետաղական պղինձը կալիումի ֆտորիդի հետ **300^{0}C**-ում կամ մետաղական պղնձի փոշու և մետաղական կալիումի խառնուրդը նույն ջերմաստիճանում ֆտորի միջավայրում տաքացնելիս.

$$3K + Cu + 3F_2 = K_3[CuF_6]:$$

Հայտնի են նաև Cu-ի կոմպլեքսային ֆտորիդներ, որոնցում պղնձի օքսիդացման աստիճանը մեծ է **+3**-ից: Այդպիսի միացությունները սինթեզվում են ուժեղ օքսիդիչներով՝ ֆտորով կամ ազնիվ գազերի ֆտորիդներով: $M_2[CuF_6]$ (M = Rb; Cs) բաղադրությամբ կարմրանարնջագույն **ֆտորկուպրատներ (IV)** սինթեզվում են ֆտորի բարձր ճնշման պայմաններում՝ ըստ հետևյալ ռեակցիայի.

$$CuF_2 + 2CsF + F_2 \xrightarrow{300\ ^0C} Cs_2[CuF_6]:$$

Հեքսաֆտորիդկուպրատի (IV) կառուցվածքում առկա են $[CuF_6]^{2-}$ ութանիստային իոններ: Այդ միացությունները բուռն փոխազդում են ջրի հետ և օքսիդացնում են ֆտորաջրածինը նույնիսկ **-78^{0}C**-ում.

$$Cs_2[CuF_6] + HF = F_2 + 2CsF + H[CuF_3]:$$

Արծաթի (I) հալոգենիդները: Արծաթի՝ AgX բաղադրությամբ **միահալոգենիդները**, բացառությամբ AgF-ի, ջրում վատ լուծվող միացություններ են, ընդ որում, դրանց լուծելիությունը, ինչպես պղնձի միահալոգենիդների դեպքում էր, **քլորիդից յոդիդ** նվազում է: Դրանք համապատասխանաբար ունեն լուծելիության արտադրյալի հետևյալ արժեքները՝ $1,8 \cdot 10^{-10}$, $5,3 \cdot 10^{-13}$ և $8,3 \cdot 10^{-17}$:

Արծաթի (I) ֆտորիդ կարելի է ստանալ տաքացման պայմաններում տարրերի անմիջական փոխազդեցությամբ, արծաթի (I) օքսիդի կամ կարբոնատի վրա պլավիկյան թթվով ազդելով, ինչպես նաև 200^0C-ում $Ag[BF_4]$-ի քայքայումով.

$$2Ag + F_2 = 2AgF,$$

$$Ag_2CO_3 + 2HF = 2AgF + H_2O + CO_2,$$

$$Ag[BF_4] = AgF + BF_3:$$

Ձրային լուծույթից AgF-ի բյուրեղների անջատումն իրականացվել է վակուումում մթության մեջ լուծույթի խտացումով:

Արծաթի (I) ֆտորիդը NaCl-ի կառուցվածքին նման կառուցվածքով բյուրեղացող, օդում ճապաղվող, 435^0C-ում հալվող անգույն բյուրեղային նյութ է: Այն լավ լուծվում է ջրում (25^0C-ում 100 գ ջրում՝ 180 գ), ինչը պայմանավորված է Ag – F կապի իոնային բնույթով և F^- իոնի հիդրատացման մեծ էներգիայով: Ի տարբերություն արծաթի մյուս միահալոգենիդների՝ ֆտորիդն ունակ է առաջացնելու **հիդրատներ՝** $AgF \cdot nH_2O$ (n = 1,2 և 4):

Արծաթի (I) ֆտորիդը տաքացման պայմաններում ջրային գոլորշով և ջրածնով վերականգնվում է.

$$4AgF + 2H_2O = 4Ag + 4HF + O_2:$$

Արծաթի (I) ֆտորիդի հագեցած լուծույթի և լավ մանրացված արծաթի փոխազդեցության ժամանակ առաջանում է արծաթի **կիսաֆտորիդ** (**ենթաֆտորիդ՝** Ag_2F (Ag^+Ag^0F)):

Երկարծաթի ենթաֆտորիդը շերտավոր կառուցվածքով (d (AgF) = 0,246 նմ, d (Ag^-Ag) = 0,286 նմ) կանաչաբրոնզագույն բյուրեղային նյութ է: Չոր օդում կայուն է, սակայն ջրով մինչև $1000\ ^0C$ տաքացնելիս քայքայվում է.

$$Ag_2F = AgF + Ag:$$

Արծաթի (I) ֆտորիդն օգտագործվում է խմելու ջուրն ախտահանելու համար:

Արծաթի քլորիդը (AgCl) բնության մեջ հանդիպում է **կերարգիրիտ** հանքանյութի տեսքով: Արհեստական եղանակով այն ստանում են մետաղական արծաթը քլորաջրով մշակելով, բարձր ջերմաստիճանում տարրերի անմիջական փոխազդեցությամբ, արծաթի վրա գազային HCl-ով (1150^0C-ից բարձր) և արծաթի լուծելի աղերի վրա աղաթթվով կամ լուծելի քլորիդով ազդելով, օքսիդիչի առկայությամբ աղաթթվի և արծաթի փոխազդեցությամբ.

$$2Ag + Cl_2 = 2AgCl,$$
$$2Ag + 2HCl = 2AgCl + H_2,$$
$$AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3,$$
$$4Ag + 4HCl + O_2 = 4AgCl + 2H_2O:$$

Արծաթի քլորիդը **խորանարդային** (NaCl-ի կառուցվածք) կառուցվածքով սպիտակ բյուրեղային նյութ է ($t_{հալ}$ = 455 ^{0}C, $t_{եռ}$ = 1554^{0}C): Լուծվում է ալկալիական մետաղների քլորիդների (նաև NH_4Cl-ում), ցիանիդների, թիոսուլֆատների ու նիտրատների և ամոնիակի լուծույթներում՝ առաջացնելով լուծելի անգույն կոմպլեքսային միացություններ.

$$AgCl + KCl = K[AgCl_2],$$
$$AgCl + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaCl,$$
$$AgCl + 2KCN = K[Ag(CN)_2] + KCl,$$
$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl:$$

Լույսի ազդեցությամբ քայքայվում (վերականգնվում) է.

$$2AgCl = 2Ag + Cl_2:$$

Բերված ռեակցիայի վրա է հիմնված արծաթի քլորիդի կիրառությունը լուսանկարչական ժապավեններում:

Տաքացման պայմաններում **ջրածինը** դանդաղ փոխազդում է արծաթի քլորիդի հետ, իսկ **բրոմը** և **յոդը**՝ նույն պայմաններում միայն ջրի առկայության դեպքում.

$$2AgCl + H_2 = 2Ag + 2HCl,$$
$$5AgCl + 3Br_2 + 3H_2O = 5AgBr + HBrO_3 + 5HCl,$$
$$5AgCl + 3I_2 + H_2O = 5AgI + HJO_3 + 5HCl:$$

Վերջին երկու փոխազդեցությունների ընթացքը կարելի է ներկայացնել հետևյալ կերպ: Սկզբում համապատասխան հալոգենը լուծվում է ջրում, օրինակ.

$$3I_2 + 3H_2O = 5HI + HIO_3,$$

Առաջացած **հալոգենաջրածնական** թթուն, լինելով ավելի ուժեղ թթու, քան քլորաջրածնական թթուն, վերջինիս դուրս է մղում իր աղերից.

$$5AgCl + 5HI = 5AgI + 5HCl:$$

Բացի այդ՝ առաջացող արծաթի **բրոմիդը** և **յոդիդն** ավելի դժվարալույծ են, քան քլորիդը:

Արծաթի քլորիդը ծծմբական թթվի հետ եռացնելիս ստացվում է **արծաթի սուլֆատ**.

$$2AgCl + H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + 2HCl,$$

իսկ սոդայի հետ հալելիս՝ մետաղական արծաթ.

$$4AgCl + 2Na_2CO_3 = 4Ag + 4NaCl + 2CO_2 + O_2:$$

Արծաթի քլորիդից արծաթի նստեցման մեկ այլ եղանակ է դրա վրա գլյուկոզայի կամ ֆորմալինի հիմնային լուծույթով ազդելը.

$$4AgCl + CH_2O + 6NaOH = 4Ag + Na_2CO_3 + 4NaCl + 4H_2O:$$

Տաքացման պայմաններում արծաթի քլորիդը տարբեր վերականգնիչներով հեշտությամբ վերականգնվում է, օրինակ.

$$2AgCl + Pb = 2Ag + PbCl_2:$$

Արծաթի քլորիդն օգտագործվում է որպես համեմատական էլեկտրոդ, որի աշխատանքը հիմնված է հետևյալ ռեակցիայի վրա.

$$AgCl + e = Ag + Cl^-:$$

Արծաթքլորիդային էլեկտրոդը կազմված է KCl-ի լուծույթի մեջ ընկղմված արծաթի քլորիդով պատված արծաթե թիթեղից, որն ունի 0,22 Վ նորմալ պոտենցիալ:

Արծաթի քլորիդից պատրաստում են ինֆրակարմիր ճառագայթման մարզում աշխատող սարքերի ոսպնյակներ: Մեծ քանակությամբ արծաթի քլորիդ ծախսվում է լուսանկարչական ժապավենների պատրաստման համար: Հաճախ AgCl-ը օգտագործվում է տիեզերական ճառագայթների արձանագրման համար: Ելնելով AgCl-ի մանրէասպան ազդեցությունից՝ դրա հիման վրա պատրաստում են աչքերի լորձաթաղանթի մշակման պատրաստուկներ: Թորած ջրով AgCl-ի մշակման ժամանակ ստացված **«արծաթային ջուրը»** օգտագործվում է որոշ սննդային մթերքների մանրէազերծման և պահածոյացման համար:

Արծաթի բրոմիդը (AgBr), որը բնության մեջ հանդիպում է **բրոմարգիրիտ** հանքանյութի տեսքով, արհեստական եղանակով ստանում են արծաթի նիտրատը բրոմաջրածնի (կամ ալկալիական մետաղի բրոմիդի) լուծույթով մշակելով կամ տարրերի անմիջական փոխազդեցությամբ.

$$AgNO_3 + KBr = AgBr + KNO_3,$$

$$2Ag + Br_2 = 2AgBr:$$

Որպեսզի բացառվի AgBr-ի լուսավերականգնումը, սինթեզն իրականացվում է մթության մեջ:

Արծաթի բրոմիդը ջրում վատ լուծվող, խորանարդային կառուցվածքով դեղին բյուրեղային նյութ է ($t_{հալ}$ = 434^{0}C, $t_{եռ}$ = 1337^{0}C): Կոմպլեքսագոյացման շնորհիվ լուծվում է ամոնիակում, բրոմաջրածնական թթվի և ալկալիական մետաղների բրոմիդների ու թիոսուլֆատի լուծույթներում.

$$AgBr + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]Br,$$

$$AgBr + HBr = H[AgBr_2],$$

$$AgBr + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr:$$

Տաքացնելիս լուծվում է նաև ծծմբական թթվում.

$$2AgBr + H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + 2HBr:$$

Արծաթի բրոմիդը լույսի նկատմամբ ավելի զգայուն է, քան քլորիդը, և լույսի ազդեցությամբ հեշտությամբ քայքայվում է բաղադրիչ մասերի: Վերականգնվում է նույն վերականգնիչներով և նույն պայմաններում, ինչ արծաթի քլորիդը:

Օգտագործվում է լուսանկարչական ժապավենների արտադրության մեջ, ինչպես նաև օրգանական քիմիայում՝ որպես կատալիզատոր (Գրինյարի ռեակցիայով օլեֆինների ստացման ժամանակ):

Արծաթի յոդիդը, ինչպես քլորիդը և բրոմիդը, բնության մեջ հանդիպում է հանքատեսակի **(յոդարգիրիտ)** տեսքով: Լաբորատոր եղանակով այն կարելի է ստանալ (մթության մեջ) $AgNO_3$-ը յոդաջրածնով կամ ալկալիական մետաղի յոդիդով մշակելով, մետաղական արծաթի վրա յոդի գոլորշիների անմիջական ազդեցությամբ, տաքացման պայմաններում արծաթի քլորիդի կամ բրոմիդի խիտ լուծույթի և յոդի, ինչպես նաև սառը պայմաններում մետաղական արծաթի և յոդաջրածնի փոխազդեցությամբ.

$$AgNO_3 + NaI = AgI + NaNO_3,$$

$$2Ag + I_2 = 2AgI,$$

$$5AgBr + 3I_2 + 3H_2O = 5AgI + HIO_3 + 5HBr,$$

$$2Ag + HI = 2AgI + H_2:$$

Կառուցվածքով AgI-ը տարբերվում է արծաթի մյուս միահալոգենիդներից (դրանց նման կառուցվածք ստացվում է միայն բարձր ճնշման պայմաններում):

Սովորական պայմաններում կայուն է սաֆալերիտի կառուցվածքով **γ** ձևափոխությունը, որը 136^{0}C-ում փոխարկվում է **վյուրցիտի** կառուցվածք ունեցող **β**-AgI-ի: Վերջինիս կառուցվածքը նման է սառույցի վեցանիստային կառուցվածքին և օգտագործվում է ամպերում գերսառեցված ջրային գոլորշիների բյուրեղացման կենտրոններ

ստեղծելու համար, ինչն առաջացնում է տեղումներ՝ անձրևի տեսքով, այսինքն՝ տեղի է ունենում կարկտաբեր ամպերի ցրում:

Արծաթի յոդիդը 555^0C-ում հալվում է ու քայքայվում, ջրում վատ է լուծվում: **Անիոնային** կոմպլեքսագոյացման շնորհիվ լավ լուծվում է HI-ի, ալկալիական մետաղների, սնդիկի յոդիդների խիտ լուծույթներում, իսկ **կատիոնային** կոմպլեքսի առաջացման շնորհիվ՝ արծաթի նիտրատի տաք լուծույթում, ինչպես արծաթի մյուս հալոգենիդները.

$$AgI + HI = H[AgI_2],$$

$$AgI + NaI = Na[AgI_2],$$

$$2AgI + HgI_2 = Ag_2[HgI_4],$$

$$AgX + AgNO_3 = [Ag_2X]NO_3 \text{ կամ } AgX + 2AgNO_3 = [Ag_3X](NO_3)_2:$$

Անիոնային ($[AgX_2]^-$) և **կատիոնային** ($[Ag_2X]^+$ ու $[Ag_3X]^{2+}$) կոմպլեքսների կայունության հաստատունների արժեքները Cl^- – I^- շարքում աճում են, ինչը վկայում է այդ կոմպլեքսներում արծաթի և հալոգենների փոխազդեցության **համարժեքայնության** գերակշռության մասին: Կապի **իոնական** լինելու դեպքում օրինաչափությունը կլիներ հակառակը: Այստեղ գլխավոր դեր կատարում է Cl^--ից I^- լիգանդների **π** դոնորային ակտիվության ուժեղացումը:

Լույսի ազդեցությամբ կամ տաքացնելիս արծաթի յոդիդը քայքայվում է բաղադրիչ մասերի, իսկ ամոնիակային լուծույթներում ալկալիական մետաղներով վերականգնվում է՝ փոխարկվելով մետաղական արծաթի:

Օգտագործվում է լուսազգայուն լուսանկարչական ժապավենների արտադրության մեջ:

Արծաթի (II) և (III) հալոգենիդները: Արծաթի **(II)** և **(III)** հալոգենիդներից իրական միացությունները, որոնք պարունակում են **+2** և **+3** օքսիդացման աստիճաններով մետաղի ատոմներ, **ֆտորիդներն** են (AgF_2 և AgF_3):

Արծաթի (II) ֆտորիդը պողպատագույն բյուրեղների տեսքով ստացվում է մետաղական արծաթի կամ միաֆտորիդի ֆտորացումով.

$$Ag + F_2 \overset{t^0}{=} AgF_2,$$

$$AgF + ClF_3 \overset{t^0}{=} AgF_2 + ClF:$$

Ֆտորի ատոմների պակասի դեպքում այն ստանում է դեղնադարչնագույն գունավորում:

Երկֆտորիդի կառուցվածքում արծաթի ատոմները գտնվում են հարթ ժապավեններով միացած ֆտորի ատոմների ստեղծած քառակուսու կենտրոնում:

Արծաթի երկֆտորիդը կարելի է օգտագործել որպես ատոմային ֆտորի աղբյուր.

$$AgF_2 \overset{t^0}{=} AgF + F:$$

Ուժեղ օքսիդիչ է և օգտագործվում է որպես ֆտորացնող ազդանյութ **պերֆտորածխաջրածինների** սինթեզում.

$$CH_3(CH_2)_5CH_3 + 32AgF_2 = CF_3(CF_2)_5CF_3 + 32AgF + 16HF:$$

Այն ունակ է քառաքլորածխածինը փոխարկելու քառաֆտորածխածնի.

$$CCl_4 + 2AgF_2 = CF_4 + 2AgCl + Cl_2:$$

Արծաթի երկֆտորիդը ջրի ազդեցությամբ քայքայվում է՝ անջատելով թթվածնի և օզոնի խառնուրդ.

$$4AgF_2 + 2H_2O = 4AgF + 4HF + O_2,$$
$$6AgF_2 + 3H_2O = 6AgF + 6HF + O_3,$$

իսկ հեղուկ ֆտորաջրածնում լուծվում է՝ մասամբ իոնացվելով: Այդպիսի լուծույթներին Լյուիսի ուժեղ թթուներ (օրինակ՝ անտիմոնի հնգաֆտորիդ) ավելացնելիս առաջանում են **$[AgF][SbF_6]$** աղի մուգ կապույտ բյուրեղներ:

Արծաթի երկֆտորիդի թթվային հատկություններն ի հայտ են գալիս Լյուիսի տիպիկ հիմքերի (ալկալիական մետաղների ֆտորիդների) հետ փոխազդեցության ժամանակ.

$$KF + AgF_2 = K[AgF_3]:$$

Արծաթի (III) ֆտորիդը կարմիր բյուրեղային նյութի տեսքով ստացվում է ուժեղ օքսիդիչի, օրինակ՝ կրիպտոնի երկֆտորիդով **AgF**-ի ֆտորացումով.

$$AgF + KrF_2 \xrightarrow{0\,^oC} AgF_3 + Kr:$$

Որպես ֆտորօքսիդիչ օգտագործվում է նաև երկթթվածնի երկֆտորիդը.

$$Ag + O_2F_2 \xrightarrow{-90\,^oC} [O_2][AgF_4] \xrightarrow{60\,^oC} AgF_3 \xrightarrow{150\,^oC} AgF_2 + Ag:$$

Այն ստացվում է նաև հետևյալ ռեակցիայով.

$$K[AgF_4] + BF_3 = AgF_3 + K[BF_4],$$

իսկ ելային **քառաֆտորարգենտատը**՝ կալիումի և արծաթի նիտրատների խառնուրդի ֆտորացումով.

$$KNO_3 + AgNO_3 + 2F_2 = K[AgF_4] + 2NO_2 + O_2:$$

Արծաթի (III) ֆտորիդի ստացման համար որպես օքսիդիչ՝ ֆտորը պիտանի չէ, քանի որ դրա ատոմացման համար պահանջվում է ավելի բարձր ջերմաստիճան, քան այն, որում կարող է գոյություն ունենալ AgF_3-ը:

Արծաթի եռֆտորիդն անկայուն է և նույնիսկ սենյակային ջերմաստիճանում դանդաղ փոխարկվում է երկֆտորիդի.

$$2AgF_3 = 2AgF_2 + F_2:$$

Կան տվյալներ, որ քայքայման ժամանակ առաջանում է **խառը** ֆտորիդ.

$$6AgF_3 = 2Ag[AgF_4]_2 + F_2:$$

Արծաթի եռֆտորիդն այնպիսի հզոր օքսիդիչ է, որ օքսիդացնում է նույնիսկ **քսենոնը**.

$$2AgF_3 + Xe = 2AgF + XeF_2:$$

Ավելի բարձր արժեքականությամբ արծաթի ատոմ պարունակող երկտարր ֆտորիդ հայտնի չէ, սակայն հայտնի է $Cs_2[AgF_6]$ կոմպլեքսային աղը, որն առաջանում է AgF-ի և CsF-ի խառնուրդի վրա ֆտորով ազդելիս.

$$4CsF + 2AgF + 3F_2 = 2Cs_2[AgF_6]:$$

Նշված միացությունը կարելի է համարել արծաթի (IV) ածանցյալ, սակայն հետազոտությունները ցույց են տվել, որ այն դիամագնիսային է, այդ պատճառով ճիշտ է այն դիտարկել որպես արծաթի եռարժեք և հնգարժեք ատոմներ պարունակող $Cs_2[Ag^{3+}_{0,5}Ag^{5+}_{0,5}F_6]$ բաղադրությամբ խառը ֆտորային կոմպլեքս: Կառուցված է $[Ag^{III}F_6]$ ու $[AgF_6]$ ութանիստներից: Տաքացնելիս քայքայվում է՝ փոխարկվելով արծաթի (III) ածանցյալի.

$$2Cs_2[AgF_6] = 2Cs[AgF_4] + 2CsF + F_2:$$

Ոսկու (I) հալոգենիդները: Ոսկու (I) ֆտորիդը հայտնի չէ:

Ի տարբերություն պղնձի և արծաթի քլորիդների, բրոմիդների և յոդիդների՝ ոսկու (I) համապատասխան միացություններն ունեն ոսկու ատոմի գծային կոորդինացիան ապահովող զիգզագաձև շղթաներով պոլիմերային կառուցվածք, այսինքն՝ Au – X

կապն ունի գերակշռող **համարժեքային** բնույթ, որով այդ միացություններն էականորեն տարբերվում են 11-րդ խմբի տարրերի մյուս միահալոգենիդներից:

Պղնձի և արծաթի միահալոգենիդների համեմատ՝ ոսկու **միահալոգենիդների** լուծելիությունն էլ ավելի ցածր է (համապատասխանաբար լուծելիության արտադրյալներն են՝ $2,3 \cdot 10^{-13}$, $5,0 \cdot 10^{-17}$ և $1,6 \cdot 10^{-23}$):

Ոսկու (I) քլորիդ անջատվում է ոսկու կարբոնիլ քլորիդի քայքայման ժամանակ.

$$Au(CO)Cl = AuCl_2 + CO,$$

իսկ Au_2Cl_6-ը՝ ազոտի հոսքում 95^0C-ում տաքացնելիս.

$$Au_2Cl_6 = 2AuCl + 2Cl_2:$$

Որպես միջանկյալ նյութ՝ **AuCl** ստացվում է նաև ոսկու քլորաջրածնական թթվի քայքայման ժամանակ.

$$H[AuCl_4] \xrightarrow{t^0} AuCl + HCl + Cl_2:$$

AuCl-ը ոչ բյուրեղային դեղին փոշի է: Պահպանման ժամանակ դանդաղ անհամամասնանում է.

$$6AuCl = 4Au + Au_2Cl_6:$$

200^0C-ում քայքայվում է բաղադրիչ մասերի: Փոխազդում է ջրի հետ.

$$3AuCl + H_2O = 2Au + H[Au(OH)Cl_3]:$$

Նոսր աղաթթվի և կալիումի բրոմիդի լուծույթների հետ փոխազդում է ըստ հետևյալ հավասարումների.

$$3AuCl + HCl = H[AuCl_4] + 2Au,$$

$$12AuCl + 4KBr = 3K[AuCl_4] + K[AuBr_4] + 8Au:$$

Տաքացնելիս միանում է **CO**-ին՝ առաջացնելով ոսկու **կարբոնիլ քլորիդ**.

$$AuCl + CO = Au(CO)Cl:$$

Ոսկու (I) բրոմիդը ստացվում է 115^0C-ում Au_2Br_6-ի տաքացումով կամ 10^0C-ում վակուումում $H[AuBr_4] \cdot 3H_2O$-ի քայքայումով.

$$Au_2Br_6 = 2AuBr + 2Br_2,$$

$$H[AuBr_4] \cdot 3H_2O = AuBr + HBr + Br_2 + 3H_2O:$$

Ոսկու (I) բրոմիդը դեղին պինդ նյութ է, միշտ պարունակում է **Au** և Au_2Br_6, ինչն անհամամասնացման արդյունք է:

$$6AuBr = 4Au + Au_2Br_6:$$

215^{0}C-ում քայքայվում է բաղադրիչ մասերի: Բրոմաջրածնական թթվի հետ փոխազդեցությունն ընթանում է հետևյալ կերպ.

$$3AuBr + HBr = H[AuBr_4] + 2Au:$$

AuBr-ի ջրային լուծույթը հեշտությամբ փոխազդում է ալկալիական մետաղների բրոմիդների հետ՝ առաջացնելով $M[AuBr_2]$ ($M = K^+$ և Na^+) բաղադրությամբ **երկբրոմատներ**:

Ոսկու (I) յոդիդ կարելի է ստանալ **100^{0}C**-ում տարրերի անմիջական փոխազդեցությամբ, **KJ**-ի լուծույթով ոսկու քլորաջրածնական թթվի վերականգնումով, ինչպես նաև ոսկու **(III)** օքսիդի վրա յոդաջրածնով ազդելով.

$$2Au + I_2 = 2AuI,$$
$$H[AuCl_4] + 3KI = AuI + I_2 + 3KCl + HCl,$$
$$Au_2O_3 + 6HI = 2AuI + 2I_2 + 3H_2O:$$

AuI-ը կիտրոնագույն պինդ նյութ է: Ձրի հանդեպ ավելի կայուն է, քան ոսկու **(I)** քլորիդը և բրոմիդը: Քայքայվում է բաղադրիչ մասերի **177^{0}C**-ում: Փոխազդում է ալկալիական մետաղների յոդիդների և յոդաջրածնի հետ.

$$3AuI + MI = M[AuI_4] + 2Au,$$
$$3AuI + HI = H[AuI_4] + 2Au:$$

Ոսկու **(I)** յոդիդը, ինչպես նաև քլորիդը և բրոմիդը լուծվում են նաև ալկալիական մետաղների ցիանիդներում, օրինակ.

$$AuI + 2NaCN = Na[Au(CN)_2] + NaI:$$

Ոսկու երկհալոգենիդները հայտնի չեն:

«Ոսկու երկքլորիդը», որը սև բյուրեղների տեսքով անջատվում է թիոնիլ քլորիդի լուծույթում ոսկու **(III)** քլորիդի վրա ածխածնի **(II)** օքսիդով ազդելիս, իրականում **ոսկու (I** և **III) քլորիդների** խառնուրդ է.

$$2AuCl_3 + CO = 2AuCl_2 + COCl_2:$$

Ոսկու եռհալոգենիդները: 11-րդ խմբի տարրերի եռհալոգենիդներից արժեքավոր են մետաղի ամենակայուն դրական օքսիդացման աստիճանին համապատասխանող ոսկու եռհալոգենիդները:

Ոսկու (III) ֆտորիդը ստացվում է բրոմի (III) ֆտորիդում ոսկու լուծման արգասիք $AuF_3 \cdot BrF_3$-ի քայքայումով.

$$2Au + 4BrF_3 = 2AuF_3 \cdot BrF_3 + Br_2,$$
$$2AuF_3 \cdot BrF_3 = 2AuF_3 + Br_2 + 3F_2:$$

Ոսկու (III) ֆտորիդը ջրում ամբողջությամբ հիդրոլիզվող նարնջագույն փոշի է.

$$AuF_3 + 2H_2O = AuOOH + 3HF:$$

Այն ունի յուրահատուկ շղթայական կառուցվածք: Ոսկու յուրաքանչյուր ատոմ գտնվում է ֆտորի ատոմներից կազմված քառակուսու կենտրոնում: Այդ առանձին քառակուսիները կողերով միացած են պարույրաձև շղթաներում (նկ. 2.10, ա), որոնք հարևան ֆտորի ատոմների հետ ոսկու ատոմների թույլ փոխազդեցության հետևանքով առաջացնում են կողքից նայելիս աստղի տեսք ունեցող երկար խողովակներ (նկ. 2.10, բ):

Նկ. 2.10. Ոսկու (III) ֆտորիդի կառուցվածքը

Մոտ 500^0C-ում AuF_3-ը քայքայվում է բաղադրիչ մասերի: Ալկալիական մետաղների ֆտորիդների հետ առաջացնում է հեշտությամբ հիդրոլիզվող **քառաֆտորաուրատներ**.

$$AuF_3 + NaF = Na[AuF_4],$$

$$Na[AuF_4] + 2H_2O = AuOOH + NaF + 3HF:$$

Ոսկու (III) ֆտորիդն օգտագործվում է որպես ուժեղ ֆտորացնող ազդանյութ:

Ոսկու (III) անջուր քլորիդ կարմիր բյուրեղային նյութի տեսքով անջատվում է **260^0C**-ում ոսկու փոշու կամ նրբաթիթեղի վրա քլորով ազդելիս: Հարկ է նշել, որ ջերմաստիճանի չնչին բարձրացումը հանգեցնում է արգասիքի մոնոքլորիդի քայքայման:

Պինդ և գոլորշի վիճակներում ոսկու **(III)** քլորիդն ընդհանուր կողերով միացած երկու հարթ քառակուսիներով կազմված **Au_2Cl_6** երկչափ է (նկ. 2.11):

Նկ. 2.11. Au_2Cl_6-ի կառուցվածքը

Ոսկու **(III)** քլորիդը լուծվում է ջրում՝ առաջացնելով ոսկու **մոնոհիդրոքսոեռքլորաջրածնական** թթու.

$$Au_2Cl_6 + 2H_2O = 2H[Au(OH)Cl_3]:$$

Դրա ջրային լուծույթներից ոսկին ակտիվ մետաղների (**Zn, Mg, Fe, Al** և այլն) ազդեցությամբ հեշտությամբ նստում է, օրինակ.

$$Au_2Cl_6 + 3Zn = 2Au + 3ZnCl_2:$$

55^0C-ում **CO**-ն փոխազդում է **Au_2Cl_6**-ի հետ.

$$Au_2Cl_6 + 4CO = 2AuCOCl + 2COCl_2:$$

Սովորական ջերմաստիճանում **I_2**-ը վերականգնում է **Au_2Cl_6**-ը.

$$Au_2Cl_6 + 4I_2 = 2AuI + 6ICl:$$

Ֆոսֆինի և ոսկու եռքլորիդի միջև ընթանում են հետևյալ փոխազդեցությունները.

$$2Au_2Cl_6 + PH_3 + 4H_2O = 4AuCl + H_3PO_4 + 8HCl,$$

$$3AuCl + PH_3 = Au_3P + 3HCl,$$

$$Au_2Cl_6 + 6Au_3P + 12H_2O = 20Au + 6H_3PO_2 + 6HCl,$$

$$Au_2Cl_6 + 3H_3PO_2 + 3H_2O = 2Au + 3H_3PO_3 + 6HCl,$$

$$Au_2Cl_6 + 3H_3PO_3 + 3H_2O = 2Au + 3H_3PO_4 + 6HCl:$$

Որքան բարձր է լուծույթի **pH**-ը, այնքան ավելի հեշտ է ջրածնի պերօքսիդը վերականգնում Au_2Cl_6-ը՝ այն փոխարկելով ոսկու.

$$Au_2Cl_6 + 3H_2O_2 + 6KOH = 2Au + 6KCl + 6H_2O + 3O_2:$$

Չեզոք կամ թթվային լուծույթներից ծծմբական թթվով Au_2Cl_6-ի վերականգնումը տեղի է ունենում հետևյալ կերպ.

$$Au_2Cl_6 + 3H_2SO_3 + 3H_2O = 2Au + 3H_2SO_4 + 6HCl:$$

Անագի **(II)** քլորիդով ուժեղ թթվային միջավայրում ոսկու **(III)** քլորիդի (կամ ոսկու **(III)** այլ միացությունների) վերականգնման ժամանակ առաջանում է **մանրադիսպերս** ոսկու սևադարչնագույն նստվածք, իսկ թույլ թթվային նոսր լուծույթներում՝ **կոլոիդային** ոսկու ծիրանագույն նստվածք: Հեքսահիդրոքսոանագային թթվով կոլոիդային ոսկու կլանված արգասիքը անվանվում է «**կասիևային ծիրանագույն**».

$$Au_2Cl_6 + 3SnCl_2 = 2Au + 3SnCl_4,$$
$$SnCl_4 + 6H_2O \leftrightarrows H_2[Sn(OH)_6] + 4HCl:$$

Ոսկու **(III)** քլորիդի վերականգնման համար օգտագործվում են նաև տարբեր օրգանական միացություններ, օրինակ՝ բենզիդին, ինդիգո, շաքար և այլն: Այն ոսկու այլ միացությունների, այդ թվում՝ նաև օրգանական միացությունների սինթեզի արդյունավետ ելանյութ է.

$$Au_2Cl_6 + 4(C_2H_5)MgCl = 2Au(C_2H_5)_2Cl + 4MgCl_2:$$

Ոսկու **(III)** քլորիդի և աղաթթվի լուծույթները խառնելիս ստացվում է ոսկու **քառաքլորաջրածնական** թթու.

$$H[Au(OH)Cl_3] + HCl = H[AuCl_4] + H_2O:$$

Նույն արգասիքն է ստացվում նաև ոսկին արքայաջրում կամ քլորի առկայությամբ խիտ աղաթթվում լուծելիս:

Ոսկու քառաքլորաջրածնական թթուն բյուրեղանում է խոնավ օդում ճապաղվող, ասեղնաձև դեղին բյուրեղահիդրատի ($H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$) տեսքով: Չոր օդում այն կորցնում է մեկ մոլեկուլ ջուր: Սպիրտային լուծույթից բյուրեղանում է առանց ջրի: Հիմքով չեզոքացնելիս ստացվում է **քառաքլորաուրատ.**

$$H[AuCl_4] + MOH = M[AuCl_4] + H_2O:$$

Քառաքլորաուրատներից արժեքավոր է նատրիումի քառաքլորաուրատը ($Na[AuCl_4] \cdot 2H_2O$), որը հայտնի է **«ոսկե աղ»** անվանումով: Այն բյուրեղանում է շեղանկյունաձև հատիկների տեսքով: Այդ աղի ջրային լուծույթն օժտված է թույլ թթվային հատկությամբ:

«Ոսկե աղը» օգտագործվում է գալվանապլաստիկ եղանակով ոսկեզօծման, գունավոր նկարների ստացման, ինչպես նաև ապակե և հախճապակե իրերի նկարազարդման համար:

Ոսկու (III) բրոմիդի երկչափը կարմրադարչնագույն թիթեղիկների տեսքով ստացվում է ոսկու փոշու և հեղուկ բրոմի միջև տեղի ունեցող ջերմանջատիչ ռեակցիայով կամ 70^0C-ում Au_2Cl_6-ը ավելցուկով վերցված HBr-ով մշակելով.

$$Au_2Cl_6 + 6HBr = Au_2Br_6 + 6HCl:$$

Սինթեզն իրականացնելիս պետք է խուսափել ավելի բարձր ջերմաստիճանից, այլապես ստացված արգասիքը կքայքայվի.

$$Au_2Br_6 = 2AuBr + 2Br_2:$$

Ոսկու (III) բրոմիդի երկչափը վերականգնվում է նույն պայմաններում և նույն վերականգնիչներով, ինչ Au_2Cl_6-ը:

Ոսկու (III) բրոմիդի ջրային լուծույթն ունի ցածր կայունություն և եռացնելիս անջատում է ոսկի:

Ոսկու քառաբրոմաջրածնական թթուն ($H[AuBr_4] \cdot nH_2O$, $n = 4,5$ կամ 6) նստում է HBr-ով մշակված Au_2Br_6-ի կամ $AuOOH$-ի լուծույթների խտացման ժամանակ.

$$Au_2Br_6 + 2HBr = 2H[AuBr_4],$$
$$AuOOH + 4HBr = H[AuBr_4] + 2H_2O:$$

Այն առաջացնում է 27^0C-ում հալվող կարմիր բյուրեղներ, որոնք տաք ջրում արագ հիդրոլիզվում են.

$$H[AuBr_4] + H_2O = H[Au(OH)Br_3] + HBr:$$

Ոսկու (III) յոդիդը մուգ կանաչ բյուրեղների տեսքով ստացվում է ոսկու (III) քլորիդի և կալիումի յոդիդի փոխանակման ռեակցիայով.

$$Au_2Cl_6 + 6KI = 2AuI_3 + 6KCl:$$

Այն անկայուն է և սենյակային ջերմաստիճանում արդեն իսկ քայքայվում է.

$$Au_2I_6 = 2AuI + 2I_2:$$

Ընդհանրապես ոսկու եռհալոգենիդների կայունությունը **ֆտորիդից յոդիդ** նվազում է, ինչը պայմանավորված է **հալոգենիդ** իոնի վերականգնիչ հատկության ուժեղացմամբ:

Բացի նշված հալոգենիդներից՝ ոսկին առաջացնում է նաև բարձրարժեք ֆտորիդներ:

Ոսկու հնգաֆտորիդի կարմրագորշ բյուրեղներ ստացվում են ոսկու փոշին ֆտոր պարունակող ուժեղ օքսիդիչով **(KrF_2)** կամ թթվածնի և ֆտորի խառնուրդով ֆտորացնելիս.

$$2Au + 7KrF_2 \xrightarrow{40\text{-}60\ ^0C} 2[KrF][AuF_6] + 5Kr,$$

$$[KrF][AuF_6] \xrightarrow{\text{վակուում}} AuF_5 + Kr + F_2,$$

$$Au + O_2 + 3F_2 \xrightarrow{400\ ^0C\ P} O_2[AuF_6],$$

$$2O_2[AuF_6] \xrightarrow{\text{վակուում}} 2AuF_5 + 2O_2 + F_2:$$

Գազային վիճակում ոսկու հնգաֆտորիդը ֆտորի երկու կամրջակային ատոմներով երկչափ **(Au_2F_{10})** է: Դիամագնետիկ է, ինչը համապատասխանում է ցածր սպինային ութանիստային **d^6** ուրվագծին: Ուժեղ օքսիդիչ է. բոցավառում է օրգանական նյութերը, օքսիդացնում է քսենոնի **(II)** ֆտորիդը և ջուրը.

$$AuF_5 + XeF_2 \xrightarrow{>60\ ^0C} XeF_4 + AuF_3,$$

$$2AuF_5 + 2H_2O = 4HF + 2AuF_3 + O_2:$$

Հիմնային ֆտորիդների հետ փոխազդեցության ժամանակ **ոսկու հնգաֆտորիդը** դրսևորում է թթվային հատկություն, օրինակ.

$$AuF_5 + KF = K[AuF_6]:$$

Ոսկու **հեքսաֆտորաուրատները (V)** ավելի կայուն են, քան հնգաֆտորիդը: Դրանք առաջանում են ոսկին կամ դրա եռֆտորիդն ալկալիական մետաղի ֆտորիդի առկայությամբ օքսիդացնելիս.

$$2Au + 5KrF_2 + 2MF = 2M[AuF_6] + 5Kr:$$

Ստացված դեղին աղերը պարունակում են **$[AuF_6]^-$** ութանիստեր:

Ատոմական ֆտորով ոսկու **(V)** ֆտորիդի օքսիդացման ժամանակ առաջանում է **ոսկու (VI)** գազային ֆտորիդ, որն արագ անհամամասնանում է՝ առաջացնելով **հնգաֆտորիդ** և **յոթաֆտորիդ**.

$$AuF_5 + F = AuF_6,$$

$$2AuF_6 \rightarrow AuF_5 + AuF_7:$$

Ոսկու (VII) ֆտորիդի ելքը շատ փոքր է, բայց և այնպես AuF_7-ի բաղադրությունը հաստատվել է քիմիական (տարրերի) անալիզով և գոլորշու ճնշման միջոցով մոլեկուլային զանգվածի որոշմամբ, իսկ **+7** օքսիդացման աստիճանը հաստատվել է **յոդաչափությամբ**:

Ոսկու յոթֆտորիդը դեղին, ցնդող (**196^{0}C**-ում) բյուրեղային նյութ է, հեշտությամբ քայքայվում է՝ առաջացնելով հնգաֆտորիդ և ֆտոր.

$$AuF_7 \xrightarrow{100\ ^0C} AuF_5 + F_2:$$

Օքսիդացնում է ջուրը.

$$2AuF_7 + 7H_2O = Au_2O_3 + 14HF + 2O_2:$$

2.9. 11-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՔԱԼԿՈԳԵՆԻԴՆԵՐԸ

«Փափուկ հիմքերին» պատկանող **սուլֆիդ** իոնի նկատմամբ **պղնձի** խմբի տարրերի բարձր խնամակցությունը պայմանավորում է դրանց՝ ծծումբ պարունակող միացությունների բարձր կայունությունը:

Պղնձի և **արծաթի** սուլֆիդները բնության մեջ հանդիպում են հանքատեսակների տեսքով:

Ավելի ընդգրկուն է **+1** օքսիդացման աստիճանով սուլֆիդների քիմիան: Նյութի քայքայմանը հանգեցնող սուլֆիդ իոնից մետաղի կատիոնին էլեկտրոնի ներմոլեկուլյար անցման պատճառով բարձր օքսիդացման աստիճանով սուլֆիդներն անկայուն են: **π**-դատիվային փոխազդեցության շնորհիվ խմբում վերևից ներքև միասուլֆիդների կայունությունը մետաղի ատոմի և ծծմբի կապի ամրացման չափով աճում է:

Պղնձից ոսկի անցման ժամանակ միացության գույնի ուժգնացումը վկայում է ծծմբի ատոմի մոլեկուլային օրբիտալի վրա տեղայնացված լիցքի՝ մետաղի օրբիտալներին անցման մասին:

Միասուլֆիդներն ունեն նման կառուցվածք, ինչի շնորհիվ հնարավոր է դառնում բնության մեջ որպես հանքատեսակներ հանդիպող Ag_3AuS_2 և $AuAg_3S_3$ խառը միացությունների առաջացումը:

Պղինձը (I) մտնում է նաև տարածված քալկոպիրիտ հանքատեսակի բաղադրության մեջ: Դրա կառուցվածքում կան ընդհանուր գագաթներով միացած **[$Cu^{+1}S_4$]** և **[$Fe^{+3}S_4$]** ութանիստեր (նկ. 2.12):

Նկ. 2.12. Քալկոպիրիտի ($Cu^{+1}Fe^{+3}S_2$) կառուցվածքը

Պղնձի խմբի տարրերը ծծմբի հետ առաջացնում են տարբեր բաղադրություններով սուլֆիդներ:

Պղնձի (I) սուլֆիդը ստացվում է բարձր ջերմաստիճանում տարրերի անմիջական փոխազդեցությամբ, ջրածնի կամ ազնիվ գազի միջավայրում պղնձի (II) օքսիդի կամ այլ միացությունների՝ ծծմբի հետ շիկացումով, պղնձի (II) սուլֆիդի՝ ջրածնով վերականգնումով, պղնձի և ծծմբաջրածնի, մետաղական պղնձի և ծծմբածխածնի գոլորշիների, պղնձի (I) աղերի և ծծմբաջրածնի կամ լուծելի սուլֆիդների, ինչպես նաև ծծմբածխածնի առկայությամբ պղնձի և ծծմբաջրածնի փոխազդեցությամբ.

$$2Cu + S \xrightarrow{t^0} Cu_2S,$$

$$2CuO + 2S \xrightarrow{t^0} Cu_2S + SO_2,$$

$$2CuSO_4 + 3S \xrightarrow{t^0} Cu_2S + 4SO_2,$$

$$2CuS + H_2 \xrightarrow{t^0} Cu_2S + H_2S,$$

$$2Cu + H_2S \xrightarrow{t^0} Cu_2S + H_2,$$

$$4Cu + CS_2 = 2Cu_2S + C,$$

$$Cu_2SO_4 + H_2S = Cu_2S + H_2SO_4,$$

$$8Cu + 2H_2S + CS_2 \xrightarrow{t^0} 4Cu_2S + CH_4:$$

Պղնձի (I) սուլֆիդը սև նյութ է (մեծ բյուրեղներն ունեն մուգ կապույտ գունավորում): Ջրում վատ է լուծվում, բայց լավ լուծվում է ազոտական թթվում.

$$3Cu_2S + 16HNO_3 = 6Cu(NO_3)_2 + 3S + 4NO + 8H_2O:$$

Այն օդում կամ թթվածնի միջավայրում տաքացնելիս առաջանում են պղնձի (II) օքսիդ և սուլֆատ.

$$2Cu_2S + 5O_2 = 2CuO + 2CuSO_4:$$

Փոխազդում է խիտ ծծմբական թթվի և արծաթի նիտրատի հետ.

$$Cu_2S + 2H_2SO_4 = CuS + CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O,$$

$$Cu_2S + 4AgNO_3 = 2Cu(NO_3)_2 + Ag_2S + 2Ag,$$

ինչպես նաև պղնձի միարժեք և երկարժեք օքսիդների հետ.

$$Cu_2S + 2Cu_2O \overset{t^0}{=} 6Cu + SO_2,$$

$$Cu_2S + 6CuO \overset{t^0}{=} 4Cu_2O + SO_2 \text{ կամ } Cu_2S + 2CuO \overset{t^0}{=} 4Cu + SO_2:$$

Պղնձի (I) սուլֆիդը մոտ 200^0C-ում ջրածնով վերականգնվում է: Ալկալիական մետաղների սուլֆիդների հետ հալելիս առաջացնում է **թիոաղեր** ($Na_4Cu_2S_3$, $K_3Cu_4S_4$):

Պղնձի (I) սելենիդ (Cu_2Se) առաջանում է տաքացման պայմաններում CuSe-ը ջրածնով կամ պղնձի (II) սելենատն ածխածնով վերականգնելիս, ինչպես նաև պղնձի (I) օքսիդի և սելենի (IV) օքսիդի փոխազդեցության ժամանակ.

$$2CuSe + H_2 \overset{t^0}{=} Cu_2Se + H_2Se,$$

$$2CuSeO_4 + 6C \overset{t^0}{=} Cu_2Se + SeO_2 + 6CO,$$

$$4Cu_2O + 7SeO_2 \overset{t^0}{=} Cu_2Se + 6CuSeO_3:$$

Այն **սև** կամ **մուգ կանաչ** փոշի է: Հեշտությամբ քայքայում է ոսկու և արծաթի լուծելի աղերը, օրինակ.

$$Cu_2Se + 4AgNO_3 = 2Cu(NO_3)_2 + 2Ag + Ag_2Se:$$

Պղնձի (I) տելուրիդ (Cu_2Te) առաջանում է տելուրի գոլորշիների և շատ տաքացված պղնձի փոխազդեցության ժամանակ, ինչպես նաև պղնձի (I) քլորիդի աղաթթվային լուծույթի վրա ալյումինի տելուրիդով ազդելիս.

$$6CuCl + Al_2Te_3 = 3Cu_2Te + 2AlCl_3:$$

Այն հանդիպում է կա՛մ մոխրագույն մանր ութանիստային բյուրեղների, կա՛մ սև փոշու տեսքով:

Պղնձի խմբի տարրերի՝ **+2** օքսիդացման աստիճանով սուլֆիդներից հայտնի է միայն սև **CuS**-ը: **Պղնձի (II) սուլֆիդը**, որը բնության մեջ հանդիպում է **կովելին** հանքանյութի տեսքով, արհեստական եղանակով ստանում են թթվային միջավայրում պղնձի **(II)** աղերի լուծույթների վրա ծծմբաջրածնով կամ ալկալիական մետաղների սուլֆիդներով, պղնձի սուլֆատի վրա ամոնիումի թիոցիանատով ազդելով, ինչպես նաև մետաղական պղնձի կամ պղնձի **(I)** սուլֆիդի և ծծմբի գոլորշիների փոխազդեցությամբ.

$$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4,$$

$$CuSO_4 + 2NH_4SCN = CuS + 2SO_2 + 2NH_3 + 2HCN$$

$$Cu_2S + S \xrightarrow{t^0} 2CuS:$$

Պղնձի (II) սուլֆիդի բյուրեղային կառուցվածքում կան պղնձի՝ 2 տիպի ատոմների՝ Cu^{+1}-ի և Cu^{+2}-ի **սուլֆիդների** խմբավորումներ (առաջինը՝ ծծմբի ատոմների կազմած եռանկյունիների, իսկ երկրորդը՝ ծծմբի ատոմների կազմած քառանիստերի կենտրոնում) (նկ. 2.13): Այսպիսով, դրա բանաձևը ճիշտ է ներկայացնել $Cu_2^{+1}Cu^{2+}S^{2-}(S^{-1})_2$ տեսքով:

ՆԿ. 2.13. Պղնձի (II) սուլֆիդի կառուցվածքը

Պղնձի ցածրարժեք սուլֆիդի նման **CuS**-ը հիմքերի լուծույթներում և նոսր ծծմբական թթվում չի լուծվում, սակայն լուծվում է խիտ ազոտական թթվում, արծաթի նիտրատի, ալկալիական մետաղների ցիանիդների և ամոնիումի սուլֆիդի լուծույթներում.

$$6CuS + 22HNO_3 = 6Cu(NO_3)_2 + 3H_2SO_4 + 3S + 10NO + 8H_2O,$$

$$CuS + 2AgNO_3 = Cu(NO_3)_2 + Ag_2S,$$

$$CuS + 4KCN = K_2[Cu(CN)_4] + K_2S,$$

$$CuS + (NH_4)_2S = (NH_4)_2CuS_2:$$

Տաքացման պայմաններում **CuS**-ը ջրածնի և ծծմբաջրածնի խառնուրդով վերականգնելիս ստացվում է շատ մաքուր Cu_2S:

Օդում շիկացնելիս այն փոխարկվում է պղնձի **(II)** օքսիդի, իսկ խոնավ վիճակում օդում տաքացնելիս՝ **սուլֆատի**.

$$2CuS + 3O_2 = 2CuO + 2SO_2,$$
$$CuS + 2O_2 = CuSO_4:$$

Առանց օդի հոսքի մինչև կարմիր շիկացման ջերմաստիճան տաքացնելիս փոխարկվում է **միասուլֆիդի**, իսկ ավելի բարձր ջերմաստիճանում քայքայվում է բաղադրիչ մասերի.

$$2CuS \overset{t^0}{=} Cu_2S + S,$$

$$CuS \overset{t^0}{=} Cu + S:$$

Ճնշման տակ **CuS**-ը **S**-ի հետ մինչև 350^0C տաքացնելիս ստացվում է **պիրիտի** կառուցվածքով CuS_2: Մթնոլորտային ճնշման տակ պղնձի երկսուլֆիդը կայուն է մինչև 200^0C: Պարզվել է, որ այն ծծմբի հետ պղնձի միակ միացությունն է, որ պարունակում է միայն պղինձ **(II)**:

Պղնձի (II) սելենիդ առաջանում է պղնձի **(II)** սուլֆատի լուծույթով սելենաջրածին անցկացնելիս, ինչպես նաև պղնձի **(II)** քլորիդը սելենաջրածնի հոսքում տաքացնելիս.

$$CuSO_4 + H_2Se = CuSe + H_2SO_4,$$
$$CuCl_2 + H_2Se = CuSe + 2HCl:$$

Այն ջրում շատ վատ լուծվող ասեղնաձև սև բյուրեղային նյութ է: Տաքացնելիս քայքայվում է.

$$2CuSe = Cu_2Se + Se:$$

Արծաթի (I) սուլֆիդը (Ag_2S) բնության մեջ հանդիպում է **արգենտիտ** կամ **ականատիտ** հանքատեսակի տեսքով: Լաբորատոր եղանակով այն ստանում են խոնավության պայմաններում մետաղական արծաթի կամ դրա միացությունների՝ ծծմբի, ծծմբաջրածնի կամ այլ լուծելի սուլֆիդների հետ փոխազդեցությամբ: Մետաղական արծաթը ծծմբի հետ կարող է փոխազդել և՛ պինդ վիճակում (սպիտակ շիկացման ջերմաստիճանում), և՛ լուծույթում (տաք ջրում կամ սառը պայմաններում ծծմբածխածնում լուծված ծծմբի լուծույթ).

$$2Ag + S = Ag_2S,$$
$$3Ag_2O + 4S + H_2O = 3Ag_2S + H_2SO_4,$$
$$2AgNO_3 + H_2S = Ag_2S + 2HNO_3,$$
$$4Ag + 2H_2S + O_2 = 2Ag_2S + 2H_2O:$$

Արծաթի (I) սուլֆիդն արծաթի ամենադժվարալույծ աղն է, այդ պատճառով այն ծծմբաջրածնով կարելի է նստեցնել ոչ միայն աղերի լուծույթներից, այլ նաև այնպիսի կայուն կոմպլեքսային միացություններից, ինչպիսիք են **ամիակատները**.

$$2[Ag(NH_3)_2]^+ + 3H_2S = Ag_2S + 4NH_4^+ + 2HS^-:$$

Արծաթի (I) սուլֆիդը սև բյուրեղային նյութ է: Այն դիամագնետիկ է: Բացի ջրից՝ վատ է լուծվում նաև ամոնիակում և ալկալիական մետաղների թիոսուլֆատներում: Լավ լուծվում է ազոտական թթվում, ալկալիական մետաղների ցիանիդներում և խիտ աղաթթվում.

$$3Ag_2S + 8HNO_3 = 6AgNO_3 + 3S + 2NO + 4H_2O,$$
$$Ag_2S + 4NaCN = 2Na[Ag(CN)_2] + Na_2S,$$
$$Ag_2S + 2HCl = 2AgCl + H_2S:$$

Վակուումում 350^0C տաքացնելիս քայքայվում է բաղադրիչ մասերի, իսկ ջրածնի միջավայրում 260^0C տաքացնելիս վերականգնվում է՝ փոխարկվելով մետաղական արծաթի.

$$Ag_2S + H_2 = 2Ag + H_2S:$$

Արծաթի (I) սուլֆիդը վերականգնվում է նաև ալկալիների հետ հալելիս, 300^0C-ում Ag_2SO_4-ի, 400^0C-ում մետաղական կապարի հետ տաքացնելիս.

$$2Ag_2S + 4KOH = 2K_2S + 4Ag + O_2 + 2H_2O,$$
$$Ag_2S + Ag_2SO_4 = 4Ag + 2SO_2,$$
$$Ag_2S + Pb = 2Ag + PbS:$$

Հալոգենները բարձր ջերմաստիճանում փոխազդում են Ag_2S-ի հետ՝ առաջացնելով AgX: 1000^0C-ից բարձր ջերմաստիճանում թթվածինն այն օքսիդացնում է՝ փոխարկելով Ag_2SO_4-ի:

Արծաթի (I) սուլֆիդն ալկալիական մետաղների սուլֆիդների հետ հալելիս առաջացնում է կրկնակի աղեր (Na_3AgS_2, KAg_5S_3):

Շատ քիմիական ռեակցիաներում օգտագործվում է որպես կատալիզատոր:

Հայտնի են **արծաթի (I) սելենիդը** և **տելուրիդը**, որոնք հեշտությամբ ստացվում են սելենի կամ տելուրի և տաք արծաթի նիտրատի լուծույթի փոխազդեցությամբ.

$$4AgNO_3 + 3Э + 3H_2O = 2Ag_2Э + H_2ЭO_3 + 4HNO_3:$$

Սև Ag_2Se-ը և **մոխրակապտավուն Ag_2Te**-ը ջրում գործնականում չեն լուծվում և կայուն են օդում:

Արծաթի քալկոգենիդները լուծվում են $AgNO_3$-ի խիտ լուծույթում: Լուծելիությունը մեծանում է **S – Se – Te** շարքում և դրանց կոնցենտրացիայի աճին զուգահեռ: Այն պայմանավորված է $Ag_2Э \cdot nAgNO_3$ բաղադրությամբ կոմպլեքսային միացությունների առաջացմամբ: Այդ կոմպլեքսներում կոմպլեքսագոյացնող է Э-ի ատոմը: Այսպես, առանձնացված են $[SAg_3]NO_3$ և $[TeAg_3]NO_3$ բաղադրություններով կոմպլեքսային միացությունները:

Արծաթի (II) սուլֆիդը դարչնագույն նստվածքի տեսքով անջատվում է բենզոնիտրիլում լուծված $AgNO_3$-ը ծծմբածխածնում լուծված ծծմբի լուծույթով մշակելիս:

Ոսկու (I) սուլֆիդը (Au_2S) ստացվում է $K[Au(CN)_2]$-ի լուծույթը ծծմբաջրածնով հագեցնելիս.

$$2K[Au(CN)_2] + H_2S = Au_2S + 2KCN + 2HCN:$$

Խոնավ վիճակում այն **մոխրապողպատագույն** է, իսկ չոր վիճակում **սևադարչնագույն** պինդ նյութ է: Ջրում և նոսր թթուներում գործնականում չի լուծվում, սակայն հեշտությամբ առաջացնում է կոլոիդային լուծույթներ, հատկապես՝ ծծմբաջրածնի առկայությամբ: Ուժեղ օքսիդիչների (քլոր, արքայաջուր և այլն) ազդեցությամբ լուծվում է քայքայվելով: Ոսկու **(I)** սուլֆիդը լուծվում է նաև ալկալիական մետաղների ցիանիդների լուծույթներում՝ առաջացնելով ցիանաուրատներ.

$$Au_2S + 4KCN = 2K[Au(CN)_2] + K_2S,$$

ինչպես նաև ալկալիական մետաղների սուլֆիդների և բազմասուլֆիդների ջրային լուծույթներում՝ առաջացնելով **թիոաղեր**.

$$Na_2S + Au_2S = 2Na[AuS]$$

կամ

$$3Na_2S + Au_2S = 2Na_3[AuS_2]:$$

Մինչև **240^0C** տաքացնելիս քայքայվում է բաղադրիչ մասերի:

Ոսկու (III) սուլֆիդը (Au_2S_3) ոսկու **(III)** մյուս միացությունների նման ուժեղ օքսիդիչ է, և ջրային լուծույթներից այն հնարավոր չէ ստանալ:

Ձրային միջավայրում ոսկու (III) միացությունների վրա սառը պայմաններում ծծմբաջրածնով ազդելիս ստացվում է Au_2S_2, որի բաղադրության մեջ ամենայն հավանականությամբ մտնում են ոսկու՝ +1 և +3 օքսիդացման աստիճաններով ատոմներ (Au-S-Au = S).

$$8H[AuCl_4] + 9H_2S + 4H_2O = 4Au_2S_2 + H_2SO_4 + 32HCl,$$

իսկ տաքացնելիս Au^{+3}-ը վերականգնվում է՝ փոխարկվելով մետաղի.

$$8H[AuCl_4] + 3H_2S + 12H_2O = 8Au + 3H_2SO_4 + 32HCl:$$

Այդ պատճառով ոսկու (III) սուլֆիդի սինթեզն իրականացվում է անջուր եթերի միջավայրում ոսկու (III) միացությունները ծծմբաջրածնով մշակելով, օրինակ.

$$2Li[AuCl_4] + 3H_2S = Au_2S_3 + 2LiCl + 6HCl:$$

Ոսկու (III) սուլֆիդը գրաֆիտի նման ոչ բյուրեղային փոշի է: 200^0C-ում քայքայվում է բաղադրիչ մասերի: Լուծվում է ալկալիական մետաղների ցիանիդների լուծույթում և արքայաջրում.

$$Au_2S_3 + 4KCN = 2K[Au(CN)_2] + K_2S_3,$$

$$Au_2S_3 + 8HNO_3 + 8HCl = 2H[AuCl_4] + 8NO + 3H_2SO_4 + 4H_2O:$$

2.10. 11-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԱՅԼ ԱՆԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՂԵՐԸ

11-րդ խմբի տարրերի այլ անթվածնային թթուների աղերից **պղնձի (I) ցիանիդը (CuCN)** ստացվում է պղնձի (I) օքսիդի վրա ցիանաջրածնական թթվի ջրային լուծույթով ազդելով, պղնձի (I) քլորիդի և ցիանաջրածնական թթվի կամ կալիումի ցիանիդի փոխազդեցությամբ, գազային SO_2-ի առկայությամբ պղնձի (II) քլորիդի լուծույթը ցիանաջրածնական թթվով մշակելով կամ ալկալիական մետաղի սուլֆիդի առկայությամբ պղնձի (II) սուլֆատի վրա ալկալիական մետաղի ցիանիդով ազդելով.

$$Cu_2O + 2HCN = 2CuCN + H_2O,$$

$$CuCl + HCN = CuCN + HCl,$$

$$2CuCl_2 + 2HCN + SO_2 + 2H_2O = 2CuCN + H_2SO_4 + 4HCl,$$

$$2CuSO_4 + 2KCN + Na_2SO_3 + H_2O = 2CuCN + 2KHSO_4 + Na_2SO_4:$$

Պղնձի (I) ցիանիդը սպիտակ բյուրեղային նյութ է (**$t_{հալ}$ = 473^{0}C**), ջրում և նոսր թթուներում չի լուծվում: Լավ լուծվում է խիտ թթուներում, ամոնիակի և ամոնիումի աղերի լուծույթներում, բայց ավելի հեշտ՝ ալկալիական մետաղների ցիանիդների լուծույթներում՝ առաջացնելով կրկնակի ցիանիդներ.

$$CuCN + KCN = K[Cu(CN)_2]:$$

Կրկնակի ցիանիդներն օգտագործվում են պղնձապատման համար:

Պղնձի (I) թիոցիանատ կամ **ռոդանիդ (CuSCN)** սպիտակ նստվածքի տեսքով ստացվում է պղնձի երկարժեք աղերի լուծույթները վերականգնիչների (երկաթի (II) սուլֆատ, ծծմբային գազ կամ ալկալիական մետաղների սուլֆիդ) առկայությամբ կալիումի ռոդանիդով մշակելիս.

$$2CuSO_4 + 2KSCN + SO_2 + 2H_2O = 2CuSCN + 2KHSO_4 + H_2SO_4:$$

Պղնձի (I) թիոցիանատը լուծվում է ալկալիական մետաղների թիոցիանատներում՝ առաջացնելով միարժեք պղնձի թիոցիանատային կոմպլեքսներ.

$$CuSCN + CsSCN = Cs[Cu(SCN)_2],$$
$$CuSCN + 6KSCN = K_6[Cu(SCN)_7]:$$

Պղնձի (I) հեքսաֆտորսիլիկատ ($Cu_2[SiF_6]$) ստացվում է սիլիցիումի ֆտորաջրածնական թթվով մետաղական պղնձի վրա ազդելիս.

$$H_2[SiF_6] + 2Cu = Cu_2[SiF_6] + H_2:$$

Այն կարմիր պինդ նյութ է, բարձր ջերմաստիճանում քայքայվում է.

$$Cu_2[SiF_6] = 2CuF + SiF_4:$$

Պղնձի (II) ցիանիդը ($Cu(CN)_2$) դեղին նստվածքի տեսքով ստացվում է պղնձի (II) սուլֆատը տարրաչափական կալիումի ցիանիդով մշակելիս կամ պղնձի (II) ացետատի վրա ցիանաջրածնական թթվով ազդելիս.

$$CuSO_4 + 2KCN = 2Cu(CN)_2 + K_2SO_4,$$
$$Cu(CH_3COO)_2 + 2HCN = Cu(CN)_2 + 2CH_3COOH:$$

Պղնձի (II) ցիանիդն անկայուն է և սովորական ջերմաստիճանում դանդաղ քայքայվում է՝ փոխարկվելով միարժեք պղնձի ածանցյալի.

$$2Cu(CN)_2 = 2CuCN + (CN)_2:$$

Ռեակցիան հաճախ օգտագործվում է երկցիան ստանալու համար:

Նույն նպատակին է ծառայում նաև $FeCl_3$-ի հետ CuCN-ի տաքացումը.

$$2FeCl_3 + 2CuCN = 2CuCl + 2FeCl_2 + (CN)_2:$$

Պղնձի (II) թիոցիանատ ($Cu(SCN)_2$) ստացվում է պղնձի (II) աղերի լուծույթները քանակաչափական կալիումի ռոդանիդի լուծույթով մշակելիս.

$$CuSO_4 + 2KSCN = Cu(SCN)_2 + K_2SO_4:$$

Այն սև բյուրեղային նյութ է: Պղնձի (II) ցիանիդի նման անկայուն է և հեշտությամբ փոխարկվում է պղնձի (I) աղի.

$$2Cu(SCN)_2 = 2CuSCN + (SCN)_2:$$

Արծաթի (I) ցիանիդ (AgCN) ստացվում է արծաթի աղերի և ալկալիական մետաղների ցիանիդների փոխանակման ռեակցիայով.

$$AgNO_3 + KCN = AgCN + KNO_3:$$

Այն սպիտակ բյուրեղային նյութ է: Բյուրեղները կառուցված են • • • Ag • • • C ≡ N • • • Ag – C ≡ N • • • անվերջ գծային շղթաներից, այսինքն՝ արծաթը միացած է ցիանիդային անիոնի և ածխածնի ու ազոտի: Ի տարբերություն արծաթի հալոգենիդների՝ այն լույսի ազդեցությամբ չի մգանում: Ջրում և նոսր թթուներում գործնականում չի լուծվում: Կոմպլեսագոյացման հաշվին լավ լուծվում է ալկալիական մետաղների ցիանիդների, թիոսուլֆատների և ամոնիակի լուծույթներում.

$$AgCN + KCN = K[Ag(CN)_2],$$
$$AgCN + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaCN,$$
$$AgCN + 2NH_3 \cdot H_2O = [Ag(NH_3)_2]CN + 2H_2O:$$

Ցիանաարգենտատները, օրինակ՝ կալիումի **երկցիանաարգենտատը**, որն առաջանում է նաև օդի առկայությամբ մետաղական արծաթի վրա կալիումի ցիանիդի լուծույթով ազդելիս, օգտագործվում է գալվանական եղանակով արծաթապատման համար:

Թթուների և ծծմբաջրածնի ու երկցիանաարգենտատների փոխազդեցությունն ընթանում է հետևյալ կերպ.

$$K[Ag(CN)_2] + CH_3COOH = AgCN + KCH_3COO + HCN,$$
$$2K[Ag(CN)_2] + 2H_2S = Ag_2S + K_2S + 4HCN:$$

Կալիումի երկցիանարգենտատների արծաթի նիտրատի լուծույթով մշակելիս ստացվում է **արծաթի երկցիանարգենտատ**, որն արծաթի միացիանիդի երկչափ է.

$$K[Ag(CN)_2] + AgNO_3 = Ag[Ag(CN)_2] + KNO_3:$$

Արծաթի թիոցիանատ կամ **ռոդանիդ** (**AgSCN**, սպիտակ պինդ նյութ) ստացվում է **$AgNO_3$**-ի լուծույթն անհրաժեշտ քանակությամբ ալկալիական մետաղի ռոդանիդով մշակելիս.

$$AgNO_3 + KSCN = AgSCN + KNO_3:$$

Եթե պղնձի համապատասխան աղին բնութագրական է կատիոնի և անիոնի կապը ծծմբի միջոցով, ապա **AgSCN**-ի բյուրեղը կազմված է • • •**AgSCN**• • •**AgSCN**• • • զիգզագաձև անվերջ շղթաներից, որոնցում արծաթը կապված է ոչ միայն ծծմբի (**d (AgS) = 0,243** նմ), այլ նաև ազոտի հետ (**d (AgN) = 0,222** նմ):

Արծաթի թիոցիանատը ջրում դժվարությամբ է լուծվում, բայց լավ լուծվում է ալկալիական մետաղների թիոցիանատների լուծույթներում՝ առաջացնելով **թիոցիանարգենտատներ** (**$M[Ag(SCN)_2]$, $M_2[Ag(SCN)_3]$** և **$M_3[Ag(SCN)_4]$**): Այն ամոնիակային լուծույթում ալկալիական մետաղով հեշտությամբ վերականգնվում է.

$$AgSCN + Na \rightarrow Ag + NaSCN:$$

Ոսկու (I) ցիանիդը (դեղին բյուրեղական նյութ) ստացվում է նույն եղանակներով, ինչ միայոդիդը, այսինքն՝ այն ռեակցիաներով, որոնց դեպքում ակնկալվում է ոսկու **(III)** ածանցյալների առաջացում, օրինակ.

$$H[Au(Cl_4)] + 3KCN = AuCN + 3KCl + HCl + (CN)_2:$$

Ոսկու **(I)** ցիանիդ ստացվում է նաև ոսկու **(I)** ցիանիդային կոմպլեքսներն աղաթթվի հետ **50^0C**-ում տաքացնելիս.

$$Na[Au(CN)_2] + HCl = AuCN + HCN + NaCl:$$

Ոսկու **(I)** ցիանիդն ունի նույն կառուցվածքը, ինչ արծաթի համապատասխան աղը: Հետաքրքիր է, որ շղթաներում ոսկու հարևան ատոմների հեռավորությունն ավելի փոքր է **(0,509** նմ), քան արծաթի հարևան ատոմներինը (**0,526** նմ):

Այն ջրում վատ է լուծվում, սակայն լավ լուծվում է ալկալիական մետաղների ցիանիդների լուծույթներում՝ առաջացնելով **$M[Au(CN)_2]$** բաղադրությամբ կայուն կոմպլեքսներ: Կոմպլեքսագոյացման հետևանքով այն լուծվում է նաև ամոնիակի ջրային լուծույթում, ալկալիական մետաղների թիոսուլֆատների և արյան դեղին աղի լուծույթներում.

$$AuCN + KCN = K[Au(CN)_2],$$

$$AuCN + 2NH_3 \cdot H_2O = [Au(NH_3)_2]CN + 2H_2O,$$

$$AuCN + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Au(S_2O_3)_2] + NaCN,$$

$$16AuCN + 4K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O + O_2 = 16K[Au(CN)_2] + 4Fe(OH)_3 + 8HCN + 2H_2O:$$

Ուժեղ տաքացնելիս քայքայվում է.

$$2AuCN = 2Au + (CN)_2:$$

Ալկալիական մետաղների **ցիանաուրատներ (I)**, որոնք օգտագործվում են ոսկի ստանալու համար, ինչպես նշվել է վերևում, առաջանում են թթվածնի առկայությամբ մետաղական ոսկին համապատասխան մետաղի ցիանիդի լուծույթում լուծելիս, ընդ որում, պարզվել է, որ գործընթացն ուղեկցվում է միջանկյալ H_2O_2-ի առաջացմամբ, օրինակ.

$$2Au + 4KCN + 2H_2O + O_2 = 2K[Au(CN)_2] + 2KOH + H_2O_2,$$

$$2Au + 2KCN + H_2O_2 = 2K[Au(CN)_2] + 2KOH:$$

Իոնափոխանակման եղանակով կալիումի ցիանաուրատից կարելի է ստանալ ոսկու **երկցիանաջրածնական թթու** ($H[Au(CN)_2]$), որը 100^0C-ում քայքայվում է ոսկու (I) ցիանիդի և ցիանաջրածնական թթվի:

Ոսկու (I) ռոդանիդային ածանցյալներն անկայուն են և աստիճանաբար քայքայվում են՝ անջատելով մետաղական ոսկի:

Ոսկու (III) ցիանական և **թիոցիանական** ածանցյալներից հայտնի են **քառացիանաջրածնական** և **քառաթիոջրածնական** թթուներն ու դրանց աղերը:

Ոսկու քառացիանաջրածնական թթու ($H[Au(CN)_4] \cdot 3H_2O$) ստացվում է կապտաթթվով ոսկու քառաքլորաջրածնական թթվի վրա ազդելիս.

$$H[AuCl_4] + 4HCN + 3H_2O = H[Au(CN)_4] \cdot 3H_2O + 4HCl:$$

Այն ջրում, սպիրտում և եթերում լավ լուծվող անգույն բյուրեղային նյութ է: Դրա աղերը ստացվում են Au_2Cl_6-ի և KCN-ի խիտ լուծույթի խառնուրդի խտացմամբ, օրինակ.

$$Au_2Cl_6 + 8KCN = 2K[Au(CN)_4] + 6KCl:$$

Ոսկու քառացիանաջրածնական թթուն ջրային լուծույթից բյուրեղանում է $K[Au(CN)_4] \cdot 1,5H_2O$ հիդրատի տեսքով, որը կազմված է անգույն թիթեղներից: 200^0C տաքացնելիս այն կորցնում է բյուրեղաջուրը, իսկ ավելի բարձր ջերմաստիճանում քայքայվում է.

$$K[Au(CN)_4] = K[Au(CN)_2] + (CN)_2:$$

Ալկալիական մետաղների քառացիանաաուրատներն օգտագործվում են գալվանական ոսկեպատման և ապակին ու ճենապակին ոսկեգույն ներկելու համար:

Ոսկու քառաթիոցիանաջրածնական թթուն ($H[Au(SCN)_4] \cdot 2H_2O$) չոր օդում կայուն կարմիր բյուրեղային նյութ է: Դրա աղերը ստացվում են ոսկու (III) քլորաջրածնական թթվի և թիոցիանատների փոխազդեցությամբ, օրինակ.

$$H[AuCl_4] + 5NaSCN = Na[Au(SCN)_4] + 4NaCl + HSCN:$$

2.11. 11-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Կոմպլեքսագոյացումը շատ բնորոշ է 11-րդ խմբի տարրերին, և շատ դեպքերում դրանք կայունանում են անկայուն օքսիդացման աստիճաններում:

Պղնձի խմբի՝ +1 օքսիդացման աստիճան ունեցող տարրերի համար, որոնք $(n-1)d^{10}$ պարփակ էլեկտրոնային թաղանթ ունեցող M^+ կատիոններ են, կարելի է կանխատեսել չգունավորված դիամագնիսական կոմպլեքսային միացությունների գոյությունը: Դրանք առաջանում են ի հաշիվ լիգանդների էլեկտրոնային զույգերի և կենտրոնական միալիցք կատիոնի արտաքին ազատ **ns, np** և **nd** օրբիտալների դոնորաակցեպտորային փոխազդեցության: Դա ենթադրում է կոմպլեքսային միացությունների ցածր թերմոդինամիկական և կինետիկ կայունություն:

Իրոք, պղնձի խմբի՝ **+1** օքսիդացման աստիճանով բոլոր տարրերի համար հայտնի են $[MX_2]^-$ հալոգենիդային, $[M(NH_3)_2]^+$ ամոնիակային և $[M(S_2O_3)_2]^{3-}$ թիոսուլֆատային կոմպլեքսային միացություններ: Դրանք անգույն են, ունեն գծային կառուցվածք (կենտրոնական իոնի օրբիտալների **sp** հիբրիդացում, **կ. թ. = 2**) և տարբերվում են կայունությամբ: Համեմատաբար նվազ կայուն պղնձի (I) կոմպլեքսների լուծույթներն օդում արագ օքսիդանում են, ինչը հնարավորություն է տալիս դրանք (օրինակ՝ $[Cu(NH_3)_2]^+$) օգտագործելու թթվածնի խառնուրդից ազոտի և ազնիվ գազերի մաքրման համար՝ դրանք կոմպլեքսի լուծույթով պղպջակավորելով:

Ամոնիակային կոմպլեքսների համեմատ ավելի կայուն են ցիանիդային կոմպլեքսները: Ի տարբերություն գծային կառուցվածք ունեցող արծաթի և ոսկու ածանցյալների՝ **երկցիանակուպրատ (I)** իոնները ալկալիական մետաղների $M[Cu(CN)_2]$ անջուր կոմպլեքսներում պարույրաձև կառուցվածքով պոլիմերներ են, որոնցում, ի հաշիվ CN^- իոնների երկդենտանտության, պղնձի **(I) կ. թ. = 3**:

$CuSO_4$-ի 10 %-անոց լուծույթով SO_2-ի հոսք անցկացնելիս առաջանում է $Cu^{II}[Cu^{I}SO_3]_2 \cdot 2H_2O$ աղի կարմիր նստվածք, որում որպես անիոն հանդես է գալիս $[CuSO_3]^-$ կոմպլեքս իոնը:

Հայտնի են նաև այլ (2-ից տարբեր) լիգանդներով կոմպլեքսային միացություններ: **Պղնձի (I)** համար դրանք են՝ $[ML]^-$, որտեղ $L = SO_3^{2-}$; $S_2O_3^{2-}$, $[ML_3]^{n-}$, որտեղ $L = SO_3^{2-}$; $S_2O_3^{2-}$; Cl^-; Br^-; I^-; SCN^-, $[ML_4]^{3-}$, որտեղ $L = CN^-$; SCN^-: **Արծաթի (I)** համար հայտնի են ռոդանիդային կոմպլեքսները՝ $[Ag(SCN)_n]^{(n-1)-}$, որտեղ $n = 2; 3; 4; 6$, 2 և 6 լիգանդ պարունակող նիտրիդային կոմպլեքսային միացությունները, ինչպես նաև $M^{II}[AgF_3]$ կոմպլեքսները, որտեղ $M^{II} = Mg; Mn; Cu; Ni$:

+2 օքսիդացման աստիճանով կոմպլեքսային միացությունները բնութագրական են պղնձին: **Երկարժեք պղինձն** ուժեղ կոմպլեքսագոյացնող է: Հայտնի են դրա՝ տարբեր լիգանդներով հարյուրավոր կոմպլեքսային միացություններ: Շնորհիվ Cu^{2+} «փոքրիկ» կատիոնի շարժուն էլեկտրոնային թաղանթի և համեմատաբար մեծ լիցքի՝ պղինձը (II) առաջացնում է պղինձ-լիգանդ քիմիական կապի տարբեր տեսակներով և կոորդինացիայի բազմազան ձևերով կոմպլեքսային միացություններ: Լիգանդի հետ պղնձի (II) կապը, կախված լիգանդի բնույթից, այս կամ այն չափով կարող է լինել իոնային կամ համարժեքային, իսկ կայունությունը՝ տատանվել լայն սահմաններում:

Կառուցվածքով ամենասովորական և բոլորին հայտնի պղնձի (II) կոմպլեքսը $[Cu(OH_2)_3]^{2+}$-ն է, որի տեսքով պղինձը (II) առկա է իր աղերի ջրային լուծույթներում: Այն լուծույթին տալիս է երկնագույն երանգ, կառուցվածքն ունի աղավաղված ութանիստի տեսք, ինչը, ըստ Յան-Թելլերի երևույթի, բնորոշ է d^9 ուրվագծին, իսկ Cu^{2+}-ի և H_2O-ի կապերը առանցքային ուղղությամբ զգալիորեն թուլացած են: Պղնձի (II) կոմպլեքսներում ութանիստ կոորդինացիայի յանթելլերային աղավաղվածությունը մեծանում է, երբ մեծանում է լիգանդի ուժը, հետևաբար որքան ուժեղ է լիգանդը, այնքան մեծ է պղնձի (II) կոմպլեքսների հակումը՝ վերածվելու աղավաղված ութանիստի՝ ընդհուպ քառակուսու կամ ճզմված քառանիստի փոխարկվելը:

Որպես օրինակ կարող են ծառայել պղնձի (II) կոմպլեքսային **ամիակատները**, որոնք առաջանում են ջրային լուծույթներում **հեքսաակվաիոնի** ($[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ կազմում H_2O-ն աստիճանաբար NH_3-ով փոխարինելու հետևանքով: Հայտնի է, որ այդ փոխարկումն արագ ընթանում է մինչև այն պահը, երբ առաջանում է **քառաամիակատ** ($[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$): Եթե առանցքային կոորդինատի վրա տեղակայված է ավելի թույլ դաշտի լիգանդ (ջուր), կամ եթե այնտեղ ընդհանրապես լիգանդ չկա, ապա NH_3-ի

հետագա միացումը Cu^{2+}-ին նպատակահարմար չէ, քանի որ համակարգի էներգիան փոքր է: $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ բաղադրությամբ ամոնիակային կոմպլեքսում ամոնիակով չտեղակալված H_2O-ի երկու մոլեկուլների կապը Cu^{2+}-ի հետ այնքան թույլ է, որ այն կարելի է անտեսել: Այդ պատճառով պղնձի (II) քառաամիակատի բաղադրությունը սովորաբար ներկայացվում է $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ բանաձևով:

Պղնձի (II) խելատային, ինչպես նաև **ոչ խելատային** կոմպլեքսներին բնութագրական է չորս, առավելագույնը հինգ դոնորային ատոմների կոորդինացումով սահմանափակվելու ձգտումը:

Պղնձի (II) կոորդինացման թվի փոքրացումը, ի տարբերություն պարբերությամբ դրան հարևան մետաղական տարրերի, որպես կանոն, կապված չէ տարածական բարդությունների հետ: Այսպես, եթե ութանիստ շրջապատման Cu^{2+} իոնի շառավիղը 0,073 նմ է, ապա Co^{2+} և Ni^{2+} իոնների շառավիղները համապատասխանաբար կլինեն 0,074 և 0,069 նմ, որոնք շատ մոտ են Cu^{2+}-ի շառավղի արժեքին: Դրան զուգահեռ՝ Cu^{2+}, Co^{2+} և Ni^{2+} կոմպլեքսների բաղադրություններն ու կառուցվածքներն էապես տարբերվում են: Օրինակ կարող են ծառայել դրանց՝ տարբեր լիգանդներով այն կոմպլեքսային միացությունները, որոնք պարունակում են խելատային **ացետիլացետոնատային** և **O-ֆենանտրոլինային** ցիկլեր ($[Co(AcAc)_2 \cdot Phen$ և $[Ni(AcAc)_2 \cdot Phen$): Դրանք ունեն ութանիստ կառուցվածք: Նման փորձնական պայմաններում պղինձը (II) առաջացնում է $[Cu(AcAc) \cdot Phen \cdot (OH_2)]^{+}NO_3^{-}$ բաղադրությամբ կոմպլեքս, որում ֆենանտրոլինի և ացետիլացետոնատային լիգանդի դոնորային ատոմները տեղակայված են հարթ քառակուսու գագաթներում, իսկ Cu^{2+}-ի կոորդինացման ոլորտը լրացնում է H_2O մոլեկուլը: Այսպիսով, որպես պղնձի (II) կոորդինացման բազմանիստ, այդ միացության մեջ հանդես է գալիս քառանկյուն բուրգը, այսինքն՝ կենտրոնական ատոմի **կ. թ. = 5** և ոչ թե **6**, ինչպես կոբալտի (II) և նիկելի (II) կոմպլեքսներում:

Պղնձի (II) ութանիստ կոմպլեքսներ երբեմն առաջանում են, որոնցից է ոչ միայն վերոհիշյալ հեքսաակվաիոնը ($[Cu(OH_2)_6]^{2+}$, այլ նաև թույլ դաշտ ունեցող լիգանդներով մեծաթիվ այլ կոմպլեքսներ: Օրինակ՝ ութանիստ կառուցվածք ունի **էթիլեներկամին քառացետատը** ($Na_2[Cu(ԵԵՔԱ)] \cdot 3H_2O$), որում կոմպլեքսոնը փակվում է 5 հնգանդամ խելատային ցիկլերով (1 էթիլեներկդիամինային և 4 «գլիցինային»)՝ Cu^{2+} իոնի շուրջ առաջացնելով կոորդինացման բազմանիստ՝ կազմված ազոտի 2 և կարբոքսիլային խմբերի թթվածնի 4 ատոմներից:

Հետաքրքիր է, որ **ԵԵՔԱ** $^{4-}$-ի **1 կոմպլեքսոնատ** իոնը կարող է կոմպլեքսում կապել պղնձի **(II) 2** ատոմ: Այդ դեպքում էթիլենդիամինային խելատային ցիկլը բացվում է, և առաջանում է «գանտելային» կառուցվածք, որտեղ պղնձի **(II)** երկու ատոմները համարժեք դիրքերում են:

[Cu$_2$(ԵԵՔԱ)]-ի մեջ պղնձի **(II)** ատոմների կոորդինացման ոլորտը հագեցած չէ: Իրականում այն լրանում է **H$_2$O**-ի և հարևան մոլեկուլի կարբոքսիլային խմբի թթվածնի հաշվին: Այսինքն՝ **[Cu$_2$(ԵԵՔԱ)] • 4H$_2$O** կոմպլեքսոնատում **Cu^{2+}**-ի յուրաքանչյուր ատոմի կոորդինացման թիվը դառնում է **5** (կոորդինացման բազմանիստ՝ քառանկյունային բուրգ):

Պղնձի **(II)** միացությունների օրինակով հեշտ է տեսնել, որ, **«իրական»** կոմպլեքսների համեմատ, կրկնակի աղերի կայունությունն ավելի ցածր է: Այսպես, **պղնձի (II) սուլֆատի** և ամոնիակի ջրային լուծույթի փոխազդեցության ժամանակ սպիրտի ավելացումը հանգեցնում է պղնձի **քառամինսուլֆատի ([Cu(NH$_3$)$_4$SO$_4$])** բյուրեղացման.

$$CuSO_4 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]SO_4:$$

Քիչ լուծվող **CuS**-ի առաջացման հետևանքով (**ԼԱ = 6,3 • 10^{-36}**) այդ կոմպլեքսը հեշտությամբ քայքայվում է ծծմբաջրածնով.

$$[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 2H_2S = CuS + (NH_4)_2SO_4 + (NH_4)_2S,$$

բայց այն կայուն է հիմքերի հանդեպ, քանի որ **Cu(OH)$_2$**-ը շատ ավելի լավ է լուծվում, քան պղնձի սուլֆիդը: Միևնույն ժամանակ այն լուծույթներից, որոնք պարունակում են համարժեք քանակությամբ պղնձի և ամոնիումի սուլֆատներ, բայց չեն պարունակում սպիրտ, բյուրեղանում է **կրկնակի** աղ.

$$CuSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + H_2O = (NH_4)_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O:$$

Նշված միացությունը հեշտությամբ քայքայվում է ոչ միայն ծծմբաջրածնով, այլ նաև ալկալիով: Իրոք, դրա ջրային լուծույթին ալկալի ավելացնելիս անմիջապես նստում է **պղնձի (II) հիդրոքսիդ**, այսինքն՝ **[Cu(SO$_4$)$_2$]$^{2-}$** սուլֆատային կոմպլեքսն ավելի անկայուն է, քան **[Cu(NH$_3$)$_4$]$^{2+}$**-ը: Ուշագրավ է, որ սպիրտային միջավայրում ուժեղանում է պղնձի **(II)** կոմպլեքսագոյացման հակումը:

Շատ կայուն է **պղնձի (II) ցիանիդային կոմպլեքսը (K$_2$[Cu(CN)$_4$]**, որի լուծույթներից չի նստում ո՛չ հիդրոքսիդը, ո՛չ էլ սուլֆիդը:

Բարձր կայունություն ունեն նաև երկարժեք պղնձի այն կոմպլեքսային միացությունները, որոնցում որպես լիգանդ հանդես են գալիս **օրթոյոդական** և **օրթոտելուրական** թթուների անիոնները (**$Na_6[Cu(HIO_6)_2] \cdot 13H_2O$ և $Ba_2[CuTeO_6]$**):

Արծաթը (II) ալկալիական և հողալկալիական մետաղների հետ առաջացնում է **ֆտորիդային** կոմպլեքսներ (**$M[AgF_3]$** և **$M[AgF_4]$**), որոնց անիոններն ունեն քառակուսու տեսք:

Ոսկու (II) կոմպլեքսներ չեն սինթեզվել: Վալենտային էլեկտրոնների բարձր շարժունակության հետևանքով ոսկու դեպքում ցայտուն արտահայտված են Յան-Թելլերի երևույթը և լրացուցիչ բևեռացումը: Եթե ոսկու **(II)** կոմպլեքսագոյացումն իրականանար, ապա ոսկու երկլիցք կատիոնը, ունենալով **$5d^9$** էլեկտրոնային ուրվագիծ, կառաջացներ այնքան ուժեղ ձգված կոորդինացման ութանիստով կոմպլեքսային միացություն, որ էներգապես ավելի շահավետ կլիներ էլեկտրոնային խտության վերաբաշխումը, այսինքն՝

$$2Au^{2+} = Au^{+} + Au^{3+}$$

անհամամասնացումը:

Պղինձը (III) ուժեղ կոմպլեսագոյացնող է, ինչը պայմանավորված է **Cu^{3+}** կատիոնի շատ արդյունավետ բարձր լիցքով և ցածրասպինային քառակուսային կոմպլեքսներ առաջացնելու համար բարենպաստ **$3d^8$** էլեկտրոնային ուրվագծով: Սակայն **Cu^{III}** արժեքային վիճակը կայունանում է այն ժամանակ, երբ կարողանում է հակադրվել պղնձի ուժեղ օքսիդացնող հատկությանը:

Օրինակ՝ նկարագրված են **$Na_5[Cu(HIO_6)_2 \cdot 3,8H_2O$, $Na_5[Cu(H_2TeO_6)_2] \cdot 11,5H_2O$** դիամագնիսական կոմպլեքսները, ինչպես նաև քառակուսի անիոն պարունակող **$Cs[CuF_4]$** և ութանիստ անիոն պարունակող պարամագնիսական **$Cs_3[CuF_6]$** կոմպլեքսները: Պղնձի **(III)** պերյոդատային և տելուրատային լիգանդներով կոմպլեքսների կառուցվածքում կան երկուական ութանիստ խմբեր (**$[HIO_6]$** կամ **$[H_2TeO_6]$**), որոնք իրար կապված են պղնձի ատոմի միջոցով (երկուական **Cu – O** կապ յուրաքանչյուր ութանիստի հետ): Հինգերորդ կապն առաջանում է պղնձի և ջրի մոլեկուլի միջև, որը գտնվում է պղնձի **(III)** կոորդինացման բազմանիստի՝ քառանկյուն բուրգի գագաթում:

Եռարժեք պղնձի պերյոդատային և տելուրատային միացություններն ունեն ուժեղ արտահայտված օքսիդիչ հատկություններ և, թթվային միջավայրում անջատելով թթվածին, փոխարկվում են երկարժեք պղնձի ածանցյալների:

Արծաթը (III) պղնձի **(III)** նման կայունանում է այնպիսի կոմպլեքսային միացություններում, որոնցում լիգանդը ունակ է դիմակայելու արծաթի **(III)** ուժեղ օքսիդացնող ազդեցությանը: Դրանք են $K_5[Ag(HIO_6)_2] \cdot 10H_2O$ և $Na_5[Ag(H_2TeO_6)_2] \cdot 18H_2O$ դիամագնիսական կոմպլեքսները և քառակուսային ուրվագծով անիոններով խիստ խոնավածուծ $K[AgF_4]$ և $Cs[AgF_4]$ կոմպլեքսները:

Հայտնի են նաև արծաթի **(III)**՝ **N**-դոնորային լիգանդներով կոմպլեքսային միացությունները, որոնցից է, օրինակ, ջրային լուծույթներում կալիումի պերօքսոսուլֆատի առկայությամբ էթիլենի երկբիգուանիդինի հետ առաջացող կոմպլեքսը:

Ոսկու (III) կոմպլեքսները բազմաթիվ են, և քանի որ դրանք օքսիդավերականգնման տեսանկյունից ու ջերմապես ավելի կայուն են, քան ջրային լուծույթներում ուժեղ հիդրոլիզվող հասարակ աղերը, այդ պատճառով ունեն լայն կիրառություն:

Ոսկու (III) ամենամատչելի կոմպլեքսային միացությունը քլորաջրածնական կամ քառաքլորոսկյա ($H[AuCl_4]$) թթուն է: Հայտնի են նաև դրա բրոմիդային և յոդիդային նմանակները, ինչպես նաև $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$ բյուրեղային նյութը, որը 200^0C-ից բարձր ջերմաստիճաններում քայքայվում է՝ առաջացնելով ոսկու **(III)** քլորիդ, քլորաջրածին և ջուր: Հայտնի են այդ թթվի՝ ալկալիական մետաղների հետ առաջացրած աղերը ($M[AuCl_4]$), ընդ որում, ցեզիումի միացությունը ջրում դժվարալույծ է: Այդ կոմպլեքսների, ինչպես նաև բրոմիդային ածանցյալների անիոններն ունեն քառակուսու տեսք:

Հայտնի են նաև ալկալիական մետաղների և **ոսկու (III)** ֆտորիդային ($M[AuF_6]$), սուլֆատային ($M[Au(SO_4)_2]$), նիտրատային ($M[Au(NO_3)_4]$), ացետատային ($M[Au(CH_3COO)_4]$) և այլ կոմպլեքսային միացություններ:

Ինչպես **պղնձի (III)** և **արծաթի (III)**, այնպես էլ **ոսկու (III)** համար ստացվել են պերյոդատային ($Na_5[Au(HIO_6)_2] \cdot 3,5H_2O$) և տելուրատային ($Na_5[Au(H_2TeO_6)_2] \cdot 12H_2O$) կոմպլեքսները:

Շատ բարձր կայունություն ունեն ոսկու **(III) ռոդանիդային** ($H[Au(SCN)_4] \cdot 2H_2O$, $K[Au(SCN)_4]$) և ցիանիդային ($H[Au(CN)_4] \cdot 3H_2O$, $K[Au(CN)_4]$) կոմպլեքսները:

Հայտնի են **ոսկու (III)**՝ թթվածնային ու ազոտական դոնորային օրգանական լիգանդների հետ առաջացրած մեծ թվով կոմպլեքսային միացություններ, օրինակ՝ խառը լիգանդային **ֆենանտրիլոնային** կոմպլեքսը (**[Au(phen)Cl$_2$]Cl**):

Գոյություն ունեն նաև խառը լիգանդային կոմպլեքսային միացություններ, որոնք **երկմեթիլոսկու** և **β-երկկետոնների** ածանցյալներ են: Օրինակ՝ հայտնի է **երկմեթիլոսկու ացետիլացետոնատը** (**[(CH$_3$)$_2$Au(AeAe)]**).

Սա կարելի է դիտարկել որպես մետաղական օրգանական միացություն՝ **[Au(CH$_3$)$_3$]** եռմեթիլ ոսկու ածանցյալ, որում մեկ մեթիլ ռադիկալը փոխարինված է ացետիլացետոնատ իոնով առաջացած վեցանդամ խելատային ցիկլով: Նշված միացությունը գազային վիճակի է անցնում համեմատաբար ցածր ջերմաստիճանում, և քանի որ այն սկսում է քայքայվել **140^{0}C**-ում, հնարավոր է դառնում գազային ֆազից ոսկու բարակ թիթեղի ստացումը, որն օգտագործվում է սարքաշինության մեջ և միկրոէլեկտրոնիկայում:

Կոմպլեքսային միացություններում **ոսկին (III)** ավելի հաճախ ունի **4** կոորդինացման թիվ, ինչը բնորոշ է **d^8** էլեկտրոնային ուրվագծով **Ni^{2+}**, **Pd^{2+}** և **Pt^{2+}** կոմպլեքսագոյացողներին:

Քառարժեք պղինձը արձանագրված է միայն ութանիստ անիոնով կոմպլեքսային ֆտորիդներում, օրինակ՝ **Cs$_2$[CuF$_6$]**-ում, որն առաջանում է պղնձի՝ ավելի ցածր օքսիդացման աստիճանով ֆտորիդային կոմպլեքսների վրա ֆտորօքսիդիչների ազդեցության ժամանակ.

$$4Cs_3[CuF_6] + XeF_4 = 4Cs_2[CuF_6] + 4CsF + Xe:$$

Ցեզիումի ֆտորիդի ավելցուկի դեպքում **արծաթի (III)** ֆտորկոմպլեքսի վրա մոլեկուլյար ֆտորով ազդելիս առաջանում է **Cs$_2$[AgF$_6$]** միացությունը, որը կարելի է համարել **արծաթի (IV)** ածանցյալ: Սակայն ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ այդ միացությունը դիամագնիսական է, այդ պատճառով ավելի ճիշտ կլինի այն ներկայացնել որպես **Ag (III)**-ի և **Ag (V)**-ի խառը կոմպլեքս (**Cs[Ag$^{III}_{0,5}$ Ag$^{V}_{0,5}$ F$_6$]**): Այդ կոմպլեքսում **Ag (V)**-ի առկայությունը ապացուցելու համար սինթեզվել է կոմպլեքս, որում **Ag (III)**-ը

փոխարինվել է դիամագնիսական Ga (III)-ով: Ստացված միացությունը ($Ca[Ga^{III}_{0,5}Ag^{V}_{0,5}F_6$), ինչպես և սպասվում էր, նույնպես դիամագնիսական է, ինչը դարձել է դրա բաղադրության մեջ Ag (V)-ի առկայության ապացույց:

Մինչև 340^0C տաքացնելիս $Cs_2[AgF_6]$ կոմպլեքսից անջատվում է F_2, և այն փոխարկվում է **արծաթի (III)** ածանցյալի.

$$2Cs_2[AgF_6] = 2Cs[AgF_4] + F_2 + 2CsF:$$

Ոսկու (V) կոմպլեքսային միացություններից հայտնի են $R^+[AuF_6]^-$ բաղադրությամբ **ֆտորաուրատները** ($R^+ = O_2^+$, NO^+) և կրիպտոնի ու քսենոնի ֆտորիդներ պարունակող կատիոններ, օրինակ՝ $[K_2F]^+$-ը: Սինթեզվել են նաև $M[AuF_6]$ (M = Li – Cs) և $M^{II}[AuF_6]$ (M^{II} = Mg – Ba) ֆտորաուրատներ (V):

Անկախ արտաքին ոլորտի կատիոնի բնույթից՝ ֆտորաուրատները սկսում են քայքայվել 110^0C-ում.

$$4M[AuF_6] = 2MF + 2M[AuF_6] + Au_2F_{10},$$
$$2M^{II}[AuF_6]_2 = M^{II}F_2 + M^{II}[AuF_4]_2 + 2F_2 + Au_2F_{10}:$$

Պղնձի կոմպլեքսային միացությունները կիրառվում են գալվանատեխնիկայում, գյուղատնտեսության մեջ՝ որպես ֆունգիցիդներ (վնասակար սնկերը ոչնչացնող նյութեր) և միկրոպարարտանյութեր, որպես ներկերի գունանյութ, տարբեր քիմիական գործընթացներում՝ որպես կատալիզատորներ, կաշվի մշակման համար և այլն: Շվեյցերի ազդանյութը ($Cu(NH_3)_4](OH)_3$) օգտագործվում է պղնձա-ամիակային մանրաթելի արտադրության մեջ:

Արծաթի և **ոսկու** կոմպլեքսներն օգտագործվում են տեխնոլոգիական կարևորագույն գործընթացներում (զտում (աֆինաժ)), լուսանկարչության մեջ, միկրոէլեկտրոնիկայում, ինչպես նաև անօրգանական և օրգանական սինթեզում:

2.12. ԱՐԾԱԹԱՅԻՆ ԼՈՒՍԱՆԿԱՐԶՈՒԹՅԱՆ ՀԻՄՆԱԿԱՆ ԳՈՐԾԸՆԹԱՑՆԵՐԸ

Արծաթի դժվարալույծ հալոգենիդները լույսի ազդեցությամբ քայքայվում են՝ առաջացնելով պարզ նյութեր.

$$2AgX \overset{h\nu}{=} 2Ag + X_2:$$

AgX-ի լուսազգայնությունն արծաթային լուսանկարչության հիմքն է:

Կախված որևէ առարկայից անդրադարձող և **AgX** պարունակող լուսանյութի (ֆոտոնյութի) վրա ընկնող լույսի պայծառության աստիճանից՝ հալոգենիդի քայքայման աստիճանը տարբեր է լինում, ինչի շնորհիվ էլ առաջանում է առարկայի պատկերը:

Սովորաբար լուսազգայուն նյութեր պատրաստելու համար օգտագործում են **արծաթի բրոմիդը**, քանի որ **AgCl**-ի լուսազգայնությունը շատ փոքր է, իսկ **AgI**-ինը՝ շատ մեծ: Սակայն հատուկ նպատակներով կարող են օգտագործվել բոլոր նշված հալոգենիդներն էլ: Պետք է նշել, որ լուսազգայուն են միայն արծաթի մանրադիսպերս հալոգենիդները: Հոծ նմուշները (օրինակ՝ հալված **AgCl**-ը) երկար ժամանակ, առանց նկատելի փոփոխության և քայքայվելու, կարող են մնալ լույսի տակ: Իսկ մանրադիսպերս պատրաստուկները լույսի ազդեցությամբ շատ արագ քայքայվում են, հատկապես՝ այդ գործընթացը խթանող հատուկ հավելուկների առկայության պայմաններում: Սակայն այդ դեպքում արծաթ վերականգնվում է միայն մասնիկների մակերևույթին, և քայքայված **AgBr**-ի մասնաբաժինը չի գերազանցում **10 %**-ը:

Լուսանկարչական գործընթացը բաղկացած է հետևյալ փուլերից՝ պահաժամ, երևակում, ամրացում կամ սևեռակում և տպագրություն:

Պահաժամը լուսանկարչական սարքի մեջ տեղադրված լուսազգայուն նյութի լուսավորման ժամանակն է: Լույսը, անդրադառնալով լուսանկարվող առարկայից, որևէ օպտիկական համակարգի միջոցով կիզակետում է լուսազգայուն էմուլսիայով պատված լուսաժապավենի կամ լուսանկարչական թղթի վրա:

Լուսազգայուն նյութ ստանալու համար $AgNO_3$ և NH_4Br պարունակող ջրային լուծույթին ավելացվում է **տաքացված ժելատին**: Լուսանկարչական էմուլսիայի պատրաստման եղանակը երաշխավորում է միայն մանրադիսպերս մասնիկների առաջացումը:

Լույսը, լուսավորելով լուսաէմուլսիան, առաջացնում է դրանում պարունակվող **AgBr**-ի մասնիկների քայքայում: Առաջացած մոլեկուլային բրոմը փոխազդում է ժելատինի հետ, այսինքն՝ ռեակցման միջավայրում Br_2 չի մնում:

Երևակումը (հայտածում) այն փուլն է, որի ընթացքում պահաժամված լուսանյութը մշակվում է այս կամ այն վերականգնիչով (հաճախ՝ օրգանական), օրինակ՝ **մեթոլով** ($[C_6H_4(OH)NH_2CH_3]_2SO_4$) կամ հիդրոխինոնով ($[C_6H_4(OH)_2]$): Օրգանական վերականգնիչների համար պարտադիր հավելանյութ է անօրգանական վերականգնիչը՝ սովորաբար **նատրիումի հիդրոսուլֆիդը** ($NaHSO_3$): Հայտածման նպատակը վերականգնիչների ազդեցությամբ **AgBr→Ag** անցման ուժեղացումն է: **AgBr**-ը առավել մեծ

արագությամբ վերականգնվում է այնտեղ, որտեղ լուսաէմուլսիան արդեն ենթարկվել է լույսի ազդեցությանը և պարունակում է մետաղական արծաթի ավելի շատ մասնիկներ: Այդ պատճառով հայտածման ժամանակ լուսաէմուլսիան սկավառակի կամ թաղանթի վրա հավասարաչափ չի սևանում. դրա վրա երևակվում է նկար, որում լուսավորվող առարկայի առավել շատ լուսավորված մասերին համապատասխանում են ամենամութ հատվածները և հակառակը: Քանի որ լուսահաղորդումը այդպիսի թաղանթի վրա, բնօրինակի հետ համեմատած, հակառակ ուղղվածություն ունի, այդպիսի պատկերը կոչվում է **ժխտանկար** (նեգատիվ):

Ամրացման կամ **սևեռակման** (արձանագրման) փուլում ստացված ժխտանկարը մշակվում է հատուկ լուծույթով՝ **սևեռակիչով**, որը լուսաէմուլսիայից հեռացնում է առաջին երկու փուլերում չքայքայված **AgBr**-ը: Եթե դա չկատարվի, ապա երևակիչի ազդեցությամբ ողջ լուսաէմուլսիան աստիճանաբար կսևանա, և նկարը կանհետանա: Սև-սպիտակ լուսանկարչության մեջ որպես սևեռակիչ ամենից հաճախ օգտագործվում է նատրիումի թիոսուլֆատի լուծույթը: Թիոսուլֆատ իոնները կոմպլեքսագոյացման ռեակցիայի մեջ են մտնում **AgBr**-ի Ag^+ իոնի հետ, ինչն էլ հանգեցնում է պահաժամի կամ երևակման ժամանակ չքայքայված **AgBr**-ի լուծմանը.

$$AgBr + 2S_2O_3^{2-} = [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Br^-:$$

Սևեռակիչով մշակելուց հետո լուսաթաղանթը կամ սկավառակը լույսից «չի վախենում», քանի որ էմուլսիայի շերտը պարունակում է միայն մետաղական մասնիկների տեսքով արծաթ (այլ ոչ թե լուսազգայուն **AgBr**):

Տպագրությունը լուսանկարչության վերջին փուլն է: Ժխտանկարներից ստանում են **դրոշմահետքերը** (պոզիտիվները), որոնց վրա լուսահաղորդումը համապատասխանում է իրականին: Տպագրության գործընթացը կազմված է նույն փուլերից, ինչ ժխտանկարի ստացումը: Այդուհանդերձ, լուսանյութի (լուսաթուղթը, որը պատված է **AgBr** պարունակող էմուլսիայի շերտով) լուսավորումն արդեն կատարվում է ժխտանկարի միջոցով: Դրա շնորհիվ ժխտանկարի մութ հատվածներին համապատասխանող լուսահաղորդումը լուսաթղթի վրա համապատասխանում է լուսավոր հատվածներին և հակառակը: Հետևաբար տպագրության ժամանակ լույսի և ստվերի տեղաբաշխումը համապատասխանում է բնօրինակին:

Պահաժամից հետո դրոշմահետքերը երևակում են, ապա՝ սևեռակում: Որպես արդյունք ստացվում է լուսանկարվող առարկայի սև-սպիտակ պատկերը, որը կարող է պահպանվել երկար ժամանակ:

Մինչև գունավոր լուսանկարչության մատչելի դառնալը սև-սպիտակ լուսանկարների գույնը փոխելու համար օգտվում էին **«փոխանակումից»**: Օրինակ՝ արծաթ պարունակող սև-սպիտակ լուսանկարը $AuCl_3$-ի լուծույթով մշակելիս պատկերը ստանում էր հաճելի կարմրամանուշակագույն երանգ.

$$3Ag + Au^{3+} = Au^0 + 3Ag^+:$$

Գունավոր լուսանկարչությունը, ինչպես սև-սպիտակը, օգտագործում է արծաթ պարունակող լուսազգայուն նյութեր: Գունավոր լուսահաղորդման լուսանյութերում առկա է երեք շերտ, որոնցից յուրաքանչյուրը բաղկացած է արծաթի հալոգենիդից և զգայնությունը բարձրացնող հավելուկ **զգայնարարից**, որն ապահովում է յուրաքանչյուր շերտի զգայնությունը սպեկտրի այս կամ այն մասի ալիքների նկատմամբ:

Թաղանթի կամ սկավառակի նյութի հետ անմիջականորեն շփվում է էմուլսիայի՝ կարմիր ճառագայթների նկատմամբ զգայուն շերտը, որին հաջորդում է էմուլսիայի այն շերտը, որը կլանում է տեսանելի լույսի միջին (կանաչ) ճառագայթները, իսկ էմուլսիայի մակերևույթին գտնվում է այն շերտը, որը կլանում է սպեկտրի կապույտ ճառագայթները: Այդ շերտը չի զգայնացվել և կատարում է դեղին ֆիլտրի դեր, որից կապույտ ճառագայթներն էմուլսիայի մեջ չեն անցնում, զգայուն է կանաչ և կարմիր ճառագայթների նկատմամբ:

Զգայնարարի և ֆիլտրի դեր են կատարում ներկող օրգանական նյութերը:

Կինոարտադրության և լուսաարդյունաբերության մեջ օգտագործվում են մեծ քանակությամբ արծաթի հալոգենիդներ: Այդ պատճառով հրատապ են արծաթի թափոնների պահեստավորման և վերականգնման խնդրի լուծումը և նոր ոչ արծաթային լուսազգայուն նյութերի ստեղծումը:

2.13. ՊՂՆՁԻ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ԴԵՐԸ

11-րդ խմբի տարրերն ունեն կենսաբանական կարևոր նշանակություն: Հատկապես կարևոր դեր ունի **պղինձը**: Այն պատկանում է «կյանքի մետաղների» թվին, այսինքն՝ կենսագործունեության համար անհրաժեշտ և անփոխարինելի միկրոտարր է: Արծաթը և ոսկին պատկանում են «խառնուրդային» միկրոտարրերի թվին, որոնց կենսաբանական դերը դեռևս ամբողջությամբ հետազոտված չէ: Կենդանիների օրգանիզ-

մում պղնձի պարունակությունն ավելի մեծ է (**1 • 10^{-4} %**), քան արծաթինը և ոսկունը (համապատասխանաբար **3 • 10^{-5}, 5 • 10^{-6}** և **10^{-7} %**):

Պղինձը մարդու օրգանիզմում կուտակվում է հիմնականում լյարդում, գլխուղեղում և արյան մեջ: Պարզվել է, որ մարմնի **70** կգ զանգվածի դեպքում պղնձի պարունակությունը հասնում է մոտավորապես **1,1** մմոլ-ի: Մարդուն անհրաժեշտ պղնձի օրական չափաքանակը կազմում է **2-3** մգ, որը լրիվ ապահովվում է սննդամթերքով:

Ծծմբի հանդեպ **11**-րդ խմբի տարրերի խնամակցությունը պայմանավորում է **M – S** կապի մեծ էներգիան, որն էլ իր հերթին ազդում է կենսաբանական համակարգերում դրանց վարքի վրա: Մասնավորապես, պղնձի **Cu^{2+}** իոնները փոխազդում են երկթիոնիլային խմորիչներ հետ՝ առաջացնելով

տիպի մասնիկներ:

Կարևոր դեր են կատարում պղինձ պարունակող **խմորիչները** և **սպիտակուցները**, որոնք կատալիզում են թթվածնի փոխազդեցությունը հիմնանյութի (սուբստրատ) հետ: Այսօր հայտնի են **25** այդպիսի խմորիչներ և սպիտակուցներ, որոնք կազմում են **օքսիգենազների** և **հիդրոքսիլազների** խումբը: Դրանք ակտիվացնում են օրգանական միացությունների օքսիդացմանը մասնակցող թթվածնի մոլեկուլը: Հիդրոքսիլազները կապում են թթվածնի միայն մեկ ատոմ՝ **Cu-O-**, մինչդեռ օքսիգենազները կապում են թթվածնի մոլեկուլի երկու ատոմները՝ առաջացնելով պերօքսիդային խումբ:

Պղինձ պարունակող խմորիչներում պղինձն ունի **+1** օքսիդացման աստիճան: Թթվածնի ազդեցությամբ այն հեշտությամբ օքսիդանում է՝ ձեռք բերելով **+2** օքսիդացման աստիճան:

Կան սպիտակուցներ (**օքսիդազներ**), որոնք կատալիզում են օքսիդացող նյութից անմիջականորեն թթվածնին պրոտոնի և էլեկտրոնների կամ միայն էլեկտրոնների փոխանցումով օքսիդավերականգնման ռեակցիաները: Օքսիդազների կարևորագույն ներկայացուցիչը շնչառական խմորիչն է՝ **ցիտրոխրոմօքսիդազան**: Այն կատալիզում է շնչառության եզրափակիչ փուլը: Այդ գործընթացում պղնձի օքսիդացման աստիճանը դարձելիորեն փոխվում է.

$$Cu^{2+} \overset{+e}{\leftrightarrows} Cu^{+}:$$

Cu^{2+} իոններն ընդունում են էլեկտրոններ՝ փոխարկվելով մոլեկուլային թթվածնով օքսիդացող Cu^{+}-ի: Այդպես վերականգնվող թթվածինը շրջապատող միջավայրից վերցնում է էլեկտրոններ և փոխարկվում ջրի: Այսպես կոչված **«երկնագույն»** օքսիդազան **(ցերուլոպլազմին)** պարունակում է թթվածնի ութ ատոմ՝ հաշվված ըստ սպիտակուցի մեկ մոլեկուլի: Ցերուլոպլազմինը կատարում է փոխադրման գործառույթ, կարգավորում է պղնձի հաշվեկշիռը և ապահովում դրա ավելցուկի հեռացումը օրգանիզմից: O_2^- գերպերօքսիդ իոնի քայքայումն արագացնում է **գերպերօքսիդ դիմուտազան**: Պղինձ պարունակող **գեմոցիանին** սպիտակուցը դարձելիորեն միացնում է թթվածին:

Պղնձի պակասի դեպքում արյան պլազմայի և էրիթրոցիտների միջև երկաթի փոխանակությունը կարող է խանգարվել: Որպեսզի սակավարյունություն չառաջանա, սնունդը պետք է պարունակի պղինձ: Պղինձը կարևոր դեր ունի նաև **միելինի**՝ նյարդերի թելիկների թաղանթի ձևավորման մեջ:

Օրգանիզմում պղնձի պակասը դառնում է նաև մազերի սպիտակելու պատճառ: Ուստի խուրհուրդ է տրվում շատ օգտագործելու պղնձով հարուստ այնպիսի մթերքներ, ինչպիսիք են ընկույզը, ձվի դեղնուցը, մածունը, տարեկանի հացը և լյարդը: Չափազանց մեծ քանակությամբ պղինձ է պարունակվում ժենշենի տերևներում՝ չնայած նրան, որ այն հողերում, որոնցում աճում է ժենշենը, պղինձը շատ քիչ է: Բույսերը հողից վերցնում են **4 %**-ից ոչ ավել պղինձ, իսկ մարդը յուրացնում է սննդամթերքում պարունակվող պղնձի մոտ **10 %**-ը:

Տարբեր հիվանդությունների բուժման համար պղինձը վաղուց օգտագործվում է ժողովրդական բժշկության մեջ: Հայտնի է, որ պղնձահանքերում աշխատող բանվորները չեն հիվանդանում ռադիկուլիտով, արյան բարձր ճնշումով և չարորակ ուռուցքներով: Պղնձի պատրաստուկները բուժում են մեծ չափաքանակով ասպիրին ընդունելու հետևանքով առաջացած խոցը: Այդ պատճառով խորհուրդ է տրվում հիվանդին ասպիրինի հետ միաժամանակ տալու պղինձ պարունակող դեղամիջոցներ: Պղնձի իոնները կանխում են հյուսվածքների բորբոքումը և նպաստում խոցի բուժմանը:

Պղնձի բացակայության դեպքում լյարդում կուտակված երկաթը չի կարող մասնակցել հեմոգլոբինի առաջացմանը: Հետևաբար պղինձը երկաթին հավասարազոր դեր է կատարում արյան նորմալ բաղադրության ապահովման համար:

Պղինձ պարունակող սպիտակուցների բարձր խնամակցությունը թթվածնի հանդեպ բացատրվում է դրա կողմից պղնձի՝ Cu^{+}-ից մինչև Cu^{2+} հեշտ օքսիդացմամբ: Այդ պատճառով պղնձի խմբի խմորիչները, ունենալով օքսիդավերականգնիչ պոտենցիալի

(ՕՎՊ) մեծ արժեքներ, մոլեկուլային թթվածինը միշտ օգտագործում են որպես էլեկտրոնների ակցեպտոր: Շնչառական շղթայի հիդրոխինոնի նման բաղադրիչների օքսիդացմանը մասնակցում են պղինձ պարունակող խմորիչներ:

Չնայած մարդու օրգանիզմի համար ունեցած կարևոր նշանակությանը՝ պղինձը կարող է նաև **թունավոր** լինել: Պղնձի միացությունները (հատկապես՝ ծծմբի հետ առաջացրած **գրինշպանը**) թունավոր են: Օրգանիզմում պղնձի ավելցուկը կարող է հանգեցնել լյարդի հիվանդության և շնչուղիների գործառույթի խանգարման:

Մեծ խտության դեպքում պղնձի լուծելի աղերը թունավոր են: **2** գ պղնձարջասպն առաջացնում է ուժեղ թունավորում՝ հնարավոր մահվան ելքով: Այդ դեպքում պղինձը սպիտակուցների հետ առաջացնում է անլուծելի կենսաանօրգանական խելատներ՝ **ալբումինատներ**, այսինքն՝ մակարդում է սպիտակուցները:

Արծաթը պատկանում է խառնուրդային միկրոտարրերի թվին: Մարդու օրգանիզմում պարունակվող արծաթի **~7,3** մմոլը կուտակվում է լյարդում, հիպոֆիզում, էրիթրոցիտներում և աչքի գունանյութային թաղանթում: Թափանցելով օրգանիզմ՝ արծաթը մյուս ծանր տարրերի նման ունենում է թունավոր ազդեցություն: Որպես կանոն, այդ դեպքում արծաթը կապվում է սպիտակուցների ծծմբի ատոմների կողմից, ինչի հետևանքով պասիվանում են խմորիչները, և մակարդվում են սպիտակուցները:

10^{-8} մմոլ/լ արծաթի իոններ պարունակող ջուրն ունի մանրէասպան հատկություն, որը պայմանավորված է անլուծելի ալբումինատների առաջացմամբ: Արծաթի մանրէասպան ազդեցությունն ավելի ուժեղ է, քան քլորինը, քլորակրինը և կարբոլաթթվինը:

Արծաթ պարունակող պատրաստուկներն օժտված են դաբաղող, այրող և մանրէասպան հատկություններով: Այդ պատրաստուկներից հայտնի են **պրոտարգոլը** (արծաթի կոմպլեքսը սպիտակուցի հետ) և **կորալգոլը** (կոլոիդ արծաթը): Կոնյուկտիվիտների լորձաթաղանթի, մաշկային, ուրոլոգիական և վեներական հիվանդությունների բուժման համար օգտագործում են արծաթի միացությունների կոլոիդ լուծույթները:

Ատամնաբուժության մեջ արծաթը տարբեր համահալվածքների տեսքով օգտագործվում է որպես ատամնալիցք: Կոլոիդ լուծույթների թվին են պատկանում սպիտակուցների հետ արծաթի կոմպլեքսները՝ **պրոտեինատները**: Ի տարբերություն տիպիկ անօրգանական միացությունների՝ կոլոիդ պատրաստուկները հյուսվածքային սպիտակուցների մակարդման չեն հանգեցնում: Պատրաստուկի ակտիվությունը կախված է ոչ թե նրանում պարունակվող ողջ արծաթի, այլ իոնացված արծաթի քանակից: Հնարավոր է, որ դա պայմանավորված է նրանով, որ կոլոիդները չեն դիսոցվում:

Արծաթի լուծելի աղերը, օրգանիզմ թափանցելով (մեծ քանակությամբ), առաջացնում են սուր թունավորում, որն ուղեկցվում է ստամոքսաղիքային տրակտի լորձաթաղանթի մահացումով: Արծաթն օրգանիզմից հեռացնելու համար անհրաժեշտ է այն փոխարկել անլուծելի քլորիդի, ինչն իրականացվում է ստամոքսը նատրիումի քլորիդի լուծույթով լվանալով:

Ոսկին մարդկանց և կենդանիների օրգանիզմներում մշտապես հանդիպող միկրոտարրերից է: Այն այնքան մեծ դեր չի կատարում, որքան պղինձը և արծաթը: Բայց և այնպես, դրա միացությունները լայն կիրառություն են գտել բժշկության մեջ: Այսպես, **ոսկու (I)** միացություններն օգտագործվում են վարակիչ պոլիարտրիտի, թոքախտի, մաշկային և վեներական հիվանդությունների բուժման, իսկ ոսկու և արծաթի կամ պղնձի համահալվածքները՝ ատամների պրոթեզավորման համար: ^{198}Au նուկլիդը կոլոիդ լուծույթների տեսքով օգտագործվում է չարորակ ուռուցքների բուժման համար:

Ոսկի պարունակող պատրաստուկներից լայնորեն կիրառվում են **կրիզանոլը** ($Ca[Au\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}(OH)\text{-}CH_2SO_3]_2$) և **սանոկրիզինը** ($Na[Al(S_2O_3)_2] \cdot 2H_2O$):

Պղնձի իոնների նման ոսկու իոնները փոխազդում են սպիտակուցային բնույթի սուլֆիդային SH խմբերի հետ.

$$R\text{-}SH + Au^+ = R\text{-}S\text{-}Au + H^+:$$

Ոսկի պարունակող պատրաստուկների բուժիչ հատկության արդյունավետությունը պայմանավորված է տրված փոխազդեցությամբ:

Ինչպես արծաթի, այնպես էլ ոսկու միացություններն ունեն մանրէասպան ազդեցություն:

ԳԼՈՒԽ 3

12-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

3.1. ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

Պարբերական համակարգի 12-րդ խմբի (ցինկի խումբ) մեջ մտնում են **ցինկը՝** $_{30}$**Zn**, **կադմիումը՝** $_{48}$**Cd**, **սնդիկը՝** $_{80}$**Hg**, և անկայուն, ճառագայթաակտիվ **կոպերնիկումը՝** $_{112}$**Cn**: Այդ տարրերի որոշ հատկություններ ներկայացվում են աղյուսակ 3.1-ում:

Աղյուսակ 3.1

12-րդ խմբի տարրերի որոշ հատկություններ

Հատկությունը	Zn	Cd	Hg	Cn
էլեկտրոնային ուրվագիծը հիմնական վիճակում	$[Ar]4S^2 3d^{10}$	$[Kr]5S^2 4d^{10}$	$[Xe]6S^2 5d^{10}$	$[Rn]7S^2 6d^{10}$
Իոնացման էներգիան, կՋ/մոլ				
I_1	906,4	876,6	1007,0	–
I_2	1733,3	1631	1809,7	–
I_3	3832,6	3616	3300	–
Մետաղական շառավիղը*, նմ	0,139	0,156	0,160	–
Իոնային շառավիղը**, նմ				
M^{2+}	0,089	0,109	0,116	–
M^{+}	–	–	0,111	–
էլեկտրաբացասականությունը՝				
ըստ Պոլինգի,	1,65	1,69	2,00	–
ըստ Օլլեդ-Ռոխովի	1,66	1,46	1,44	–
Օքսիդացման աստիճանը***	0, (1), 2	0, (1), 2	0, 1, 2	0, (2)

* 12 կոորդինացման թվի համար:

** 6 (M^{2+}) և 3 (M^{+}) կոորդինացման թվի համար:

*** Փակագծերում նշված են անկայուն օքսիդացման աստիճանները:

Ինչպես երևում է աղյուսակ 3.1-ից, ցինկի խմբի տարրերը հիմնական վիճակում ունեն $ns^2(n - 1)d^{10}$ էլեկտրոնային ուրվագիծ, այսինքն՝ դրանց **d** էլեկտրոնային ամպը լրիվ լրացված է, ինչի հետևանքով դրանք դասվում են **d** տարրերի թվին, սակայն իրենց հատկություններով ավելի նման են պարբերական համակարգում հաջորդող հետանցումային տարրերին:

Ամբողջովին լրացված **d** էլեկտրոնային ամպի բարձր կայունությամբ է պայմանավորված երրորդ էլեկտրոնի՝ դժվարությամբ անջատվելը, ինչն արտահայտվում է երրորդ իոնացման էներգիայի բարձր արժեքով: Դա հանգեցնում է նրան, որ խմբի բոլոր տարրերի համար ավելի կայուն է **(n -1)d**^{10} էլեկտրոնային ուրվագծով **+2** օքսիդացման աստիճանը:

Այսպիսով, քիմիական գործընթացներում **12**-րդ խմբի տարրերը հնարավոր բոլոր արժեքային վիճակներում պահպանում են լրիվ լրացված **d** ենթամակարդակը, այսինքն՝ **d** տարրեր չեն: Դրան զուգահեռ՝ **d** ամպի հեշտ ձևափոխման շնորհիվ ցինկի խմբի տարրերի արժեքային հնարավորությունները բավականին լայն են, որոնք ցայտուն դրսևորվում են **սնդիկի** դեպքում: Այդպիսի ձևափոխման հետևանքով բևեռայնության լրացուցիչ արդյունքը հնարավոր է դարձնում համարժեքային կապերի առաջացումը, ինչը կտրուկ ընդլայնում է ընթացող ռեակցիաների և միացությունների շրջանակը: Մասնավորապես, ցինկի խմբի տարրերի յուրահատկությունն այն է, որ դրանք կարող են առաջացնել **համարժեքային** (ըստ կապի տեսակի) և **մոլեկուլային** (ըստ կառուցվածքի) մետաղօրգանական միացություններ, առաջին հերթին՝ **ցինկ** և **սնդիկ** պարունակող:

Բնական է, որ խմբում վերևից ներքև **d** օրբիտալների ձևափոխվելու ունակությունը ուժեղանում է, որը պայմանավորում է (հատկապես՝ **սնդիկի** դեպքում) համարժեքային կապերի առաջացումը: **Ցինկը** նույնպես առաջացնում է համարժեքային կապով միացություններ, օրինակ՝ **Zn – C** կապով մետաղօրգանական միացություններ: **Կադմիումն** այդ տեսակետից զիջում է ցինկին, առավել ևս՝ սնդիկին: Կադմիումի համարժեքության այդպիսի «կործանումը» բացատրվում է նրանով, որ **Zn – Cd – Hg** շարքում ատոմների բևեռացնող ազդեցությունը փոխվում է անկանոն կերպով, քանի որ ցինկի և սնդիկի համար այն ունի տարբեր բնույթ: Իրոք, քանի որ նշված շարքում ատոմների շառավիղը մեծանում է, ուստի ամենամեծ բևեռացնող ազդեցությամբ պետք է օժտված լիներ **ցինկը** (միևնույն պայմաններում վալենտային էլեկտրոնների ամպի «կոշտության» դեպքում): Իրականում միևնույն «կոշտությունը» չի պահպանվում, և **Zn – Cd – Hg** շարքում կտրուկ աճում է լրացուցիչ ձևափոխման արդյունքը: Այսպիսով, **կադմիումի** բևեռացնող ազդեցությունն ամենափոքրն է հետևյալ երկու հակազուգահեռ ձգտումների վերադրման պատճառով.

1. էլեկտրոնային ամպի ձևափոխման հետևանքով բևեռացնող ազդեցության աճ.

$$Zn \rightarrow Cd \rightarrow Hg,$$

2. ատոմի շառավղի փոքրացման հետևանքով բևեռացնող ազդեցության աճ.

$$Zn \leftarrow Cd \leftarrow Hg:$$

Ցինկի խմբում բևեռացնող ազդեցության ոչ միալար փոփոխությունն իր դերն ունի **հետերոատոմային** միացությունների (օքսիդ, հիդրօքսիդ, հալոգենիդ և այլն) հատկությունների և կառուցվածքների փոփոխություններում:

Կադմիումը հատկություններով մոտ է **ցինկին**: Երկու մետաղներն էլ ունեն մեծ քիմիական ակտիվություն, միացություններում դրսևորում են **+2** օքսիդացման աստիճան: **Սնդիկը,** ընդհակառակը, «չեզոք» $6s^2$ էլեկտրոնային զույգի առկայության շնորհիվ քիմիապես չեզոք է: Hg^{2+} իոնը բավականին ուժեղ օքսիդիչ է (E^0 (Hg^{2+}/Hg) = 0,851 Վ): Ի տարբերություն խմբի մյուս մետաղների՝ սնդիկին բնորոշ է երկմիջուկային Hg_2^{2+} և քառամիջուկային Hg_4^{2+} գծային կլաստերներ առաջացնելը, որոնցում Hg – Hg համարժեքային կապն առաջանում է սնդիկի sp^2 հիբրիդացված ատոմների միջև: Սնդիկի կատիոնները տիպիկ «փափուկ» թթուներ են և այդ տեսանկյունից նման են **արծաթի** ու **թալիումի** կատիոններին: Երկլիցքավորված կատիոնների «փափկության» վերևից ներքև հաջորդական մեծացման մասին վկայում է այն փաստը, որ ցինկի $[Zn(NCS)_4]^{2-}$ կոմպլեքսում լիգանդը կոորդինացվում է **ազոտի** ատոմով, այն դեպքում, երբ կադմիումի և սնդիկի համապատասխան կոմպլեքսներում այն կոորդինացվում է ավելի «փափուկ» ծծմբի ատոմներով ($[M(SCN)_4]^{2-}$, M = Cd և Hg):

Ձրային լուծույթներում **ցինկին** և **կադմիումին** բնութագրական են **4** և **6** կոորդինացման թվերը, ընդ որում, ավելի մեծ իոնային շառավիղ ունեցող կադմիումին ավելի բնութագրական է ութանիստային կառուցվածքով կոմպլեքսներ առաջացնելը, մինչդեռ **սնդիկին**, չնայած ավելի մեծ իոնային շառավղին, առավել բնորոշ է քառանիստային շրջապատումը: Հազվագյուտ չեն նաև **2** և **3** կոորդինացման թվերով միացությունները:

3.2. ՀԱՄԱՌՈՏ ՊԱՏՄԱԿԱՆ ԱԿՆԱՐԿ

Չնայած **ցինկի** հանքատեսակները մարդկանց հայտնի էին դեռևս շատ վաղ ժամանակներից, և մինչև մեր դարաշրջանը հին հույները, եգիպտացիները, հռոմեացիները և հայերը պատրաստում էին **ցինկի** ու **պղնձի** համահալվածք՝ **արույր**, սակայն երկար ժամանակ չէր հաջողվում ստանալ մաքուր մետաղական ցինկ: Պատճառն այն էր, որ մաքուր ցինկ միշտ փորձել են ստանալ ցինկի օքսիդն ածխով վերականգնելով: Նշված

գործընթացը տեղի է ունենում **1000-1100^{0}C**-ում, իսկ ցինկը եռում է **906^{0}C**-ում: Ստացված ցինկի գոլորշիներն օդի հետ շփվելիս այրվում են և նորից փոխարկվում օքսիդի:

Ենթադրվում է, որ մետաղական ցինկ **XII** դարում ստացել են Հնդկաստանում և Չինաստանում: Հնդկական և չինական ցինկերը Եվրոպա են բերվել **XVI-XVII** դարերում **«կալաում»** անվամբ: Գերմանացի քիմիկոս Ա. Ս. Մարկտգրաֆը **1746** թ. մշակել է առանց օդի հոսքի, կավե հրահեստ թորանոթում ցինկի օքսիդի խառնուրդի շիկացումով, այնուհետև գոլորշիների սառեցումով ցինկի ստացման եղանակ:

«Ցինկ» բառի առաջացման վերաբերյալ կան մի քանի վարկածներ, որոնցից մեկի համաձայն՝ այն առաջացել է գերմանական **«զինեն»**-ից (**«անագ»**), որին ցինկը փոքրքիչ նման է:

Մագդեբուրդի (Գերմանիա) դեղատան՝ ցինկի օքսիդի պատրաստուկների անալիզի ժամանակ (կասկած էր առաջացել, որ դրանք պարունակում են արսեն) Ֆ. Շտոմեյերը հայտնաբերել է **կադմիում** (1817 թ.): Կասկածն առաջացել էր նրանից, որ այդ պատրաստուկները շիկացնելիս դեղնում էին, իսկ ծծմբաջրածնով դրանց վրա ազդելիս (թթվեցրած լուծույթում) առաջանում էր դեղին նստվածք, սակայն այդ դեղին նստվածքը պարունակում էր նոր մետաղ, որը Շտոմեյերն անվանեց **«կադմիում»**:

Հետագայում, անկախ Շտոմեյերից, կադմիում բացահայտեց Կերեստենը, և քանի որ նա այդ մետաղի սուլֆիդը ստացել էր դրա աղի վրա H_2S-ով ազդելով, այն անվանեց **«մելինումոմ»** (հունարեն *մելինոն՝* «դեղին, ինչպես սերկևիլը», նստվածքի դեղին գույնից): **«Կադմիյ»** բառը հայտնի է դեռևս հին ժամանակներից: Այն օգտագործվում էր պղնձի հանքերից պղնձի հալման ժամանակ դեղին երանգ հաղորդող ցինկի օքսիդային և կարբոնատային հանքերը նշելու համար: Ենթադրվում է, որ «կադմիյ» բառն առաջացել է փյունիկցի Կադմոսի անունից, ով իբր առաջինն է գտել հանքից պղինձը հալելիս դրա գույնը փոխող զարմանալի քարը:

Սնդիկն այն յոթ մետաղներից է, որոնք հայտնի էին մարդկությանը դեռևս շատ վաղ ժամանակներից: Սնդիկի մասին գիտեին դեռևս մեր թվարկությունից 1500 տարի առաջ: Սնդիկը համարել են մետաղների հիմքը (ոսկու նման), այդ պատճառով այն անվանել են **«մերկուրիում»**՝ Արեգակին (ոսկի) մոտ գտնվող մոլորակի անունով: Միևնույն ժամանակ, ենթադրելով, որ սնդիկն **արծաթի** ինչ-որ վիճակ է, ալքիմիկոսներն այն անվանել են **«հեղուկ արծաթ»** (հունարեն «հուդրարգուրոս» բառից. *հուդոր՝* «ջուր», *արգուրոն՝* «արծաթ», որտեղից էլ առաջացել է լատինական անվանումը՝ հուդրարգուրում): Ռուսական «ртуть» անվան ծագումը հայտնի չէ:

Կոպերնիկումը սինթեզվել է Դարմշտանդի (Գերմանիա) ծանր իզոտոպների ինստիտուտում: Տարրն այդպես է անվանվել 2010 թ. Ն. Կոպերնիկի պատվին:

3.3. ՏԱՐԱԾՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ: ԻԶՈՏՈՊԱՅԻՆ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

12-րդ խմբի տարրերը, պայմանավորված **ծծմբի** հանդեպ մեծ խնամակցությամբ, երկրակեղևում հանդիպում են **սուլֆիդների** տեսքով. միայն երկրակեղևի ամենաբարձր հատվածում **ցինկը** և **կադմիումը** հանդիպում են թթվածնային միացությունների (օքսիդ, կարբոնատ և սիլիկատ) տեսքով:

Ցինկի խմբի տարրերի քալկոմետությունը բացատրվում է դրանց ատոմների «փափկությամբ», որոնք գերադասում են միանալ «փափուկ» ատոմներին, օրինակ՝ սուլֆիդային ծծմբի ատոմներին:

Երկրակեղևում իր տարածվածությամբ **(7,6 • 10^{-3} %)** ցինկը մոտ է ռուբիդիումին և պղնձին:

Ցինկի հանքատեսակներից մեծ արժեք ունեն **ցինկի խաբուսակը (սֆելերիտ)՝ ZnS,** և **վյուրցիտը**՝ սուլֆիդի այլ ձևափոխություն: Բացի նշվածներից՝ ցինկն առաջացնում է նաև այլ հանքատեսակներ՝ **ցինկիտ (ZnO)**, **սմիտսոնիտ ($ZnCO_3$), կալլամին ($Zn_2SiO_4 \cdot H_2O \cdot ZnCO_3$)** և **վիլլեմիտ ($Zn_2SiO_4$)**:

Ցինկի բնական միացությունները մտնում են բազմամետաղական հանքանյութերի բաղադրության մեջ, որոնք պարունակում են նաև **Pb, Cu, Fe, Sn, Cd, In, Ga, Ag, Ge** և **Hg** տարրերի միացություններ:

Կադմիումի հանքատեսակները (սուլֆիդ, օքսիդ և կարբոնատ) հիմնականում ուղեկցում են ցինկի և կապարի հանքատեսակներին: Դրանցից քիչ թե շատ կարևոր են **գրինոկիտը (CdS)**, **մոնտեպոնիտը (CdO)** և **օտավիտը ($CdCO_3$)**: Երկրակեղևում կադմիումի պարունակությունը կազմում է **5,0 • 10^{-4} %**:

Բնության մեջ **սնդիկը** հազվադեպ հանդիպում է բնածին վիճակում: Ազատ վիճակում այն հանդիպում է **կինովարի** հանքակուտակումների վերին շերտերում, երբեմն էլ ամալգամի տեսքով ուղեկցում է ոսկուն, արծաթին և պալադիումին: Ազատ վիճակում սնդիկը ստացվում է դրա բնական միացությունների վրա վերականգնիչով ազդելիս:

Սնդիկի հիմնական հանքատեսակն է **կինովարը (HgS)**, սակայն երբեմն այն հանդիպում է **կալոմել (Hg_2Cl_2)**, **մոնտրոիդիտ (HgO)**, **տիմանտիտ (HgSe)** և **կոլորադոիտ (HgTe)** հանքատեսակների տեսքով:

Լինելով զույգ կարգաթվով տարրեր՝ **Zn**-ը, **Cd**-ը և **Hg**-ը ունեն մեծ թվով կայուն իզոտոպներ (համապատասխանաբար **5, 8** և **7**): Բացի դրանցից՝ տարբեր արագացուցիչներում և միջուկային ռեակտորներում արհեստական եղանակով հնարավոր է ստանալ նաև մեծ թվով ճառագայթաակտիվ իզոտոպներ: Կայուն իզոտոպներից ավելի մեծ հետաքրքրություն է ներկայացնում ^{113}**Cd** իզոտոպը, որն ունի նեյտրոնների կլանման մեծ կտրվածք՝ **25000** բարն: Այդ մեծության յուրահատկությունը բացահայտվում է այլ տարրերի՝ նեյտրոնների կլանման կտրվածքի հետ համեմատությամբ: Այսպես, ցինկի բնական կայուն իզոտոպների խառնուրդն ունի **1,02** բարն կլանման կտրվածք, ածխածնի՝ նեյտրոնների կլանման կտրվածքն ավելի փոքր է՝ **0,8** բարն, այն դեպքում, երբ կադմիումի բնական իզոտոպների խառնուրդի՝ նեյտրոնների կլանման կտրվածքը **4500** բարն է (շնորհիվ դրանում ^{113}**Cd**-ի առկայության): Այդ պատճառով կադմիումն օգտագործվում է միջուկային էներգետիկայում՝ ատոմային ռեակտորներում նեյտրոնների հոսքը կարգավորող ձողեր պատրաստելու համար:

Չնայած կադմիումն ունի **8** կայուն իզոտոպ, իսկ սնդիկը՝ մեկով պակաս, բայց և այնպես զանգվածասպեկտրադիտությամբ **196-204** ատոմային զանգվածով մեծ թվով իզոտոպներ են հայտնաբերվել հենց սնդիկի համար (նեոնից հետո առաջինը):

Հայտնի են Կոպերնիկումի դեռևս **4** իզոտոպներ, որոնցից ամենաերկարակյացն ունի ընդամենը **34** վրկ կյանքի տևողություն: Բոլոր իզոտոպները **α** տրոհումով փոխարկվում են դարմշտադիտումի իզոտոպների, օրինակ.

$$^{173}_{112}\mathrm{Cn} \rightarrow {}^{169}_{110}\mathrm{Ds} + {}^{4}_{2}\alpha:$$

3.4. 12-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ԿԻՐԱՌՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ցինկը ստացվում է **ջրա-** և **հրամետաղագործական** եղանակներով, սակայն առաջնային է **ջրամետաղագործականը**, որն ընդգրկում է հետևյալ փուլերը.

1. Հանքահարստացումով (ֆլոտացիայով) հարստացված **սֆելերիտի** թրծում.

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2.$$

անջատված SO_2-ը օգտագործվում է ծծմբական թթու ստանալու համար:

2. Ստացված **ZnO**-ի մշակում ծծմբական թթվով.

$$ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O:$$

3. $ZnSO_4$-ի լուծույթի մաքրում Fe-ի, Cu-ի և Cd-ի միացությունների խառնուրդից:

Այդ նպատակով ZnS-ի խառնուրդում պարունակվող սպիրիտից Fe (II) սուլֆատի տեսքով լուծույթ անցած Fe-ը (II) օքսիդացնում են պիրոլուզիտով.

$$FeSO_4 + MnO_2 + 2H_2O = Fe(OH)SO_4 + Mn(OH)_3:$$

Որպեսզի Fe-ի (III) հիդրոլիզն ընթանա մինչև վերջ, և այն անջատվի հիդրոքսիդի տեսքով, ավելացնում են **կավիճ**.

$$Fe(OH)SO_4 + CaCO_3 + H_2O = Fe(OH)_3 + CaSO_4 + CO_2:$$

Պղինձը և **կադմիումն** անջատելու համար $ZnSO_4$-ի լուծույթին ավելացնում են ցինկի փոշի: Մետաղական պղինձը և կադմիումը նստում են ցինկի վրա (ստացվում է, այսպես կոչված, պղնձակադմիումային «կեյկ»՝ կեղև):

Մաքրված $ZnSO_4$-ի լուծույթը ենթարկում են էլեկտրոլիզի՝ որպես կատոդ օգտագործելով մաքուր **ալյումին**, իսկ որպես անոդ՝ մաքուր **կապար**: Կատոդի վրա անջատվում է մաքուր ցինկ, իսկ անոդային տարածությունում՝ ծծմբական թթու, որը նորից օգտագործվում է սֆելերիտի թրծումից ստացված ցինկի օքսիդի մշակման համար.

$$2ZnSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{էլեկ.}} 2Zn + 2H_2SO_4 + O_2:$$

Հրամետաղագործական եղանակով մշակման ենթարկում են ZnS-ով հարուստ հանքանյութերը: Հանքի խտանյութը եռակալում են կոքսի հետ: Այդ նպատակով բաղադրամասերի խառնուրդն այրում են և ստացված ձուլակտորները նորից թրծում ավելի բարձր ջերմաստիճանում.

$$ZnO + C = Zn + CO:$$

Նշված եղանակի թերությունն այն է, որ ստացված ցինկը մաքուր չէ, սակայն շատ նպատակներով այդպիսի ցինկը ազատորեն կիրառելի է:

Կադմիում ստացվում է Zn-ի հանքերի կոմպլեքս մշակման ժամանակ:

Ցինկի խաբուսակի խտանյութը շիկացնելիս ZnO-ի հետ ստացվում է նաև CdO, որը, լինելով հեշտ ցնդող, նստում է խտացնող սարքերի ավելի հեռու գոտում: Օքսիդից մետաղական կադմիում կարելի է ստանալ չոր ճանապարհով, այսինքն՝ տաքացման պայմաններում ջրածնով, ածխածնով կամ մետաղական Mg-ով այն վերականգնելով.

$$Mg + CdO = Cd + MgO:$$

Կադմիումի սինթեզի անմիջական հումք է պղնձակադմիումային **սորախիցը** (կեկ), որն առաջանում է ջրամետաղագործական եղանակով ցինկի արտադրության ժամա-

նակ: Սորախիցը պարունակում է ցինկ և կադմիում, ինչպես նաև պղինձ ու կապար: Այդ բոլոր տարրերը սորախիցում ազատ վիճակում են:

Կադմիումն անջատելու համար սորախիցն օքսիդիչի առկայությամբ լուծում են ծծմբական թթվում (պղինձն այդ ժամանակ մնում է նստվածքում) և նորից ցինկի փոշով նստեցնում (ցեմենտացում).

$$Zn + Cd^{2+} = Cd + Zn^{2+}$$

Կադմիումը մաքրում են **ֆիզիկական, քիմիական** կամ **էլեկտրաքիմիական** եղանակներով:

Ֆիզիկական եղանակով մաքրման համար «հում» կադմիումն ածխի առկայությամբ թորում են վակուումում կամ ջրածնի միջավայրում:

Քիմիական եղանակով մաքրման համար «հում» կադմիումը լուծում են նոսր ծծմբական թթվում և կադմիումը նստեցնում **CdS**-ի տեսքով: Այդ նպատակով ստացված լուծույթը պղպջակավորում են H_2S-ով. կադմիումի սուլֆիդը նստում է՝ պարունակելով փոքր քանակությամբ **CuS** և **ZnS**: Խառնուրդը **HCl**-ում լուծելուց հետո մշակում են $(NH_4)_2CO_3$-ով:

$CdCO_3$-ը նստում է, իսկ ցինկի և պղնձի միացությունները մնում են լուծույթում: Լվանալուց և չորացնելուց հետո $CdCO_3$-ը շիկացումով փոխարկում են **CdO**-ի և վերականգնում ածխով:

էլեկտրաքիմիական եղանակով մաքրման համար «հում» կադմիումը լուծում են նոսր ծծմբական թթվում և ենթարկում էլեկտրոլիզի՝ օգտագործելով կապարային անոդ և ալյումինե կատոդ.

$$2CdSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{էլեկ.}} 2Cd + O_2 + 2H_2SO_4:$$

Սնդիկը ստացվում է **կինովարի** թրծումից: Ի տարբերություն ցինկի և կադմիումի սուլֆիդների՝ 500^0C-ում թրծելիս կինովարը փոխարկվում է մետաղի.

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2:$$

Գործընթացն արագացնելու համար կինովարի թրծման ռեակտորի մեջ ավելացնում են երկաթ կամ կալցիումի օքսիդ, որոնք կապում են սուլֆիդային ծծումբը՝ առաջացնելով ավելի ջերմակայուն միացություն, քան կինովարն է.

$$HgS + Fe = Hg + FeS:$$

$$4HgS + 4CaO = 4Hg + 3CaS + CaSO_4:$$

Եթե կինովարը պարունակում է Fe_2O_3, ապա սնդիկ կարելի է ստանալ հետևյալ ռեակցիայով.

$$7HgS + 2Fe_2O_3 = 7Hg + 4FeS + 3SO_2:$$

Սնդիկ կարելի է ստանալ նաև ջրամետաղագործական եղանակով: Այսպես, կինովարը լուծում են նատրիումի սուլֆիդի հիմնային լուծույթում, այնուհետև սնդիկն անջատում են ալյումինի փոշով կամ էլեկտրոլիտային ճանապարհով.

$$HgS + Na_2S = Na_2[HgS_2],$$

$$3Na_2[HgS_2] + 8NaOH + 2Al + 4H_2O = 3Hg + 2Na[Al(OH)_4(H_2O)_2] + 6Na_2S:$$

Հարկ է նշել, որ այս եղանակն այժմ արդյունաբերական արժեք չունի:

Սնդիկի մաքրումը կատարվում է կա՛մ վակուումում թորելով, կա՛մ ազոտական թթվով մշակելով:

Ազոտական թթվի օգտագործումը հիմնված է այն բանի վրա, որ առաջացած **Hg (I)** և **Hg (II)** նիտրատները շատ ակտիվ մետաղների օքսիդիչներ են, օրինակ.

$$Zn^0 + Hg_2^{+2} = 2Hg + Zn^{+2},$$

$$Zn^0 + Hg^{+2} = Hg + Zn^{+2}:$$

Կոպերնիկումն արհեստական եղանակով սինթեզված տարր է. այն ստացվում է պլուտոնիում-**242** իզոտոպը կալցիում-**48** իզոտոպով ճառագայթահարելով: Նախ առաջանում է **114**-րդ տարրի իզոտոպ՝ ^{289}Fl, որը **α** ճառագայթումով փոխարկվում է ^{285}Cn-ի.

$$^{242}_{94}Pn + ^{48}_{20}Ca \rightarrow ^{289}_{114}Fl + ^{1}_{0}n,$$

$$^{289}_{114}Fl \rightarrow ^{285}_{112}Cn + ^{4}_{2}\alpha:$$

Ցինկի արտադրաքանակի մոտ կեսն օգտագործվում է երկաթը կերամաշումից պաշտպանելու համար և արույրի արտադրության մեջ: Ցինկապատված երկաթը պողպատե թիթեղ է, որը պատված է ցինկի բարակ շերտով: Ցինկապատումը կատարվում է էլեկտրոլիտային եղանակով, մետաղի գոլորշիները փոշիացնելով կամ իրը հալույթի մեջ սուզելով: Ցինկն օգտագործվում է կենցաղային իրերի և որոշ գալվանական մարտկոցների ու կուտակիչների արտադրության մեջ, ինչպես նաև ոսկու, արծաթի, ինդիումի և այլ մետաղների արդյունաբերության մեջ՝ որպես վերականգնիչ: Ցինկի օքսիդը՝ որպես սպիտակ գունանյութ, կիրառվում է լաքաներկային արտադրության («ցինկային սպիտականերկ»), ինչպես նաև բժշկության մեջ:

Կադմիումը ցինկի նման օգտագործվում է երկաթե և պողպատե իրերի պաշտպանիչ ծածկույթ ստեղծելու համար: Ի տարբերություն ցինկային կադմիումային ծածկույթները իրերի մեխանիկական դեֆորմացիայի ժամանակ չեն շերտանջատվում, ինչպես նաև պահպանում են կայունությունը ծովային ջրում և օդի մեծ խոնավության դեպքում: **Կադմիումային ձողերն** օգտագործվում են միջուկային ռեակտորներում՝ որպես նեյտրոնների կլանիչներ: Կադմիումի կիրառության կարևոր ոլորտ է հիմնային կուտակիչների արտադրությունը: **Կադմիումի սուլֆիդն** օգտագործվում է որպես գունանյութ, իսկ **սելենիդը** և **տելուրիդը՝** արևային մարտկոցներում ինֆրակարմիր ճառագայթները կլանելու համար:

Մեծ քանակությամբ **սնդիկ** օգտագործվում է **NaCl**-ի ջրային լուծույթի էլեկտրոլիզի ժամանակ, ինչպես նաև հանքանյութերը մշակելիս (ամալգամային մետաղագործություն):

Սնդիկը ջերմաչափերը, ճնշաչափերը (բարոմետր) և մանոմետրերը (հեղուկների ու գազերի ճնշումը չափող սարք) աշխատեցնող նյութ է: Էլեկտրատեխնիկայում այն փոփոխական հոսանքի, ուղղորդիչների, ցերեկային լամպերի և սնդիկային վակուումային պոմպերի բաղադրիչ մաս է:

3.5. ՊԱՐԶ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ԵՎ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ցինկի խմբի տարրերի բնութագրական ֆիզիկական հատկություններն են **սպիտակաարծաթագույնը, փափկությունը** և **դյուրահալությունը** (աղյուսակ 3.2), ընդ որում, **սնդիկը** սովորական պայմաններում միակ **հեղուկ** մետաղն է:

Աղյուսակ 3.2

12-րդ խմբի տարրերի ֆիզիկական հատկությունները

Հատկությունը	Zn	Cd	Hg
Հալման ջերմաստիճանը, ^{0}C	419	321	-39
Եռման ջերմաստիճանը, ^{0}C	907	767	357
Հալման էնթալպիան, կՋ/մոլ	6,67	6,61	2,33
Գոլորշիացման էնթալպիան, կՋ/մոլ	115,3	99,9	59,2
Ատոմացման էնթալպիան*, կՋ/մոլ	130,7	112,0	61,3
Խտությունը*, գ/սմ^3	7,14	8,65,	13,53
Կարծրությունն ըստ Մոոսի սանդղակի	2,5-2,9	2	1,5 (պինդ վիճակում)
էլեկտրական դիմադրությունը**, մկO_h • սմ	5,8	7,5	95,8
Ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալը՝ E^0 (M^{2+}/M^0), Վ	-0,762	-0,402	+0,853

* 25^{0}C-ում:

** 22^{0}C-ում:

Ցինկը և **կադմիումն** ունեն վեցանիստային խիտ դասավորություն: Ներսի շերտում մետաղի ատոմների միջև հեռավորությունը **10 %**-ով փոքր է հարևան շերտերի ատոմների միջև հեռավորությունից: Կադմիումը փափուկ է ցինկից և հեշտությամբ գոլորշիանում է:

Ցինկը սենյակային ջերմաստիճանում **փխրուն** է, սակայն **100^{0}C** տաքացնելիս դառնում է **պլաստիկ**, **գլոցվում** է բարակ թիթեղի և ձգվում է լարի տեսքով: **200^{0}C**-ում այն նորից փխրուն է դառնում: **Կադմիումը,** հակառակը, սենյակային ջերմաստիճանում կռելի և ձգվող մետաղ է, կտրվում է դանակով: **80^{0}C**-ում դառնում է փխրուն և կարող է վերածվել փոշու:

Ցինկի խմբի տարրերը ցածր հալման ջերմաստիճանով և ցնդելիությամբ խիստ տարբերվում են անցման շարքի տիպիկ տարրերից, որոնք, որպես կանոն, մետաղական վիճակում դժվարահալ են:

Լրիվ լրացված **d** օրբիտալները չեն կարող մետաղական կապի առաջացման մեջ համարժեքային ներդրում ունենալ, այդ պատճառով այն ձևավորվում է միայն արտաքին **s** էլեկտրոններով և համեմատաբար թույլ է: Դա հանգեցնում է խմբում վերևից ներքև բյուրեղացանցի էներգիայի նվազման:

Սնդիկը ջրում չլուծվող, մետաղական փայլով ծանր հեղուկ է: Երկար թափահարելով՝ այն կարելի է մանրացնել՝ վերածելով **սև փոշի** հիշեցնող փոքրագույն մասնիկների: Սնդիկը մածուցիկ հեղուկների հետ խառնելիս առաջանում է միասեռ էմուլսիա, որը հարյուրավոր տարիներ առաջ օգտագործվել է որպես դեղամիջոց:

Սնդիկի ոչ սովորական ցածր հալման ջերմաստիճանը պայմանավորված է ռելյատիվիստային երևույթով, **s^2** օրբիտալի սեղմելիությամբ և մետաղական կապին դրա մասնակցության անհնարինությամբ (**6s^2** զույգի «չեզոքություն»): Դա է պատճառը, որ, մյուս մետաղների համեմատ, սնդիկն ունի բացառիկ բարձր էլեկտրական դիմադրություն: Այն **-39^{0}C**-ում բյուրեղանում է՝ առաջացնելով **շեղանկյունային** բյուրեղներ, որոնցում սնդիկի յուրաքանչյուր ատոմ շրջապատված է վեց մոտ գտնվող (**0,300** նմ) և վեց ավելի հեռու գտնվող ատոմներով (**0,347** նմ): **-194^{0}C**-ում առաջանում է ծավալակենտրոնացված ցանցով **β քառանկյունային** ձևափոխություն:

Սնդիկն օժտված է մյուս մետաղներին ոչ բնութագրական մի շարք հատկություններով: Օրինակ՝ այն, չնայած աննշան, բայց լուծվում է ջրում **25^{0}C**-ում (**1000** գ ջրում՝ **6** մգ), բենզոլում և դիօքսանում: Սնդիկն ունի գոլորշիների բարձր ճնշում (**25^{0}C**-ում՝ **0,25** Պա), այսինքն՝ հեշտությամբ գոլորշիանում է՝ վերածվելով միատոմանի գազի: Սնդիկի գոլորշիները խիստ թունավոր են: Թափված սնդիկի կաթիլները հավաքում են պղնձե

կամ արույրե գոգաթիակով (սնդիկը կպչում է մետաղի մակերևույթին): Ճեղքերում լցված սնդիկի կաթիլները կապում են ծծմբով կամ $FeCl_3$-ի լուծույթով.

$$Hg + S = HgS,$$

$$2FeCl_3 + 2Hg = 2FeCl_2 + Hg_2Cl_2:$$

Ըստ ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալների արժեքների (աղյուսակ 3.2)՝ խմբում վերևից ներքև պարզ նյութերի ակտիվությունը թուլանում է:

Քիմիական տեսանկյունից **ցինկը** և **կադմիումը** ակտիվ մետաղներ են, իսկ **սնդիկը** քիմիապես չեզոք է:

Սնդիկին բնութագրական է **+1** օքսիդացման աստիճանը, ինչը հանգեցնում է **Hg – Hg** կապ պարունակող $[Hg_2]^{2+}$ խմբավորումների առաջացմանը:

Ցինկն օդում պահելուց խամրում է՝ պատվելով մետաղը հետագա օքսիդացումից պաշտպանող օքսիդի (**ZnO**) նուրբ թաղանթով: Օքսիդացումն ավելի հեշտ է ընթանում օդում բարձր խոնավության և ածխաթթու գազի առկայության դեպքում, երբ մթնոլորտային պայմաններում ցինկի մակերևույթին առաջանում է **հիմնային** կարբոնատի նուրբ թաղանթ՝ $nZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot H_2O$ (**n = 1** կամ **2**), որը նույնպես շատ լավ պաշտպանում է մետաղը հետագա օքսիդացումից:

Ցինկի գոլորշիներն օդում այրվում են, և եթե ցինկի բարակ թիթեղը շիկացվի գազայրիչի կրակով, ապա այն կայրվի կանաչագույն բոցով՝ առաջացնելով օքսիդի սպիտակ ծուխ:

Կադմիումը և **սնդիկն** օդում կայուն են և չեն կորցնում մետաղական փայլը: Օքսիդի **(MO)** առաջացումով դրանց փոխազդեցությունը թթվածնի հետ տեղի է ունենում մոտ **350^{0}C**-ում:

Սնդիկը հեշտությամբ օքսիդանում է O_3-ով՝ փոխարկվելով սև Hg_2O-ի.

$$2Hg + O_3 = Hg_2O + O_2:$$

Բարձր ջերմաստիճանում **ցինկը** և **կադմիումը** փոխազդում են հալոգենների, ծծմբի և ֆոսֆորի հետ: Սնդիկը, ի տարբերություն ցինկի և կադմիումի, հալոգենների և ծծմբի հետ փոխազդում է արդեն սենյակային ջերմաստիճանում՝ առաջացնելով համապատասխան երկհալոգենիդներ և սուլֆիդ: Դա պայմանավորված է ռեակցիան խիստ արագացնող սնդիկի հեղուկ վիճակով, սակայն ֆոսֆորի հետ այն չի փոխազդում:

12-րդ խմբի տարրերը ջրածնի, ազոտի և ածխածնի հետ չեն փոխազդում: Այդ տարրերի հետ դրանց միացությունները ստացվում են կողմնակի ճանապարհով:

Չնայած մետաղների լարվածության շարքում **ցինկը** և **կադմիումը** ջրածնից բավականին ձախ են գտնվում, բայց և այնպես իրենց մակերևույթին առաջացած հիդրօքսիդների պաշտպանիչ թաղանթի պատճառով դրանք սովորական պայմաններում ջրի հետ չեն փոխազդում: Սակայն կարմիր շիկացման ջերմաստիճանում փոխազդում են ջրային գոլորշու հետ.

$$M + H_2O = MO + H_2:$$

Ցինկը և **կադմիումը** փոխազդում են ոչ օքսիդիչ թթուների հետ՝ անջատելով ջրածին.

$$M + 2HCl = MCl_2 + H_2,$$

$$M + H_2SO_{4(ն)} = MSO_4 + H_2:$$

Թթուներում հատկապես լավ է լուծվում նվազ ակտիվ մետաղներ (օրինակ՝ պղինձ և կադմիում) պարունակող տեխնիկական ցինկը: Շատ մաքուր մետաղները կինետիկական պատճառներով կայուն են թթուների հանդեպ: Ռեակցիան արագացնելու համար լուծույթին ավելացնում են փոքր քանակությամբ պղնձարջասպ:

Օքսիդիչ թթուներում երեք մետաղներն էլ լուծվում են: Վերականգնված արգասիքների բաղադրությունը կախված է թթվի կոնցենտրացիայից: Օրինակ կարող է ծառայել ցինկի և տարբեր կոնցենտրացիաներով ազոտական թթվի փոխազդեցությունը.

$$Zn + 4HNO_{3(խիտ)} = Zn(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O,$$

$$3Zn + 8HNO_{3(40\ \%)} = 3Zn(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O,$$

$$4Zn + 10HNO_{3(20\ \%)} = 4Zn(NO_3)_2 + N_2O + 5H_2O,$$

$$5Zn + 12HNO_{3(6\ \%)} = 5Zn(NO_3)_2 + N_2 + 6H_2O,$$

$$4Zn + 10HNO_{3(0,5\ \%)} = 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O:$$

Գործընթացի ուղղվածության վրա ազդում են նաև ջերմաստիճանը, մետաղի մաքրությունը, ռեակցիայի տևողությունը և թթվի քանակությունը:

Խիտ ծծմբական թթուն ցինկով և կադմիումով սովորաբար վերականգնվում է մինչև SO_2.

$$M + 2H_2SO_4 = MSO_4 + SO_2 + 2H_2O,$$

սակայն ցինկը կարող է ծծմբական թթուն վերականգնել մինչև ծծումբ, մինչև անգամ H_2S.

$$4Zn + 5H_2SO_4 \overset{t^0}{=} 4ZnSO_4 + H_2S + 4H_2O:$$

Սնդիկը, մետաղների լարվածության շարքում գտնվելով ջրածնից աջ, H^+ իոնները չի վերականգնում, սակայն պետք է նշել, որ քլորաջրածնի հետ փոխազդում է խոնավության պայմաններում՝ առաջացնելով միահալոգենիդներ, իսկ բրոմաջրածնի և յոդաջրածնի հետ՝ սովորական պայմաններում:

Սառը պայմաններում սնդիկը խիտ ծծմբական թթվի հետ չի փոխազդում, ինչի շնորհիվ չոր սնդիկը երկար ժամանակ կարելի է պահել խիտ ծծմբական թթվի շերտի տակ, սակայն տաքացնելիս տեղի է ունենում օքսիդացում.

$$Hg + 2H_2SO_4 \overset{t^0}{=} HgSO_4 + SO_2 + 2H_2O:$$

Ավելցուկով վերցված խիտ ազոտական թթվի ազդեցությամբ սնդիկը փոխարկվում է երկարժեք նիտրատի,

$$Hg + 4HNO_3 = Hg(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O,$$

իսկ ավելցուկով վերցված սնդիկի և նոսր ազոտական թթվի փոխազդեցությունն այլ ընթացք ունի.

$$6Hg + 8HNO_3 = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O:$$

Սնդիկը հեշտությամբ լուծվում է արքայաջրում՝ առաջացնելով **սուլեմա**.

$$3Hg + 2HNO_3 + 6HCl = 3HgCl_2 + 2NO + 4H_2O:$$

Պայմանավորված հիդրոքսիդի երկդիմությամբ՝ մետաղական ցինկը լուծվում է հիմքերի լուծույթներում.

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

Կադմիումը և սնդիկը նման հատկություն չունեն. կադմիումը՝ կոմպլեքսագոյացման հանդեպ թույլ հակումի, իսկ սնդիկը՝ հիդրոքսիդի անկայունության պատճառով:

Կոմպլեքսագոյացման հաշվին, ի տարբերություն նույնպես երկդիմի ալյումինի, ցինկը լուծվում է նաև ամոնիակի ջրային լուծույթում.

$$Zn + 4NH_3 \cdot H_2O = [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + H_2 + 2H_2O:$$

Ցինկը և կադմիումը փոխազդում են ամոնիումի նիտրատի խիտ լուծույթի հետ՝ այն վերականգնելով մինչև նիտրիդ, ինչպես նաև երկաթի (III) և պղնձի (II) աղերի հետ.

$$NH_4NO_3 + Zn = NH_4NO_2 + ZnO,$$

$$Cd + CuSO_4 = CdSO_4 + Cu:$$

Սնդիկը հեշտությամբ վերականգնում է եռարժեք երկաթի քլորիդը և քլորատը՝ առաջացնելով միարժեք աղեր.

$$2Fe(ClO_3)_3 + 2Hg = Hg_2(ClO_3)_2 + 2Fe(ClO_3)_2:$$

Zn-ի խմբի տարրերը միմյանց և շատ այլ մետաղների հետ առաջացնում են համահալվածքներ, որոնցից առավել մեծ կիրառություն ունի **արույրը՝ պղնձի** և **ցինկի** համահալվածքը: **Կադմիումի** շատ համահալվածքներ դյուրահալ են, օրինակ՝ Վուդի համահալվածքը (**50 % Bi, 25% Pb, 12,5 % Cd** և **12, 5 % Sn**) հալվում է **68^{0}C**-ում:

Պարբերական համակարգի 1-ին և 2-րդ խմբերի մետաղները բուռն փոխազդում են սնդիկի հետ՝ առաջացնելով միացություններ, 3-10-րդ խմբերի մետաղները գործնականում սնդիկում չեն լուծվում կամ քիչ են լուծվում, 11-15-րդ խմբերի մետաղների լուծելիությունը նորից կտրուկ մեծանում է, բայց ոչ միացություն առաջացնելու հակումով: Պարբերության համարի աճին զուգահեռ՝ սովորաբար մետաղների լուծելիությունը սնդիկում մեծանում է:

Սնդիկի համահալվածքները՝ **ամալգամները** (արաբերեն՝ «համահալվածք»), լինում են հեղուկ կամ խմորանման, ընդ որում, դրանց ագրեգատային վիճակը կախված է սնդիկի և մետաղի մոլային հարաբերությունից: Որոշ մետաղներ, այդ թվում՝ նաև քիմիական ակտիվ երկաթը, սնդիկի հետ չեն փոխազդում, ինչը հնարավորություն է տալիս երկաթե տարաներն օգտագործելու սնդիկի պահպանման և տեղափոխման համար:

Ամալգամների սինթեզի ամենապարզ եղանակը սնդիկի փոխազդեցությունն է համապատասխան մետաղի հետ: Հաճախ կիրառվում է նաև էլեկտրաքիմիական սինթեզը: Օրինակ՝ **NaOH**-ի էլեկտրոլիզի ժամանակ սնդիկե կատոդի վրա առաջանում է խմորանման նատրիումի ամալգամ: Էլեկտրոլիզի գումարային հավասարումը հետևյալն է.

$$4NaOH + 4Hg = 4Na/Hg + 2H_2O + O_2:$$

Նատրիում-սնդիկ համակարգում գոյություն ունեն մի շարք միացություններ՝ **$NaHg_2$, Na_7Hg_8, $NaHg$** և այլն, որոնցից սնդիկի ցածր պարունակություն ունեցողները կազմված են նատրիումի բյուրեղացանցի դատարկ հատվածներում ներդրված **Hg**-ի առանձնացված ատոմներից կամ առանձին կլաստերներից: Օրինակ՝ **Na_3Hg_2** միացությունը պարունակում է **Hg_4^{6-}** հարթաքառակուսային կլաստերներ (նկ. 3.1):

Նկ. 3.1. Na_3Hg_2 ամալգամի կառուցվածքը

Ամալգամում պարունակվող մետաղի քիմիական հատկություններն էապես չեն փոխվում: Այսպես, ջրի հետ շփվելիս նատրիումի ամալգամն անջատում է ջրածին, և առաջանում է **NaOH**, այսինքն՝ ռեակցիան տեղի է ունենում այնպես, ինչպես մետաղական նատրիումի դեպքում, սակայն ընթանում է ավելի մեղմ, այդ պատճառով լաբորատոր պրակտիկայում նատրիումի ամալգամն օգտագործվում է որպես վերականգնիչ: Որպես վերականգնիչ օգտագործվում է նաև ցինկի ամալգամը (Զոնսի ռեդուկտոր):

3.6. 12-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ընդհանրապես տարաատոմային միացություններում 12-րդ խմբի տարրերին բնութագրական է **+2** օքսիդացման աստիճանը, սակայն սնդիկի համար հայտնի են $[Hg_2]^{2+}$ խմբավորումներ պարունակող միացություններ, որոնցում սնդիկի օքսիդացման աստիճանը **+1** է:

12-րդ խմբի տարրերի ատոմները **+2** օքսիդացման աստիճանում ունեն ավարտված d^{10} էլեկտրոնային մակարդակ, ինչը բացառում է **d-d** անցումները: Այդ պատճառով **M**-ի (II) միացությունների մեծ մասն անգույն է: Գունավոր են միայն այն միացությունները, որոնցում մեծ է բյուրեղների արատի կոնցենտրացիան, օրինակ՝ օքսիդները, կամ

առկա է ուժեղ բևեռացնող զուգընկերոջ ատոմ: Վերջինները հանգեցնում են լրացուցիչ բևեռացման և դրա հետևանքով այդպիսի ատոմից 12-րդ խմբի տարրերին էլեկտրոնային խտության մասնակի անցման, ինչպես **սնդիկի (II)** յոդիդի դեպքում: Էլեկտրոնների նման անցումը և գույնի առաջացումն ավելի բնութագրական են սնդիկի ածանցյալներին, քանի որ այն ունի զգալի բևեռացնող ազդեցություն և ուժեղ բևեռանում է:

Հայտնի են 12-րդ խմբի տարրերի՝ **MO** բաղադրությամբ օքսիդները, իսկ սնդիկի համար՝ նաև **Hg_2O** օքսիդը: **MO** բաղադրությամբ օքսիդներն օժտված են որոշակի ցնդելիությամբ (մինչև հալման ջերմաստիճանին հասնելը թթվածնի և մետաղի՝ տարբեր ջերմաստիճաններում քայքայումով), ինչը վկայում է **M–O** կապի առաջացման մեջ **համարժեքային** ներդրման մասին: **MO**-ի օդակախույթները (աերոզոլ) խիստ թունավոր են:

Ցինկի օքսիդը (ZnO), որը բնության մեջ հանդիպում է **ցինկիտ** հանքատեսակի տեսքով, սպիտակ բարակ թելիկների տեսքով (ալքիմիկոսների պատկերացմամբ՝ **«փիլիսոփայական բուրդ»**) ստացվում է մետաղն օդում շիկացնելիս: Այն կարելի է ստանալ նաև ցինկի հիդրոքսիդի, կարբոնատի և նիտրատի ջերմային քայքայումով.

$$Zn(OH)_2 \xrightarrow{t^0} ZnO + H_2O,$$

$$ZnCO_3 \xrightarrow{t^0} ZnO + CO_2,$$

$$2Zn(NO_3)_2 \xrightarrow{t^0} 2ZnO + 4NO_2 + O_2:$$

Ցինկի օքսիդը **վյուրցիտի** կառուցվածքով, դժվարահալ ($t_{հալ}$ = 975^{0}C), ջրում դժվարալույծ սպիտակ բյուրեղային նյութ է: Տաքացնելիս թթվածնի ատոմների աննշան կորստի հետևանքով առաջացող ոչ տարրաչափական ZnO_{1-x} ֆազի պատճառով այն դեղնում է, իսկ սառեցնելիս սպիտակ գույնը դանդաղ վերականգնվում է:

Ցինկի օքսիդը կիսահաղորդիչ է: Կախված **ZnO**-ի սինթեզի պայմաններից՝ հաղորդականության տեսակը փոխվում է: Այսպես, եթե **ZnO**-ն բարձր ջերմաստիճանում պահվի թթվածնի ցածր ճնշման տակ, ապա այն ձեռք կբերի **էլեկտրոնային** հաղորդականություն **(n տեսակի կիսահաղորդիչ)**, որը տարբերվում է սովորական **ZnO**-ին բնորոշ խոռոչային հաղորդականությունից **(p տեսակի կիսահաղորդիչ)**:

ZnO-ն լուծվում է թթուներում և հիմքերում, այսինքն՝ դրսևորում է երկդիմի հատկություններ.

$$ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O,$$

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

Մոտ **1000^{0}C**-ում ցինկի օքսիդը տարբեր վերականգնիչներով վերականգնվում է՝ փոխարկվելով մետաղական ցինկի.

$$ZnO + H_2 = Zn + H_2O,$$

$$ZnO + CO = Zn + CO_2:$$

Տաքացնելիս լուծվում է **SiO_2**-ում և **B_2O_3**-ում՝ առաջացնելով ապակենման զանգված.

$$2ZnO + SiO_2 = Zn_2SiO_4,$$

$$ZnO + B_2O_3 = Zn(BO_2)_2:$$

Տաքացման պայմաններում լուծվում է որոշ օքսիդներում՝ առաջացնելով **ցինկատներ**, օրինակ՝ Ռինմանի կանաչ.

$$ZnO + CoO = CoZnO_2:$$

Ցինկի օքսիդը սպիտակներկ անունով օգտագործվում է որպես ներկերի գունանյութ, ռեզինի արտադրության մեջ՝ որպես լցանյութ, հատուկ ապակիների և արծնի արտադրություններում (փոխարինում է թունավոր **PbO**-ին): Մաքուր պատրաստուկը մտնում է կոսմետիկ քսուքների և մաշկաքսուքների բաղադրության մեջ:

Կադմիումի օքսիդը (CdO), որը բնության մեջ հանդիպում է **մոնտեպոնիտ** հանքատեսակի տեսքով, ստացվում է նույն եղանակներով, ինչ ցինկի օքսիդը: Այն **900^{0}C**-ում քայքայումով ցնդող, ջրում դժվարալույծ դարչնագույն բյուրեղային նյութ է: Դրսևորում է նույն հատկությունները, ինչ ցինկի օքսիդը, միայն այն տարբերությամբ, որ դրա **երկդիմի** հատկություններն ավելի թույլ են արտահայտված, քան ցինկի օքսիդինը, ինչի պատճառով լուծվում է միայն հիմքերի խիտ լուծույթներում.

$$CdO + 2NaOH + H_2O = Na_2[Cd(OH)_4]:$$

Կադմիումի օքսիդը մտնում է արծնի բաղադրության մեջ:

Սնդիկի օքսիդն ունի երկու տարատեսակ՝ **կարմիր** և **դեղին**:

Կարմիր օքսիդը ստանում են մետաղական սնդիկը **350^{0}C**-ում թթվածնի կամ օդի միջավայրում շիկացնելով կամ սնդիկի **(II)** նիտրատի ջերմային քայքայումով, ինչպես նաև ավելցուկով վերցված հիմքում **$K_2[HgI_4]$**-ի լուծույթը **50^{0}C**-ում երկար ժամանակ պահելով.

$$2Hg(NO_3)_2 = 2HgO + 4NO_2 + O_2,$$

$$K_2[HgI_4] + 2KOH = HgO + 4KI + H_2O:$$

Սնդիկի (II) աղերի լուծույթի վրա հիմքով ազդելիս առաջանում է սնդիկի **դեղին** օքսիդ.

$$Hg(NO_3)_2 + 2KOH = 2KNO_3 + HgO + H_2O:$$

Սնդիկի կարմիր և դեղին օքսիդները բազմաձևություններ չեն. դրանք տարբերվում են միայն մասնիկների չափերով (դեղինի մասնիկներն ավելի փոքր են):

Սնդիկի օքսիդը կառուցված է O – Hg – O գծային հատվածներից առաջացած հարթ պարույրաձև շղթաներից, որոնք իրար նկատմամբ թեքված են 107^0 անկյան տակ (նկ. 3.2):

Նկ. 3.2. HgO-ի կառուցվածքը

Սնդիկի օքսիդը ջրում չի լուծվում, ունի հիմնային բնույթ, ի տարբերություն ZnO-ի և CdO-ի՝ ջերմաստիճանի նկատմամբ անկայուն է և 400^0C-ից բարձր ջերմաստիճանում քայքայվում է բաղադրիչ մասերի: Վերականգնիչներով վերականգնվում է ավելի ցածր ջերմաստիճաններում, քան նախորդ երկու օքսիդները: Օրինակ՝ սնդիկի դեղին օքսիդը ջրածնով վերականգնվում է (կատալիզվում է կա՛մ CuO-ով, կա՛մ Al_2O_3-ով) 50-120^0C-ում, իսկ կարմիրը՝ 90-200^0C-ում:

Սնդիկի օքսիդը լուծվում է ալկալիական մետաղների հալոգենիդների լուծույթնե-րում՝ առաջացնելով համապատասխան հիդրօքսիդ, օրինակ.

$$HgO + 4KI + H_2O = K_2[HgI_4] + 2KOH:$$

Չոր քլորով HgO-ի վրա ազդելիս առաջանում են Cl_2O և սնդիկի օքսիքլորիդ.

$$3HgO + Cl_2 = Hg_3O_2Cl_2 + Cl_2O,$$

իսկ նույն փոխազդեցությունը տաքացման պայմաններում ընթանում է թթվածնի անջատումով.

$$2HgO + Cl_2 = Hg_2Cl_2 + O_2:$$

HgO-ի ջրային կախույթը քլորով մշակելիս առաջանում է HOCl.

$$3HgO + 2Cl_2 + H_2O = 2HOCl + Hg_3O_2Cl_2:$$

Սնդիկի օքսիդն ալկալիական մետաղների պերօքսիդների կամ գերպերօքսիդների հետ հալելիս ստացվում են $M_2[HgO_2]$ բաղադրությամբ **մերկուրատներ**.

$$2HgO + 2Na_2O_2 = 2Na_2[HgO_2] + O_2:$$

Մերկուրատները ջրում քայքայվող անգույն նյութեր են.

$$K_2[HgO_2] + H_2O = 2KOH + HgO:$$

Դրանց կառուցվածքում առկա են $[O\text{-}Hg\text{-}O]^{2-}$ գծային իոններ:

Սնդիկի օքսիդը NH_4OH-ի միջավայրում տաքացնելիս ստացվում է մանրաբյուրեղային դեղին փոշի **(Միլլոնի հիմք)**.

$$2HgO + NH_4OH = Hg_2NH_2(OH)_3:$$

Սնդիկի կարմիր օքսիդը նավերի արտաքին մասի հատակի հակակերամաշային ծածկույթի գունանյութ է, իսկ դեղինը մտնում է մաշկային քսուքների բաղադրության մեջ:

Ընդհանրացնելով կարող ենք նշել, որ 12-րդ խմբի մետաղների օքսիդների հիմնային հատկությունները խմբում վերևից ներքև ուժեղանում են, իսկ շարքում նույն ուղղությամբ ուժեղանում են օքսիդիչ հատկությունները, ինչն արտահայտվում է դրանց վերականգնման ջերմաստիճաններում. **ցինկի օքսիդն** ածխով վերականգնվում է 900^0C-ում, **կադմիումինը՝** 500^0C-ում, իսկ **սնդիկի** օքսիդը 400^0C-ից բարձր ջերմաստիճանում քայքայվում է նույնիսկ առանց վերականգնիչի:

Ցինկի խմբի տարրերն առաջացնում են նաև **պերօքսիդներ**, որոնք ստացվում են դրանց աղերի կամ հիդրօքսիդների (ZnO_2-ի և CdO_2-ի դեպքում) վրա ջրածնի պերօքսիդով ազդելիս: **Սնդիկի պերօքսիդ** կարելի է ստանալ նաև դեղին օքսիդի վրա -20^0C-ում 30 %-անոց H_2O_2-ով ազդելով.

$$HgO + H_2O_2 = HgO_2 + H_2O:$$

Դրանք ավելի անկայուն են, քան հողալկալիական մետաղների պերօքսիդները: Թթուների ազդեցությամբ այդ պերօքսիդները քայքայվում են՝ անջատելով H_2O_2.

$$MO_2 + 2HCl = MCl_2 + H_2O_2:$$

Ցինկի պերօքսիդն օժտված է հականեխիչ հատկությամբ և հաճախ քսուքների բաղադրության մեջ փոխարինում է **ZnO**-ին:

Սնդիկի (I) օքսիդն այնքան անկայուն է, որ դրա գոյությունը հաճախ կասկածի տակ է դրվում, և այն պատկերացվում է որպես **Hg**-ի և **HgO**-ի խառնուրդ: Բայց և այնպես, սնդիկի **(I)** օքսիդը դիտարկվում է որպես ջրում չլուծվող սև նյութ, որն առաջանում է սնդիկի **(I)** աղերի և հիմքերի փոխազդեցության հետևանքով.

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2KOH = Hg_2O + 2KNO_3 + H_2O:$$

Քանի որ ենթադրվող Hg_2O-ն լուծվում է միայն թթուներում, դրան վերագրում են հիմնային հատկություն.

$$Hg_2O + 2HNO_3 = Hg_2(NO_3)_2 + H_2O:$$

3.7. 12-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴՆԵՐԸ ԵՎ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ԱՂԵՐԸ

Ցինկի խմբի տարրերի հիդրօքսիդներից ինքնուրույն վիճակում անջատված են **ցինկի** և **կադմիումի հիդրօքսիդները**: **Սնդիկի հիդրօքսիդի** անկայունությունը կարելի է բացատրել Hg^{2+} իոնի ուժեղ բևեռացնող ազդեցությամբ:

Ցինկի հիդրօքսիդն ամորֆ վիճակում ջրում քիչ լուծվող (**ԼԱ = 1,2 • 10^{-17}**) սպիտակ նստվածքի տեսքով ստացվում է չափաքանակով վերցված հիմքով (որպեսզի հիդրօքսոկոմպլեքս չառաջանա) ցինկի աղերի լուծույթների վրա ազդելիս.

$$ZnSO_4 + 2NaOH = Zn(OH)_2 + Na_2SO_4:$$

Բյուրեղային $Zn(OH)_2$ ստանում են ավելի բարդ եղանակով. ցինկի աղի և հիմքի փոխազդեցությունից առաջացած ժելը լուծում են ամոնիակի մոտ **6** մոլյարանոց ջրային լուծույթի ավելցուկում, այնուհետև ամիակատը հիդրօքսիդի փոխարկելու համար ամոնիակը հեռացնում են վակուումում կամ ամիակատի լուծույթը խոնավազերծիչում (էքսիկատոր) պահում են խիտ ծծմբական թթվի վրա:

Գոյություն ունեն ցինկի հիդրօքսիդի մի քանի տարաձևություններ, որոնցից կայուն է **ε-$Zn(OH)_2$**-ը: Այն կազմված է եռաչափ հիմնակմախքում միավորված **$[Zn(OH)_4]$** քառանիստերից:

Ցինկի հիդրոքսիդն ունի **երկդիմի** հատկություններ: Այն լուծվում է թթուներում՝ առաջացնելով աղեր, և հիմքերում՝ առաջացնելով **հիդրոքսցինկատներ**.

$$Zn(OH)_2 + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O,$$

$$Zn(OH)_2 + NaOH + H_2O = Na[Zn(OH)_3(H_2O)]:$$

Ցինկի հիդրոքսիդն ուժով գրեթե հավասար է մյուս **3d** մետաղների հիդրոքսիդներին (երկաթ **(II)** և մանգան **(II)**): Դրա հիմնային դիսոցման հաստատունն ունի $K = 4 \cdot 10^{-5}$ արժեքը:

Ամենայն հավանականությամբ, $Zn(OH)_2$-ի և հիմքերի փոխազդեցության ժամանակ ջրային լուծույթներում գերակշռում են $[Zn(OH)_3H_2O]^-$ քառանիստային իոնները, որոնք լուծույթը խտացնելիս անջատում են ջրի մոլեկուլը և **OH** կամրջակային կապերի միջոցով միավորվում շղթաներում: Այդպիսի կառուցվածք ունեն հատկապես նատրիումի բոլոր բյուրեղային հիդրոքսցինկատները (նկ. 3.3):

Նկ. 3.3. Անիոնի կառուցվածքը $Na[Zn(OH)_3]$-ում

Հիդրոքսցինկատները շիկացնելիս առաջանում են **ցինկատներ**: Դրանք կարելի է ստանալ նաև պինդ ֆազային սինթեզով.

$$ZnO + Na_2CO_3 = Na_2ZnO_2 + CO_2:$$

Կառուցվածքային ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ Na_2ZnO_2 տեսակի ցինկատները պատկանում են **խառը օքսիդների** թվին. դրանցում բացակայում են առանձնացված ZnO_2^{-2} կառուցվածքային հատվածները, որոնք կփաստեին ցինկատների պատկանելիությունը ենթադրվող H_2ZnO_2-ին:

Հայտնի են խառը օքսիդների թվին պատկանող՝ ցինկ պարունակող մեծ թվով ինչպես **նորմալ**, այնպես էլ **շրջված շպինելներ**: Շպինելները բնութագրվում են թթվածնային ատոմների գրեթե չաղավաղված խիտ դասավորությամբ: Միայն դա արդեն իսկ բացառում է ZnO_2^{-2} օքսոանիոն պարունակող ցինկատի առաջացումը:

Այսպիսով, պինդ ֆազային օքսիդային համակարգերում ցինի (II) իոնաառաջացման հակումը թույլ է արտահայտված:

Կադմիումի հիդրօքսիդը ջրում դժվարալույծ (ԼԱ = 2,2 • 10^{-14}) դոնդողանման նստվածքի տեսքով սինթեզվում է նույն եղանակով, ինչ ցինկի հիդրօքսիդը, միայն այն տարբերությամբ, որ կադմիումի հիդրօքսիդը հիմքերի նոսր լուծույթների ավելցուկում չի լուծվում:

Կադմիումի հիդրօքսիդը լուծվում է թթուներում՝ առաջացնելով լուծույթ անցնող աղեր, օրինակ.

$$Cd(OH)_2 + H_2SO_4 = CdSO_4 + 2H_2O:$$

Այն տաքացման պայմաններում շատ դանդաղ լուծվում է նաև հիմքերի խիտ լուծույթներում՝ առաջացնելով **հիդրօքսոկադմիատներ**.

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

Հետևաբար կադմիումի հիդրօքսիդն օժտված է թույլ **երկդիմի** հատկությամբ, և հիմնային հատկությունը $Zn(OH)_2$-ից $Cd(OH)_2$-ին անցնելիս ուժեղանում է (K = 5 • 10^{-3}):

Կադմիումի հիդրօքսիդի գերակշռող հիմնայնությունը պայմանավորում է ցինկի աղերի համեմատ կադմիումի աղերի քիչ հիդրոլիզվելու հատկությունը: Դա բացատրվում է Zn-ից Cd անցման ժամանակ M^{2+}-ի իոնային շառավղի մեծացմամբ:

Կոմպլեքսագոյացման հետևանքով ցինկի և կադմիումի հիդրօքսիդները լուծվում են ամոնիակի ջրային լուծույթում.

$$M(OH)_2 + 4NH_3 = [M(NH_3)_4](OH)_2:$$

Քանի որ ցինկի և կադմիումի **քառաամիակատների** կոորդինացման ոլորտի մեջ մտնում է ջրի ևս 2 մոլեկուլ, որոնցով ձևավորվում է դրա ութանիստային կառուցվածքը, հետևաբար բերված բանաձևը չի համապատասխանում իրականությանը. կարող է առաջանալ նաև **հեքսաամիակատ**, որն ավելի բնութագրական է **կադմիումին**:

Ջրում **սնդիկի օքսիդի** զգալի լուծելիությունը (~10^{-4} մոլ/լ) հիմք է ենթադրելու, որ լուծույթում $Hg(OH)_2$ է պարունակվում: Սնդիկի (II) աղերի ուժեղ հիդրոլիզը վկայում է $Hg(OH)_2$-ի թույլ հիմնային հատկության մասին: Իրոք, $Hg(OH)_2$-ի հիմնային դիսոցման հաստատունը շատ փոքր է (K = 10^{-11}):

Չնայած $Hg(OH)_2$-ին թթվային հատկությունը բնութագրական չէ, այնուամենայնիվ սինթեզվել են M_2HgO_2 (M-ը ալկալիական մետաղն է) բաղադրությամբ **մերկուրատներ**, որոնք խոնավության հանդեպ շատ զգայուն սպիտակ բյուրեղային նյութեր են:

Այսպիսով, **ցինկի, կադմիումի** և **սնդիկի** հիդրոքսիդների շարքում հիմնային հատկությունները սկզբից (դեպի կադմիում) աստիճանաբար ուժեղանում են, այնուհետև (դեպի սնդիկ)՝ թուլանում: Նկատելի է հիմնային հատկությունների ոչ միալար փոփոխություն, որը կարելի է բացատրել կադմիումի ցածր բևեռացնող ազդեցությամբ, հետևաբար դրա հիդրոքսիդում **M – OH** կապի ցածր կայունությամբ:

M – OH իոնային կապի դեպքում Zn^{2+}-Cd^{2+}-Hg^{2+} շարքում, իոնային շառավղի մեծացմամբ պայմանավորված, հիմնային հատկությունները պետք է ուժեղանային: Սակայն $Hg(OH)_2$-ի բևեռայնության անկայունության, ինչպես նաև **Hg – O** կապի համարժեքության կտրուկ աճի հետևանքով $Hg(OH)_2$-ի և հետևաբար դրա դիսոցման արգասիքների (Hg^{2+} և OH^-) կոնցենտրացիան լուծույթում ծայրաստիճան փոքր է:

Թթվածնային թթուների հետ ցինկի խմբի տարրերը, հանդես գալով **+2** օքսիդացման աստիճանով, առաջացնում են աղեր, որոնց զգալի մասը լուծույթներից անջատվում է տարբեր բաղադրություններով բյուրեղահիդրատների տեսքով:

Ջրում լավ լուծվող աղերը ենթարկվում են հիդրոլիզի, ընդ որում, **կադմիումի** աղերը՝ ավելի քիչ, իսկ **սնդիկինը**՝ ավելի շատ, ինչը համապատասխանում է $M(OH)_2$ բաղադրությամբ հիդրոքսիդների հիմնային հատկությունների բնույթի փոփոխությանը:

Թթվածնային թթուների անիոններ պարունակող **ցինկի** և **կադմիումի** աղերը, որպես կանոն, ձևով նման (իզոմորֆ) են **մագնեզիումի** աղերին, բայց տաքացնելիս ավելի անկայուն են:

Յոթ մոլեկուլ ջրով բյուրեղացած **ցինկի սուլֆատը** ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) կամ ցինկի **արջասպը** շեղանկյունաձև սպիտակ բյուրեղների տեսքով նստում է նոսր ծծմբական թթվում լուծված ցինկի օքսիդի, հիդրոքսիդի կամ կարբոնատի լուծույթները խտացնելիս (**38,12^{0}C**): Երբեմն աղը դժվար է բյուրեղանում: Այդ դեպքում այն **շենիտի** կառուցվածքով ($(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ կրկնակի աղի տեսքով նստեցնում են ամոնիումի սուլֆատ ավելացնելով:

Ցինկի սուլֆատն ամբողջությամբ ջրազրկվում է **280^{0}C**-ում, իսկ **940^{0}C** տաքացնելիս փոխարկվում է **ZnO**-ի:

Հայտնի են նաև $ZnSO_4 \cdot nH_2O$ (**n = 6, 4, 2** և **1**) բաղադրությամբ բյուրեղահիդրատները:

Ցինկի արջասպը երկար պահելիս հողմահարվում է՝ փոխարկվելով $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$-ի, իսկ տաքացնելիս՝ հիդրոլիզվում, **600^{0}C**-ում՝ փոխարկվում օքսոաղի ($Zn_3O(SO_4)_2$): Ցինկի օքսիդը **900^{0}C**-ում նատրիումի պիրոսուլֆատի հետ հալելիս ստացվում է $Na_2[Zn(SO_4)_2]$ կոմպլեքսային աղը.

$$ZnO + Na_2S_2O_7 = Na_2[Zn(SO_4)_2]:$$

Նշված կոմպլեքսում ցինկը գտնվում է թթվածնի ատոմների եռանկյունաբրգաձև շրջապատման մեջ:

Հայտնի են նաև ցինկի թթվային **($Zn(HSO_4)_2$)** և հիմնային **($Zn_2(OH)_2SO_4$) սուլֆատները**: Թթվային աղը ստացվում է խիտ ծծմբական թթվի լուծույթից սուլֆատի բյուրեղացումով, իսկ հիմնային աղը՝ սուլֆատի լուծույթի մինչև **$p^H = 8$** չեզոքացումով:

Ցինկի անջուր սուլֆատը ստացվում է **խաբուսակի** սուլֆատացնող թրծումով.

$$ZnS + 2O_2 = ZnSO_4:$$

Zn-ի սուլֆատը ցինկի շատ միացությունների ստացման հումք է, կիրառվում է կտորեղենի ներկման և թղթի սպիտակեցման ժամանակ՝ որպես խածանյութ, բժշկության մեջ՝ որպես աչքի կաթիլների պատրաստուկների բաղադրիչ, ինչպես նաև փայտամշակման ժամանակ՝ որպես տոգորիչ (դրանով ներծծված փայտն ուշ է փտում):

Կադմիումի սուլֆատը բարդ բաղադրությամբ բյուրեղահիդրատի (**$3CdSO_4 \cdot 8H_2O$** կամ **$CdSO_4 \cdot 2,67H_2O$**) տեսքով ստացվում է նույն եղանակներով, ինչ ցինկի սուլֆատի բյուրեղահիդրատը, միայն այն տարբերությամբ, որ մետաղական կադմիումի և ծծմբական թթվի փոխազդեցության ժամանակ ռեակցիան արագացնելու համար լուծույթին ավելացվում է փոքր քանակությամբ ազոտական թթու:

Կադմիումի սուլֆատի բյուրեղահիդրատը տաքացնելիս (**110^0C**) ջրազրկվում է մինչև մոնոհիդրատի, իսկ **200^0C**-ում՝ մինչև անջուր սուլֆատի փոխարկվելը, որը **1135^0C**-ում հալվում է առանց քայքայվելու:

Բացի նշված եղանակից՝ կադմիումի անջուր սուլֆատ առաջանում է նաև **CdS**-ը **SO_2**-ի հոսքում տաքացնելիս և մետաղական կադմիումի ու հալված կալիումի կամ ամոնիումի պերսուլֆատի փոխազդեցության ժամանակ.

$$CdS + 2SO_2 = CdSO_4 + S,$$

$$Cd + K_2S_2O_8 = CdSO_4 + K_2SO_4:$$

Բյուրեղային $CdSO_4$-ը կատոդային ճառագայթներով ճառագայթելիս լուսարձակում է:

Տաքացնելիս ջրածինը վերականգնում է կադմիումի սուլֆատը՝ այն փոխարկելով նախ **CdS**-ի, այնուհետև՝ մետաղական կադմիումի.

$$CdSO_4 + 4H_2 = CdS + 4H_2O,$$

$$CdS + H_2 = Cd + H_2S:$$

Ալկալիական մետաղների սուլֆատների հետ կադմիումի սուլֆատն առաջացնում է **կրկնակի** աղեր, որոնց մեծ մասն ունի **$M_2Cd(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$** ընդհանուր բանաձևը:

Սակայն հայտնի են նաև ավելի բարդ բաղադրությամբ աղեր, օրինակ՝ $K_4Cd_3(SO_4)_5 \cdot 5H_2O$: Չնայած ոչ ամբողջությամբ, բայց և այնպես այդ աղերը ջրային լուծույթներում զգալիորեն քայքայվում են բաղադրիչ մասերի:

Լուծվելով ամոնիակի ջրային լուծույթում՝ կադմիումի սուլֆատն առաջացնում է **ամիակատ** ($[Cd(H_2O)_2(NH_3)_4] \cdot SO_4$), իսկ անջուր աղի վրա գազային ամիակով ազդելիս առաջանում է **հեքսաամիակատ** ($[Cd(NH_3)_6]SO_4$):

Ինչպես ցինկը, կադմիումը ևս առաջացնում է **թթվային** ($Cd(HSO_4)_2$) և **հիմնային** ($Cd_2(OH)_2SO_4$) սուլֆատներ, որոնք ստացվում են նույն եղանակներով, ինչ ցինկի համապատասխան աղերը:

Կադմիումի սուլֆատն այդ մետաղի շատ միացությունների ստացման ելանյութ է, օգտագործվում է Վեստոնի նորմալ մարտկոցի էլեկտրոլիտի բաղադրիչի, ինչպես նաև դեղագործական պատրաստուկների արտադրության մեջ:

Ցինկի և **կադմիումի սուլֆիդները** ($MSO_3 \cdot nH_2O$ բաղադրությամբ) նստում են դրանց աղերի վրա նատրիումի սուլֆիդով ազդելիս: Դրանք ջրում քիչ են լուծվում, բայց լավ լուծվում են ալկալիական մետաղների սուլֆիդների լուծույթներում, ինչը պայմանավորված է կոմպլեքսային $M^{I}_2[M(SO_3)_2] \cdot H_2O$ աղերի առաջացմամբ:

Ցինկի և կադմիումի սուլֆիդները տաքացնելիս հեշտությամբ քայքայվում են, օրինակ՝ $CdSO_3$-ի ջերմային տրոհումը նկատելի է դառնում 350^0C-ում, բացի հիմնական ռեակցիայից, որը տեղի է ունենում հետևյալ ընթացքով.

$$CdSO_3 = CdO + SO_2.$$

մասամբ տեղի է ունենում անհամամասնացում.

$$4CdSO_3 = 3CdSO_4 + CdS:$$

Սնդիկի երկարժեք աղերը, ինչպես ցինկի և կադմիումի աղերը, անգույն են, սակայն, ի տարբերություն դրանց, ջրային լուծույթներում ուժեղ հիդրոլիզվում են.

$$[Hg(H_2O)_6]^{2+} \leftrightarrows [Hg(H_2O)_5(OH)]^{+} + H^{+},\ K = 2,6 \cdot 10^{-4}:$$

Հիդրոլիզը ճնշելու և հիմնային աղերի առաջացումից խուսափելու համար լուծույթները թթվեցնում են: Սնդիկի աղերի հիդրոլիզն ուղեկցվում է բազմամիջուկ **հիդրոքսո-** և **օքսոկատիոնների՝** $[Hg_2(OH)(H_2O)_2]^{3+}$-ի և $[Hg_4O(OH)(H_2O)_3]^{5+}$-ի առաջացմամբ, ընդ որում, գործընթացի ավարտին գերակշռում են օքսոկատիոնները: Հիդրոլիզն ընթանում է մինչև վերջնական արգասիքի՝ HgO-ի առաջացումը:

Սնդիկի (II) աղերը հայտնի են ուժեղ թթվածնային թթուների աղերի գերակշռությամբ: Ջրային լուծույթում դրանց մեծ մասը մասամբ դիսոցվում է: Տաքացնելիս բոլորը քայքայվում են մինչև օքսիդի, իսկ 400^0C-ից բարձր ջերմաստիճանում՝ մինչև մետաղի փոխարկվելը:

Սնդիկի **երկարժեք** սուլֆատը ստացվում է սնդիկը կամ դրա օքսիդը խիտ ծծմբական թթվում լուծելիս.

$$Hg + 2H_2SO_4 = HgSO_4 + SO_2 + 2H_2O:$$

Ծծմբաթթվային լուծույթը նոսրացնելիս սնդիկի սուլֆատը բյուրեղանում է մոնոհիդրատի ($HgSO_4 \cdot H_2O$) տեսքով, որում սնդիկի ատոմը գտնվում է ջրի մոլեկուլի թթվածնի ատոմի և կամրջակային սուլֆատային խմբերի թթվածնի հինգ ատոմների ութանիստային շրջապատման մեջ:

Լուծույթի հետագա նոսրացումը հանգեցնում է **հիմնային աղի** ($Hg_3(OH)_2(SO_4)_2(H_2O)$) առաջացման, որը թույլ տաքացնելիս փոխարկվում է **օքսոաղի** ($Hg_3O_2(SO_4)$): **Օքսոսուլֆատը** պարունակում է շերտեր, որոնցում թթվածնի յուրաքանչյուր ատոմ կապում է եռանկյան գագաթները զբաղեցնող սնդիկի երեք ատոմ:

Անջուր $HgSO_4$ առաջանում է հետևյալ փոխազդեցության հետևանքով.

$$HgS + 2O_2 = HgSO_4:$$

Այն մանր բյուրեղային նյութ է, որն օդում սևանում է, այնուհետև՝ դեղնում, իսկ տաքացնելիս (500^0C) քայքայվում է.

$$HgSO_4 = Hg + SO_2 + O_2:$$

Անջուր սուլֆատը ջրում հիդրոլիզվում է.

$$3HgSO_4 + 2H_2O = HgSO_4 \cdot 2HgO + 2H_2SO_4:$$

Ալկալիական մետաղների սուլֆատների հետ ջրային լուծույթում այն առաջացնում է կրկնակի աղեր.

$$M_2SO_4 + HgSO_4 + 2H_2O = M_2SO_4 \cdot HgSO_4 \cdot 2H_2O:$$

Սնդիկի սուլֆատն օգտագործվում է որպես կատալիզատոր ացետիլենից ացետալդեհիդի ստացման համար (Կուչերովի ռեակցիա), երբեմն էլ՝ որպես ելանյութ սնդիկի այլ միացությունների սինթեզի համար:

Թույլ թթուների (ածխաթթու, սիլիկաթթու և ծծմբային թթու) միջին աղերն անկայուն են կամ ընդհանրապես հայտնի չեն:

Սնդիկի (II) սուլֆիդը, որը սպիտակ նստվածքի տեսքով անջատվում է սնդիկի (II) աղերի վրա սուլֆիդով ազդելիս, նույնպես շատ անկայուն է և արագ քայքայվում է: Ավելի կայուն է կոմպլեքսային $Na_2[Hg(SO_3)_2]$ աղը, որը ստացվում է մետաղների սուլֆիդների չեզոք լուծույթներում HgO-ի և հիդրոլիզի հետևանքով առաջացած հիդրոսուլֆիդ իոնի փոխազդեցության հետևանքով.

$$HgO + 2HSO_3^- = [Hg(SO_3)_2]^{2-} + H_2O:$$

Լուծույթի գոլորշիացումից բյուրեղանում է նշված կայուն կոմպլեքսային աղը, որում սուլֆիդային խմբերը կոորդինացնում են սնդիկը ծծմբի ատոմներով (նկ. 3.4):

Նկ. 3.4. Անիոնի կառուցվածքը $Na_2[Hg(SO_3)_2]$-ում

Սնդիկի նման կոմպլեքսային միացությունները կայուն են հիմնային միջավայրում, բայց քայքայվում են թթուների ազդեցությամբ: Ջրային լուծույթում դրանք դանդաղ տրոհվում են հետևյալ կերպ.

$$[Hg(SO_3)_2]^{2-} = Hg + SO_4^{2-} + SO_2:$$

Ցինկի և **կադմիումի նիտրատները** ստացվում են մետաղները, կարբոնատները կամ օքսիդներն ազոտական թթվում լուծելով: Լուծույթից դրանք բյուրեղանում են $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ և $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ բյուրեղահիդրատների տեսքով: Ցինկի նիտրատը տաքացնելիս հիդրոլիզվում է, կադմիումի նիտրատը 190^0C-ում ջրազրկվում է, իսկ 350^0C-ում քայքայվում է՝ փոխարկվելով օքսիդի.

$$2Cd(NO_3)_2 = 2CdO + 4NO_2 + O_2:$$

Հիմքերով նիտրատների վրա ազդելիս առաջանում են շերտավոր կառուցվածքով, $M_3(OH)_4(NO_3)_2$ և $M_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ բաղադրություններով հիմնային աղերի բյուրեղներ: Հիմնային նիտրատների կառուցվածքը կարելի է ներկայացնել, ինչպես

բրուսիտի ($Mg(OH)_2$) կառուցվածքը, որի շերտերի միջև տեղակայված են NO_3^- անիոնները:

Ցինկի և կադմիումի անջուր նիտրատներ ստացվում են մետաղի կամ օքսիդի վրա ազոտի հեղուկ քառարժեք օքսիդով ազդելիս.

$$M + 2N_2O_4 = M(NO_3)_2 + 2NO:$$

Ցինկի անջուր նիտրատը վակուումում տաքացնելիս ցնդում է:

Ցինկի և կադմիումի նիտրատներն օգտագործվում են այդ տարրերի այլ միացություններ ստանալու համար:

Ցինկի խմբի տարրերի նիտրատներից լաբորատոր պրակտիկայում ամենից շատ օգտագործվում է սնդիկի նիտրատը ($Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$), որը բյուրեղանում է նաև ավելցուկով վերցված խիտ ազոտական թթվում լուծված սնդիկի լուծույթից: Այդ լուծույթում ակվաիոնների հետ պարունակվում են նաև $Hg(NO_3)^+$ և չդիսոցված $Hg(NO_3)_2$:

Սնդիկի անջուր նիտրատը ստացվում է նույն եղանակներով, ինչ իր նախորդների նիտրատները:

Սնդիկի նիտրատն ավելի ուժեղ է հիդրոլիզվում, քան ցինկի և կադմիումի նիտրատները: Պինդ սնդիկի նիտրատը ջրի մեջ մտցնելիս ինդիկատորի (լակմուս կամ մեթիլնարնջագույն) գույնը (կարմիր) անմիջապես փոխվում է, և առաջանում է օքսոաղերի նստվածք.

$$Hg(NO_3)_2 + H_2O = Hg(OH)NO_3 + HNO_3,$$
$$2Hg(NO_3)_2 + H_2O = Hg_2O(NO_3)_2 + 2HNO_3,$$
$$3Hg(NO_3)_2 + 2H_2O = Hg_3O_2(NO_3)_2 + 4HNO_3:$$

Սնդիկի նիտրատի թափանցիկ լուծույթ կարելի է ստանալ միայն դրան ազոտական թթու ավելացնելով: Սնդիկի նիտրատի լուծույթում սնդիկի օքսիդ լուծելիս առաջանում է հիմնային աղ, օրինակ՝ $Hg(OH)NO_3$, որը բաղկացած է զիգզագաձև անվերջ շղթաներից, որոնց արանքում տեղավորված են նիտրատ իոնները:

150^{0}C-ում այդ նյութը լուծվում է սեփական բյուրեղաջրում, իսկ ավելի բարձր ջերմաստիճանում քայքայվում է՝ փոխարկվելով սնդիկի **(II)** կարմիր օքսիդի:

Սնդիկի **(II)** նիտրատի վրա կալիումի նիտրատ ավելացնելիս ստացվում է **$K_3[Hg(NO_2)_4NO_3$** նիտրատային կոմպլեքսը, որում սնդիկի ատոմը կոորդինացված է չորս նիտրատային խմբերի թթվածնի ութ ատոմներով: Հայտնի է սնդիկի **(II)** ռուբիդիումի **հեքսանիտրոմերկուրատը՝ $Rb_2Hg[Hg(NO_2)_6]$** (նկ. 3.5):

Նկ. 3.5. $Rb_2Hg[Hg(NO_2)_6]$-ի կառուցվածքը

Սնդիկի նիտրատի նոսր լուծույթի վրա ամոնիակի ջրային լուծույթով ազդելիս առաջանում է **օքսոամիդոերկսնդիկի** նիտրատի սպիտակ նստվածք.

$$2Hg(NO_3)_2 + 4NH_3 \cdot H_2O = OHg_2NH_2NO_3 + 3NH_4NO_3 + 3H_2O,$$

իսկ նույն լուծույթով ֆոսֆինի անցկացումն ուղեկցվում է տաքացնելու հետևանքով կամ հարվածից պայթյունով քայքայվող **$Hg_3P_2 \cdot 3Hg(NO_3)_2 \cdot HgO$** բաղադրությամբ սպիտակ նստվածքի առաջացմամբ:

Սնդիկի նիտրատից ստանում են սնդիկի բազմաթիվ միացությունը:

Չեզոք միջավայրում նատրիումի հիդրոֆոսֆատի ազդեցությամբ **ցինկի** և **կադմիումի** աղերից անջատվում է **$M_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$** բաղադրությամբ չեզոք աղերի դոնդողանման սպիտակ նստվածք, որոնք ժամանակի ընթացքում բյուրեղանում են.

$$3MCl_2 + 4Na_2HPO_4 = M_3(PO_4)_2 + 2NaH_2PO_4 + 6NaCl:$$

Նույն փոխազդեցությունը ամոնիումի աղերի առկայությամբ տեղի է ունենում այլ ընթացքով. առաջանում են **կրկնակի ֆոսֆատներ**, որոնք տաքացնելիս փոխարկվում են **պիրոֆոսֆատի**.

$$MCl_2 + Na_2HPO_4 + NH_4Cl = MNH_4PO_4 + 2NaCl + HCl,$$

$$2MNH_4PO_4 \overset{t^0}{=} M_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O:$$

Հայտնի են նաև ցինկի և կադմիումի **հիմնային** ($Zn_2PO_4(OH)$ և $Cd_5(PO_4)_3OH$) և **թթվային** ($M(H_2PO_4)_2$) աղերը:

Հիդրոքսոապատիտի կառուցվածքով հիմնային աղերը ստացվում են նստվածքի տեսքով նոր անջատված չեզոք աղերը ջրում եռացնելով, իսկ թթվային աղերը՝ այդ մետաղների կարբոնատների և ավելցուկով վերցված օրթոֆոսֆորական թթվի փոխազդեցությամբ.

$$MCO_3 + 2H_3PO_4 = M(H_2PO_4)_2 + CO_2 + H_2O:$$

Թթվային աղերը տաքացնելիս փոխարկվում են **մետաֆոսֆատի**.

$$M(H_2PO_4)_2 \overset{t^0}{=} M(PO_3)_2 + 2H_2O:$$

Սնդիկի համար նույնպես հայտնի են մի քանի **ֆոսֆատներ՝** $Hg_3(PO_4)_2$, $HgHPO_4$ և $Hg_2P_2O_7$:

Սինթեզվել են ցինկի խմբի տարրերից միայն ցինկի և կադմիումի՝ MCO_3 բաղադրությամբ միջին կարբոնատներ:

Ցինկի և **կադմիումի** աղերի լուծույթների վրա նատրիումի կարբոնատով ազդելիս առաջանում է փոփոխական բաղադրությամբ հիմնային աղերի սպիտակ նստվածք, որոնք ժամանակի ընթացքում բյուրեղանում են:

Տարբերակվում են ցինկի երեք տեսակի **հիդրոքսոկարբոնատներ՝** $ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2 \cdot H_2O$ (անկայուն), $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot H_2O$ (միայն էլեկտրոնային մանրադիտակով տարբերվող մանրագույն թիթեղային բյուրեղներ) և $ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot nH_2O$ (շատ բարակ ասեղիկներ կամ թելեր): Վերջին երկուսն ունեն փոփոխական բաղադրություն, իրենց կառուցվածքով բրուսիտի ($Mg(OH)_2$) ածանցյալներ են: Եթե ենթադրվի, որ դրանց հիդրոքսիլային շերտերում OH^- իոնների մի մասը փոխարինված է CO_3^{2-} իոններով, ապա հիմնային կարբոնատի շերտը կունենա ավելորդ բացասական լիցք: Այդ լիցքի փոխհատուցման (կոմպենսացիա) համար շերտերի միջև տեղաբաշխվում են համապատասխան թվով Zn^{2+} իոններ (ջրի մոլեկուլների հետ), ընդ որում, եթե յուրաքանչյուր չորրորդ OH^- իոնը փոխարինված է CO_3^{2-}-ով, ապա այդ կարբոնատների կառուցվածքը կարելի է ներկայացնել $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot H_2O$ բանաձևով.

$$5ZnSO_4 + 5Na_2CO_3 + 4H_2O = 3Zn(OH)_2 \cdot 2ZnCO_3 \cdot H_2O + 5Na_2SO_4 + 3CO_2:$$

Ինչպես նշվել է, **կադմիումի** աղերի լուծույթների և ալկալիական մետաղների կարբոնատների փոխազդեցության ժամանակ նույնպես առաջանում են փոփոխական բաղադրությամբ հիմնային կարբոնատներ, որոնց բաղադրությունը որոշվում է ռեակցիայի մեջ մտնող լուծույթների կոնցենտրացիաներով և այն ջերմաստիճանով, որում տեղի է ունենում փոխազդեցությունը.

$$(m + n)CdSO_4 + (m + n)Na_2CO_3 + mH_2O = nCdCO_3 \cdot mCd(OH)_2 + (m + n)Na_2SO_4 + mCO_2:$$

Եթե $m = 1$, իսկ $n = 3$, ապա հավասարումը կունենա հետևյալ տեսքը.

$$4CdSO_4 + 4Na_2CO_3 + H_2O = Cd_4(CO_3)_3 \cdot (OH)_2 + CO_2 + 4Na_2SO_4:$$

Եթե ցինկի և կադմիումի աղերի լուծույթներին ավելացվի ոչ թե ալկալիական մետաղի, այլ ամոնիումի կարբոնատ, ապա կառաջանա այդ մետաղների հիդրոքսոկարբոնատների նստվածք՝ զգալիորեն փոքր քանակությամբ, ընդ որում, ազդանյութի ավելցուկի դեպքում ամիակատային կոմպլեքսների առաջացման պատճառով այդ նստվածքները կլուծվեն: Հենց այդպիսի լուծույթից, որում կադմիումը հանդես է գալիս որպես $[Cd(NH_3)_4]CO_3$-ի բաղադրիչ, եռացնելով ստանում են մաքուր բյուրեղային $CdCO_3$:

Ցինկի միջին կարբոնատ (կալցիտի կառուցվածքով **սմիտսոնիտ** հանքանյութ) ստացվում է մինչև 3^0C սառեցված ցինկի սուլֆատի լուծույթի վրա երկար ժամանակ CO_2 անցկացված ալկալիական մետաղի հիդրոկարբոնատի լուծույթով ազդելիս.

$$ZnSO_4 + 2NaHCO_3 = ZnCO_3 + Na_2SO_4 + H_2O + CO_2:$$

Ստացման այլ եղանակ է ցինկի հիդրոքսիդի կախույթով CO_2-ի անցկացումը.

$$Zn(OH)_2 + CO_2 = ZnCO_3 + H_2O:$$

Սնդիկի (II) աղերի ուժեղ հիդոլիզի պատճառով $HgCO_3$ չի սինթեզվել: Այսպես, սնդիկի աղերի վրա կարբոնատ կամ հիդրոկարբոնատ ավելացնելիս առաջանում են HgO-ի կամ փոփոխական բաղադրությամբ հիմնային աղեր, որոնք փոխարկվում են օքսիդի կամ **օքսոկարբոնատի** ($Hg_3O_2CO_3$).

$$3Hg(NO_3)_2 + 6NaHCO_3 = Hg_3O_2CO_3 + 6NaNO_3 + 5CO_2 + 3H_2O:$$

Օքսալատ իոնով **ցինկի** և **կադմիումի** աղերի լուծույթների վրա ազդելիս սպիտակ նստվածքի տեսքով անջատվում են այդ մետաղների **օքսալատների** բյուրեղահիդրատները ($ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ և $CdC_2O_4 \cdot 3H_2O$): Դրանք ջրում դժվարալույծ նյութեր են, սակայն

$[M(C_2O_4)_2]^{2-}$ կոմպլեքսային իոնների առաջացման շնորհիվ լուծվում են ալկալիական մետաղների օքսալատների ավելցուկում: Կադմիումի օքսալատը լուծվում է նաև ալկալիական մետաղների քլորիդների խիտ լուծույթներում.

$$2CdC_2O_4 + 2KCl = K_2[Cd_2Cl_2(C_2O_4)_2]:$$

Սնդիկի օքսալատը դժվարալույծ սպիտակ նստվածքի տեսքով ստացվում է այն եղանակներով, ինչ նախորդները: Լույսի ազդեցությամբ քայքայվում է, ինչը հնարավորություն է տալիս այն օգտագործելու **էդերի** լուսաչափում: Էդերի լուծույթը պարունակում է **80 գ** $(NH_4)_2C_2O_4$ և **50 գ** $HgCl_2$ (երեքական լիտր ջրում): Այդ լուծույթի լուսազգայնությունը կարելի է զգալիորեն մեծացնել՝ ավելացնելով փոքր քանակությամբ $Hg(NO_3)_2$: Այդպիսի լուծույթում սնդիկի օքսալատը հանդես է գալիս **սնդիկի (II) քլորիդի** հետ հեշտ լուծվող կրկնակի աղի տեսքով: Լուսավորման ժամանակ տեղի է ունենում հետևյալ փոխազդեցությունը.

$$2HgCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = Hg_2Cl_2 + 2CO_2 + 2NH_4Cl:$$

Առաջացած **կալոմելի** քանակությունը համեմատական է տրվող լույսի քանակությանը: Այսպիսով, էդերի լուսաչափը թույլ է տալիս լույսի քանակությունը չափել անալիտիկ կշեռքով:

Ցինկի և **կադմիումի ացետատները** ($M(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) ստացվում են դրանց կարբոնատների վրա քացախաթթվով ազդելիս: Երկուսն էլ ջրում լավ լուծվում են: Մինչև 130^0C տաքացնելիս երկուսն էլ ջրազրկվում են, իսկ մոտ 250^0C-ում՝ քայքայվում՝ փոխարկվելով բերիլիումի օքսոացետատի ($Be_4O(CH_3COO)_6$) կառուցվածքով **օքսոացետատների**.

$$4M(CH_3COO)_2 = M_4O(CH_3COO)_6 + (CH_3CO)_2O:$$

Ի տարբերություն բերիլիումի օքսոացետատի՝ դրանք ջրով հեշտությամբ հիդրոլիզվում են, ինչը պայմանավորված է ցինկի և կադմիումի կոորդինացման թիվը **4**-ից **6** բարձրացնելու հնարավորությամբ:

Ցինկի օքսոացետատը ցնդող է, ինչի շնորհիվ այն հնարավոր է մաքրել, իսկ կադմիումի օքսոացետատը 300^0C տաքացնելիս քայքայվում է.

$$Cd_4O(CH_3COO)_6 \overset{t^0}{=} 4CdO + 3(CH_3CO)_2O,$$

այնուհետև քայքայվում է նաև քացախանհիդրիդը.

$$3(CH_3CO)_2O = 3(CH_3)_2CO + 3CO_2:$$

Սնդիկի անջուր ացետատ ($Hg(CH_3COO)_2$) ստացվում է սնդիկի օքսիդը **50 %**-անոց տաք քացախաթթվում լուծելիս: Այն ջրում լավ լուծվող նյութ է, սակայն դրա լուծույթները վատ էլեկտրահաղորդիչ են, քանի որ այդ լուծույթներում առկա են ոչ թե իոններ, այլ մոլեկուլներ:

Ցինկի աղերի վրա նատրիումի սիլիկատի լուծույթով ազդելիս առաջանում է փոփոխական բաղադրությամբ ոչ բյուրեղային (ամորֆ) նստվածք, որը հնարավոր չէ բյուրեղացնել: Այն 800^0C-ում շիկացնելիս առաջանում է ցինկի **օրթոսիլիկատ՝** Zn_2SiO_4 (**վիլլեմիտ** հանքանյութ): Ցինկի օրթոսիլիկատը, ինչպես նաև **մետասիլիկատը** ($ZnSiO_3$) մաքուր վիճակով ստացվում են ցինկի օքսիդը սիլիկահողի հետ հալելիս: Հայտնի է նաև բնական **գեմիմորֆիտ** ($Zn_4Si_2O_7 \cdot (OH)_2(H_2O)$) հանքանյութը:

Հայտնի են բոլոր երեք մետաղների՝ HXO_3 (X = հալոգեն) բաղադրությամբ թթուների աղերը (մեծ մասը՝ հիդրատների տեսքով): **Ցինկի** և **կադմիումի քլորատներն** ու **բրոմատները** լավ լուծելի են, իսկ **յոդատները** և **սնդիկի** աղերը՝ բավականին վատ: Ռենտգենակառուցվածքային ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ $Zn(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$-ում բոլոր բյուրեղաջրերը կապված են կոմպլեքսային կատիոնում՝ $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$:

Թթվածնային թթուների աղերում **+1** օքսիդացման աստիճանը դրսևորվում է միայն **սնդիկի** միացություններում, որոնք պարունակում են $[Hg\text{-}Hg]^{2+}$ կլաստերային խմբավորումներ: Ավելի կայուն են երկմիջուկային Hg_2^{2+} խմբավորումները, որոնց առաջացումը պայմանավորված է $6s^2$ էլեկտրոնային զույգի կայունությամբ և օքսիդացման ժամանակ երկու ատոմների պատկանող՝ թեկուզ համարժեքային կապի միջոցով այդ էլեկտրոնների պահպանմամբ:

Պարզվում է, որ կլաստերում սնդիկի երկու ատոմների միջև հեռավորությունը ավելի փոքր է, քան նույնիսկ մետաղում: Կլաստերային կատիոնը չի պարունակում չզույգված էլեկտրոն, այդ պատճառով, չնայած Hg^+-ի $5d^{10}6s^1$ էլեկտրոնային կառուցվածքին, այն բոլոր միացությունները, որոնց բաղադրության մեջ մտնում է այդ կլաստերային կատիոնը, դիամագնետիկ են:

Երկսնդիկի (II) իոնը ($[H_2O\text{-}Hg\text{-}Hg\text{-}OH_2]^{2+}$ ակվակոմպլեքս) նորմալ պայմաններում անհամամասնացման հանդեպ կայուն է.

$$Hg^{2+} \xrightarrow{-0,991\,Վ} Hg_2^{2+} \xrightarrow{0,769\,Վ} Hg^0,$$

$$Hg_2^{2+} \leftrightarrows Hg^0 + Hg^{2+},\ K = \frac{[Hg^{2+}]}{[Hg_2^{2+}]} = 1,15 \cdot 10^{-2}:$$

Սակայն եթե ներդրվեն այնպիսի իոններ, որոնք Hg^{2+} իոնները կոմպլեքսում կամ դժվարալույծ աղում կապելու պատճառով փոքրացնում են սնդիկի (II) օքսիդացման պոտենցիալը, ապա անհամամասնացման հավասարակշռությունը կտեղաշարժվի դեպի աջ: Դա տեղի է ունենում սնդիկի (I) վրա OH^-, S^{2-}, CN^-, SCN^-, F^-, I^- իոններով և ամոնիակի մոլեկուլներով ազդելիս.

$$Hg_2^{2+} + 2OH^- = Hg + HgO + H_2O,$$

$$Hg_2^{2+} + S^{2-} = Hg + HgS,$$

$$Hg_2^{2+} + 2CN^- = Hg + Hg(CN)_2,$$

$$Hg_2^{2+} + 2SCN^- = Hg + Hg(SCN)_2,$$

$$Hg_2^{2+} + 2F^- + H_2O = Hg + HgO + 2HF,$$

$$Hg_2^{2+} + 4I^-_{(\text{ավելցուկ})} = Hg + [HgI_4]^{2-},$$

$$Hg_2^{2+} + 2NH_3 = Hg + HgNH_2^+ + NH_4^+:$$

Այսպիսով, **սնդիկի (I)** աղերը կայուն են միայն թթվածնային թթուների աղերում, ինչպես նաև **քլորիդում** և **բրոմիդում**:

Սնդիկի (I) աղերից առավել հաճախ օգտագործվում է նիտրատը: Այն ստացվում է սնդիկի ավելցուկը սառը պայմաններում ազոտական թթվում (1:1) լուծելով.

$$6Hg + 8HNO_3 = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O,$$

ինչպես նաև մետաղական սնդիկի և սնդիկի (II) նիտրատի կամ արծաթի նիտրատի փոխազդեցությամբ.

$$Hg + Hg(NO_3)_2 = Hg_2(NO_3)_2,$$

$$2Hg + 2AgNO_3 = Hg_2(NO_3)_2 + 2Ag:$$

Այդ լուծույթներից $Hg_2(NO_3)_2$-ը բյուրեղանում է $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ բյուրեղահիդրատի տեսքով: Այն ազոտական թթվի թույլ հոտով (առաջանում է հիդրոլիզի հետևանքով) ասեղնաձև բյուրեղային նյութ է, որը պարունակում է $[H_2O\text{-}Hg\text{-}Hg\text{-}OH_2]^{2+}$ գծային իոններ: 70^0C-ում նիտրատը հալվում է սեփական ջրում, իսկ ավելի բարձր ջերմաստիճանում քայքայվում է.

$$Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O = 2HgO + 2NO_2 + 2H_2O:$$

Զգուշորեն ջրազրկելիս ստացվում է դեղին անջուր $Hg_2(NO_3)_2$: Ջրի ազդեցությամբ ինչպես անջուր նիտրատը, այնպես էլ դրա հիդրատը հիդրոլիզվում է՝ առաջացնելով դեղին **հիդրոքսոնիտրատ**.

$$2Hg_2(NO_3)_2 + H_2O = Hg_4(OH)(NO_3)_3 + HNO_3:$$

այդ պատճառով աղի լուծույթ ստանալու համար օգտագործվում է ոչ թե ջուր, այլ ազոտական թթու:

$Hg_4(OH)(NO_3)_3$-ում Hg_2^{2+} երկմիջուկային կլաստերներն իրար միացած են կամրջակային հիդրոքսոխմբերով, իսկ նիտրատ իոնները լրացնում են սնդիկի որոշ ատոմների կոորդինացման թվերը մինչև երեք (նկ. 3.6):

Նկ. 3.6. $Hg_4(OH)(NO_3)_3$-ի կառուցվածքի հատվածը

Պետք է նշել, որ հիդրոլիզի արգասիքներում հայտնաբերվել են նաև այլ աղեր՝ $Hg_{10}(OH)_4(NO_3)_6$ և $Hg_4O(NO_3)_2 \cdot HNO_3$:

Սնդիկի (I) նիտրատի վրա ամոնիակի ջրային լուծույթով ազդելիս առաջանում է **օքսոամիդոերկսնդիկի** նիտրատ.

$$2Hg_2(NO_3)_2 + 4NH_3 \cdot H_2O = Hg_2ONH_2NO_3 + 2Hg + 3NH_4NO_3 + 3H_2O:$$

Սնդիկի միարժեք աղերից նիտրատը միակն է, որ առաջացնում է տիպիկ կրկնակի աղեր, ընդ որում՝ գերազանցապես երկարժեք մետաղների նիտրատների հետ.

$$2Hg_2(NO_3)_2 + M(NO_3)_2 = 2Hg_2(NO_3)_2 \bullet M(NO_3)_2:$$

Սնդիկի (I) նիտրատն ուժեղ օքսիդիչների ազդեցությամբ օքսիդանում է՝ փոխարկվելով **սնդիկի (II) նիտրատի**.

$$Hg_2(NO_3)_2 + 4HNO_{3(խիտ)} = 2Hg(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O,$$

իսկ ավելի թույլ օքսիդիչի առկայությամբ անհամամասնանում է.

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaNO_2 = Hg(NO_2)_2 + Hg + 2NaNO_3:$$

Դրա լուծույթը դանդաղ օքսիդանում է նույնիսկ օդի թթվածնով, այդ պատճառով այն պահում են սնդիկի շերտի տակ: Ուժեղ վերականգնիչների առկայությամբ այն դրսևորում է օքսիդիչ հատկություններ, օրինակ.

$$Hg_2(NO_3)_2 + Zn = Zn(NO_3)_2 + 2Hg:$$

Սնդիկի (I) նիտրատն օգտագործվում է սնդիկի (I) այլ դժվարալույծ աղերի, իսկ **հիմնային նիտրատները**՝ կոսմետիկ պատրաստուկների ստացման համար:

Սնդիկի (I) լուծելի աղերից քիչ թե շատ հետաքրքրություն են ներկայացնում **պերքլորատը** ($Hg_2(ClO_4)_2$), **քլորատը** ($Hg_2(ClO_3)_2$) և **բրոմատը** ($Hg_2(BrO_3)_2$):

Սնդիկի (I) բրոմատում, որը կազմված է O_3Br-Hg-Hg-BrO_3 գծային մոլեկուլներից, երկու ավելի հեռացված թթվածնի ատոմները ներառվում են սնդիկի կոորդինացման ոլորտ, որի հետևանքով Hg-ի ատոմի շրջապատը լրացվում է մինչև աղավաղված քառանիստի վերածվելը:

Թթվածնային թթուների աղերից **սնդիկի (I) սուլֆատը** ստացվում է սնդիկի (I) նիտրատի և նոսր ծծմբական թթվի փոխազդեցությամբ, ինչպես նաև տաքացման պայմաններում ավելցուկով վերցված սնդիկը խիտ ծծմբական թթվում լուծելով.

$$Hg_2(NO_3)_2 + H_2SO_4 = Hg_2SO_4 + 2HNO_3,$$
$$2Hg + 2H_2SO_4 = Hg_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O:$$

Սնդիկի (I) դժվարալույծ աղերից սուլֆատն առանձնանում է լուծելիության արտադրյալի ամենամեծ արժեքով (**ԼԱ = 10^{-7}**): Հիդրոլիզի հետևանքով այդ անգույն բյուրեղային աղի լուծույթից առաջանում է հիմնային աղի դեղին նստվածք.

$$2Hg_2SO_4 + 2H_2O \leftrightarrows Hg_2(OH)_2 \bullet Hg_2SO_4 + H_2SO_4:$$

Սնդիկի (I) սուլֆատն ունի **-OSO_2O-Hg-Hg-OSO_2O-** գծային մոլեկուլներից կազմված շղթայական կառուցվածք, որում **HgHgO** անկյունը **165^0** է, **d (Hg-Hg) = 0,250 նմ, d (Hg-O) = 0,224 նմ**: Այն էլեկտրաքիմիայում օգտագործվում է լարումը ճիշտ

չափելու համար նախատեսված նորմալ մարտկոց (իբրև ձևանմուշ) պատրաստելու համար: Ավելի հաճախ օգտագործվող այդպիսի մարտկոցի կառուցվածքի գծապատկերը ներկայացված է նկ. 3.7-ում:

Նկ. 3.7. Նորմալ մարտկոցի գծապատկերը

Մարտկոցի աշխատանքը հիմնված է հետևյալ ռեակցիայի վրա.

$$Cd + Hg_2SO_4 = CdSO_4 + 2Hg:$$

20^0C-ում էլեկտրաշարժ ուժը **1,0186** Վ է և շատ քիչ է կախված ջերմաստիճանից:

Սնդիկի **(I)** նիտրատի լուծույթի վրա նատրիումի կարբոնատով ազդելիս նախ նստում է միարժեք սնդիկի հաջորդ դժվարալույծ աղը՝ **դեղնագույն կարբոնատը**, որը **Hg**-ի, **HgO**-ի և CO_2-ի արագ քայքայման պատճառով դառնում է մոխրագույն.

$$Hg_2(NO_3)_2 + Na_2CO_3 = Hg_2CO_3 + 2NaNO_3,$$
$$Hg_2CO_3 = Hg + HgO + CO_2:$$

Տաքացման պայմաններում նատրիումի քրոմատի ազդեցությամբ սնդիկի **(I)** նիտրատի լուծույթից նստում է կարմիր **սնդիկի (I) քրոմատ**.

$$Hg_2(NO_3)_2 + Na_2CrO_4 = Hg_2CrO_4 + 2NaNO_3:$$

Հայտնի են նաև միարժեք սնդիկի այլ դժվարալույծ աղեր՝ **յոդատը** ($Hg(IO_3)_2$), **օրթոֆոսֆատը** ($[Hg_2]_3(PO_4)_2$), **հիդրոարսենատը** (Hg_2HAsO_4), **սիլիկատը** ($Hg_6Si_2O_7$) և **հիդրոքսոկարբոնատը** ($Hg_3(CO_3)(OH) \cdot H_2O$): Վերջին երկուսը հազվադեպ հանդիպող **էդգարբեյլիտ** և **պիտերբեյլիտ** հանքատեսակներ են:

3.8. 12-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ՝ ԱԶՈՏ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ազոտի հետ **ցինկը** և նրա նմանակները չեն փոխազդում. դրանց՝ ազոտ պարունակող երկտարր միացությունները ստացվում են կողմնակի ճանապարհով:

M_3N_2 (M = Zn, Cd) բաղադրությամբ անկայուն սև **նիտրիդները** ստացվում են դրանց ամիդների քայքայումով.

$$3M(NH_2)_2 \xrightarrow{60\,^0C} M_3N_2 + 4NH_3,$$

Ցինկի նիտրիդը կարելի է ստանալ նաև ցինկի փոշին ամոնիակի միջավայրում 600^0C-ում տաքացնելով.

$$3Zn + 2NH_3 = Zn_3N_2 + 3H_2:$$

Ցինկի և կադմիումի նիտրիդները հեշտությամբ քայքայվում են ջրով.

$$M_3N_2 + 6H_2O = 3M(OH)_2 + 2NH_3:$$

Նշված հատկությամբ դրանք հիշեցնում են հողալկալիական մետաղների նիտրիդներին:

Ամոնիակի հոսքում Zn_3N_2-ի և Li_3N-ի խառնուրդի տաքացումը հանգեցնում է ZnNLi խառը նիտրիդի (սև) առաջացման, որն ավելի անկայուն է, քան Mg-ի համապատասխան միացությունը.

$$Zn_3N_2 + Li_3N = 3ZnNLi:$$

Մուգ դարչնագույն, պայթյունավտանգ **սնդիկի (II) նիտրիդը** ստացվում է հեղուկ ամոնիակում HgI_2-ի և KNH_2-ի փոխազդեցության հետևանքով.

$$3HgI_2 + 6KNH_2 = Hg_3N_2 + 6KI + 4NH_3:$$

12-րդ խմբի տարրերից **ցինկի** և **կադմիումի պայթյունավտանգ ազիդները** ստացվում են համապատասխան կարբոնատների վրա 24 %-անոց HN_3-ով ազդելիս.

$$MCO_3 + 2HN_3 \rightarrow M(N_3)_2 + H_2O + CO_2:$$

Կախված ստացման եղանակներից՝ **սնդիկի ազիդը** ($Hg(N_3)_2$) հանդես է գալիս երկու ձևափոխություններով: Պայթյունավտանգ **α ազիդը** ստացվում է ջրային լուծույթում սուլեմայի և նատրիումի ազիդի փոխազդեցությամբ.

$$HgCl_2 + 2NaN_3 = Hg(N_3)_2 + 2NaCl,$$

իսկ ավելի կայուն **β ձևափոխությունը**՝ սնդիկի օքսիդի և ազիդաջրածնական թթվի փոխազդեցությամբ.

$$HgO + 2HN_3 = Hg(N_3)_2 + H_2O:$$

Սնդիկի (I) սպիտակ **ազիդը** ($Hg_2(N_3)_2$) ստացվում է սնդիկի **(I)** նիտրատի և ամոնիումի ազիդի փոխազդեցությամբ.

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NH_4N_3 = Hg_2(N_3)_2 + NH_4NO_3:$$

Ցինկը և իր նմանակներն առաջացնում են $M(CN)_2$ բաղադրությամբ **ցիանիդներ**:

Ցինկի և **կադմիումի ցիանիդները** սպիտակ նստվածքի տեսքով ստացվում են դրանց աղերի լուծույթների վրա ալկալիական մետաղների ցիանիդների լուծույթ ավելացնելիս.

$$MCl_2 + 2KCN = M(CN)_2 + KCl:$$

Ցինկի ցիանիդն առանձնանում է բարձր ջերմակայունությամբ (քայքայվում է մոտ 800^0C-ում):

$M(CN)_2$ բաղադրությամբ ցիանիդներն ունեն արտասովոր բյուրեղային կառուցվածք: Դրանք կազմված են իրարից անկախ ենթացանցերից, որոնք հիշեցնում են ալմաստի կառուցվածքը և կազմված են ցիանիդային կամրջակային խմբերով միացած մետաղի ատոմների քառանիստերով (նկ. 3.8, ա): Մեկ ենթացանցի՝ դեպի մյուսը շեղվելու դեպքում կառուցվածքում առաջանում են խոռոչներ, որոնք կարող են լցվել լուծիչի մոլեկուլներով: Օրինակ՝ եթե կադմիումի քլորիդ և կալիումի քառացիանակադմիատ ($K_2[Cd(CN)_4]$) պարունակող ջրային լուծույթին ավելացվի օրգանական լուծիչ (օրինակ՝ քառաքլորածխածին), ապա երկու շերտերի սահմանին կառաջանան $Cd(CN)_2 \bullet CCl_4$ կլատրատներ, որոնցում CCl_4 մոլեկուլները տեղակայված են տեղաշարժման հետևանքով առաջացած վեցանիստ կապուղիներում (նկ. 3.8):

Նկ. 3.8. ա) կադմիումի ցիանիդը, կադմիումի կոորդինացման շրջապատը, բ) ալմաստանման կառուցվածքը (կադմիումի ատոմները կապող CN^- խմբերը ցույց են տրված ուղիղ գծերով), գ) կլատրատը CCl_4-ի հետ

Zn-ի և **Cd**-ի ցիանիդները լուծվում են ցիանիդ իոնների ավելցուկում՝ առաջացնելով կոմպլեքսային անիոններ (**$[M(CN)_4]^{2-}$** և **$[M_2(CN)_7]^{3-}$**): Կոմպլեքսային ցիանիդների հիմնային լուծույթներն օգտագործվում են էլեկտրոլիտային եղանակով մետաղների ծածկույթ ստանալու համար:

Սնդիկի ցիանիդի դիսոցման հաստատունն այնքան փոքր է (**$K = 10^{-35}$**), որ այն առաջանում է **CN^-** իոնի նույնիսկ չնչին կոնցենտրացիայի դեպքում:

Սնդիկի ցիանիդը սպիտակ նստվածքի տեսքով ստացվում է սնդիկի օքսիդի վրա կապտաթթվի ջրային լուծույթով, սնդիկի (II) աղերի ջրային լուծույթի վրա ալկալիական մետաղի ցիանիդի լուծույթով ազդելիս, ինչպես նաև բեռլինյան կապույտը տաք ջրում սնդիկի օքսիդով կամ սնդիկի քլորիդով մշակելիս.

$$HgO + 2HCN = Hg(CN)_2 + H_2O,$$

$$HgSO_4 + 2NaCN = Hg(CN)_2 + Na_2SO_4,$$

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_2 + 9HgO = 9Hg(CN)_2 + 2Fe_2O_3 + 3FeO:$$

Եթե որպես ելանյութ օգտագործվի սնդիկի միարժեք աղ, ապա նորից կառաջանա սնդիկի (II) ցիանիդ, սակայն մետաղական սնդիկի խառնուրդով.

$$Hg_2^+ + 2CN^- = Hg + Hg(CN)_2:$$

Սնդիկի ցիանիդը կառուցված է NC-Hg-CN գծային մոլեկուլներից (Hg–C հեռավորությունը 0,201 նմ է): Փոխազդում է ալկալիական մետաղների ցիանիդների հետ՝ առաջացնելով ցիանիդային կոմպլեքսներ.

$$Hg(CN)_2 + 2KCN = K_2[Hg(CN)_4]:$$

Փոխազդում է նաև հալոգենաջրածինների խիտ լուծույթների հետ.

$$Hg(CN)_2 + HX \leftrightarrows HgX_2 + HCN:$$

Սնդիկի ցիանիդի լուծույթում HgO լուծելիս առաջանում է **օքսաաղ**.

$$Hg(CN)_2 + HgO = Hg_2O(CN)_2:$$

Ստացված աղը պինդ վիճակում ունի մոլեկուլային կառուցվածք, որում սնդիկի երկու ատոմները կապված են թթվածնի կամրջակային ատոմով, իսկ ջրային լուծույթում հանդես է գալիս **հիդրոքսաաղի** (Hg(CN)OH) տեսքով:

Սնդիկի ցիանիդը 300^0C-ում քայքայվում է.

$$Hg(CN)_2 = Hg + (CN)_2:$$

Մետաղական անագը NaCl-ի կամ ալկալիական մետաղների առկայությամբ քայքայում է սնդիկի ցիանիդը.

$$Hg(CN)_2 + Sn + 2H_2O \xrightarrow{(NaCl)} Hg + Sn(OH)_2 + 2HCN:$$

Ծծմբաջրածինը $Hg(CN)_2$-ի հետ առաջացնում է HgS.

$$Hg(CN)_2 + H_2S = HgS + 2HCN:$$

Սնդիկի ցիանիդի ցածր լուծելիության հատկությունն օգտագործվում է կապտաթթվի ամբողջական ծավալը որոշելու համար.

$$HgCl_2 + 2HCN = Hg(CN)_2 + 2HCl:$$

Այս փոխազդեցությունը կարծես թե հակասում է փոխանակման ռեակցիայի օրինաչափությանը (թույլ թթուն դուրս է մղում ուժեղ թթվին իր աղից), սակայն ռեակցիայի նման ընթացքը պայմանավորված է առաջացած աղի ցածր լուծելիությամբ: Դրանով է պայմանավորված նաև Hg^{2+}-ի աղերի լուծող ազդեցությունը ջրում չլուծվող որոշ ցիանիդների (օրինակ՝ AgCN-ի) վրա:

Հայտնի են **ցինկի** և **կադմիումի ամիդները** ($M(NH_2)_2$), որոնք ստացվում են հեղուկ ամոնիակում մետաղական օրգանական միացությունների վրա ամոնիակով ազդելիս.

$$M(C_2H_5)_2 + 2NH_3 = M(NH_2)_2 + 2C_2H_6:$$

Կադմիումի ամիդ կարելի է ստանալ նաև հեղուկ ամոնիակում կադմիումի ռոդանիդի վրա կալիումի ամիդով ազդելով.

$$Cd(SCN)_2 + 2KNH_2 = Cd(NH_2)_2 + 2KSCN:$$

Երկու ամիդներն էլ սպիտակ (կադմիումի ամիդն օդում մգանում է) անձև փոշիներ են: Ինչպես նշվել է, չափավոր տաքացնելիս (300^0C) դրանք անջատում են ամոնիակ և փոխարկվում M_3N_2 բաղադրությամբ համապատասխան նիտրիդի:

Ջրի և թթուների ազդեցությամբ քայքայվում են.

$$M(NH_2)_2 + 2H_2O = M(OH)_2 + 2NH_3:$$

Էթերային լուծույթում ջրածնի պերօքսիդով մշակելիս այդ ամիդներն առաջացնում են համապատասխան մետաղի **պերօքսիդ**, օրինակ.

$$Zn(NH_2)_2 + 2H_2O_2 = ZnO_2 + 2NH_3 + 2H_2O:$$

Ներկայացվող տարրերի **ռոդանիդները** (**թիոցիանատները**) ստացվում են այդ մետաղների կարբոնատների և ռոդանաջրածնական թթվի փոխազդեցությամբ կամ դրանց աղերի լուծույթների վրա կալիումի թիոցիանատով ազդելով.

$$ZnCO_3 + 2HSCN = Zn(NCS)_2 + H_2O + CO_2,$$
$$CdSO_4 + 2KSCN = Cd(SCN)_2 + K_2SO_4,$$
$$Hg(NO_3)_2 + 2KSCN = Hg(SCN)_2 + 2KNO_3:$$

Կադմիումի և սնդիկի ռոդանիդներում մետաղը ռոդանախմբին միացած է ծծմբի, իսկ ցինկի ռոդանիդում՝ ազոտի ատոմի միջոցով:

Սնդիկի ռոդանիդը կազմված է եռաչափ հիմնակմախքում ընդհանուր գագաթներով միացած ութանիստերից: Հատկանշական է, որ սնդիկի յուրաքանչյուր ատոմի կոորդինացման ոլորտ մտնում են ծծմբի ատոմներով կոորդինացված (**Hg–S** հեռավորությունը՝ **0,232** նմ) երկու թիոցիանատային խումբ և ազոտի ատոմով կոորդինացված (**Hg–N** հեռավորությունը՝ **0,281** նմ) չորս լիգանդ:

Մինչև **165^{0}C** տաքացնելիս սնդիկի ռոդանիդը, խիստ մեծացնելով ծավալը, քայքայվում է՝ ընդունելով գալարվող օձի տեսք (նկ. 3.9): Հայտնի է **«փարավոնային օձ»** անվանունով:

Նկ. 3.9. Սնդիկի ռոդանիդի քայքայումը

Քայքայումն ուղեկցվում է ծծմբածխածնի անջատումով, որն այրվում է.

$$2Hg(SCN)_2 = 2HgS + C_3N_4 + CS_2,$$

$$CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2:$$

Որպես ռեակցիայի կողմնակի արգասիքներ ստացվում են նաև երկցիան՝ **$(CN)_2$**, և ծծումբ, որոնք նույնպես այրվում են: Սնդիկի ռոդանիդի ջերմային քայքայումից առաջանում է **C_3N_4** բաղադրությամբ ռենտգենաամորֆ ածխածնի նիտրիդ, որը **550^{0}C**-ում **7** ԳՊա ճնշման տակ անցնում է բյուրեղային վիճակի: «Օձի մարմնի» ծակոտկեն մուգ զանգվածը, որն արտաքինից պատված է սնդիկի սուլֆիդի օքսիդացումից առաջացած դեղին օքսիդով, ածխածնի նիտրիդի և սնդիկի սուլֆիդի խառնուրդ է:

Թիոցիանատ իոնների ավելցուկի դեպքում սնդիկի ռոդանիդը **$[Hg(SCN)_3]^-$** և **$[Hg(SCN)_4]^{2-}$** կոմպլեքսների տեսքով անցնում է լուծույթ: Դրանցում ծծմբի ատոմները կոորդինացված են: Թիոցիանատային խմբերի ազոտի ատոմները կոորդինացված չեն, այդ պատճառով այդ կոմպլեքսները մետաղի ատոմների համար կարող են լիգանդի դեր կատարել: Օրինակ՝ կոբալտի իոնների առկայությամբ առաջանում է **կոբալտի (II) քառառոդանոմերկուրատի** կապույտ նստվածք.

$$Co^{2+} + [Hg(SCN)_4]^{2-} = [Co(NCS)_4Hg]:$$

Այդ միացության կազմում կոբալտը (II) գտնվում է թիոցիանատային խմբերի ազոտի չորս ատոմների քառանիստային շրջապատման մեջ:

Ցինկի և կոբալտի ռոդանիդները նույնպես առաջացնում են կրկնակի ռոդանիդներ, սակայն դրանք իրենց կայունությամբ բավականին զիջում են սնդիկի համապատասխան միացություններին:

Հայտնի է նաև սնդիկի $Hg_2(SCN)_2$ միարժեք ռոդանիդը, որը դժվարալույծ բյուրեղային սպիտակ նստվածքի տեսքով ստացվում է $Hg_2(NO_3)_2$-ի և KSCN-ի փոխազդեցությամբ.

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2KSCN = Hg_2(SCN)_2 + 2KNO_3:$$

Այն հեշտությամբ անհամամասնանում է.

$$Hg_2(NO_3)_2 = Hg + Hg(NO_3)_2:$$

Սնդիկն առաջացնում է ավելի շատ ազոտ պարունակող միացություններ, քան իր թեթև նմանակները: Քննարկենք դրանցից մի քանիսը:

Սնդիկի ցիանատը ($Hg(NCO)_2$) ստացվում է մեթանոլում արծաթի ցիանատի և սնդիկի (II) քլորիդի միջև փոխանակման ռեակցիայով.

$$2AgNCO + HgCl_2 = 2AgCl + Hg(NCO)_2:$$

Դրա իզոմեր **ֆուլմինատը** սպիտակ շեղանկյուն բյուրեղների տեսքով բյուրեղանում է էթիլսպիրտի, սնդիկի և ազոտական թթվի փոխազդեցությունից առաջացած լուծույթից: Այն անվանվում է **«շառաչող սնդիկ»** և օգտագործվում է որպես **ճայթուցիչ** (դետոնատոր).

$$Hg(CNO)_2 = Hg + 2CO + N_2:$$

Սնդիկի (II) ֆուլմինատը կիրառվում է այլ մետաղների (ցինկ, կադմիում, պղինձ և նատրիում) ֆուլմինատներ ստանալու համար.

$$Hg(CNO)_2 + 2Na = Hg + 2NaCNO:$$

Այն կազմված է **Hg – C** կապով (որով և պայմանավորված է դրա անկայունությունը) $Hg(CNO)_2$ հարթ մոլեկուլներից (նկ. 3.10, ա): Ֆուլմինատ իոնների ավելցուկի դեպքում կարող է առաջանալ քառանիստային (նկ. 3.10, բ) կառուցվածքով $[Hg(CNO)_4]^{2-}$ կոմպլեքս:

Նկ. 3.10. ա) $Hg(CNO)_2$-ի բյուրեղացանցի առաջածգությունը (պրոյեկցիան),
բ) $[Hg(CNO)_2]^-$ իոնի կառուցվածքը

Ամոնիում իոնների առկայությամբ $HgCl_2$-ի ջրային լուծույթի վրա ազդելիս առաջանում է $[Hg(NH_3)_2Cl_2]$ ամոնիակային կոմպլեքսի սպիտակ նստվածք, որը հալվում է առանց քայքայվելու: Այդ պատճառով այն անվանում են **«դյուրահալ սպիտակ նստվածք»**.

$$HgCl_2 + NH_3 \xrightarrow{NH_4^+} [Hg(NH_3)_2]Cl_2:$$

Նույն միացությունն է ստացվում նաև $HgCl_2$-ը հեղուկ ամոնիակում լուծելիս: Այն հեշտությամբ լուծվում է նոսր ազոտական և ծծմբական թթուներում, ինչպես նաև քացախաթթվում: Բոլոր դեպքերում ստացվում են $HgCl_2$ և համապատասխան թթվի ամոնիումային աղը:

Ամոնիումի իոնների բացակայությամբ $HgCl_2$-ի լուծույթին ամոնիակի ավելացումը հանգեցնում է **սոլվոլիզի**, որն ուժեղանում է տաքացնելիս կամ հիմք ավելացնելիս: Սոլվոլիզի հետևանքով առաջանում է ամիդային կոմպլեքսի սպիտակ նստվածք.

$$HgCl_2 + 2NH_3 = [Hg(NH_2)]Cl + NH_4Cl:$$

Արտաքին տեսքով այն նման է ամիակատին, սակայն ցնդում է առանց հալման, այդ պատճառով էլ անվանվում է **«չհալվող սպիտակ պրեցիպիտատ»**:

Չհալվող սպիտակ պրեցիպիտատը ամոնիումի աղերի ազդեցությամբ փոխարկվում է հալվող նստվածքի: Սոլվոլիզի ուժեղացումը, օրինակ՝ **HgO** ավելացնելիս, հանգեցնում է **իմիդային** կոմպլեքսի առաջացման.

$$HgCl_2 + NH_3 + HgO = [Hg_2NH]Cl_2 + H_2O:$$

Դյուրահալ սպիտակ նստվածքը կազմված է $[H_3N\text{-}Hg\text{-}NH_3]^{2+}$ գծային կատիոններից և Cl^- իոններից (նկ. 3.11, ա), այն դեպքում, երբ $[HgNH_2]Cl$ ամիդային կոմպլեքսը կազմված է Cl^- անիոններից և իրար զուգահեռ, դրական լիցքավորված զիգզագաձև $\bullet\bullet\bullet NH_2\text{-}Hg\text{-}NH_2\text{-}H\bullet\bullet\bullet$ շղթաներից (նկ. 3.11, բ):

Իմիդային կոմպլեքսի կառուցվածքը ստույգ հայտնի չէ, բայց նման բրոմիդը ($[Hg_2NH]Br_2$) կազմված է $[Hg_3(NH_2)_2]_n^{2n+}$ ու $[HgBr_3]^-$ շերտերից և Br^- անիոններից (նկ. 3.11, գ):

Նկ. 3.11. Սնդիկի ամինո-, ամիդո- և իմիդո- կոմպլեքսները
ա) $[Hg(NH_3)_2]Cl_2$, բ) $[HgNH_2]Cl$, գ) $[Hg_2NH]Br_2$, դ) [կատիոնային ենթացանցը $Hg_2N](NO_3)$-ում
(նկ. 3.10-ի ա-ում և գ-ում ջրածնի ատոմները ցուցադրված չեն)

Ամոնիակի ջրային լուծույթով սնդիկի դեղին օքսիդի վրա ազդելիս առաջանում է դեղին բյուրեղային նստվածք.

$$2HgO + NH_3 + H_2O = [Hg_2N](OH) \bullet 2H_2O:$$

Տաքացնելիս (110^{0}C) կորցնելով մեկ մոլեկուլ ջուր՝ այդ նստվածքը փոխարկվում է դարչնագույն մոնոհիդրատի: Քանի որ դրա բաղադրության մեջ մտնում է այլ անիոններով փոխարինվող OH խումբ, այն անվանվեց Միլլոնի հիմք (առաջին անգամ այդ նյութը հայտնաբերել է ֆրանսիացի քիմիկոս Միլլոնը): Միլլոնի աղերից մի քանիսը (քլորիդ, սուլֆատ) հանդիպում են հանքանյութերի տեսքով:

Միլլոնի հիմքը և դրա աղերը կառուցված են միակի եռաչափ հիմնակմախքում ընդհանուր գագաթներով միավորված **[NHg$_4$]** քառանիստերից, որոնց դատարկ հատվածներում տեղաբաշխված են անիոնները: Որպես թույլ լիգանդ հանդես եկող անիոնների (SO_4^{2-}, NO_3^-) դեպքում կայուն է խորանարդային բջիջը (նկ. 3.11, դ), իսկ Միլլոնի հիմքի և դրա հալոգենիդների դեպքում՝ վեցանիստայինը:

Հետաքրքիր է, որ չհալվող սպիտակ պրեցիպիտատի ձևական նմանակը համարվող $HgNH_2F$ ամիդային կոմպլեքսը կառուցված է Միլլոնի հիմքի նման, այսինքն՝ պարունակում է Hg_2N^+ հիմնակմախք, որի դատարկ հատվածներում տեղաբաշխված են NH_4^+ և F^- իոնները: Այսպիսով, այդ միացության բանաձևը ճիշտ է ներկայացնել $(Hg_2N)NH_4F_2$ ձևով:

Լուծույթում Միլլոնի հիմքի կատիոնային ենթացանցի դատարկ հատվածների չափսերին համապատասխանող խոշոր անիոնների (Br^-, I^-) առկայության դեպքում դրա աղերը ստացվում են ամինոկոմպլեքսների սոլվոլիզի վերջնական փուլում.

$$2HgBr_2 + 4NH_3 + H_2O = [Hg_2N]Br \cdot H_2O + 3NH_4Br:$$

Դրանք հաճախ ստանում են Միլլոնի հիմքի OH խումբը թթվային մնացորդի անիոնով փոխարինելով:

Նեսլերի ազդանյութի, հիմքի և ամոնիակի փոխազդեցության ժամանակ Միլլոնի հիմքի յոդիդի գորշ նստվածքի առաջացումը ամոնիակի և ամոնիում իոնի որակական ռեակցիայի հետևանք է.

$$2K_2[HgI_4] + 3KOH + NH_3 = [Hg_2N]I \cdot H_2O + 7KI + 2H_2O:$$

Քլորիդի փոխարեն սնդիկի (II) նիտրատ օգտագործելիս ընթանում են սոլվոլիզի նույն գործընթացները, միայն այն տարբերությամբ, որ $[Hg(NH_3)_4](NO_3)_2$ ամինոկոմպլեքսը լավ լուծվում է ջրում:

Կարմիր ֆոսֆորի, սնդիկի (II) բրոմիդի և **սնդիկի**՝ չափաքանակով վերցված խառնուրդը 12 օր 300^{0}C-ում տաքացնելիս ստացվում է բաց դեղին բյուրեղային փոշի՝ Միլլոնի հիմքի աղի ֆոսֆորային նմանակը: Նույն նյութն է առաջանում բենզոլում ֆոսֆորի և ֆոսֆինի փոխազդեցության ժամանակ:

3.9. 12-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԸ

Բոլոր երեք մետաղների համար հայտնի են ֆտորիդից մինչև յոդիդ երկհալոգենիդները (աղյուսակ 3.3):

Աղյուսակ 3.3

12-րդ խմբի երկհալոգենիդների հատկությունները

Միացությունը	Գույնը	Հալման ջերմաստիճանը, ^{0}C	Լուծելիությունը ջրում*, մոլ/լ	Բյուրեղային կառուցվածքը
ZnF_2	անգույն	872	1,57	Ռութիլի կառուցվածք
$ZnCl_2$	-//-	275	31,8	Անիոնների խիտ դասավորությամբ խորանարդային կատիոնները տեղաբաշխված են քառանիստային դատարկ հատվածներում (ֆլյուորիտին մոտ):
$ZnBr_2$	-//-	394	20,9	Նույնը, ինչ CdCl-ի դեպքում:
ZnI_2	-//-	446	13,0	-//-
$CdCl_2$	-//-	868	7,70	Անիոնների խիտ դասավորություն, կատիոնները տեղաբաշխված են ութանիստային դատարկ հատվածներում:
$CdBr_2$	-//-	568	4,20	Նույնը
CdI_2	-//-	387	2,30	-//-
HgF_2	-//-	> 645**	Ջրով քայքայվում է	Ֆլյուորիտի կառուցվածք
$HgCl_2$	-//-	280	0,25	Մոլեկուլային
$HgBr_2$	-//-	238	$1,7 \cdot 10^{-2}$	-//-
HgI_2	կարմիր (α ձև) դեղին (β ձև)***	257	$1,3 \cdot 10^{-6}$	Գագաթներով միացած $[HgI_4]$ քառանիստերի շերտ (քառանիստային α ձև), մոլեկուլային (օրթոռոմբիկ β ձև)

* 20^0C-ում:

** Քայքայվում է:

*** α ձևը փոխարկվում է β ձևի 126^0C-ում:

Ցինկից կադմիում անցման ժամանակ մետաղ-հալոգեն կապի իոնականության աստիճանը մեծանում է, ինչի հետևանքով հալոգենիդների հալման և եռման ջերմաստիճանները, հիդրոլիզի հանդեպ կայունությունն աճում են, և առաջանում է շերտավոր բյուրեղային կառուցվածք: Սնդիկի հալոգենիդները, բացառության **ֆտորիդի**, s^2 չեզոք զույգի և մետաղի ատոմների լրացված **5d** օրբիտալների լիգանդների արժեքային մոլեկուլյար օրբիտալների արդյունարար վերածածկման շնորհիվ համարժեքային են:

Մետաղ-հալոգեն կապի համարժեքությունը նույնպես մեծանում է հալոգենի ատոմի ատոմային համարի աճի հետևանքով դրա էլեկտրաբացասականության նվազ-

ման չափով: Նույն շարքում լիգանդի դատարկ մոլեկուլային օրբիտալների էներգիայի նվազման չափով դիտվում է մետաղ-լիգանդ **π** փոխազդեցության ուժեղացում, որը հանգեցնում է ֆտորիդից յոդիդին անցնելիս հալոգենիդային կոմպլեքսների կայունության կտրուկ աճի.

Կոմպլեքս	$[ZnI_4]^{2-}$	$[CdI_4]^{2-}$	$[HgI_4]^{2-}$
K	0,31	$2,2 \cdot 10^5$	$6,8 \cdot 10^{29}$

Այսպիսով, ցինկի, կադմիումի և սնդիկի ֆտորիդներին բնութագրական է իոնային կապը: Մյուս հալոգենիդներն ունեն համարժեքային միացություններին բնորոշ շերտավոր կամ մոլեկուլային կառուցվածք:

Ցինկի և **կադմիումի ֆտորիդներին** բնութագրական է բյուրեղացանցի մեծ էներգիան, այն դեպքում, երբ **սնդիկի ֆտորիդը** տաք ջրում անդարձելիորեն հիդրոլիզվում է օքսիդի և պլավիկյան թթվի:

Անջուր ֆտորիդները ստացվում են ուղղակի սինթեզով.

$$M + F_2 = MF_2,$$

իսկ դրանց հիդրատները՝ կարբոնատների վրա պլավիկյան թթվով ազդելով, օրինակ.

$$ZnCO_3 + 2HF + 3H_2O = ZnF_2 \cdot 4H_2O + CO_2:$$

Սնդիկի միարժեք ֆտորիդը սովորաբար ստացվում է տաքացման պայմաններում **սնդիկի երկարժեք ֆտորիդի** անհամամասնացումով.

$$Hg_2F_2 = HgF_2 + Hg:$$

Որպեսզի ստացված սնդիկը ռեակցման միջավայրից հեռացվի, ռեակցման խառնուրդը քլորացնում են.

$$Hg_2F_2 + Cl_2 = HgF_2 + HgCl_2:$$

Ցնդողունակ $HgCl_2$-ը միջավայրից հեռանում է:

Սնդիկի օքսիդը **40 %**-անոց պլավիկյան թթվում լուծելիս ստացվում է անկայուն $HgF_2 \cdot 2H_2O$ հիդրատը, որը հեշտությամբ հիդրոլիզվում է և փոխարկվում **հիմնային աղի** ($Hg(OH)F$): Հայտնի է նաև $Hg_3(OH)_2F_4$ **հիմնային ֆտորիդը**, որը ստացվում է սնդիկի **(II)** ֆտորսուլֆոնատի հիդրոլիզով:

Ցինկի խմբի տարրերի ֆտորիդային կոմպլեքսները ջրային լուծույթում անկայուն են: Դրանք կարելի է ստանալ միայն ոչ ջրային լուծույթներում կամ պինդ ֆազային

եղանակով: Այսպես, $K[HgF_3]$ կոմպլեքսը ստացվում է $[Hg(NH_3)_2]Cl_2$-ի և KCl-ի խառնուրդի ֆտորացումով:

Ցինկի և կադմիումի մյուս հալոգենիդներն անգույն բյուրեղային նյութեր են, ջրում շատ լավ լուծվում են, մասնավորապես՝ անիոնային կոմպլեքս առաջացնելու շնորհիվ:

Անջուր **քլորիդները** և **բրոմիդները** խիստ խոնավածուծ են:

Անջուր **քլորիդները** ստացվում են 500^0C-ում մետաղների քլորացումով կամ քլորիդների ամոնիակային կոմպլեքսների ջերմային քայքայումով.

$$(NH_4)_2[ZnCl_4] \overset{t^0}{=} ZnCl_2 + 2NH_3 + 2HCl,$$

$$(NH_4)[CdCl_3] \overset{t^0}{=} CdCl_2 + NH_3 + HCl:$$

Ցինկի անջուր քլորիդի ստացման նպատակահարմար եղանակ է մետաղական ցինկի $HgCl_2$-ի հետ տաքացումը.

$$Zn + HgCl_2 = ZnCl_2 + Hg:$$

Ցինկի քլորիդի խիտ լուծույթի (20^0C-ում 100 գ ջրում՝ 367 գ) բաղադրամասերի հարաբերությունը հետևյալն է՝ $[ZnCl_2] : [H_2O] = 1 : 2$, այսինքն՝ այն չբյուրեղացած մածուցիկ երկհիդրատ է: Հիդրոքսոխմբերի հետ կոմպլեքսներ առաջացնելու շնորհիվ այդպիսի լուծույթը կարող է լուծել թաղանթանյութը, այդ պատճառով այն չի կարելի ֆիլտրել թղթե ֆիլտրով: Այդ հատկության վրա է հիմնված դրա օգտագործումը մագաղաթե թղթի արտադրության մեջ:

Նոսր լուծույթներում $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ ակվաիոնների հետ առկա են նաև $[ZnCl_4]^{2-}$, $[ZnCl_3(H_2O)]^-$ և $[ZnCl_2(H_2O)_4]$ իոնները:

Հայտնի են երկու **հիմնային** քլորիդներ՝ պարզ շերտավոր ցանց ունեցող Zn(OH)Cl-ը և քլորիդի ու հիդրոքսիդի՝ մեկը մյուսին հերթագայող շերտերից կազմված շերտավոր կառուցվածքով $Zn_5(OH)_8Cl_2$-ը: Դրանք ստացվում են ցինկի քլորիդի լուծույթի վրա հիմք ավելացնելիս կամ ցինկի օքսիդը ցինկի քլորիդի խիտ լուծույթի հետ խառնելիս: Վերջին դեպքում ստացված զանգվածը պնդանալիս ծավալը չի փոխում, ինչը հնարավորություն է տալիս դրանից պատրաստելու ատամի ցեմենտ: Ցինկի քլորիդի լուծույթը («խածատված թթու», այսինքն՝ ցինկի հետ փոխազդած աղաթթու) օգագործվում է զոդման ժամանակ մետաղը մաքրելու համար: Այն կիրառվում է նաև օրգանական ներկերի արտադրության մեջ. դրանով ներկված փայտն ուշ է փտում: Ձրի հանդեպ մեծ խնամակցության շնորհիվ ցինկի քլորիդը հաճախ օգտագործվում է օրգանական միացություններից ջուր պոկելու, այսինքն՝ կոնդենսացման համար:

Կադմիումի քլորիդն ավելի քիչ է ենթարկվում հիդրոլիզի, քան ցինկի քլորիդը, և մինչև **170^{0}C** տաքացնելիս ամբողջովին ջրազրկվում է (չնչին քանակությամբ **Cd_2OCl_2** օքսոքլորիդի փոխարկվելով):

Կադմիումի անջուր քլորիդը կառուցված է ընդհանուր կողերով միավորված **[$CdCl_6$]** ութանիստերի շերտերից, որոնցից յուրաքանչյուր չորրորդը կրկնում է առաջինին: Այդպիսի հաջորդականությունը բնութագրական է խորանարդային գնդաձև խիտ դասավորության համար՝ ABCABC… (նկ. 3.12):

Նկ. 3.12. Կադմումի քլորիդի բյուրեղային կառուցվածքը. ա) շերտերի հերթագայումը, բ) մեկ շերտի կառուցվածքը (տեսքը վերևից), գ) շերտ՝ ներկայացված բազմանիստի տեսքով, դ) շերտի տեսքը վերևից

$CdCl_2$-ի նման բյուրեղանում են նաև մագնեզիումի, մանգանի, երկաթի և մի քանի այլ մետաղների անջուր քլորիդները:

Որոշակի քանակությամբ կադմիումի **օքսոքլորիդ** (**Cd_2OCl_2**) ստացվում է քլորիդը **700^{0}C**-ում օդում տաքացնելով կամ քլորիդն օքսիդի հետ համահալելով:

Հայտնի են **Cd(OH)Cl** և **$Cd_2(OH)_3Cl$** հիմնային քլորիդները:

Ցինկի և **կադմիումի բրոմիդները** ստացվում են կարմիր շիկացման ջերմաստիճանում համապատասխան մետաղի վրա բրոմի գոլորշիներով ազդելով: Կադմիումի բրոմիդ կարելի է ստանալ նաև **200^{0}C**-ում երկհիդրատի ջրազրկմամբ.

$$CdBr_2 \cdot 2H_2O = CdBr_2 + 2H_2O:$$

Բրոմիդներն իրենց հատկություններով մոտ են քլորիդներին:

Ցինկի յոդիդը ստացվում է **600^{0}C**-ում հալված ցինկի վրա յոդի գոլորշիներով ազդելով կամ ցինկի փոշու և յոդի համասեռ խառնուրդի վրա մի քանի կաթիլ ջուր ավելացնելով (ռեակցիայի ընթացքը նման է **AlI_3**-ի ստացման ռեակցիայի ընթացքին):

Կադմիումի յոդիդը ստացվում է նույն եղանակներով, ինչ ցինկի յոդիդը, սակայն քանի որ կադմիումի յոդիդը բյուրեղահիդրատ չի առաջացնում, այն կարելի է ստանալ նաև օքսիդը կամ կարբոնատը նոսր յոդաջրածնական թթվում լուծելով.

$$CdCO_3 + 2HI = CdI_2 + H_2O + CO_2:$$

CdI_2-ն ունի շերտերում ընդհանուր կողերով միացած **[CdI_6]** ութանիստերից կազմված շերտավոր կառուցվածք (նկ. 3.13): Յուրաքանչյուր **Cd^{2+}** իոն շրջապատված է վեց **I^-** իոններով, իսկ յուրաքանչյուր **I^-** իոն՝ երեք **Cd^{2+}** իոններով:

Նկ. 3.13 CdI_2-ի շերտավոր կառուցվածքը

CdI_2-ին բնութագրական է ջրային լուծույթում **աուտոկոմպլեքսներ** առաջացնելը (կենտրոնական ատոմի վերադասավորումը կոմպլեքսային միացության արտաքին և ներքին ոլորտների միջև), որի հետևանքով CdI_2 իոնները կատարում են կատիոն և անիոն առաջացնողի դեր.

$$2CdI_2 \leftrightarrows Cd[CdI_4],$$

$$3CdI_2 \leftrightarrows Cd[CdI_3]_2:$$

Հարկ է նշել, որ նշված աուտոկոմպլեքսները պինդ վիճակում առանձնացված չեն:

Ցինկի և կադմիումի հալոգենիդները հեշտությամբ առաջացնում են հալոգենիդային կոմպլեքսներ, որոնցում ցինկը միշտ ունի չորս կոորդինացման թիվ և քառանիստային շրջապատում ($K[ZnCl_3(H_2O)]$, $K_2[ZnCl_4]$): Նույնիսկ $(NH_4)_3[ZnCl_5]$-ում քլորի հինգերորդ ատոմը մետաղին միացած չէ. այն արտաքին ոլորտային անիոն է ($(NH_4)_3[ZnCl_4]Cl$):

Կադմիումին նույնպես բնութագրական է չորս կոորդինացման թիվը, սակայն խոշոր անիոնները (օրինակ՝ $[Cd(NH_3)_6]^{3+}$) կարող են $[CdCl_5]^{3-}$ անիոնները կայունացնել եռանկյուն երկբրգային երկրաչափությամբ, իսկ անջուր միջավայրում ստացվում են նաև ութանիստային հեքսաքլոր կադմիատներ, օրինակ՝ $K_4[CdCl_6]$:

Ցնդելիության պատճառով սնդիկի (II) քլորիդը ($HgCl_2$) անվանվում է **սուլեմա** (լատ. *սուբլիմաթում՝* «ցնդանյութ, ցնդվածք») (նկ. 3.14):

Նկ. 3.14. Սնդիկի հալոգենիդների ցնդելիության կախումը ջերմաստիճանից
1) $HgCl_2$, 2) $HgBr_2$, 3) HgI_2, 4) Hg_2Cl_2

Սուլեման հայտնի է եղել դեռևս արաբ ալքիմիկոսներին: Երկար ժամանակ այն ստանում էին սնդիկի և խիտ ծծմբական թթվի փոխազդեցությունից առաջացած $HgSO_4$-ի (II) և NaCl-ի խառնուրդը կավե թորանոթներում տաքացնելով.

$$HgSO_4 + 2NaCi \xrightarrow{t^0} HgCl_2 + Na_2SO_4:$$

Անգույն ասեղնաձև բյուրեղների տեսքով սուլեման նստում է թորանոթի սառը պատերին:

Հայտնի են սուլեմայի սինթեզի այլ եղանակներ ևս՝ քլորացումը, արքայաջրում սնդիկի լուծումը, համարժեք քանակությամբ աղաթթվում սնդիկի (II) օքսիդի լուծումը, տաքացման պայմաններում սնդիկի (II) սուլֆատի ու գազային քլորաջրածնի փոխազդեցությունը, Hg-ի կամ HgS-ի ու S_2Cl_2-ի փոխազդեցությունը և տաքացման պայմաններում HgO-ի՝ գազային քլորով մշակումը.

$$Hg + Cl_2 \leftrightarrows HgCl_2,$$
$$3Hg + 6HCl + HNO_3 = 3HgCl_2 + 2NO + 4H_2O,$$
$$HgO + 2HCl = HgCl_2 + H_2O,$$
$$HgSO_4 + 2HCl = HgCl_2 + H_2SO_4,$$
$$HgS + S_2Cl_2 = HgCl_2 + 3S,$$
$$2HgO + 2Cl_2 = 2HgCl_2 + O_2:$$

Սնդիկի (II) քլորիդի համար կայուն է գծային մոլեկուլներից կազմված ձևափոխությունը: Գծային մոլեկուլները թույլ փոխազդում են իրար հետ այնպես, որ հարևան մոլեկուլների քլորի ատոմները լրացնում են յուրաքանչյուր սնդիկի ատոմի կոորդինացման թիվը մինչև վեց (նկ. 3.15):

Նկ. 3.15. Սնդիկի (II) քլորիդի կառուցվածքը

Սուլեման լավ լուծվում է էթիլսպիրտում, էթիլացետատում, տաք ջրում և համեմատաբար վատ՝ սառը ջրում (20^0C-ում 100 գ ջրում՝ 6,60 գ):

Ջրային լուծույթում այն աննշան է դիսոցվում և հիմնականում հանդես է գալիս մոլեկուլների տեսքով (նկ. 3.16):

Նկ. 3.16. Ըստ կոնցենտրացիայի՝ սնդիկի (II) հալոգենիդների տարբեր ձևերի գոյությունը հագեցած լուծույթներում 25^0C-ում. ա) քլորիդ, բ) բրոմիդ, դ) յոդիդ

Սուլեմայի 0,5 Մ-անոց լուծույթի դիսոցման աստիճանը կազմում է մոտ 1 %: Քլորիդ իոնների 0,1 մոլ/լ (-lg[Cl^-] = 1) կոնցենտրացիայի դեպքում լուծույթում պարունակվում են $[HgCl_4]^{2-}$, $[HgCl_3(OH)]^-$ և $HgCl_2$-ի մոլեկուլներ, իսկ 1 մոլ/լ (-lg[Cl^-] = 0) կոնցենտրացիայի դեպքում լուծույթում գերակշռում են $[HgCl_4]^{2-}$ իոնները:

Սնդիկի (II) քլորիդի լուծույթն ունի թույլ թթվային բնույթ: Բարձր ջերմաստիճանում սնդիկի (II) քլորիդը քայքայվում է բաղադրիչ մասերի.

$$HgCl_2 \leftrightarrows Hg + Cl_2:$$

Սնդիկի (II) քլորիդի ջրային լուծույթը H_2S-ով, H_2Se-ով և PH_3-ով մշակելիս առաջանում են տարբեր բաղադրություններով նստվածքներ.

$$2HgCl_2 + H_2S = HgCl_2 \cdot HgS + 2HCl \text{ (սպիտակ)},$$

$$HgCl_2 + H_2S = HgS + 2HCl \text{ (սև)},$$

$$HgCl_2 + H_2Se = HgSe + 2HCl \text{ (սև)},$$

$$6HgCl_2 + 2PH_3 = P_2(Hg_2Cl_2)_3 + 6HCl:$$

Սնդիկ (II) քլորիդը փոխազդում է հիմքերի հետ.

$$HgCl_2 + 2MOH \leftrightarrows HgO + 2MCl + H_2O,$$

Իսկ սառը պայմաններում՝ $NaHSO_3$-ի.

$$HgCl_2 + 2NaHSO_3 = Na_2[Hg(SO_3)_2] + 2HCl:$$

Ինչպես սնդիկի մյուս երկարժեք միացություններին, այնպես էլ սուլեմային բնութագրական է **օքսիդիչ** հատկությունը, և, կախված վերականգնիչի ուժից, այն կարող է վերականգնվել՝ փոխարկվելով կա՛մ Hg_2^{2+}-ի, կա՛մ Hg^0-ի: Այսպես, օդի հետ շփման պայմաններում պահպանման ժամանակ այն ջրով աստիճանաբար վերականգնվում է.

$$4HgCl_2 + 2H_2O = 2Hg_2Cl_2 + 4HCl + O_2:$$

Սուլեմայի լուծույթի վրա անագի **(II)** քլորիդի աղաթթվային լուծույթով ազդելիս առաջանում է **սնդիկի (I) քլորիդի** սպիտակ նստվածք.

$$2HgCl_2 + SnCl_2 + 2HCl = Hg_2Cl_2 + H_2[SnCl_6]:$$

$SnCl_2$-ի ավելցուկի դեպքում առաջանում է մանրադիսպերս **սնդիկի** սև նստվածք.

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

Նատրիումի **ֆորմիատը, թրթնջկաթթուն,** ալկալիական մետաղների **օքսալատները, ասկարբինաթթուն** և **ենթաֆոսֆորային** թթուն $HgCl_2$-ը վերականգնում են մինչև Hg_2Cl_2.

$$2HgCl_2 + NaHCOO = Hg_2Cl_2 + NaCl + HCl + CO_2,$$
$$2HgCl_2 + H_2C_2O_4 = Hg_2Cl_2 + 2HCl + 2CO_2,$$
$$2HgCl_2 + K_2C_2O_4 = Hg_2Cl_2 + 2KCl + 2CO_2,$$
$$2HgCl_2 + C_6O_6H_8 = Hg_2Cl_2 + C_6O_6H_6 + 2HCl,$$
$$2HgCl_2 + H_3PO_2 + H_2O = Hg_2Cl_2 + H_3PO_3 + 2HCl:$$

Սուլեման օգտագործվում է բժշկության մեջ՝ որպես արդյունավետ հականեխիչ և ախտահանող միջոց, ինչպես նաև վարակիչ վեներական հիվանդությունների բուժման համար:

Սուլեման խիստ **թունավոր** է: Դրա մահացու չափաքանակը կազմում է **0,2-0,4** գ:

Սնդիկի (II) բրոմիդը ստացվում է նույն եղանակներով, ինչ $HgCl_2$-ը, ինչպես նաև ալկալիական մետաղների բրոմիդներով սնդիկի **(II)** նիտրատի կամ պերքլորատի լուծույթների վրա ազդելով.

$$Hg(ClO_4)_2 + 2KBr = HgBr_2 + 2KClO_4:$$

Ունի նույն կառուցվածքը և հատկությունները, ինչ քլորիդը: Բարձր ճնշման տակ կորցնում է մոլեկուլային կառուցվածքը՝ հաջորդաբար փոխարկվելով մի քանի ձևափոխությունների, որոնցից մեկն ունի CdI_2-ի կառուցվածքը:

Դժվարալույծ **սնդիկի (II) յոդիդը** ստացվում է սնդիկի և յոդի փոշու խառնուրդը տրորելիս կամ Hg-ի երկարժեք աղերի լուծույթների վրա ալկալիական մետաղների յոդիդով ազդելիս.

$$Hg + I_2 \leftrightarrows HgI_2,$$

$$HgCl_2 + 2KI = HgI_2 + 2KCl:$$

Երկրորդ ռեակցիայի ժամանակ նախ նստում է դեղին **β ձևը**, որն արագ փոխարկվում է կարմիր **α ձևի**: Այդ երևույթը համապատասխանում է Օստվալդի աստիճանների կանոնին, որի համաձայն՝ եթե նյութն ունի մի քանի ձևափոխություններ, ապա հաճախ սկզբում առաջանում է դրանցից ամենաանկայունը:

Սենյակային ջերմաստիճանում սնդիկի յոդիդի **կարմիր** ձևափոխությունը կազմված է եռաչափ հիմնակմախքում ընդհանուր գագաթներով միացած **[HgI_4]** քառանիստերից (նկ. 3.17):

Նկ. 3.17. Սնդիկի (II) յոդիդի կառուցվածքը

Սնդիկի յոդիդի փոփոխակայուն ձևափոխությունը, որն առաջանում է **126^0C**-ից բարձր ջերմաստիճանում կարմիր **α ձևի** ցնդելու հետևանքով, ունի սնդիկի **(II)** քլորիդի կառուցվածքին նման մոլեկուլային կառուցվածք: Հայտնի է նաև ընդհանուր գագաթ-

ներով միացած Hg_4I_{10} մոլեկուլներից կազմված քառյակ քառանիստի տեսքով նարնջագույն γ-HgI_2-ը:

Գազային ֆազում **սնդիկի (II) քլորիդը, բրոմիդն** ու **յոդիդն** ունեն գծային կառուցվածք:

Սնդիկի (II) յոդիդը ջրում դժվարալույծ է և ավելի քիչ է դիսոցվում, քան քլորիդը և բրոմիդը: Դրա լուծույթից արծաթի նիտրատի ազդեցությամբ արծաթի յոդիդ չի նստում, և հիմքի ազդեցությամբ սնդիկի օքսիդ կամ հիմնային աղ չի առաջանում:

Ընդհանրապես սնդիկի հալոգենիդների լուծելիությունը ջրում մոլեկուլային զանգվածի աճին զուգընթաց նվազում է:

Սնդիկի **(II)** յոդիդը լավ լուծվում է օրգանական լուծիչներում և ալկալիական մետաղների յոդիդների լուծույթում.

$$HgI_2 + 2I^- = [HgI_4]^{2-}:$$

Առաջացած կոմպլեքսն այնքան կայուն է, որ չի քայքայվում նույնիսկ հիմք ավելացնելիս:

Սնդիկի **(II)** յոդիդից պատրաստված քսուքն օգտագործվում է որոշ մաշկային հիվանդությունների բուժման համար:

Ինչպես նշվել է, **քառայոդոմերկուրատ** իոններ պարունակող լուծույթներն անվանվում են Նեսլերի ազդանյութ և անալիտիկ պրակտիկայում օգտագործվում են չնչին քանակությամբ ամոնիակի կամ ամոնիում իոնների որոշման համար:

Ալկալիական մետաղների քառայոդոմերկուրատները լուծույթներից բյուրեղանում են բաց դեղին բյուրեղների տեսքով: Այդ միացություններում սնդիկի ատոմները տեղակայված են յոդի ատոմների կազմած քառանիստերի կենտրոնում: Անցումային շարքի մետաղների աղերը ջրում քիչ են լուծվում և հեշտությամբ անջատվում են ջրային լուծույթներից: Դրանցից մի քանիսին բնութագրական է գույնի փոփոխությամբ հատկանշվող բազմաձևությունը: Այսպես, **պղնձի (I)** կարմիր քառայոդոմերկուրատը (**$Cu_2[HgI_4]$**) **70^0C**-ից բարձր ջերմաստիճանում դառնում է շոկոլադադարչնագույն, իսկ սառեցնելիս նորից ստանում է նախկին գույնը: **Արծաթի (I)** քառայոդոմերկուրատի (**$Ag_2[HgI_4]$**) ցածրջերմաստիճանային **β ձևափոխությունն** ունի դեղին գույն: Դրանում սնդիկի ատոմները զբաղեցնում են անիոնային ենթացանցերի դատարկ հատվածների մի մասը, իսկ արծաթի ատոմները գտնվում են քառակուսիների կենտրոնում (նկ. 3.18): Մինչև **51^0C** տաքացնելիս արծաթի ատոմները տեղաբաշխվում են քառանիստերի դատարկ հատվածներում: Պարզվում է, որ լրացված է դրանց **¾**-ը, այսինքն՝ յուրաքանչյուրի չորրորդ մասը

մնում է դատարկ: Այդ դատարկ հատվածների դիրքը պարզված չէ, քանի որ կատիոնները մշտապես տեղաշարժվում են մի դիրքից մյուսը: Այդ պատճառով առաջացած նարնջակարմիր **α ձևափոխությունը** պինդ էլեկտրոլիտ է, այսինքն՝ պինդ նյութ, որի էլեկտրահաղորդականությունը համեմատելի է էլեկտրոլիտների ջրային լուծույթների էլեկտրահաղորդականության հետ:

Նկ. 3.18. $Ag_2[HgI_4]$-ի β դեղին (ա) և α կարմիր (բ) ձևափոխությունների փոխադարձ փոխարկումները

α ձևափոխությունում լիցքակիր են մետաղների կատիոնները, որոնք պոտենցիալների տարբերության ազդեցությամբ հեշտորեն տեղաշարժվում են բյուրեղի կատիոնային ենթացանցի դատարկ հատվածներում:

Սնդիկի **(II)** հալոգենիդները հակված են այլ հալոգենիդների հետ կրկնակի աղեր առաջացնելուն:

Պինդ **քլորո-, բրոմո-** և **յոդոմերկուրատներում** պարունակվում են առանձնացված (օրինակ՝ $K[HgBr_3(H_2O)]$, $Na[HgCl_3(H_2O)] \cdot H_2O$, $Cs_2[HgCl_4]$, $K_2[HgCl_4]$, $Cs_3[HgX_4]X$, որտեղ X = Br, I) կամ շղթայում միացած $[HgI_4]$ քառանիստերից ($Cs_2[Hg_3I_8]$) կազմված միացություններ: Որոշ աղերում ($Cs[Hg_2Cl_5]$, $Cs[Hg_5Cl_{11}]$, $Tl_2[HgX_6]$, որտեղ X = Br, I) առկա են ավելի մեծ կոորդինացման թվով (5, 6) սնդիկի ատոմներ: Դրանց հակառակ՝ պինդ **ֆտորոմերկուրատները** ($Cs[HgF_3]$, $Cs_2[HgF_4]$) կազմված են ընդհանուր գագաթներով միացած $[HgF_6]$ ութանիստներից: Դրա պատճառը F^- իոնի փոքր շառավիղն է:

Սնդիկի **օքսոհալոգենիդներն** առաջանում են սնդիկի օքսիդը և հալոգենիդի խառնուրդը տաքացնելիս կամ դրանք ջրային լուծույթում եռացնելիս: Հայտնի են Hg_3O2Cl_2-ի երկու՝ սև և բաց դեղին բյուրեղային ձևափոխություններ: Hg_3OCl_4 օքսոքլորիդը կազմված է $O(HgCl)_3^-$ և Cl^- իոններից:

3.10. 12-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ +1 ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԱՍՏԻՃԱՆՈՎ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԸ

Չնայած **ցինկին** և **կադմիումին +1** օքսիդացման աստիճանը բնութագրական չէ, բայց և այնպես հայտնի են այնպիսի միացություններ, որոնցում դրանց օքսիդացման աստիճանը +1 է: Անջուր քլորիդների հալույթում այդ մետաղների լուծման ժամանակ ստացվում է ենթադրաբար M_2^{2+} երկմիջուկային կատիոններ պարունակող դիամագնիսային դեղին ապակի:

Պարզված է, որ ZnX_2 հալոգենիդների լուծույթում լուծված ցինկի ցնդելիությունը (Cl < Br < I) վակուումում կտրուկ աճում է, որը պայմանավորված է հետևյալ հավասարակշռությամբ.

$$Zn + ZnX_2 \leftrightarrows Zn_2X_2:$$

400^0C-ում հավասարակշռությունը թեքված է դեպի աջ, իսկ մինչև սովորական ջերմաստիճան իջեցնելիս այն լրիվ թեքվում է ձախ: Այն հնարավոր է օգտագործել մետաղի մաքրման համար, ինչպես ալյումինը:

Կադմիումի **+1** օքսիդացման աստիճանը ավելի հստակ հաստատվել է $Cd_2(AlCl_4)_2$-ի բյուրեղներում, որն առաջանում է կադմիումի քառաքլոր ալյումինատի հալույթի և մետաղական կադմիումի փոխազդեցության հետևանքով.

$$Cd(AlCl_4)_2 + Cd = Cd_2(AlCl_4)_2:$$

Դրանում պարունակվող Cd_2^{2+} իոնը կառուցված է սնդիկային կլաստերի նման (Cd – Cd = 0,258 նմ):

Կադմիումի (II) պերքլորատը կադմիումիով 65^0C-ում վերականգնելիս ստացվում է Cd_2^{2+} պարունակող միլիմոլյարանոց լուծույթ: Որոշվել են անհամամասնացման հաստատունը.

$$Cd_2^{2+} \leftrightarrows Cd^0 + Cd^{2+},\ K = \frac{[Cd^{2+}]}{[Cd_2^{2+}]} = 56,5\ ,$$

և պոտենցիալը.

$$Cd^{2+} \xrightarrow{-0,45\ \text{վ}} Cd_2^{2+} \xrightarrow{-0,35\ \text{վ}} Cd^0:$$

Վերականգնվելու հնարավորությամբ Cd_2^{2+} երկմիջուկային կատիոնը համեմատելի է U^{3+}-ի հետ:

Սնդիկի (I) բոլոր հալոգենիդներն ունեն մոլեկուլային կառուցվածք և բաղկացած են **Hg – Hg** կապ պարունակող գծային մոլեկուլներից (աղյուսակ 3.4):

Աղյուսակ 3.4

Սնդիկի (I) հալոգենիդների հատկությունները

Միացությունը	Գույնը	Hg – Hg կապի երկարությունը, նմ	Հալման ջերմաստիճանը, ^0C	Լուծելիության արտադրյալը*
Hg_2F_2	անգույն	0,251	> 570**	լուծելի է
Hg_2Cl_2	-//-	0,253	383***	$1,1 \cdot 10^{-18}$
Hg_2Br_2	-//-	0,249	345***	$1,3 \cdot 10^{-23}$
Hg_2I_2	դեղին	0,269	140***	$4,5 \cdot 10^{-29}$

* 25^0C-ում:

** Քայքայվում է:

*** Ցնդում է:

Սնդիկի **(I)** հալոգենիդներում հարևան մոլեկուլների հալոգենի ատոմները լրացնում են սնդիկի կոորդինացման ոլորտը մինչև խիստ աղավաղված ութանիստի առաջացումը (նկ. 3.19):

Նկ. 3.19. Hg_2Cl_2-ի կառուցվածքը

Սնդիկի (I) ֆտորիդը (Hg_2F_2) ստացվում է սառը պայմաններում սնդիկը ֆտորով մշակելով, **40 %**-անոց պլավիկյան թթվով Hg_2CO_3-ի վրա ազդելով կամ Hg_2Cl_2-ի և AgF-ի փոխազդեցությամբ.

$$Hg_2CO_3 + 2HF = Hg_2F_2 + CO_2 + H_2O,$$

$$Hg_2Cl_2 + 2AgF = Hg_2F_2 + 2AgCl:$$

Երկսնդիկի ֆտորիդը մանրադիսպերս սնդիկի առաջացման պատճառով օդում մգանում է, իսկ ջրային լուծույթում քայքայվում է, ինչը լույսի ազդեցությամբ արագանում է.

$$Hg_2F_2 + H_2O = HgO + Hg + 2HF:$$

Գազային ամոնիակի կամ ամոնիակի ջրային լուծույթի փոխազդեցությունը երկսնդիկի ֆտորիդի հետ ընթանում է հետևյալ կերպ.

$$Hg_2F_2 + 2NH_3 = HgNH_2F + Hg + NH_4F:$$

Սնդիկի **(I)** հալոգենիդներից կարևորը **քլորիդն** է **(կալոմել)**, որը ստացվում է ավելցուկով վերցված սնդիկի և քլորի փոխազդեցությամբ, սուլեման սնդիկով վերականգնելով, սնդիկի **(I)** նիտրատի լուծույթը նոսր HCl-ով կամ ալկալիական մետաղի քլորիդով մշակելով, ինչպես նաև սուլեման անագի **(II)** քլորիդով կամ ջրային լուծույթում SO_2-ով վերականգնելով.

$$2Hg + Cl_2 = Hg_2Cl_2,$$

$$HgCl_2 + Hg = Hg_2Cl_2,$$

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaCl = Hg_2Cl_2 + 2NaNO_3,$$

$$2HgCl_2 + SnCl_2 + 2HCl = Hg_2Cl_2 + H_2[SnCl_6],$$

$$2HgCl_2 + SO_2 + 2H_2O = Hg_2Cl_2 + H_2SO_4 + 2HCl:$$

Կալոմել ստացվում է նաև սուլեմայի և ամոնիումի օքսալատի փոխազդեցությամբ.

$$2HgCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = Hg_2Cl_2 + 2NH_4Cl + 2CO_2:$$

Բերված փոխազդեցությունը տեղի է ունենում միայն լույսի ազդեցությամբ, և փոխարկման աստիճանը համեմատական է հաղորդվող լույսի քանակին: Ելային լուծույթը պատրաստում են **25 գ** $(NH_4)_2C_2O_4$-ը, **15 գ** $HgCl_2$-ը և $Hg(NO_3)_2$-ի մի քանի բյուրեղ մեկ լիտր ջրում լուծելով:

Կալոմելը սպիտակ, անհոտ և անհամ բյուրեղային փոշի է: Տաքացնելիս կամ ջրային լուծույթը երկար եռացնելիս անհամամասնացման հետևանքով դեղնում է.

$$Hg_2Cl_2 = HgCl_2 + Hg:$$

Անհամամասնացումն ավելի է արագանում աղաթթու կամ քլորիդներ ավելացնելիս, ինչի պատճառը կոմպլեքսագոյացման հաշվին սնդիկի (II) կապումն է.

$$Hg_2Cl_2 + KCl = K[HgCl_3] + Hg:$$

Ամոնիակի ազդեցությամբ կալոմելը սնդիկի և սնդիկի (II) ամիդային կոմպլեքսի առաջացման պատճառով սևանում է.

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 = [HgNH_2]Cl + Hg + NH_4Cl:$$

Հենց անջատված նստվածքի գույնով է բացատրվում այդ նյութի անվանումը՝ կալոմել, որը կազմվել է հունարեն **«կալոս»** ու **«մելաս»** բառերից և նշանակում է **«գեղեցիկ սև»**, թեև աղն անգույն է:

Նույն սև նստվածքը ստացվում է նաև հիմքի և կալոմելի փոխազդեցության ժամանակ.

$$Hg_2Cl_2 + 2NaOH = Hg_2O + 2NaCl + H_2O,$$

$$Hg_2O = HgO + Hg:$$

Այն, որ անջատվում է մանրադիսպերս սնդիկ, ապացուցվում է նստվածքի հետ պղնձի թիթեղի հպման ժամանակ պղնձի ամալգամի փայլուն շերտի առաջացմամբ:

Կալոմելը դրսևորում է և՛ **օքսիդիչ,** և՛ **վերականգնիչ** հատկություններ: Սնդիկի միարժեք միացությունների նման հեշտությամբ օքսիդանում է՝ փոխարկվելով սնդիկի երկարժեք միացությունների.

$$3Hg_2Cl_2 + 8HNO_3 = 3HgCl_2 + 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O,$$

$$3Hg_2Cl_2 + 6HCl + 2HNO_3 = 6HgCl_2 + 2NO + 4H_2O,$$

$$Hg_2Cl_2 + Cl_2 = 2HgCl_2:$$

Ուժեղ վերականգնիչների ազդեցությամբ այն վերականգնվում է՝ փոխարկվելով մետաղական սնդիկի.

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 + 2HCl = Hg + H_2[SnCl_6],$$

$$Hg_2Cl_2 + SO_2 + 2H_2O = 2Hg + H_2SO_4 + 2HCl:$$

Կալիումի քլորիդի հագեցած լուծույթում կալոմելի վերականգնման ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալը ժամանակի ընթացքում գրեթե չի փոխվում.

$$Hg_2Cl_{2(պ)} + 2e \leftrightarrows Hg + 2Cl^-,\ E^0 = 0{,}242Վ,$$

թույլ է կախված ջերմաստիճանից և վերարտադրվում է լուծույթով թույլ հոսանք անցկացնելիս: Դրա վրա է հիմնված կալոմելի օգտագործումը էլեկտրաքիմիական չափումներում՝ համեմատական էլեկտրոդների պատրաստման համար:

Երկսնդիկի բրոմիդը (Hg_2Br_2) ստացվում է $Hg_2(NO_3)_2$ նոսր լուծույթի վրա ալկալիական մետաղների բրոմիդներով, սառը պայմաններում ավելցուկով վերցված սնդիկի վրա բրոմաջրով, $HgBr_2$-ի վրա տարրաչափական քանակությամբ սնդիկով ազդելով, ինչպես նաև թույլ ազոտաթթվային լուծույթում $Hg_2(NO_3)_2$-ի վրա բրոմով ազդելով.

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2KBr = Hg_2Br_2 + 2KNO_3,$$
$$2Hg + Br_2 = Hg_2Br_2,$$
$$HgBr_2 + Hg = Hg_2Br_2,$$
$$2Hg_2(NO_3)_2 + Br_2 = Hg_2Br_2 + 2Hg(NO_3)_2:$$

Սնդիկի (I) բրոմիդը ջրում վատ լուծվող բյուրեղային նյութ է, որը փոքր-ինչ տաքացնելիս անհամամասնացման հետևանքով դեղնում է:

Տաքացման պայմաններում լուծվում է խիտ ազոտական և ծծմբական թթուներում.

$$3Hg_2Br_2 + 8HNO_3 = 3HgBr_2 + 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O,$$
$$Hg_2Br_2 + 2H_2SO_4 = HgBr_2 + HgSO_4 + SO_2 + 2H_2O:$$

Երկսնդիկի բրոմիդի և ամոնիակի միջև ռեակցիան ընթանում է հետևյալ կերպ.

$$Hg_2Br_2 + 2NH_3 = HgNH_2Br + NH_4Br + Hg:$$

Դժվարալույծ Hg_2I_2-ը ստացվում է $Hg_2(NO_3)_2$-ի և ալկալիական մետաղների յոդիդների փոխազդեցությամբ կամ HgI_2-ի վրա Hg-ով ազդելով.

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2KI = Hg_2I_2 + 2KNO_3,$$
$$HgI_2 + Hg = Hg_2I_2:$$

Մաքուր Hg_2I_2-ը դեղին է, սակայն մասնակի քայքայման հետևանքով սովորաբար կանաչ գույն է ստանում:

Սնդիկի (I) յոդիդի բյուրեղները ուլտրամանուշակագույն ճառագայթների ազդեցությամբ ֆլուորեսցենտում են (նարնջագույն լույս են արձակում), օրգանական լուծիչներում վատ են լուծվում, իսկ HNO_3-ում և H_2SO_4-ում լուծվում են՝ առաջացնելով սնդիկի (II) աղեր:

Երկսնդիկի յոդիդը փոխազդում է սնդիկի (II) նիտրատի և ամոնիակի հետ ըստ հետևյալ հավասարումների.

$$Hg_2I_2 + Hg(NO_3)_2 \leftrightarrows Hg_2(NO_3)_2 + HgI_2,$$

$$Hg_2I_2 + 2NH_3 = HgNH_2I + Hg + NH_4I:$$

Թույլ տաքացնելիս և լույսի ազդեցությամբ անհամամասնանում է.

$$Hg_2I_2 = HgI_2 + Hg:$$

Խմբում անհամամասնացման հակումը վերևից ներքև աճում է: Այսպես, եթե սնդիկի (I) ֆտորիդը քայքայվում է 570^0C-ում, քլորիդը՝ 530^0C-ում, ապա յոդիդը յոդիդ իոնի ավելցուկի դեպքում անհամամասնանում է արդեն սենյակային ջերմաստիճանում.

$$Hg_2I_2 + 2KI = K_2[HgI_4] + Hg:$$

3.11. 12-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՔԱԼԿՈԳԵՆԻԴՆԵՐԸ

Ցինկի խմբի տարրերի՝ MS բաղադրությամբ **սուլֆիդները** ջրում անլուծելի են, ընդ որում, ZnS-ից HgS-ին անցնելիս լուծելիությունը նվազում է (լուծելիության արտադրյալները համապատասխանաբար ունեն հետևյալ արժեքները՝ $1,6 \cdot 10^{-24}$, $1,6 \cdot 10^{-28}$ և $1,6 \cdot 10^{-52}$:

Քանի որ HgS-ը լուծույթում առկա է ոչ միայն Hg^{2+}-ի, այլ նաև ավելի բարդ ձևով, այդ պատճառով դրա իրական լուծելիությունն ավելի մեծ է, քան լուծելիության արտադրյալը: Թթվային լուծույթում կարող է առաջանալ $[Hg(SH)_2]$, իսկ հիմնային միջավայրում՝ $[HgS_2]^{2-}$: Ստորև ներկայացվում են համապատասխան հավասարակշռությունները և դրանց հաստատունների լոգարիթմները.

$$HgS_{(բյուրեղ)} \leftrightarrows Hg^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)},\ lgK = -51,8,$$

$$HgS_{(բյուրեղ)} + H^{+}_{(aq)} \leftrightarrows Hg^{2+}_{(aq)} + H_2S_{(գազ)},\ lgK = -30,8,$$

$$HgS_{(բյուրեղ)} + H_2S_{(գազ)} \leftrightarrows [Hg(SH)_2]aq,\ lgK = -6,2,$$

$$HgS_{(բյուրեղ)} + S^{-}_{(aq)} \leftrightarrows [HgS_2]^{2-}_{(aq)},\ lgK = -1,5:$$

Ցինկի սուլֆիդը բնության մեջ հանդիպում է ցինկի **խաբուսակ** (**սֆալերիտ**) կամ **վյուրցիտ** հանքատեսակների տեսքով: Լաբորատոր եղանակով այն կարելի է ստանալ ցինկի փոշու, ZnO-ի կամ $ZnCO_3$-ի և ծծմբի խառնուրդը տաքացնելով, կարմիր շիկացման ջերմաստիճանում ցինկի վրայով ազոտի և ծծմբածխածնի խառնուրդ անցկացնելով, ինչպես նաև ցինկի աղերի և ծծմբաջրածնի կամ սուլֆիդների փոխանակման ռեակցիայով.

$$Zn + S = ZnS,$$

$$2ZnO + 3S = 2ZnS + SO_2,$$
$$2ZnCO_3 + 3S = 2ZnS + 2CO_2 + SO_2,$$
$$2Zn + CS_2 = 2ZnS + C,$$
$$ZnCl_2 + Na_2S = ZnS + 2NaCl:$$

Ցինկի աղերի ջրային լուծույթից գազային ծծմբաջրածնով **ZnS**-ի նստեցման ժամանակ այն անջատվում է ոչ բյուրեղային (ամորֆ) փոշու տեսքով, որը ծծմբաջրածնի ավելցուկի դեպքում առաջացնում է կայուն **կոլոիդային** լուծույթ:

Պետք է նշել, որ նշված եղանակով նստում է ցինկի մի մասը, քանի որ լուծույթում կուտակվում են H^+ իոններ, որոնք ճնշում են H_2S-ի դիսոցումը և կտրուկ նվազեցնում S^{2-}-ի կոնցենտրացիան, ինչի պատճառով **ZnS** այլևս չի նստում.

$$Zn^{2+} + H_2S = ZnS + 2H^+:$$

ZnS-ի նստեցումը խոչընդոտող պրոտոնները հեռացնելու համար լուծույթին ավելացվում է նատրիումի քացախատ, որի անիոնները կապում են պրոտոնները և **ZnS**-ի նստեցման համար ստեղծում բարենպաստ միջավայր.

$$CH_3COO^- + H^+ = CH_3COOH:$$

Ամորֆ **ZnS**-ը ազոտի միջավայրում 650^0C-ում պահելիս ստացվում է բնական սֆալերիտին նույնական բյուրեղային **ZnS**:

Բյուրեղային ZnS նստեցնելու համար կարելի է օգտագործել թիոմիզանյութ (**PH > 7**) կամ ամոնիակի միջավայրում ցինկի օքսիդի և ծծմբի փոխազդեցությունն իրականացնել ջրաջերմային եղանակով (225^0C, **15** բար ճնշում).

$$3ZnO + 4S + 2NH_3 + H_2O = 3ZnS + (NH_4)_2SO_4:$$

Ցինկի սուլֆիդն ունի երկու ձևափոխություն՝ ցածրջերմաստիճանային սֆալերիտ (ցինկի խաբուսակ) և բարձրջերմաստիճանային վյուրցիտ (փոխադարձ անցումը՝ 1020^0C-ում):

Սֆալերիտի կառուցվածքն ածանցված է ալմաստի խորանարդային կառուցվածքից, որում հանգույցների կեսը զբաղեցված է ցինկի, իսկ մյուս կեսը՝ ծծմբի ատոմներով (նկ. 3.20, ա): Ցինկի և ծծմբի ատոմները համապատասխանաբար տեղակայված են **[ZnS_4]** ու **[SZn_4]** քառանիստերի կենտրոնում, և դրանց կոորդինացման թիվը **4** է: **Վյուրցիտի** բյուրեղները կառուցված են ալմաստի վեցանիստային կառուցվածքի հիմքի վրա, որում ցինկի և ծծմբի ատոմները հերթագայում են (նկ. 3.20, բ): Ինչպես սֆալերի-

տում, վյուրցիտում ևս ցինկի և ծծմբի ատոմները համապատասխանաբար գտնվում են **[ZnS_4]** և **[SZn_4]** քառանիստերի կենտրոնում:

Նկ. 3.20. ա) սֆալերիտի կառուցվածքը, բ) վյուրցիտի կառուցվածքը

Եթե բյուրեղային ցինկի սուլֆիդն ամորֆ ձևից ստացվում է պղնձի (**1:10000**) կամ այլ մետաղների հետքերի առկայությամբ, ապա այն ձեռք է բերում **ֆոսֆորեցենտման**, այսինքն՝ մթության մեջ լուսարձակելու հատկություն: Բացի դրանից, ի տարբերության հողալկալիական մետաղների սուլֆիդների, այդպիսի **ZnS**-ը լուսարձակում է նաև ռենտգենյան ճառագայթների ազդեցության տակ: Այդ հատկության շնորհիվ այն օգտագործվում է ռենտգենյան ճառագայթների նկատմաբ զգայուն էկրանների պատրաստման համար:

Ցինկի սուլֆիդն օգտագործվում է նաև սպիտակ ներկերի արտադրության մեջ: Հաճախ այն օգտագործվում է **լիպտոնի** տեսքով, որը ստացվում է ցինկի սուլֆատի և բարիումի սուլֆիդի փոխազդեցությամբ.

$$ZnSO_4 + BaS = ZnS + BaSO_4:$$

Ցինկի սուլֆիդն օդում **430-550^{0}C** տաքացնելիս փոխարկվում է օքսիդի և սուլֆատի.

$$3ZnS + 5O_2 = 2ZnO + ZnSO_4 + 2SO_2,$$

իսկ **940^{0}C**-ում՝ **$ZnSO_4$**-ի.

$$ZnS + 2O_2 = ZnSO_4:$$

Ցինկի սուլֆիդը հիմքերում չի լուծվում, բայց հեշտությամբ լուծվում է հանքային թթուներում՝ անջատելով ծծմբաջրածին.

$$ZnS + 2HCl = ZnCl_2 + H_2S:$$

Կադմիումի սուլֆիդը (**CdS**) բնության մեջ հազվադեպ հանդիպում է **գրինոկիտ** հանքատեսակի տեսքով: Այն հեշտ ստացվում է մետաղական կադմիումը ծծմբի հետ տաքացնելով, կադմիումի աղերի ջրային լուծույթից ծծմբաջրածնով կամ ալկալիական մետաղների սուլֆիդներով նստեցնելով.

$$Cd + S = CdS,$$

$$CdCl_2 + H_2S = CdS + 2HCl:$$

Կախված նստեցման պայմաններից՝ ստացվող նստվածքի գույնը կարող է **դեղի-նից** դառնալ **նարնջագույն**, ինչը պայմանավորված է նստվածքի դիսպերսման աստիճանով:

Ծծմբաջրածնով նստեցման ժամանակ **CdS**-ի **կիտրոնադեղին** նստվածք կարելի է ստանալ կադմիումի աղի թարմ լուծույթով H_2S անցկացնելիս, իսկ **նարնջագույն** նստվածք՝ լուծույթի թթվեցման և ջերմաստիճանի բարձրացման ժամանակ: Որպես նստեցնող ազդանյութ նատրիումի սուլֆիդ օգտագործելիս ստացվում է **հիդրոքսոաղով** կեղտոտված կադմիումի սուլֆիդ:

Մեծ բյուրեղներով նարնջագույն արգասիք ստացվում է օդի բացակայության պայմաններում կադմիումի օքսիդը, կարբոնատը կամ օքսալատը ծծմբի հետ շիկացնելիս.

$$2CdO + 3S = 2CdS + SO_2:$$

Ինչպես ցինկի սուլֆիդը, **կադմիումի սուլֆիդը** ևս ունի երկու ձևափոխություն: Ցածր ջերմաստիճաններում **վյուրցիտի** վեցանիստային կառուցվածքով **CdS**-ը ավելի կայուն է, քան **սֆալերիտի** նման խորանարդային կառուցվածք ունեցողը: Սակայն մի ձևափոխության՝ մյուսին փոխարկվելու արագությունը փոքր է, այդ պատճառով երկու ձևափոխությունները հաճախ հանդես են գալիս միասին: Լուծույթներից նստեցված արգասիքը հաճախ երկու ձևափոխությունների խառնուրդ է, իսկ շիկացնելիս խորանարդային ձևափոխությունն աստիճանաբար փոխարկվում է վեցանիստայինի:

Ի տարբերություն ցինկի սուլֆիդի, կադմիումի սուլֆիդը լուծվում է միայն հանքային թթուների խիտ լուծույթներում, այն էլ՝ տաքացման պայմաններում.

$$CdS + 2HCl = CdCl_2 + H_2S.$$

$$CdS + 4HNO_3 = Cd(NO_3)_2 + S + 2NO_2 + 2H_2O:$$

Կադմիումի սուլֆիդը հիմքերում չի լուծվում, սակայն լուծվում է ալկալիական մետաղների ցիանիդներում.

$$CdS + 4KCN = K_2[Cd(CN)_4] + K_2S:$$

Օդում շիկացնելիս այրվում է՝ փոխարկվելով օքսիդի.

$$2CdS + 3O_2 = 2CdO + 2SO_2:$$

CdS-ը **400^{0}C**-ում տաքացնելիս օքսիդանում է՝ փոխարկվելով սուլֆատի.

$$CdS + 2O_2 = CdSO_4,$$

իսկ **700^{0}C**-ից բարձր ջերմաստիճանում՝ օքսիդի:

Բարձր ջերմաստիճանում ջրածնով վերականգնվում է՝ փոխարկվելով մետաղի.

$$CdS + H_2 \leftrightarrows Cd + H_2S,$$

իսկ ջրային գոլորշու ազդեցությամբ փոխարկվում է օքսիդի.

$$CdS + H_2O \leftrightarrows CdO + H_2S:$$

Կադմիումի սուլֆիդը կիրառվում է յուղային ներկերի արտադրության մեջ՝ որպես դեղին գունանյութ:

Սնդիկի սուլֆիդը (HgS) նույնպես ունի տարբեր գույնի երկու բազմաձևություններ: Այն սնդիկի աղերի ջրային լուծույթից ծծմբաջրածնի ազդեցությամբ նստում է բնության մեջ հանդիպող **սնդիկային սև** կամ **մետակինովարի** տեսքով (սև **HgS**):

Սնդիկի քլորիդի ջրային լուծույթին աստիճանաբար **H_2S** ավելացնելիս նախ առաջանում է **սուլֆոքլորիդի** սպիտակ նստվածք.

$$3HgCl_2 + 2H_2S = Hg_3S_2Cl_2 + 4HCl,$$

որն աստիճանաբար փոխարկվում է **դեղին, գորշ**, իսկ վերջում՝ **սև HgS**-ի.

$$Hg_3S_2Cl_2 + H_2S = 3HgS + 2HCl:$$

Սնդիկի (**I**) աղերի լուծույթների վրա ծծմբաջրածնով ազդելիս սպասվող սնդիկի (**I**) սուլֆիդի փոխարեն առաջանում է սնդիկից և սնդիկի (**II**) սուլֆիդից կազմված սև նստվածք.

$$Hg_2(NO_3)_2 + H_2S = Hg + HgS + 2HNO_3:$$

Ռեակցիայի նման ընթացքը հետևանք է **HgS**-ի շատ ցածր լուծելիության և սնդիկի (**I**) միացությունների անհամամասնացման հակումի:

Գոլորշիացումով կամ ալկալիական մետաղների բազմասուլֆիդներով մշակելիս սև սուլֆիդը փոխարկվում է **կինովար** անվամբ հայտնի կարմիր ձևափոխության, որը սնդիկի կարևոր հանքանյութն է: Կինովար կարելի է ստանալ սենյակային ջերմաստիճանում պարզ նյութերի միջև ընթացող ռեակցիայով.

$$Hg + S = HgS,$$

ինչպես նաև սնդիկը կալիումի հնգասուլֆիդի խիտ լուծույթի հետ տաքացնելով.

$$Hg + K_2S_5 = HgS + K_2S_4:$$

Կինովարը դեղնավուն և կապտակարմրագույն երանգներով վառ կարմիր փոշի է: Երանգների տարբերությունը պայմանավորված է նյութի դիսպերսությամբ. կինովարի վառ գույնի փոշիները կազմված են **2-5** մկմ, իսկ մուգը՝ **5-20** մկմ չափսերով մասնիկներից:

Սնդիկի սուլֆիդի **սև ձևափոխությունը** բյուրեղանում է՝ ձեռք բերելով **սֆալերիտի** կառուցվածք, այսինքն՝ գագաթներով միացած **[HgS_4]** քառանիստերից կազմված հիմնակմախք է:

Կինովարը կառուցված է **-Hg-S-Hg-S-** կեռագծային շղթաների պարույրներից, որոնցում հարևան շղթաների ծծմբի ատոմները լրացնում են սնդիկի ատոմների կոորդինացիան՝ առաջացնելով աղավաղված ութանիստային կառուցվածք (նկ. 3.21):

S – Hg – S կապերի միջև անկյունը **172^0** է, իսկ **Hg – S – Hg** կապերի միջև՝ **105^0**:

Նկ. 3.21. Կինովարի կառուցվածքը

Կինովարի փոշին լույսի տակ երկար թողնելու հետևանքով մգանում է՝ աստիճանաբար փոխարկվելով սև ձևափոխության: Իներտ միջավայրում տաքացնելիս կինովարը գոլորշիանում է:

Սնդիկի սուլֆիդը լուծվում է օքսիդիչ թթուներում, ավելի լավ՝ արքայաջրում, որը ոչ միայն օքսիդացնում է սուլֆիդ իոնները **HgS**-ի բյուրեղների մակերևույթին, այլև կապում է **Hg^{2+}** իոնները կայուն կոմպլեքսում.

$$3HgS + 12HCl + 8HNO_3 = 3H_2[HgCl_4] + 8NO + 3H_2SO_4 + 4H_2O:$$

Սնդիկի (II) բրոմիդային և **յոդիդային** կոմպլեքսների բարձր կայունությամբ է բացատրվում խիտ բրոմաջրածնական և յոդաջրածնական թթուներում սնդիկի սուլֆիդի լուծելիությունը.

$$HgS + 4HI = H_2[HgI_4] + H_2S:$$

Ի տարբերություն ZnS-ի և CdS-ի՝ **սնդիկի սուլֆիդը** լուծվում է ալկալիական մետաղների սուլֆիդների խիտ լուծույթներում՝ առաջացնելով սուլֆիդային կոմպլեքսներ, օրինակ.

$$HgS + Na_2S = Na_2[HgS_2]:$$

Այս ռեակցիայի վրա է հիմնված լեռնային ապարներից կինովարի կորզումը:

Սնդիկի սուլֆիդային կոմպլեքսները ջրում հիդրոլիզվում են՝ փոխարկվելով կինովարի.

$$[HgS_2]^{2-} + H_2O = HgS + HS^- + OH^-:$$

Հենց դրանով է բացատրվում մետաղների բազմասուլֆիդների հետ տաքացնելիս սև սնդիկի փոխարկումը կինովարի:

Ի տարբերություն ցինկի և կադմիումի սուֆլիդների՝ սնդիկի սուլֆիդը 600^0C-ում օքսիդացնելիս փոխարկվում է մետաղի.

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2,$$

իսկ թույլ տաքացման պայմաններում ռեակցիան կարող է այլ ընթացք ունենալ.

$$HgS + 2O_2 = HgSO_4$$

կամ

$$2HgS + 3O_2 = Hg_2SO_4 + SO_2:$$

Սնդիկի սուլֆիդը տաք խիտ ծծմբական թթվով մշակելիս աստիճանաբար փոխարկվում է ջրում չլուծվող, $2HgS \cdot HgSO_4$ բաղադրությամբ սպիտակ նստվածքի: Քանի որ եռացնելիս այն անջատում է SO_4^{2-} իոններ, իսկ Hg^{2+} իոններ չի անջատում, ուստի այն պետք է համարել $[Hg(SHg)_2]SO_4$ բանաձևով կոմպլեքսային միացություն:

Տաքացման պայմաններում սնդիկի սուլֆիդը ջրածնով վերականգնվում է.

$$HgS + H_2 \leftrightarrows Hg + H_2S:$$

Կինովարն օգտագործվում է որպես լուսառեզիստորների կիսահաղորդչային նյութ, ինչպես նաև որպես կարմիր ներկերի գունանյութ:

Ցինկի խմբի տարրերից հայտնի են սնդիկի և ցինկի՝ MS_2 բաղադրությամբ բազմասուլֆիդները:

Անգույն լույսը ուժեղ բեկանող HgS_2-ի բյուրեղներ ստացվում են $250\text{-}300^0C$-ում՝ ըստ հետևյալ ռեակցիայի.

$$[Hg(SHg)_2]Cl_2 \xrightarrow{t} Hg_2Cl_2 + HgS_2:$$

390^0C-ից բարձր ջերմաստիճանում HgS_2-ը, անջատելով ծծումբ, փոխարկվում է սնդիկի սուլֆիդի.

$$HgS_2 = 2HgS + S:$$

ZnS_2-ի սպիտակ նստվածք առաջանում է ցինկի աղերի լուծույթների և ավելցուկով վերցված թիոսուլֆատի խիտ լուծույթի խառնուրդը տաքացնելիս.

$$ZnCl_2 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_2O_6 + ZnS_3 + 2NaCl:$$

ZnS_2-ը սկսում է քայքայվել 120^0C-ում, բայց ամբողջությամբ փոխարկվում է ZnS-ի 500^0C-ում:

12-րդ խմբի տարրերի՝ MX (X = Se, Te) բաղադրությամբ սելենիդները և տելուրիդներն ընդհանուր առմամբ նման են համապատասխան սուլֆիդներին: S-ից Te անցման ժամանակ դրանց գույնը մգանում է: Այսպես, եթե ZnS-ը անգույն է, ապա ZnSe-ը դեղին է, իսկ ZnTe-ը՝ կարմիր: Դա պայմանավորված է քալկոգենիդ իոնների չափերի մեծացմանը զուգընթաց դրանց ձևափոխելիությամբ: Hg^{2+} իոնի մեծ բևեռացմամբ է բացատրվում սնդիկի սելենիդի և տելուրիդի սև գույնը:

Սնդիկի տելուրիդը (HgTe) միացության եզակի օրինակ է, որի սինթեզը պարզ տարրերից կապված է ծավալի մեծացման հետ: Այն քայքայվում է միայն ճնշման ազդեցությամբ (15 հազար մմ. սնդ. ս. ճնշման ազդեցությամբ HgTe-ը դանդաղ քայքայվում է բաղադրիչների):

Ցինկի և **կադմիումի սելենիդներն** ու **տելուրիդներն** օգտագործվում են կիսահաղորդչային տեխնիկայում: **Սնդիկի** համապատասխան միացությունները լուսառեզիստորների համար կիսահաղորդչային նյութեր են:

3.12. 12-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԱՅԼ ԵՐԿՏԱՐՐ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ցինկի խմբի տարրերի՝ MH_2 բաղադրությամբ հիդրիդները ջերմապես անկայուն, անգույն պինդ նյութեր են: Դրանք ստացվում են եթերային լուծույթում MI_2 յոդիդների և լիթիումի ալյումինահիդրիդի փոխազդեցությամբ.

$$MI_2 + 2LiAlH_4 = MH_2 + 2LiI + 2AlH_3:$$

Որպես միջանկյալ արգասիք կարող է ստացվել անկայուն $M[(AlH_4)_2]$ ալանատ:

Ցինկի հիդրիդը ստացվում է նաև եթերային լուծույթում ցինկի յոդիդի և լիթիումի հիդրիդի փոխազդեցությամբ.

$$ZnI_2 + 2LiH = ZnH_2 + 2LiI:$$

Փոխազդեցության ժամանակ կարող է առաջանալ նաև ZnHI բաղադրությամբ խառը հիդրոյոդիդ:

Հիդրիդներից ցինկի հիդրիդը չոր օդում կայուն է և քայքայվում է բաղադրիչ մասերի 90^0C-ում, CdH_2-ը՝ -20^0C-ում, իսկ HgH_2-ը անկայուն է արդեն -125^0C-ից բարձր ջերմաստիճանում:

Ցինկի հիդրիդը հեշտությամբ օքսիդանում է.

$$ZnH_2 + O_2 = ZnO + H_2O,$$

իսկ ջրի ազդեցությամբ դանդաղ քայքայվում է.

$$ZnH_2 + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2H_2:$$

Հայտնի են նաև $M(BH_4)_2$ (M = Zn, Cd) բաղադրությամբ բորանատները, որոնք ստացվում են եթերում MH_2-ի և B_2H_6-ի փոխազդեցությամբ, օրինակ.

$$ZnH_2 + B_2H_6 = Zn(BH_4)_2:$$

Հետաքրքիր է, որ մինչև 85^0C-ը կայուն **ցինկի** բորանատը հետագա տաքացման պայմաններում քայքայվում է պարզ նյութերի (առանց երկբորան անջատելու).

$$Zn(BH_4)_2 = Zn + 2B + 4H_2:$$

Կադմիումի բորանատը քայքայվում է նույն ընթացքով արդեն սենյակային ջերմաստիճանում:

12-րդ խմբի տարրերի **կարբիդներն ացետիլենի** ածանցյալներ (**ացետիլենիդներ**) են: **Ցինկի** և **կադմիումի** կարբիդները ստացվում են համապատասխան մետաղն ացետիլենի հոսքում տաքացնելիս.

$$M + C_2H_2 = MC_2 + H_2 \ (M = Zn, Cd),$$

իսկ պայթյունավտանգ սնդիկի կարբիդը՝ սնդիկի (II) աղերի լուծույթով ացետիլեն անցկացնելիս.

$$HgCl_2 + C_2H_2 = HgC_2 + 2HCl:$$

Ցինկի կարբիդը քայքայվում է ջրի, իսկ **կադմիումի կարբիդը**՝ նոսր թթուների ազդեցությամբ.

$$ZnC_2 + 2H_2O = Zn(OH)_2 + C_2H_2,$$
$$CdC_2 + 2HCl = CdCl_2 + C_2H_2:$$

Սնդիկի կարբիդի վրա ջուրը որևէ ազդեցություն չի ունենում, իսկ նոսր թթուների հետ փոխազդեցության ժամանակ անջատվում է **ացետալդեհիդ**.

$$HgC_2 + 2HCl + H_2O = HgCl_2 + CH_3CHO:$$

Բերված ռեակցիայի վրա է հիմնված ացետիլենից ալդեհիդի ստացման ժամանակ սնդիկի միացությունների ($HgSO_4$) օգտագործումը որպես կատալիզատոր:

Ցինկի և **կադմիումի ֆոսֆիդները՝ արսենիդները** և **անտիմոնիդները,** ունեն M_3X_2 և MX_2 բաղադրություններ: Սովորաբար նշված միացությունները ստացվում են պարզ նյութերի փոխազդեցությամբ:

Ցինկի և **կադմիումի՝** M_3P_2 բաղադրությամբ ֆոսֆիդները, ի տարբերություն MP_2 բաղադրությամբ ֆոսֆիդների, քայքայվում են նոսր աղաթթվի ազդեցությամբ.

$$M_3P_2 + 6HCl = 3MCl_2 + 2PH_3:$$

Տաքացնելիս MP_2-ը փոխարկվում է M_3P_2-ի:

Ցինկի և **կադմիումի** ծանր **պնիկտոգենիդներն** օժտված են կիսահաղորդչյան հատկություններով:

Հակասական են **սնդիկի** ծանր պնիկտոգենիդների գոյության մասին տվյալները: Գրականության մեջ երբեմն նշվում է, որ այդ միացությունները գոյություն չունեն, իսկ երբեմն էլ ներկայացվում են դրանց ստացման եղանակները և նույնիսկ գույները: Այսպես, մուգ դարչնագույն **սնդիկի ֆոսֆիդ** կարելի է ստանալ հետևյալ ռեակցիայով.

$$P_2I_4 + 5Hg = 2HgI_2 + Hg_3P_2,$$

կամ էլ սպիրտ-եթերային միջավայրում PH_3-ի, KOH-ի և HgI_2-ի փոխազդեցությամբ.

$$2PH_3 + 3HgI_2 + 6KOH = Hg_3P_2 + 6KI + 6H_2O:$$

Hg_3As_2-ի սև ամորֆ փոշի ստացվում է $HgCl_2$-ի և արսինի փոխազդեցությամբ.

$$3HgCl_2 + 2AsH_3 = Hg_3As_2 + 6HCl:$$

3.13. 12-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ցինկի խմբի տարրերի M^{2+} իոնները դրսևորում են կոմպլեքսային միացություններ առաջացնելու բուռն ձգտում, ընդ որում, տարբեր լիգանդների հետ առաջացրած կոմպլեքսները սնդիկի ամենակայուն միացություններն են:

Շնորհիվ համարժեքային կապի էական ներդրման՝ 12-րդ խմբի տարրերի կոմպլեքսային միացությունները շատ ավելի կայուն են, քան հողալկալիական մետաղների համապատասխան կոմպլեքսային միացությունները: Օրինակ՝ հողալկալիական մետաղների կոմպլեքսային քլորիդներն այնքան անկայուն են, որ դժվարությամբ են հայտնաբերվում, այն դեպքում, երբ նույնիսկ կադմիումը (12-րդ խմբի տարրերից ամենաթույլ բևեռացնողը) ունի նման միացություններ, որոնք անջատվում են պինդ վիճակում:

M^{2+} իոններն ունեն d^{10} էլեկտրոնային թաղանթ, այդ պատճառով դրանց առաջացրած կոմպլեքսային միացությունների՝ բյուրեղային դաշտով կայունացումն արդյունավետ չէ (բյուրեղային դաշտի տեսություն): Սակայն այդպիսի կոմպլեքսային միացություններ գոյություն ունեն, և դրանցից շատերը կայուն են:

Ցինկի խմբի տարրերի կոմպլեքսային միացությունների կառուցվածքային քիմիան որոշվում է դրանք առաջացնող ատոմների չափերով, էլեկտրաստատիկ ուժերով և կապերի համարժեքությամբ: M^{2+} իոնի չափերի մեծացման հետևանքով **վեց** կոորդինացման թիվն ավելի հավանական է **կադմիումի**, քան թե Zn^{2+}-ի միացություններում: Բայց և այնպես ցինկի՝ **վեց** կոորդինացման թվով կոմպլեքսային միացություններ հայտնի են, **չորս** կոորդինացման թիվը հաճախ դրսևորվում է կադմիումի միացություններում: **Սնդիկի (II)** գծային կառուցվածքով կոմպլեքսներում բնորոշ է **երկու**, իսկ քառանիստային կոմպլեքսներում՝ **չորս** կոորդինացման թիվը: Չնայած 12-րդ խմբի տարրերից սնդիկի ատոմի և իոնների չափերն ամենամեծն են, դրան լիգանդների ութանիստային կոորդինացիան այնքան էլ բնորոշ չէ:

Սնդիկի (I) համար կոմպլեքսագոյացումը բնութագրական չէ, քանի որ նույն լիգանդի հետ սնդիկի **(II)** միացությունների ավելի մեծ կայունությունը հանգեցնում է **սնդիկի (I)** անհամամասնացման: Այսպես, $Hg_2(NO_3)_2$-ի վրա NH_3-ի խիտ լուծույթով ազդելիս զուգահեռ ընթանում են ռեակցիաներ, որոնց ժամանակ առաջանում են մետաղական **սնդիկ** և **սնդիկի (II)** կատիոնային կոմպլեքսներ.

$$2Hg_2(NO_3)_2 + 4NH_3 = 2Hg + [Hg_2N]NO_3 + 3NH_4NO_3,$$
$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NH_3 = Hg + [HgNH_2]NO_3 + NH_4NO_3:$$

Ցինկի խմբի տարրերի կոմպլեքսային միացությունների մեծ մասը պատկանում է **անիոնային** կոմպլեքսների թվին: Դրանցից են, օրինակ, բոլոր հալոգենների՝ $M[ЭX_3]$, $M_2[ЭX_4]$ բաղադրությամբ կոմպլեքսները և $M_4[ЭX_6]$-ը (որտեղ M-ը ալկալիական մետաղն է, իսկ Э-ն՝ Cd կամ Hg): **Կադմիումի** և **սնդիկի** հալոգենիդային կոմպլեքսային միացությունների կայունությունն աճում է Cl-ից I-ին անցնելիս: $[ZnX_4]^{2-}$ կոմպլեքսներից առավել կայուն է **յոդիդայինը**, ամենաքիչը՝ **բրոմիդայինը**: $[ЭX_4]^{2-}$ կոմպլեքսների ջրային լուծույթների համար որոշված կայունության հաստատունները ցինկից կադմիումին անցնելիս համեմատաբար քիչ են աճում (**3-6** կարգ), իսկ սնդիկին անցնելիս՝ խիստ շատ (**13-24** կարգ):

$[CdCl_4]^{2-}$ անիոնները $M_2[CdCl_4]$ պինդ միացություններում կազմում են ընդհանուր գագաթներով միացած ութանիստերի շերտեր, $[CdCl_3]^-$-ը $Na[CdCl_3]$-ում՝ ընդհանուր ութանիստերի սյունակներ, իսկ $[CdI_3]$-ը՝ $Rb[CdI_3]$-ում՝ քառանիստերի շղթաներ: Այսպիսով, միևնույն տարրաչափական բաղադրությամբ կոմպլեքսային միացություններում դրանց բյուրեղային կառուցվածքը կարող է տարբեր լինել, և ընդհակառակը՝ տարբեր տարրաչափական բաղադրությամբ կոմպլեքսային միացությունների կառուցվածքային հատվածները կարող են նույնը լինել: Այստեղ նշանակալի դեր ունեն արտաքին ոլորտի կատիոնի չափսերը: Ինչպես նշվել է, **սնդիկի (II) յոդիդի** վառ կարմիր նստվածքի վրա ավելցուկով վերցված կալիումի յոդիդ ավելացնելիս առաջանում է անգույն կալիումի **քառայոդամերկուրատ (II)**.

$$HgI_2 + KI = K_2[HgI_4]:$$

$[HgI_4]^{2-}$ իոնի գունազուրկ լինելը հստակ կարելի է բացատրել նրանով, որ $[HgI_4]^{2-}$ իոնում տեղի է ունենում I^- իոնների ավելի թույլ բևեռացման խոտորում, քանի որ Hg^{2+}-ի ազդեցությունն այստեղ տարածվում է I^--ի չորս իոնների վրա, այլ ոչ թե երկուսի, ինչպես HgI_2-ի դեպքում: Այդուհանդերձ, նման բացատրությունն ինչ-որ առումով այնքան էլ ճիշտ չէ, քանի որ, ինչպես նշվել է, կարմիր HgI_2-ի կառուցվածքային միավորը նույնպես

$[HgI_4]$ քառանիստն է, որտեղ կան չորս միատեսակ (կամրջակային) **Hg – I** կապեր, որոնցից յուրաքանչյուրի երկարությունը **0,278** նմ է, որը նշանակալիորեն մեծ է գծային մոլեկուլում նույն կապի երկարությունից (գոլորշիներում՝ **0,257** նմ): **HgI_2**-ի վառ գունավորումը սովորաբար բացատրում են I^--ից դեպի **Hg^{2+}** լիցքի տեղափոխումով:

12-րդ խմբի տարրերը լիգանդ-անիոնների հետ առաջացնում են կոմպլեքսներ՝ **ցիանիդային՝** **$M_2[Э(CN)_4]$**, **ռոդանիդային՝** **$M_2[Zn(SCN)_4]$** և **$M_2[Э(SCN)_4]$** (կադմիումի և սնդիկի համար), **թիոսուլֆատային՝** **$M_2[Э(S_2O_3)_2]$** (սնդիկի և կադմիումի համար), **$K_4[Cd(S_2O_3)_3]$** և **$K_6[Hg(S_2O_3)_4]$**, և **օքսալատային՝** **$M_2[Э(C_2O_4)_2]$**: Ցինկի և կադմիումի համար հայտնի են **շենիտների** տեսակի **կրկնակի աղեր՝** **$M_2[Э(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$**, սնդիկի համար՝ **կրկնակի սուլֆատներ՝** **$K_2SO_4 \cdot 3HgSO_4 \cdot 2H_2O$**: Ինչպես նշվել է, սնդիկն ունակ է առաջացնելու կոմպլեքսներ սուլֆիդ իոնների հետ, օրինակ՝ **$K_2[HgS_2] \cdot 5H_2O$**:

Ցինկի խմբի տարրերը կատիոնային կոմպլեքսներ են առաջացնում չեզոք լիգանդների, մասնավորապես՝ ամոնիակի հետ: **$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$** իոնի կայունությունը երկու կարգով բարձր է **$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$** իոնի կայունությունից: Կադմիումը կարող է առաջացնել ամոնիակով ավելի հարուստ կոմպլեքսներ, օրինակ՝ **$[Cd(NH_3)_6]^{2+}$**, բայց դրանք պակաս կայուն են: Ամոնիակային կոմպլեքսների առաջացման հետևանքով ցինկի և կադմիումի հիդրոքսիդները լուծվում են ամոնիակի ջրային լուծույթում:

Ամոնիակի հետ յուրահատուկ կերպով է փոխազդում **երկարժեք սնդիկը**: **Hg^{2+}**-ը շատ ուժեղ բևեռացնող ազդեցության հետևանքով օրգանական միացություններում առաջացնում է **ածխածին-ազոտ** կապի նման **սնդիկ-ազոտ** նման համարժեքային կապ (օրինակ՝ **ամիններում**):

Ջրային լուծույթներում, կախված պայմաններից, սնդիկի հալոգենիդների և ամոնիակի փոխազդեցության ժամանակ առաջանում են տարբեր բաղադրություններով միացություններ (ներկայացվում է քննարկվող տարրերի՝ ազոտ պարունակող միացություններում): Հայտնի են նաև սնդիկի՝ այլ բաղադրությամբ ամոնիակային կոմպլեքսներ՝ **$[Hg(NH_3)_4](ClO_4)_2$** և **$[Hg(NH_3)_4]SO_4$**:

Սնդիկի՝ ազոտ պարունակող միացությունների կառուցվածքային ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ դրանցում **Hg – N** կապ պարունակող բոլոր չորս տեսակի կոմպլեքսային միացություններն էլ հայտնի են.

1. **$[H_3N\text{-}Hg\text{-}NH_3]^{2+}$** կղզյակային իոններ՝ **$[Hg(NH_3)_2]X_2$**-ում,
2. **$-NH_2\text{-}Hg\text{-}NH_2\text{-}Hg-$** շղթաներ՝ **$[HgNH_2]X$**-ում,
3. **$Hg_3(NH_2)$** շերտեր՝ **Hg_2NHBr_2**-ում,
4. եռաչափ հիմնակմախքներ՝ **$[Hg_2N]X$**-ում:

12-րդ խմբի տարրերի չեզոք կոմպլեքսային միացություններից հետաքրքրություն են ներկայացնում **β-երկկետոնատները**, օրինակ՝ **ացետիլացետոնատները ([Э(AcAc)$_2$])**: Ի տարբերություն խելատային կառուցվածք ունեցող ցինկի և կադմիումի **երկկետոնատների՝ սնդիկն** առաջացնում է **Hg – O** համարժեքային կապ պարունակող բաց կառուցվածքով կոմպլեքսներ.

Ըստ երևույթին, բաց կառուցվածքով **սնդիկի (II) β-երկկետոնատում Hg – O** համարժեքային կապի առաջացման էներգիան զգալիորեն ավելի մեծ է, քան այն էներգիան, որն անջատվում է վեցանդամ օղակների առաջացման ժամանակ խելատային երևույթի հետևանքով.

3.14. ՑԻՆԿԻ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ԴԵՐԸ

Ցինկը, կադմիումը և **սնդիկը** պատկանում են միկրոտարրերի թվին, ընդ որում, ցինկը բնության մեջ ավելի շատ է տարածված, քան կադմիումն ու սնդիկը, և կյանքի համար անհրաժեշտ տարր է, այն դեպքում, երբ կադմիումն ու սնդիկը, մշտապես գտնվելով մարդու և կենդանիների օրգանիզմներում, պատկանում են խառնուրդային միկրոտարրերի թվին: **70** կգ զանգվածով մարդու օրգանիզմում պարունակվում է մոտ **3** գ ցինկ: Կենդանիների օրգանիզմում կադմիումի պարունակությունը մոտ **1 • 10^{-4} %** է, իսկ սնդիկինը՝ **10^{-6}-10^{-7} %**:

Սկսած հին ժամանակներից՝ ցինկի միացություններն օգտագործվում են բժշկական պրակտիկայում: Այսպես, դեռևս **5** հազար տարի առաջ եգիպտացիները ցինկային քսուքներն օգտագործում էին վերքերն արագ բուժելու համար: Ցինկի անհրաժեշտությունն ու անփոխարինելիությունը մարդու և բուսականության համար հաստատվել է

100 տարի առաջ: Ցինկի պակաս սովորաբար կա աթերոսկլերոզով, հոդաբորբով, ռևմատիզմով, լյարդի ցեռոզով, ալկահոլիզմով, սրտային ու ուռուցքային հիվանդություններով տառապողների օրգանիզմում: Պարզվել է, որ առավել աղի և առավել քաղցր սննդի, հակաբեղմնավորիչ հաբերի և կորտիզոնի պատրաստուկների օգտագործման հետևանքով օրգանիզմում առաջանում է **ցինկի** պակաս:

Ցինկն անհրաժեշտ է հատկապես մարդու օրգանիզմի զարգացման վաղ շրջանում ոսկրային մկանների ձևավորման համար: Երեխաների վատ ախորժակը, աճի դանդաղումը, ոսկորների ծակոտկենության մեծացումը, մետաղական առարկաներ ուտելու ու կուլ տալու ցանկությունը և մազերի վատ աճը կապված են ցինկի պակասի հետ: Ենթադրվում է, որ ցինկի պակասը կարող է էպիլեպսիայի առաջացման պատճառ դառնալ: Վիտամին **A**-ն արդյունավետ է միայն ցինկի առկայությամբ:

Ենթադրվում է, որ որոշակի կապ կա մարդու ֆիզիկական, մտավոր ունակությունների և օրգանիզմում ցինկի պարունակության միջև: Այսպես, բարձր առաջադիմություն ունեցող ուսանողների մազերում ավելի շատ ցինկ է հայտնաբերվել, քան ուսման մեջ հետ մնացողների:

Ընկճախտի մեջ հայտնված մարդկանց օրգանիզմում ցինկի պարունակությունը **3-5** անգամ նորմայից պակաս է: Դրանով են հաճախ բացատրում նյարդային խանգարումներ ունեցողների ստամոքսաղիքային տրակտում խոցերի առաջացումը:

Օրգանիզմում ցինկի առավելագույն պարունակություն գրանցվում է սեռական հասունացման շրջանում, այնուհետև այն նվազում է և ծերության հասակում հասնում նվազագույնի:

Ցինկի ավելցուկը սննդում նույնպես վտանգավոր է. այն ճնշում է երկաթ պարունակող խմորիչների ակտիվությունը:

Ցինկն օրգանիզմում կուտակվում է հիմնականում մկաններում, լյարդում և ենթաստամոքսային գեղձում: Դրա դերը օրգանիզմի կենսագործունեության համար պայմանավորված է նրանով, որ այն մտնում է պեպտիդների, սպիտակուցների, բարդ եթերների հիդրոլիզը և ալդեհիդների առաջացումը կատալիզող **400**-ից ավելի մետաղախմորիչների բաղադրության մեջ: Խմորիչների բաղադրության մեջ մտնող Zn^{2+} իոնների ազդեցությամբ տեղի է ունենում ջրի մոլեկուլների և օրգանական նյութերի բևեռացում՝ հանգեցնելով դրանց ապապրոտոնացմանը.

$$Zn^{2+} + H_2O \leftrightarrows ZnOH^{+} + H^{+}:$$

Ցինկ պարունակող խմորիչներից առավել հետազոտված է մոտ **260** ամինաթթուների մնացորդներից կազմված **կարբոանհիդրազան** (սպիտակուց): Այդ խմորիչում ցինկը հյուսվածքներում առաջացած CO_2-ը փոխարկում է հիդրոկարբոնատ իոնի և ածխաթթվի, որն արյունով տեղափոխվում է թոքերը, որտեղից ածխաթթու գազի տեսքով դուրս է գալիս օրգանիզմից: Այդ դարձելի ռեակցիան ազդում է շնչառության գործընթացի արագության և օրգանիզմում գազափոխանակության վրա: Խմորիչի բացակայության դեպքում $CO_2 + H_2O \leftrightarrows HCO^- + H^+$ ռեակցիան, երբ արյան **pH = 7,3-7,4**, ընթանում է ծայրահեղ ցածր արագությամբ: Կարբոանհիդրազայի մոլեկուլում ցինկի ատոմը կապված է **հիստիդին** ամինաթթվի մնացորդ երեք իմիդազոլային խմբերի հետ և հեշտությամբ ապապրոտոնանում է՝ փոխարկվելով կոորդինացված հիդրոքսիդի:

Ածխաթթու գազի մոլեկուլների ածխածնի ատոմները, որոնք կրում են մասնակի դրական լիցք, փոխազդեցության մեջ են մտնում հիդրոքսիլ խմբի թթվածնի հետ: Այսպիսով, կոորդինացված CO_2-ի մոլեկուլը փոխարկվում է հիդրոկարբոնատ իոնի, որը, տեղակալվելով ջրի մոլեկուլներով, հեռանում է խմորիչի ակտիվ կենտրոնից (նկ. 3.22): Խմորիչը ռեակցիայի արագությունը մեծացնում է **10** միլիոն անգամ:

Նկ. 3.22. Կարբոանհիդրազան. ա) խմորիչի ակտիվ կենտրոնի կառուցվածքը, բ) CO_2-ի դարձելի հիդրատացիան ակտիվ կենտրոնի վրա

Ցինկ պարունակող **ինսուլին** հորմոնը կարգավորում է ածխաջրային փոխանակությունը, ազդում է արյան մեջ շաքարի պարունակության վրա և օգտագործվում է որպես շաքարախտի պատրաստուկ: Ցինկ պարունակող բջիջների վրա ունենում է հակավի-

ռուսային և հակաթունավորիչ ազդեցություն: **C** վիտամինի հետ ցինկն օգտագործվում է կոկորդի հիվանդությունների բուժման համար: Ցինկի պատրաստուկների միջոցով վերականգնվում է ախորժակը:

Օրգանիզմում ցինկի պակասը կարող է առաջացնել վահանաձև գեղձի գործառույթի խանգարումներ, լյարդի հիվանդություններ, սննդում սպիտակուցի ավելցուկ, բրոնխիտ և այլ բորբոքային գործընթացներ:

Ցինկը թունավոր չէ և հյուսվածքներում չի կուտակվում: Այն օրգանիզմին անհրաժեշտ է, սակայն ավելի լավ է դրա պակասը լրացնել սննդամթերքով և ոչ թե դեղամիջոցներով:

Ցինկով ավելի հարուստ են միսը, կաթը և ձուն: **1** կգ-ում մոտ **25** մգ ցինկ են պարունակում խնձորը, նարինջը, կիտրոնը, թուրինջը և բանջարեղենի որոշ տեսակներ, իսկ ամենից շատ (**130-200 մգ**)՝ ցորենի թեփը:

Օրգանիզմում ցինկի և պղնձի, ինչպես նաև ցինկի և երկաթի միջև կա մրցակցություն, այդ պատճառով ցինկով հարուստ սննդի հետ պետք է օգտագործել նաև երկաթով և պղնձով հարուստ սնունդ:

Կադմիումը կուտակվում է հիմնականում երիկամներում (տարիքի հետ դրա պարունակությունը մեծանում է), ինչպես նաև լյարդում և որոշ չափով՝ արյան մեջ: Երիկամներում այն կուտակվում է սպիտակուցների հետ խմորման գործընթացին մասնակցող կոմպլեքսների տեսքով: Թափանցելով օրգանիզմ՝ կադմիումը խթանում է խմորիչների ազդեցությունը, ինչը հանգեցնում է մետաբոլիզմի և որոշ գործընթացների դադարի:

Կադմիումը և դրա միացությունները խիստ թունավոր են: Օրգանիզմում դրա **50-60** մգ-ից ավելի չափաքանակն առաջացնում է մահ: Կադմիումի և կալցիումի իոնային շառավիղների մոտիկության պատճառով հնարավոր է կալցիումի և կադմիումի փոխատեղում: Բացի դրանից՝ կադմիումի իոնները կարող են փոխազդել որոշ ամինաթթուների, խմորիչների և սպիտակուցների սուլֆոհիդրիլային խմբերի հետ: Այդ դեպքում, որպես կանոն, առաջանում են անլուծելի միացություններ, ինչը հանգեցնում է խմորիչների ակտիվացման և սպիտակուցների մակարդման ճնշման: Կադմիումի իոնները միաժամանակ շրջափակում են երկու **SH** խմբեր: Այդ ռեակցիաներում ծծմբի ատոմները կատարում են էլեկտրոնների դոնորի, իսկ կադմիումի ատոմները՝ ակցեպտորի դեր: Ավելի թունավոր են կադմիումի լուծելի միացությունները, որոնք, լուծվելով լիպիդներում, հեշտությամբ անցնում են բջջային թաղանթներով:

Կադմիումով թունավորում սովորաբար առաջանում է, երբ որպես սնունդ օգտագործվում են նավթավերամշակման և մետաղամշակման ձեռնարկություններին մերձա-

կա հողերում աճեցված հացահատիկն ու մրգերը: Կադմիումով թունավորման ախտանիշներ են մկանների անտանելի ցավը, ոսկորների կոտրվելը, կմախքի ձևափոխությունը, թոքերի, երիկամների և այլ օրգանների գործունեության խանգարումը:

Ծխախոտի ծխի նիկոտինի թունավոր հատկությունները, որպես կանոն, պայմանավորված են դրանում կադմիումի պարունակությամբ:

Կադմիումն օրգանիզմից դուրս է գալիս արտաթորանքի և մեզի միջոցով: Դրա հակաթույն է սելենը, բայց սելենով հարուստ սննդի օգտագործումը հանգեցնում է ծծմբի պարունակության նվազման, ինչի հետևանքով կադմիումը նորից դառնում է թունավոր:

Կադմիումի՝ օրգանիզմին անհրաժեշտ չափաքանկի գերազանցումը կարող է առաջացնել աղային փոխանակման խանգարում: Կադմիումի և երկաթի միջև գոյություն ունի անտագոնիզմ, որի հետևանքով, օրինակ, ժանգոտված ջրատար խողովակներում երկաթի փոխարեն առկա է կադմիում, որն օրգանիզմի համար վտանգավոր թշնամի է:

Սնդիկը դասվում է ուլտրամիկրոտարրերի խմբին, որոնց կոնցենտրացիան կենդանի օրգանիզմում կազմում է **0,001 %**: Դրա չնչին քանակությունն անհրաժեշտ է օրգանիզմի կենսագործունեության համար. այն մասնակցում է թունազերծմանն առնչվող ֆիզիոլոգիական գործընթացներին: Ծայրահեղ փոքր չափաքանակով (**0,1** մկգ) **կալոմելը** և **սուլեման** մեծացնում են գամմա գլոբուլինի քանակը արյան շիճուկում, խթանում նյութափոխանակությունը:

Միկրոգրամային քանակությամբ տարրերի պարունակության մեծացման ժամանակ սնդիկի միացությունների խիստ թունավոր ազդեցությունն օրգանիզմի վրա կապված է սպիտակուցների բնափոխման և տարբեր ֆերմենտատիվ գործընթացների տարբեր շղթաների շրջափակման հատկությունների հետ:

Մետաղական սնդիկն ինքնին թունավոր չէ, ինչի մասին վկայում է անցյալում դրա օգտագործումն աղիքների խցանման ժամանակ: Սակայն սնդիկի գոլորշիների ներշնչումը լուրջ վտանգ է ներկայացնում. այն ուղեկցվում է բերանում մետաղական համի առաջացմամբ, ընդհանուր թուլությամբ, մազաթափությամբ ու խոսքի խանգարմամբ, և դրա տևական ազդեցությունը կարող է հանգեցնել մահվան:

Սնդիկի միացությունների կամ գոլորշիների առաջին հակաթույնը ձվի սպիտակուցն է և փսխում առաջացնող պատրաստուկները:

ԳԼՈՒԽ 4

ՊԱՐԲԵՐԱԿԱՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ 3-ՐԴ ԽՈՒՄԲ

4.1. ՍԿԱՆԴԻՈՒՄ ԵՎ ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՏ ՀՈՂԱՅԻՆ ՏԱՐՐԵՐ: ԱԿՏԻՆԻՈՒՄ ԵՎ ԱԿՏԻՆՈԻԴՆԵՐ

Սկանդիումի, իտրիումի, լանթանի և **ակտինիումի** հետ 3-րդ խմբի մեջ մտնում է **f** տարրերի երկու ընտանիք: Ինչպես հայտնի է, դրանց ատոմներում տեղի է ունենում **f** ենթամակարդակի լրացում: Այսպես, լանթանին հաջորդող 14 տարրերում (**Ce – Lu**) լրացվում է **4f** ենթամակարդակը: Այդ տարրերն անվանվում են **4f տարրեր** կամ **լանթանոիդներ (Ln)** (բառացի նշանակում է «լանթանի նման»): Նույն ձևով **5f** տարրերը (**Th – Lr**) անվանվում են **ակտինոիդներ (Ac)**:

3-րդ խմբի **d** տարրերը, լինելով $ns^2(n - 1)d^1$ էլեկտրոնային ուրվագծով լրիվ նմանակներ, ունեն մի շարք ընդհանուր քիմիական հատկություններ: Չնայած ձևականորեն այդ տարրերը դասվում են **անցումային** մետաղների թվին, քիմիական միացություններում ունեն **+3** օքսիդացման աստիճան, **d** էլեկտրոնները բացակայում են և գործնականում դրանց քիմիայի վրա չեն ազդում: Հատկապես դրանով 3-րդ խմբի տարրերի միացություններն իրենց հատկություններով տարբերվում են **անցումային** մետաղների միացություններից:

Լանթանը գենետիկորեն կապված է լանթանոիդներ անվանվող **4f** տարրերին: Լանթանոիդներին է ձգտում նաև **իտրիումը**, ինչը բացատրվում է նրանով, որ դրա իոնային շառավիղը շատ մոտ է **4f** տարրերի շարքի երկրորդ կեսի լանթանոիդների իոնային շառավիղներին: Այսպիսով, իտրիումը, լանթանը և **14** լանթանոիդներն իրենց հատկություններով նման են և բնության մեջ հանդիպում են միևնույն հանքանյութերում: Այդ բոլոր 16 տարրերն ընդունված է անվանել **հազվագուտ հողային տարրեր** (այսուհետ՝ **ՀՀՏ**):

«Հազվագուտ հողային տարրեր» անվանումը պահանջում է բացատրություն: Մինչև մետաղական վիճակով ՀՀՏ-ների ստացումը ջրում անլուծելի և դժվարահալ փոշենման միացությունների տեսքով առանձնացվել էին դրանց օքսիդները: Մինչև 18-19-րդ դարերը այդպիսի նյութերն անվանվում էին **«հող»** (Al_2O_3՝ կավահող, **MgO**՝ դառը աղ): Քանի որ ՀՀՏ-ների օքսիդները հազվադեպ էին հանդիպում, այդ պատճառով կոչվում էին «հազվագյուտ հողեր»: Հետևաբար հազվագյուտ հողերը դրանց օքսիդներն են և ոչ թե տարրերը կամ պարզ նյութերը՝ մետաղները: Այդ պատճառով մետաղական հատկություններ դրսևորող պարզ նյութերը պետք է անվանել հազվագյուտ հողային մետաղներ, այլ ոչ թե հազվագյուտ հողեր կամ **հազվագյուտ հողային տարրեր**: Թեև «հազվագյուտ հողային տարր» անվանումն արդեն հնացել է, այնուամենայնիվ, այն շարունակվում է կիրառվել:

3-րդ խմբի առաջին տարրը՝ **3d** մետաղ **սկանդիումը**, փոքր ատոմային շառավղի շնորհիվ տարբերվում է հազվագյուտ հողային տարրերից:

Ակտինիումը և **ակտինոիդները** ճառագայթաակտիվ են, իսկ մասամբ լրացված **5f** օրբիտալները, որոնք մասնակցում են կապերի առաջացմանը, այդ տարրերի քիմիան տարբերում են խմբի ավելի թեթև տարրերի քիմիայից:

ՀՀՏ-ները դասակարգելիս պարզվել է, որ թեթև լանթանոիդներն իրենց հատկություններով ձգտում են դեպի լանթանը, իսկ ծանրերը՝ դեպի իտրիումը: Դրա վրա է հիմնված այն, որ գրականության մեջ լանթանը և առաջին վեց լանթանոիդները (**Ce – Eu**) հաճախ դասվում են **ցերիումային** ենթախմբին, իսկ իտրիումը և «ծանր» լանթանոիդները (**Cd – Lu**)՝ **իտրիումային** ենթախմբին:

Սկանդիումը, իտրիումը և լանթանը **d** տարրեր են. դրանց ատոմներում սկսվում է **d** ենթամակարդակի լրացումը: Սակայն լանթանից ցերիումին անցնելիս էլեկտրոնները զբաղեցնում են **4f** մակարդակը, որն էներգապես ավելի կայուն է (աղյուսակ 4.1): Այսպես, չգրգռված **ցերիումի** ատոմում պահպանվում է մեկ **d** էլեկտրոն, իսկ սկսած պրոզեոդիումից՝ **5d** ենթամակարդակը մնում է թափուր, **f** էլեկտրոնների թիվը ցերիումային ենթախմբում աճում է՝ մեկից (**Ce**) հասնելով յոթի (**Eu**): Կիսով չափ լրացված ենթամակարդակի կայունությունը հանգեցնում է նրան, որ **եվրոպիումին** հաջորդող **գադոլինիումում** պահպանվում է f^7 ուրվագիծը, իսկ նոր էլեկտրոնը, ինչպես ցերիումի դեպքում էր, անցնում է **5d** ենթամակարդակ: Սկսած **տերբիումից՝** **5d** ենթամակարդակը նորից թափուր է մնում, իսկ **f** էլեկտրոնների թիվը աճում է՝ **7**-ից հասնելով **14**-ի (**Yb**): Վերջին լանթանոիդի ատոմում (**Lu**) էլեկտրոնը նորից անցնում է **5d** ենթամակարդակ: Գադոլինիումը և լյուտեցիումը գրգռված վիճակում **f** տարրեր չեն:

Այսպիսով, լանթանոիդների ընտանիքի երկրորդ կեսը (**Tb – Lu**) **f** ենթամակարդակի՝ էլեկտրոնների լրացումով կարծես թե կրկնում է առաջինին (**Ce – Cd**):

Եթե 3-րդ խմբում ատոմային և իոնային շառավիղները վերևից ներքև հաջորդաբար մեծանում են, ինչը նկատվում է նաև ոչ անցումային տարրերի խմբերում,

Աղյուսակ 4.1.

Սկանդիումի և հազվագյուտ հողային տարրերի հատկությունները

Հատկությունը	Se	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm
էլեկտրոնային ուրվագիծը հիմնական վիճակում	$4s^23d^1$	$5s^24d^1$	$6s^25d^1$	$6s^25d^14f^1$	$6s^24f^3$	$6s^24f^4$	$6s^24f^5$	$6s^24f^6$
Իոնացման էներգիան, կՋ/մոլ								
I_1	631	616	538	527	523	530	536	543
I_2	1235	1181	1067	1047	1018	1035	1052	1068
I_3	2389	1980	1850	1949	2086	2130	2150	2260
Մետաղական շառավիղը, նմ	0,164	0,181	0,187	0,183	0,182	0,182	0,181	0,181
Իոնային շառավիղը**, նմ								
M^{4+}	–	–	–	0,094	0,085	–	–	–
M^{3+}	0,0885	0,104	0,1185	0,155	0,1137	0,1123	0,111	0,1098
M^{2+}	–	–	–	–	–	0,129	–	0,122
Օքսիդացման աստիճանը	(2), 3	3	3, (4)	3	3	3	(2), 3	(2), 3
Հալման ջերմաստիճանը, ^{0}C	1539	1522	920	795	934	1021	1170	1074
Եռման ջերմաստիճանը, ^{0}C	2831	3260	3420	3430	3520	3070	3000	1794
Ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալը, E^0 (M^{3+}/M^0), Վ	-2,03	-2,37	-2,37	-2,34	-2,35	-2,32	-2,29	-2,30
էլեկտրաբացասականությունը	1,20	1,11	1,08	1,08	1,07	1,07	1,07	1,07

Աղյուսակ 4.1-ի շարունակությունը

Հատկությունը	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Հիմնական վիճակում էլեկտրոնային ուրվագիծը	$6s^24f^7$	$6s^25d^14f^7$	$6s^24f^9$	$6s^24f^{10}$	$6s^24f^{12}$	$6s^24f^{12}$	$6s^24f^{13}$	$6s^24f^{14}$	$6s^24f^{14}5d^1$
Իոնացման էներգիան, կՋ/մոլ									
I_1	547	593	565	572	581	589	589	603	523
I_2	1085	1167	1112	1126	1139	1151	1163	1176	1340
I_3	2404	1990	2114	2200	2204	2194	2305	2415	2022
Մետաղական շառավիղը, նմ	0,202	0,179	0,177	0,177	0,176	0,175	0,174	0,193	0,174
Իոնային շառավիղը, նմ									
M^{4+}	–	–	0,090	–	–	–	–	–	–
M^{3+}	0,1087	0,1078	0,1063	0,1052	0,1041	0,1030	0,1020	0,1008	0,1001
M^{2+}	0,1310	–	–	0,1210	–	–	0,1170	0,1160	–
Օքսիդացման աստիճանը	(2), 3	3	3, (4)	3	3	3	3	(2), 3	(2), 3
Հալման ջերմաստիճանը, ^{0}C	822	1313	1356	1412	1474	1529	1545	824	1663
Եռման ջերմաստիճանը, ^{0}C	1597	3270	3230	2567	2700	2868	1950	1196	3400
Ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալը, E^0 (M^{3+}/M^0), Վ	-1,99	-2,28	-2,31	-2,19	-2,33	-2,32	-2,32	-2,22	-2,30
էլեկտրաբացասականությունը	1,01	1,11	1,10	1,10	1,10	1,11	1,11	1,06	1,14

ապա **4f** տարրերի շարքում դրանք միալար նվազում են (նկ. 4.1): Այդ երևույթն անվանվում է **լանթանոիդային սեղմում**: Դա բացատրվում է դրական միջուկի կողմից **La**-ից **Lu** **5** և **6** գլխավոր քվանտային թվով արտաքին էլեկտրոնային թաղանթների ձգողության աճով:

Նկ. 4.1. 4f տարրերի շարքում Ln^{3+} իոնների շառավիղների (R) փոփոխությունը

Լանթանոիդային սեղմումը հասնում է **0,0184** նմ-ի և հանգեցնում է նրան, որ լանթանոիդներին հաջորդող անցումային **5d** տարրերի **չորրորդ (հաֆնիում)** և **հինգերորդ (տանտալ)** խմբերի ատոմների շառավիղները գործնականում հավասարվում են հինգերորդ պարբերության իրենց նմանակների՝ ցերիումի և նիոբիումի ատոմների շառավիղներին, իսկ ծանր **4d** և **5d** մետաղների քիմիաներն ունեն մեծ նմանություն: **f** սեղմման մյուս հետևանքն էլ իտրիումի և ծանր **f** տարրերի իոնային շառավիղների մոտ լինելն է:

Լանթանոիդների ատոմների էլեկտրոնային թաղանթների «սեղմումը» ինքնին անկանոն երևույթ չէ: Նույն օրինաչափություններով այն դրսևորվում է նաև փոքր պարբերությունների տարրերի ատոմային շառավիղների դիտարկման ժամանակ: Օրինակ՝ 2-րդ պարբերությունում, չնայած **թթվածնի** էլեկտրոնների թիվն ավելի մեծ է, քան իրեն նախորդող **ազոտինը**, թթվածնի ատոմի շառավիղն ամենափոքրն է: Պատճառը գլխավոր քվանտային թվով արտաքին մակարդակի էլեկտրոնների վրա պարբերությունում աճող դրական լիցքի ազդեցությունն է (պարբերությունում էլեկտրոնային վանողության աճի պատճառով ֆտորի և նեոնի ատոմների չափերը մեծանում են): Այսպիսով, լան-

թանոիդային սեղմման յուրահատկությունը միայն այն է, որ նախորդ պարբերություններում լանթանոիդային խմբավորումները բացակայում են:

Sc – Y – La շարքում առաջին երեք իոնացման էներգիաների արժեքները հաջորդաբար նվազում են, ինչը բացատրվում է ատոմների շառավիղների մեծացմանը զուգընթաց միջուկից էլեկտրոնների հեռացումով: Այդպիսի միալար կախվածությունը դրսևորվում է ոչ անցումային տարրերի խմբերում: **4f** տարրերի շարքում նկատվում է այլ օրինաչափություն: Էլեկտրոնային թաղանթի կայունությունը բարձրանում է դրա վրա գտնվող էլեկտրոնների թվի աճին զուգահեռ: Դրա հետ է կապված **4f** տարրերի առաջին իոնացման էներգիայի մեծացման հակումը: Սակայն, ինչպես երևում է աղյուսակ 2.1-ից, այդպիսի փոփոխությունը միալար չէ: Առավելագույնը համապատասխանում է թափուր (f^0), կիսով չափ լրացված (f^7) և ավարտված (f^{14}) **4f** ենթամակարդակներին: Նման կերպով փոխվում են երկրորդ և երրորդ իոնացման էներգիաները: Օրինակով կարելի է պարզորոշ ցույց տալ էլեկտրոնային ՀՀՏ-ների ուրվագծերի և կայուն օքսիդացման աստիճանի միջև կապը: ՀՀՏ-ների համար ավելի կայուն է **+3** օքսիդացման աստիճանը: Լանթանոիդների դեպքում այն իրականացվում է **d** ենթամակարդակի վրա **f** էլեկտրոնի անցումով և $6s^25d^1$ երեք էլեկտրոնների հետագա կորստով: Մյուս f էլեկտրոնները գտնվում են արտաքին և էլեկտրոնների նախավերջին շերտի տակ և, պայմանավորելով այդ տարրերի նմանությունը, քիչ են ազդում քիմիական հատկությունների վրա:

Որոշ լանթանոիդներ դրսևորում են **+3**-ից տարբեր օքսիդացման աստիճան: **+4** օքսիդացման աստիճանը բնորոշ է այն տարրերին, որոնք չորրորդ էլեկտրոնի կորստին զուգահեռ ձեռք են բերում կայուն (f^0, f^7 և f^{14}) կամ էլ դրան մոտ էլեկտրոնային ուրվագիծ: Այդ տարրերն են **ցերիումը** (Ce^{+4}, f^0), **տերբիումը** (Tb^{+4}, f^7), հազվադեպ՝ **պրազեոդիումը** (Pr^{+4}, f^1), **դիսպրոզիումը** (Dy^{+4}, f^8) և **հոլմիումը** (Ho^{+4}, f^9): Ընդհանրապես ցերիումի համար +4 օքսիդացման աստիճանն ամենակայունն է: **+2** օքսիդացման աստիճանը ավելի կայուն է եվրոպիումի (Eu^{+2}, f^7), սամարիումի (Sm^{+2}, f^6) և տերբիումի (Tb^{+2}, f^{14}) համար, չնայած հայտնի են այդ օքսիդացման աստիճանով այլ լանթանոիդներ ևս, օրինակ՝ Tm^{+2}, f^{13}:

4f օրբիտալները գրեթե չեն մասնակցում քիմիական կապի առաջացմանը (ներդրումը փոքր է **10 %**-ից), քանի որ ներքին են:

Հետևաբար լանթանոիդներն առաջացնում են իոնային կապի գերակշռությամբ միացություններ (ինչպես հողալկալիական մետաղները):

Միացություններում ՀՀՏ-ների ատոմները բնութագրվում են մեծ (7-12) կոորդինացման թվերով: Դրանց համապատասխանում են բարդ կոորդինացման բազմանիստեր՝ **ութանիստ** (կ. թ. = 7), **երկգագաթ եռանկյուն հատվածակողմ, արքիմեդյան անտիհատվածակողմ, խորանարդ տասներկուանիստ** (կ. թ. = 8), **եռագագաթ եռանկյուն հատվածակողմ** (կ. թ. = 9) և **քսանանիստ** (կ. թ. = 12) (նկ. 4.2):

Նկ. 4.2. Կոորդինացման բազմանիստերը լանթանոիդների միացություններում.
ա) խորանարդ ($La_2Zn_2O_7$), բ) եռագագաթ եռանկյուն հատվածակողմ $[Nb(H_2O)_9]^{3+}$, գ) ուղղանկյուն անտիհատվածակողմ ($K_4[Nd(NCS)_7(H_2O)_4]$), դ) քսանանիստ ($La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$)

Լանթանոիդների բարձր մասում կենտ էլեկտրոնների առկայությունը հեշտացնում է **f – f** անցումը և պայմանավորում դրանց միացությունների գունավորումը: Սկանդիումի, իտրիումի և լանթանի (որոնք չունեն **4f** էլեկտրոններ), ինչպես նաև այն տարրերի, որոնք ունեն կիսով չափ կամ լրիվ լրացված **4f** ենթամակարդակ (**Cd** և **Lu**), միացություններն անգույն են: Մյուս հազվագյուտ հողային տարրերի եռարժեք միացությունները, օրինակ՝ $M^{3+} \cdot aq$ ակվաիոնները, երբեմն ունեն վառ գունավորում.

Ce – անգույն	Tb – վարդագույն
Pr – կանաչ	Dy – կանաչ

Nd – կարմրամանուշակագույն	Ho – դեղին
Pm – վարդագույն	Er – վառ վարդագույն
Sm – դեղին	Tm – կանաչ
Em – դեղնավարդագույն	Yb – անգույն
Cd – անգույն	Lu – անգույն

Չզույգված էլեկտրոնները պայմանավորում են ՀՀՏ-ների ոչ միայն արժեքականությունը և գույնը, այլև մագնիսական հատկությունները: ՀՀՏ-ների մեծ մասը դրսևորում է **պարամագնիսականություն**, իսկ երբեմն՝ **ֆեռոմագնիսականություն**: Միայն **Se**-ը, **Y**-ը, **La**-ը և **Lu**-ն են դիամագնետիկ. դրանցում կա՛մ չկան **4f** էլեկտրոններ, կա՛մ էլ **4f** թաղանթը լրիվ լրացված է, այսինքն՝ դրանք չունեն չզույգված **4f** էլեկտրոններ:

Երբեմն ՀՀՏ-ների հատկությունները քննարկելիս խոսում են **«տետրադների»** կամ «դուբլ-վե երևույթի» մասին՝ նկատի ունենալով չորս խմբերի առանձնացումը (**La – Nd, Pm – Cd, Cd – Ho** և **Er – Lu**), որոնցում տեղի է ունենում ատոմային շառավիղների միալար մեծացում կամ փոքրացում: Իոնային շառավղի փոփոխությունը գրաֆիկորեն կարելի է պատկերել **W** (դուբլ-վե) տառի տեսքով: ՀՀՏ-ների մի շարք հարաչափերի (պրամետրերի) նման փոփոխությունը պայմանավորված է **f** ենթամակարդակում էլեկտրոնների թվով: Այսպես, միալար փոքրանում են ՀՀՏ-ների այն ատոմների չափսերը, որոնք պատասխանատու են f ենթամակարդակի առաջին ու երրորդ քառորդի լրացման համար, և միաժամանակ մեծանում են հազվագյուտ հողային տարրերի երկրորդ ու չորրորդ «տետրադների» տարրերի ատոմների չափսերը: Այստեղ զուգահեռվում են երկու օրինաչափություններ, որոնք քննարկվել են վերը լանթանոիդային սեղմման երևույթի առնչությամբ:

4.2. ՏԱՐԱԾՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲՆՈՒԹՅԱՆ ՄԵՋ: ԻԶՈՏՈՊԱՅԻՆ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

ՀՀՏ-ների տարածվածությունը այնքան էլ փոքր չէ, ինչպես կարելի է ենթադրել «հազվագյուտ հողային տարր» անվանումից (աղյուսակ 4.2): Նույնիսկ ամենաքիչ տարածված **լյուտեցիումի**, **եվրոպիումի**, **տուլիումի** և **հոլմիումի** կլարկը նույն կարգի է, ինչ **յոդինը**, **սնդիկինը** և **անտիմոնինը,** որոնք «հազվագյուտ» չեն:

Ինչպես երևում է աղյուսակ 4.2-ից, ՀՀՏ-ների մեծ մասին բնորոշ է **10^{-4}-10^{-3} %** կլարկը (տարածվածությամբ զբաղեցնում են **40-60**-րդ տեղերը): Դրանց թվին են պատկանում այնպիսի հայտնի տարրեր, ինչպիսիք են **U**-ը, **Sn**-ը, **Hg**-ը, **I**-ը, **W**-ը, **Cs**-ը, **Cd**-ը, **Hf**-ը և **Ge**-ը: Միայն ծանր լանթանոիդները (**Tm, Yb** և **Lu**) ունեն **10^{-5} %**-ի կարգի կլարկ (տարածվածությամբ զբաղեցնում են **70-80**-րդ տեղերը):

Աղյուսակ 4.2-ի ուսումնասիրությունը ցույց է տալիս, որ թեթև լանթանոիդներն ավելի հաճախ են հանդիպում, քան ծանրերը: Դա համապատասխանում է թեթև տարրերի տարածվածության վերաբերյալ Մենդելեևի կանոնին: Պետք է նշել նաև, որ ՀՀՏ-ների դեպքում գործում է Գարկինսի երկրաքիմիայի կանոնը: Ի տարբերություն պարբերական համակարգի մյուս խմբերի, որոնցում ընդգրկված են կա՛մ զույգ, կա՛մ կենտ տարրերը, հազվագույտ հողային տարրերի խմբում ներառված են կենտ՝ **Se, Y** և **La** տարրերը (3-րդ խմբի հիմքը), ինչպես նաև լանթանոիդները, որոնց ատոմային համարները հաջորդաբար փոխվում են **58**-ից մինչև **71**, ինչին համապատասխան հերթափոխվում են դրանց զույգությունը և կենտությունը: Իրոք, կենտ **Pr**-ը, **Pm**-ը, **Eu**-ը, **Tb**-ը, **Ho**-ը և **Tm**-ը ունեն մի քանի անգամ փոքր կլարկ, քան լանթանոիդների շարքում դրանց զույգ հարևանները՝ **Ce**-ը, **Nd**-ը, **Sm**-ը, **Gd**-ը, **Dy**-ը և **Er**-ը: Միայն լանթանոիդների շարքի վերջում այդ օրինաչափությունը խախտվում է: Այսպես, զույգ իտերբիումն ունի ավելի փոքր տարածվածություն, քան կենտ լյուտեցիումը: Սակայն չի բացառվում, որ այդ անկանոնությունը երկրակեղևում **Yb**-ի և **Lu**-ի իրական պարունակության սխալ գնահատման հետևանք է:

Աղյուսակ 4.2

ՀՀՏ-ների տարածվածությունը, իզոտոպային բաղադրությունը և կարևոր բնական միացությունները

M	Պարունակությունը երկրակեղևում, %	Կայուն իզոտոպների թիվը	Գլխավոր իզոտոպը, %	Կարևոր բնական միացությունները
Sc	$6{,}0 \cdot 10^{-4}$	1	^{45}Sc (100)	$Sc_2Si_2O_7$ (տորտվեյտիտ)**
Y	$2{,}8 \cdot 10^{-3}$	1	^{89}Y (100)	$YNbO_4$ (ֆերգուսոնիտ), YPO_4 (քսենոտիմ)
La	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	2*	^{139}La (99,91)	$(Ce, La\ldots)FCO_3$ (բաստնեզիտ)**
Ce	$4{,}5 \cdot 10^{-3}$	4	^{140}Ce (88,48)	$(Ce, La\ldots)PO_4$ (մոնացիտ)**
Pr	$7{,}0 \cdot 10^{-4}$	1	^{141}Pr (100)	$(Na, Ca, Ce)_2 (Ti, Nb, Ta)_2O_6$
Nd	$3{,}7 \cdot 10^{-3}$	7	^{142}Nd (27,1)	$(Na, Ca, Ce)_2 (Ti, Nb, Ta)_2O_6$ (լոպարիտ)**
Pm	^{147}Pm-ի հետքեր	միայն ճառագայթանուկլիդներ	^{145}Pm ($T_{1/2} \approx 18$ տ.)	$Ce_2S_2O_4$ (ցերիտ)**

Sm	$7,0 \cdot 10^{-4}$	7*	^{152}Sm (26.7)	$Ca_5(PO_4)_3$ (F, OH) (ֆտոր, հիդրոքսոապատիտ)**
Eu	$1,2 \cdot 10^{-4}$	2	^{153}Eu (52.2)	- ||- ||- ||- ||-
Gd	$8,0 \cdot 10^{-4}$	7	^{158}Cd (24.8)	YPO_4 (քսենոտիմ)***
Tb	$4,3 \cdot 10^{-4}$	1	^{159}Tb (100)	$Y_2Fe[Be_2Si_2O_{10}]$ (գադոլինիտ)
Dy	$4,5 \cdot 10^{-4}$	7	^{164}Dy (100)	- ||- ||- ||- ||-
Ho	$1,7 \cdot 10^{-4}$	1	^{165}Ho (100)	$Y(Fe, U)(Nb, Ta)_2O_8$ (սամարսկիտ)***
Er	$3,3 \cdot 10^{-4}$	6	^{166}Er (33.6)	$YNbTiO_6$ (էվկսենիտ)***
Tm	$2,7 \cdot 10^{-5}$	1	^{169}Tm (100)	$Y_2Ca(CO_3)F_2$ (իտրոպարիզիտ)***
Yb	$3,3 \cdot 10^{-5}$	7	^{174}Yb (31.8)	$Na(Y, Ca, Na)_2F_6$ (գագարինիտ)***
Lu	$8,0 \cdot 10^{-5}$	2*	^{175}Lu (97,41)	- ||- ||- ||- ||-

* ^{138}La ($T_{1/2} = 2 \cdot 10^{11}$ տարի), ^{147}Sm ($T_{1/2} = 1,3 \cdot 10^{11}$ տարի) և ^{176}Lu($T_{1/2} = 2,4 \cdot 10^{10}$ տարի) ճառագայթանուկլիդները պայմանականորեն կայուն են համարվում:

** Հանքատեսակների բաղադրության մեջ գերակշռում է ցերիումային ենթախումբը:

*** Հանքատեսակների բաղադրության մեջ գերակշռում է իտրիումային ենթախումբը:

Ատոմային համարի (ատոմի միջուկում պրոտոնների թիվը) զույգությունը կամ կենտությունը մեծ ազդեցություն ունի յուրաքանչյուր ՀՀՏ-ի բնական իզոտոպների բաղադրության վրա: Ինչպես երևում է աղյուսակ 2.2-ից, բոլոր կենտ ՀՀՏ-ները բնության մեջ հանդես են գալիս միայն մեկ, հազվադեպ՝ երկու իզոտոպներով, իսկ գրեթե բոլոր զույգ հազվագյուտ հողային տարրերն ունեն 6-7 իզոտոպ: Նկատելի է, որ զույգ թվով պրոտոններով ատոմների միջուկներն ավելի կայուն են, քան կենտ թվով պրոտոններով ատոմների միջուկները: Միայն **լանթանի**, **սամարիումի** և **իտրիումի** բնական իզոտոպների խմբում առկա են ճառագայթաակտիվ իզոտոպներ, սակայն դրանց պարունակությունը մեծ չէ, իսկ կիսատրոհման պարբերությունները շատ մեծ են: Պրոմեթիումն ընդհանրապես կայուն իզոտոպ չունի:

Հայտնի են ՀՀՏ-ներ պարունակող շատ հանքատեսակներ (աղյուսակ 4.2): Որպես կանոն, **թորիումի** հանքատեսակներում (**մոնացիտ, բաստնեզիտ, լոպարիտ** և այլն) գերակշռում են **ցերիումային**, իսկ **ուրան** պարունակող հանքատեսակներում (**էվքսենիտ, քսենոտիտ** և այլն)՝ **իտրիումային** խմբի տարրերը:

4.3. ՀԱՄԱՌՈՏ ՊԱՏՄԱԿԱՆ ԱԿՆԱՐԿ

Հազվագյուտ հողային տարրերը հայտնաբերվել են 18-րդ դարում: 1794 թվականին ֆինլանդացի քիմիկոս Խ. Գադոլինը (նրա անունով է կոչվում **գադոլինիում** տարրը) հազվագյուտ **իտերբիտ** (հետագայում վերանվանվել է **գադոլինիտ**) հանքանյութից անջատեց մինչ այդ անհայտ նոր **«հող»** և այն անվանեց **«իտրիումային»**: 1803 թվականին շվեդ գիտնական Բերցելիուսը **բաստենզիտ** («Բաստենսենից ծանր քար») հանքանյութում հայտնաբերեց **«ցերիումային հող»:** Այն կազմող տարրն անվանվեց **ցերիում** (1801 թ. հայտնաբերված փոքր մոլորակ Ցերերի անունով), իսկ հանքանյութը, որից ստացվել էր նոր «հողը», **ցերիումային**: Պահանջվեց մի քանի տասնամյակ, որպեսզի ապացուցվի ցերիումային և իտրիումային «հողերի» անմիատարրությունը: 1839 թվականին շվեդ Կ. Մոսանդերը «ցերիումային հողից» անջատեց երկու նոր «հող»՝ **լանթանի** (հունարեն՝ «թաքնված լինել») միացություն և **դիդիումի օքսիդ** (հունարեն՝ «երկվորյակ»): Միայն 1885 թվականին ավստրիացի Կ. Աուեր ֆոն Վելսբախի կողմից ապացուցվեց, որ դիդիումը երկու մետաղից՝ **նեոդիումից** (հունարեն՝ «նոր դիդիում») և պրազեոդիումից («կանաչ դիդիումից») կազմված խառնուրդ է, որը պարունակում է նաև այլ հազվագյուտ հողային տարրեր: 1879 թվականին Լեկոկ դե Բաուբադրան դիդիումից անջատեց **սամարիում** (այդպես է կոչվել ի պատիվ լեռնային ինժեներ Մ. Սամարսկու, ով հայտնաբերել էր **սամարսկիտ** հանքանյութը): 1843 թվականին Մոսանդերը «իտրիումային հողից» միանգամից անջատեց **իտրիում, էրբիում** և **տերբիում**: «Էրբիում» և «տերբիում» բառերը խորհրդանշում են **իտերբիտ** հանքանյութի անվանումը՝ «իտ», «երբ» և «տերբ»: 1879 թ. շվեյցարացի գիտնական Ժ. Մարինյակը, հետազոտելով էրբիումի օքսիդը, դրանից անջատեց իտերբիումի (իտերբիտ հանքանյութի անունից) անգույն աղ: 1986 թվականին նա սամարիումի միացություններից ստացավ **գադոլինիում** (այդպես է անվանվել ի պատիվ Յ. Գադոլինի): Տերբիումի և էրբիումի միջև տեղաբաշված չափամասից (սա ստացել էր Մարինյակը) շվեյցարացի գիտնական Լ. Սորեն սպեկտրադիտման եղանակով սպեկտրում նկատեց «բաժանում»: Սորեի կողմից հայտնաբերված անհայտ տարրը հետագայում Կլեվեն անվանեց **հոլմիում** (լատինական **Ստոկհոլմ** անվան ածանցյալ):

Տուլիում տարրն առաջին անգամ հայտնաբերել է Կլեվեն: Այդ տարրի անվանումն առաջացել է Սկանդինավիայի հին անունից՝ «տուլե»: 1886 թվականին Լեկոկ դե Բաուբադրան սպեկտրադիտման եղանակով հոլմիումում հայտնաբերեց ևս մեկ տարր՝ **դիսպրոզիում** (հունարեն՝ «դժվար հասանելի»): 1901 թվականին Եդեմարսը սամարիու-

մից անջատեց **եվրոպիում,** իսկ բնության մեջ հանդիպող՝ իտերբիումի միացություններում պարունակվող վերջին լանթանոիդը՝ **լյուտեցիումը** (Փարիզի լատինական հին անվանումը՝ լուտացիա), 1907 թվականին միաժամանակ հայտնաբերել են Ուրբենը և Ա. ֆոն Վելսբախը:

Հայտնաբերված տարրերի համար սկզբնական շրջանում չէին կարողանում տեղ գտնել պարբերական համակարգում: Միայն այն բանից հետո, երբ Գ. Մոզլին ներմուծեց հերթական համարի հասկացողությունը, պարզ դարձավ, որ բարիումի և տանտալի միջև պետք է լինեն ևս 16 տարրեր: Այն ժամանակ հայտնի էին միայն 14-ը: Պարզվեց, որ **տանտալից** առաջ գտնվող՝ 1923 թվականին հայտնաբերված **հաֆնիումը ցիրկոնիումի** լրիվ նմանակն է: Պակասող վերջին տարրը՝ **պրոմեթիումը** (անվանումը ստացել է ի պատիվ Պրոմեթևսի, որը, ըստ հունական դիցաբանության, մարդկանց համար Զևսից գողացավ կրակը), որի գոյությունը կանխագուշակվել էր Մոզլիի օրենքից հետո, հայտնաբերվել է 1947 թվականին:

Դեռևս 1870 թվականին Մենդելեևը կանխագուշակել էր «էկաբոր» անունով **սկանդիումի** գոյությունը: Դրանից յոթ տարի անց հազվագյուտ **գադոլինիտ** հանքանյութում շվեդ գիտնական Լ. Նիլսոնը հայտնաբերեց սկանդիում (այդպես է անվանվել ի պատիվ Սկանդինավիայի, որտեղ հայտնաբերվել էր այդ հանքանյութը):

4.4. ՊԱՐԶ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ԿԻՐԱՌՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ցերիումային խմբի տարրերի ստացման հիմնական հումքը **մոնացիտն** է, իսկ իտրիումային խմբի տարրերինը՝ դրան բաղադրությամբ մոտ **կսենոտիմ** հանքանյութը՝ իտրիումի և այլ ՀՀՏ-ների ֆոսֆատները:

Առանձնացվում են **մոնացիտի** մշակման **թթվային** և **հիմնային** եղանակներ: Ծծմբական թթվով մոնացիտի մշակման ընթացքը ներկայացվում է հետևյալ գծապատկերում:

Նկ. 4.3. Մոնացիտի մշակումը ծծմբական թթվով

Նախապես դատարկ ապարներից ազատված և հարստացված մոնացիտը եռացնում են խիտ ծծմբական թթվում, այնուհետև խառնուրդը սառեցնում են և մշակում սառը ջրով: Ռադիումի խառնուրդ (որևէ միացության տեսքով) պարունակող չլուծված մնացորդը բաժանում են, իսկ լուծույթը՝ չեզոքացնում ամոնիակի խիտ լուծույթով մինչև թորիումի հիդրոքսոսուլֆատի նստվածքի առաջացումը: Լուծույթում մնում են ՀՀՏ-ի սուլֆատները: Դրանց լրիվ բաժանումը կատարվում է փուլերով՝ օգտագործելով տարբեր եղանակներ:

Առաջին փուլում ՀՀՏ-ում առանձնացնում են իտրիումային և ցերիումային ենթախմբերը, ինչն իրականացնում են՝ հիմնվելով դրանց կրկնակի սուլֆատների տարբեր լուծելիության վրա: Այսպես, Lu^{3+} իոններ պարունակող նատրիումի սուլֆատի հագեցած լուծույթ ավելացնելիս նստում են թեթև ՀՀՏ-ների (ցերիումային ենթախումբ)՝ ցածր լուծելիությամբ սուլֆատները, իսկ իտրիումի և ծանր հազվագույտ հողային տարրերի (իտրիումային ենթախումբ) սուլֆատները մնում են լուծույթում:

Հետագա բաժանումը ներառում է տարբեր գործողությունների համալիր: Ինքնուրույն վիճակում ստացված հազվագյուտ հողային տարրերի կոմպլեքսները մշակում են

ամոնիումի օքսալատի լուծույթով՝ անլուծելի օքսալատներ ստանալու համար, այնուհետև առաջացած օքսալատը քայքայում են.

$$Ln_2(SO_4)_3 + 3Na_2C_2O_4 = 3Na_2SO_4 + Ln_2(C_2O_4)_3,$$
$$Ln_2(C_2O_4)_3 = Ln_2O_3 + 3CO + 3CO_2:$$

Պարզ նյութերի սինթեզը հաճախ կատարվում է մետաղաջերմային եղանակով: Մոնացիտի վերականգնման ժամանակ որպես արգասիք ստացվում է ցերիումային ենթախմբի տարրերի խառնուրդ (միջմետաղ):

Հաճախ վերականգնում են ոչ թե օքսիդը, այլ լանթանոիդների ֆտորիդը:

Օքսիդները նպատակամղված փոխարկում են ֆտորիդների, ինչն իրականացվում է այդ օքսիդների և ֆտորաջրածնի (**600-700^{0}C**-ում) կամ ամոնիումի հիդրոֆտորի (**200-300^{0}C**-ում) փոխազդեցությամբ.

$$Ln_2O_3 + 6HF = 2LnF_3 + 3H_2O,$$
$$Ln_2O_3 + 6NH_4HF = 2LnF_3 + 6NH_4F + 3H_2O:$$

Որպես վերականգնիչ հաճախ օգտագործում են կալցիում կամ լանթան, հազվադեպ՝ ցերիում կամ ցիրկոնիում.

$$2LnF_3 + 3Ca = 2Ln + 3CaF_2:$$

Չնայած ռեակցիան ընթանում է արդեն **800^{0}C**-ում, սակայն որպեսզի հազվագյուտ հողային տարրերը հեշտությամբ անջատվեն խարամից, գործընթացն իրականացվում է ավելի բարձր ջերմաստիճանում՝ մակածման վառարանում:

Ներկայացված եղանակը ցնդելի երկֆտորիդների առաջացման պատճառով **եվրոպիումի, սամարիումի** և **իտերբիումի** ֆտորիդների վերականգնման համար կիրառելի չէ: Այդ մետաղները ստացվում են օքսիդների վերականգնումով:

Ցերիումային ենթախմբի մետաղները կարելի է ստանալ նաև քլորիդների վերականգնումով (ծանր հազվագյուտ հողային տարրերի քլորիդներն ավելի ցնդելի են).

$$2MCl_3 + 3Ca \xrightarrow{1000\ ^0C} 2M + 3CaCl_2:$$

ՀՀՏ-ների ստացման մյուս եղանակը հիմնված է գրաֆիտե անոդի և երկաթե կատոդի կիրառմամբ դրանց աղերի հալույթի էլեկտրոլիզի վրա: Աղերի ջրային լուծույթի էլեկտրոլիզով ՀՀՏ-ներ հնարավոր չէ ստանալ, քանի որ դրանք բուռն փոխազդում են ջրի հետ (հատկապես՝ տաքացնելիս)՝ առաջացնելով հիդրօքսիդ.

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

Պրոմեթիումը ստացվում է **նեոդիումի** (^{144}Nd) ատոմը **α** մասնիկներով ռմբակոծելով.

$$^{144}Nd + \alpha \rightarrow {}^{147}Pm + {}^{1}_{1}P :$$

Հազվագյուտ հողային տարրերը լայն կիրառություն ունեն տեխնիկայի տարբեր բնագավառներում: **Միջմետաղը** կիրառվում է մետաղամշակման մեջ՝ որպես թթվածնազերծող և որպես թուջն ու պողպատը լիգերացնող հավելանյութ: Քանի որ պողպատե հրահանով խփելիս այն արձակում է կայծեր, այդ պատճառով օգտագործվում է որպես վառիչների կայծքար:

ՀՀՏ-ների օքսիդներն օգտագործվում են նավթի ճեղքաթորման (կրեկինգ) ժամանակ՝ որպես կատալիզատոր: **Նեոդիումի** և **սամարիումի** միջմետաղամիացություններից ($SmCo_5$, $Nd_2Fe_{14}B$) պատրաստում են ամենահզոր կայուն մագնիսները: **Լանթանի** քրոմիդից ($LaCrO_3$) պատրաստված խեցեղենն օժտված է բարձր ջերմակայունությամբ և կիրառվում է վառարանների տաքացնող տարրերի արտադրության մեջ: **Բարիումի ցերատը** պրոտոնային հաղորդականությամբ նյութ է: Շատ հզոր ջերմահաղորդիչներ պարունակում են իտրիում և այլ ՀՀՏ-ներ, օրինակ՝ $RBa_2Cu_3O_{7-8}$ (R = Y, La կամ Ln): Ապակին գունավորելու համար բովախառնուրդին ավելացնում են ՀՀՏ-ների օքսիդներ (նեոդիումի օքսիդն ապակուն տալիս է մանուշակագույն երանգ, երբիումինը՝ վարդագույն, պրազեոդիումինը՝ կանաչ, ցերիումինը (IV)՝ դեղին):

Եվրոպիումով լեգիրացված ՀՀՏ-ների սուլֆիդների և օքսոսուլֆիդների (օրինակ՝ Y_2O_2S) միացությունները, ինչպես նաև LaOBr-ը գունավոր հեռուստատեսության մեջ օգտագործվում են որպես լուսակիրներ (լյումինոֆոր): Լանթանոիդների յոդիդների հիման վրա պատրաստված լուսակիրներն օգտագործվում են հալոգենային լամպերում:

Որպես կիսաթանկարժեք քարեր կիրառվում են արհեստական նռնաքարերը, որոնք ստացվում են **իտրիումի** և **երկաթի** օքսիդները միասին հալելով ($Y_3Fe_5O_{12}$ – մուգ կարմիր): Գադոլինիումի, սկանդիումի և գալիումի օքսիդների համահալույթը ($Cd_3Sc_2G_3O_{12}$) ունի զմրուխտե կանաչ գունավորում, իսկ իտրիումի և ալյումինի օքսիդների համահալույթը ($Y_3Al_2O_{12}$) փոխարինում է անգույն ադամանդին:

ՀՀՏ-ների կիրառության կարևոր բնագավառ է **d** տարրերի հետ դրանց առաջացրած միջմետաղամիացությունների (օրինակ՝ $LnNi_5$) հիման վրա ջրածնային կուտակիչների արտադրությունը: Այդպիսի համահալվածքի հրաշալի հատկություն է նորմալ պայմաններում ջրածնի հետ փոխազդեցությունը, այնուհետև փոքր-ինչ տաքացնելիս դրա անջատումը: Դրանք կարող են կլանել 1,5-2 անգամ ավելի ջրածին, քան այն պա-

րունակող այդպիսի ծավալով հեղուկ կամ պինդ ջրածինը: Համահալույթների՝ մեծ քանակությամբ ջրածին կլանելու հատկությունը պայմանավորված է նրանով, որ ՀՀՏ-ների ատոմներն անցումային մետաղի կառուցվածքը դարձնում են նվազ կայուն:

Պրոմեթիում-147 իզոտոպը (կիսատրոհման պարբերությունը՝ **2,6** տարի) տրոհվելիս անջատում է **β** մասնիկներ և չի արձակում վտանգավոր **γ** ճառագայթներ, ինչով էլ պայմանավորված է տեխնիկայում դրա լայն կիրառությունը: Լուսակիրների բաղադրության մեջ պրոմեթիումի ավելացումը հանգեցնում է դրանց լուսարձակման ուժեղացմանը: Պրոմեթիում-147-ի հիման վրա ստեղծվել են ճառագայթաիզոտոպային իոնարարներ, որոնք ապահովում են թղթի և թելերի մշակման ժամանակ առաջացած էլեկտրաստատիկ լիցքերի հեռացումը:

4.5. ՀՀՏ-ՆԵՐԻ ԲԱԺԱՆՄԱՆ ՍԿԶԲՈՒՆՔՆԵՐԸ

ՀՀՏ-ների քիմիական հատկությունների մոտիկության պատճառով դրանց բաժանումը բարդ և աշխատարար է: Լրիվ բաժանումը հնարավոր է միայն ֆիզիկաքիմիական եղանակների համակցմամբ՝ ներառելով մի քանի անգամ կատարվող վերաբյուրեղացման, լուծահանման և այլ գործընթացներ: Նշված եղանակների հիմքում ընկած են քիմիական փոխարկումները, կապումը, առաջին հերթին՝ օքսիդացման աստիճանի փոփոխությունը (կիրառվում է ցերիումի և եվրոպիումի բաժանման համար), ապա՝ ՀՀՏ-ների փոխարկումը բարդ միացությունների, որոնց հատկությունները (լուծելիությունը, լուծահանման հաստատունը, կայունության հաստատունը, ցնդելիությունը և այլն) տարբերվում են ավելի մեծ չափով, քան սովորական աղերի կամ երկտարր միացությունների (օքսիդների և ֆտորիդների) նույն հատկությունները:

Ցերիումի (III) բաժանումը օքսիդացումով: Լանթանոիդների իոններ պարունակող հիմնային լուծույթով թթվածին անցկացնելիս առաջանում են ցերիումի **(IV)** հիդրօքսիդ և մյուս լանթանոիդների եռարժեք հիդրօքսիդներ: Դրանք բաժանում են՝ օգտվելով նստեցման **pH**-ի տարբերությունից (**$Ln(OH)_3$**-ի նստեցման **pH**-ը մոտ **6,5** է, իսկ **$CeO_2 \cdot xH_2O$**-ինը՝ **1**): Խառնուրդը նոսր ազոտական թթվով մշակելիս նստվածքում մնում է միայն ցերիումի հիդրօքսիդ.

$$Ln^{3+} + OH^- + O_2 \rightarrow Ln(OH)_3 + CeO_2 \cdot xH_2O,$$

$$Ln(OH)_3 + CeO_2 \cdot xH_2O + 3HNO_3 = CeO_2 \cdot xH_2O + Ln(NO_3)_3 + 3H_2O \text{ (առանց Ce-ի):}$$

Եվրոպիումի բաժանումը վերականգնումով: Եվրոպիումի **(III)** աղերը ջրային լուծույթներում հեշտությամբ վերականգնվում են՝ փոխարկվելով երկարժեք եվրոպիումի: Եվրոպիումն անջատելու համար (մինչև **pH** = 2) ծծմբական թթվով թթվեցրած խտանյութը մշակում են ցինկի փոշով և առաջացած եվրոպիումի **(II)** սուլֆատի նստվածքը բաժանում: Եվրոպիումի վերականգնումը կարող է իրականացվել նաև աղաթթվային լուծույթից: Եվրոպիումի՝ **+2** օքսիդացման աստիճանով իոնները Ln^{3+} խառնուրդից անջատելու համար լուծույթին ավելացնում են ավելցուկով վերցված ամոնիակ մինչև $Ln(OH)_3$-ի նստեցումը. $Eu(OH)_2$-ը մնում է լուծույթում: Հիդրօքսիդների նստվածքը հեռացնելուց հետո ազոտական թթվով իրականացվում է եվրոպիումի **(II)** օքսիդացումը.

$$Eu(OH)_2 + 4H^+ + NO_3^- = Eu^{3+} + NO_2 + 3H_2O:$$

Ամոնիակ ավելացնելիս նստում է $Eu(OH)_3$:

Կրկնակի աղերի մի քանի անգամ կատարվող կոտորակային վերաբյուրեղացում և կոտորակային նստեցում: Կոտորակային վերաբյուրեղացումը հիմնված է **4f** տարրերի շարքում ՀՀՏ-ների բազմաթիվ աղերի լուծելիության աստիճանական (գործնականում՝ միալար) փոփոխության վրա:

Սովորաբար կիրառվում են միմյանցից բավականին տարբեր լուծելիությամբ լանթանոիդների կրկնակի աղերը: Օրինակ՝ լանթանից լյուտեցիում անցնելիս կրկնակի նիտրատների, որոնք ստացվում են ստորև բերված ռեակցիայով, լուծելիությունը աճում է.

$$Ln(NO_3)_3 + 2NH_4NO_3 + 4H_2O = (NH_4)_2[En(NO_3)_5(H_2O)_2] \cdot 2H_2O:$$

Վերաբյուրեղացման հետևանքով ելային լուծույթը հարստանում է հիմնականում լուծելի աղերով, իսկ նստվածքում խտանում են քիչ լուծելի աղերը: Հաջորդաբար կատարվող մի քանի վերաբյուրեղացումներով հաջողվում է անջատել լանթանոիդների ինքնուրույն միացություններ: ՀՀՏ-ների և ամոնիումի նիտրատների խառնուրդից առաջին հերթին բյուրեղանում են ցածր լուծելիությամբ լանթանի և թեթև լանթանոիդների կրկնակի նիտրատները (առաջին բյուրեղացում): Այդ ժամանակ լուծույթը հարստանում է ծանր ՀՀՏ-ներով: Ստացված նստվածքը լուծում են ջրում և նորից բյուրեղացնում: Երկրորդ բյուրեղացմամբ հաջողվում է ստանալ ավելի մեծ քանակությամբ թեթև ՀՀՏ-ներով հարստացված բյուրեղներ: Վերաբյուրեղացման են ենթարկում նաև գոլորշիացմամբ առաջին բյուրեղացումից հետո առաջացած նստվածքը (այսպես կոչված երրորդ բյուրեղացում): Անջատված պինդ ֆազը միացնում են երկրորդ բյուրեղացումից ստացված լուծույթին և նորից այն ենթարկում բյուրեղացման: Այս եղանակով ՀՀՏ-ների

մաքուր աղերի ստացումը մեծ աշխատանք է պահանջում (այսպիսի գործընթացը ներկայացված է նկար 2.4-ում): Այսպես, տուլիումի մաքուր աղեր ստանալու համար հարկավոր է վերաբյուրեղացում կատարել 15 հազար անգամ:

Քիչ լուծող կրկնակի աղերի առաջացման ժամանակ օգտվում են կոտորակային նստեցման եղանակից, որն ընդունելի է, օրինակ, ըստ հետևյալ ռեակցիայի առաջացող կրկնակի սուլֆատների համար.

$$Ln_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2H_2O = 2K[Ln(SO_4)_2(H_2O)]:$$

Լանթանոիդների կրկնակի սուլֆատների լուծելիությունը մեծանում է կարգաթվի աճին զուգահեռ, շարքի սկզբի տարրերի (**La–Sm**) աղերը վատ են լուծվում ջրում, միջնամասի տարրերի (**Eu–Dy**) աղերն ունեն միջին լուծելիություն, իսկ ահա վերջին տարրերի (**Y + He – Lu**) կրկնակի սուլֆատները ջրում լավ լուծելի են:

Նկ. 4.4. Կոտորակային բյուրեղացման գծապատկերը (L – լուծույթ, S – բյուրեղ)

Լուծահանում: Այս եղանակը հիմնված է ջրում և օրգանական ֆազում լանթանոիդների տարբեր միացությունների բաշխման գործակիցների տարբերության վրա: Լանթանոիդների հատկությունների նմանությունը պայմանավորում է նաև բաշխման գործակիցների արժեքների մոտիկությունը, հետևաբար դրանց լրիվ բաժանումը հնարավոր է բազմաթիվ և աստիճանական լուծահանումներով: Ձրային լուծույթներից շատ տարածված է եռբութիլֆոսֆատով (բարդ եթերում օրթոֆոսֆորական և H-բութիլ սպիրտ, այսուհետև՝ ԵԲՖ) լուծահանման տարբերակը: Դոնորային հատկությամբ օժտված թթվածնի ատոմի շնորհիվ ԵԲՖ-ի մոլեկուլները կոորդինացնում են լանթանոիդների մոլեկուլները, իսկ առաջացած՝ ջրամերժ բութիլային խումբ պարունակող կոմպլեքսներն ունակ են անցնելու ոչ բևեռային լուծիչ: Սովորաբար լուծահանման համար օգտագործվում է կերոսինում ԵԲՖ-ի լուծույթը: Որքան կայուն է առաջացած կոմպլեքսը, այնքան մեծ է դրա կոնցենտրացիան օրգանական ֆազում: Լանթանոիդների կարգաթվի աճին զուգընաց՝ Ln^{3+} իոնների չափսերը փոքրանում են, իսկ ԵԲՖ-ի

կոմպլեքսի կայունությունը՝ մեծանում: Սակայն նույն շարքում մեծանում է ակվակոմպլեքսների կայունությունը, ինչը հանգեցնում է առանձին ակտի համար փոքր աստիճանով բաժանման:

Լուծահանման հավասարակշռությունը կարելի է ներկայացնել հետևյալ հավասարումով.

$$[Ln(H_2O)_n]^{3+} + 3NO_3^- + 3(ԵԲՖ) \leftrightarrows Ln(NO_3)_3 \cdot 3(ԵԲՖ) + nH_2O:$$

Բաժանման գործակիցը բարդ ձևով կախված է ազոտական թթվի խտությունից: Գործընթացն իրականացվում է ազոտական թթվի բավականին խիտ լուծույթներում: Սակայն ազոտական թթվի ավելցուկը խոչընդոտում է լուծահանումը, քանի որ լուծահանող լուծույթը կապված է $HNO_3 \cdot ԵԲՖ$ կոմպլեքսի տեսքով:

Իոնափոխանակային քրոմատոգրություն: Նշված եղանակը նույնպես հիմված է լանթանոիդների կոմպլեքսագոյացման ունակության տարբերությունների վրա: էլյուենտային քրոմատոգրության ամենապարզ տարբերակով քրոմատագրության աշտարակ լցված կատիոնիտի (կլանիչ) վրայով անցկացվում է ՀՀՏ-ների իոնների խառնուրդ պարունակող լուծույթ: Ln^{3+} իոնները կլանվում են.

$$3RH + Ln^{3+} = R_3Ln + 3H^+:$$

Այնուհետև աշտարակը լվանում են մինչև չեզոք ռեակցիա: Որպես ՀՀՏ-ների բաժանումը ապահովող շարժուն հեղուկ՝ էլյուենտ (քրոմատոգրության աշտարակից արտահոսող հեղուկ), օգտագործվում է $(NH_4)_3Hedta$ (ամոնիումի հիդրոէթիլերկամինաքառաացետատ) աղը: R_3Ln պարունակող կատիոնիտով էլյուենտն անցկացնելիս առաջին հերթին լուծույթ են անցնում ավելի կայուն կոմպլեքս առաջացնող լանթանոիդները.

$$R_3Ln + (NH_4)_3Hedta + 3H_2O = 3RNH_4 + RH + NH_4[Ln(edta)(H_2O)_3]:$$

Ցերիումից լյուտեցիումին անցնելիս H_4edta-ի հետ առաջացրած կոմպլեքսների կայունությունը մեծանում է՝ $\lg K = 15,13$-ից ($[La(edta)]^-$-ի համար) հասնելով 19.10-ի ($[Lu(edta)]^-$-ի համար): Հետևաբար առաջինը լվացահանվում են ավելի ծանր լանթանոիդները (նկ. 4.5), որի հետևանքով խեժը հարստանում է թեթև, իսկ լուծույթը՝ ծանր լանթանոիդներով:

Նկ. 4.5. ՀՀՏ-ների բաժանումը քրոմատոգրաֆիայով (էլյուիրացման կորերը)

Արդյունավետ բաժանման հասնում են լուծույթի և պինդ ֆազի (կատիոնիտ) միջև բազում անգամներ կատարվող փոխանակումներով: Լավագույն պայմանների (կատիոնիտի տեսակ, քրոմատոգրության աշտարակի երկարություն և **pH**) ընտրության դեպքում հնարավոր է հասնել ՀՀՏ-ների լրիվ բաժանման:

Վերջին տարիներին մշակվել է ՀՀՏ-ների բաժանման եղանակ, որը հիմնված է դրանց ցնդելի կոմպլեքսային միացությունների վակուումային ցնդեցման վրա: Բաժանման լավագույն արդյունք գրանցվում է **β**-երկկետոնատների (օրինակ՝ ացետիլացետոն) և կարբոքսիլատների (ացետատներ և պիկալատներ) լիգանդներ պարունակող կոմպլեքսների կիրառման դեպքում: 10^{-2} ս. ս. ճ. և **150-200**^{0}**C** պայմաններում իրականացվող ցնդեցումը հնարավորություն է տալիս բաժանելու նույնիսկ հարևան տարրերը:

4.6. 3-ՐԴ ԽՄԲԻ d ՏԱՐՐԵՐԸ

3-րդ խմբի **d** տարրերն են **սկանդիումը**, **իտրիումը** և **լանթանը** (ակտինիումը կքննարկվի ակտինոիդների բաժնում):

Սկանդիումը տիպիկ ցրված տարր է: Այն խառնուրդի տեսքով հանդիպում է հիմնականում պեգմատիտներում, տանտալանոբիատներում և սիլիկատներում: Բնության մեջ շատ հազվադեպ կարող են հանդիպել սկանդիումի հանքատեսակները՝ տորտվեյտիտը ($Sc_2Si_2O_7$) և կոլբեկիտը ($ScPO_4 \cdot 2H_2O$): Սկանդիումն անջատում են տիտանի, ցիրկոնիումի, ուրանի, վոլֆրամի և անագի արտադրական թափոններից: Օրինակ՝ ծծմբաթթվական եղանակով TiO_2-ի արտադրության ժամանակ սկանդիումը խտանում է լուծույթում: Քանի որ նույնիսկ սկանդիումով հարուստ հումքը պարունակում է լավա-

գույն դեպքում միայն տասներորդական տոկոսով տարր, ուստի տեխնոլոգիական կարևոր խնդիրը հարստացումն է: Սկանդիումի հիմնական աղբյուր է տիտանային խարամների քլորացումից ստացված հալը: Սկանդիում ստանալու համար հալը լուծում են աղաթթվում, ապա երկաթից և այլ անցումային տարրերից այն բաժանում են եռբութիլֆոսֆատով լուծահանելով: Այնուհետև կոմպլեքսը քայքայում են թթվով և սկանդիումը նստեցնում օքսալատի ($Sc_2(C_2O_4)_2$) տեսքով, որը տաքացնելով փոխարկում են օքսիդի, սակայն ստացված արգասիքում սկանդիումի հետ պարունակվում են բավականաչափ ցիրկոնիում և թորիում: Դրանք բաժանում են օքսիդներն աղաթթվային լուծույթի փոխարկելով և եռբութիլֆոսֆատով մի քանի անգամ հաջորդաբար լուծահանելով:

Արդյունաբերական եղանակով սկանդիումի օքսիդ ստանում են նաև տորտվեյտիտի մշակումով: Ի տարբերություն ՀՀՏ-ների մյուս սիլիկատների՝ տորտվեյտիտը կայուն է սովորական քայքայող ազդանյութերի (խիտ հանքային թթուների լուծույթներ և Na_2CO_3-ի կամ $Na_2B_4O_7$-ի հալույթներ) հանդեպ, այդ պատճառով այն բարձր ջերմաստիճանում մշակում են ածխով:

Մանրացված տորտվեյտիտի և ածխի խառնուրդը գրաֆիտե հալքանոթում 30-45 րոպե 1800^0C-ում շիկացնելիս առաջանում է ՀՀՏ-ների, ցիրկոնիումի, երկաթի և փոքր քանակությամբ սիլիցիումի կարբիդներ պարունակող սկանդիումի կարբիդ.

$$2Sc_2Si_2O_7 + 6C = Sc_4C_3 + 4SiO_2 + 3CO_2:$$

Նոսր (1:1) աղաթթվի լուծույթով ստացված կարբիդները (բացառությամբ սիլիցիումի կարբիդի) փոխարկում են լուծելի քլորիդների.

$$Sc_4C_3 + 12HCl = 4ScCl_3 + 3C + 6H_2:$$

Քլորիդների խառնուրդի լուծույթն ավելցուկով վերցված օքսալաթթվով մշակելիս նստում են սկանդիումի և ՀՀՏ-ների օքսալատներ.

$$ScCl_3 + 3H_2C_2O_4 = Sc_2(C_2O_4)_3 + 6HCl:$$

Օքսալատների շիկացումից (400^0C) ստացված օքսիդների խառնուրդի բաժանումը ներկայացվել է վերևում.

$$Sc_2(C_2O_4)_3 = Sc_2O_3 + 3CO + 3CO_2:$$

Մետաղական սկանդիում կարելի է ստանալ օքսիդներից ստացված հալոգենիդների մետաղաջերմային վերականգնումով.

$$2ScF_3 + 3Ca \overset{t^0}{=} 2Sc + 3CaF_2,$$

կամ $Na_3[ScF_6]$ կոմպլեքսի և ScF_3-ի խառնուրդի հալույթի էլեկտրոլիզով:

Սկանդիումն օգտագործվում է մագնեզիումային և ալյումինային համահալույթների լեգիրացման համար: Այլ օքսիդների հետ սկանդիումի օքսիդի խառնուրդը (նռնաքար) կիրառվում է լազերային տեխնիկայում՝ որպես օպտիկական քվանտային գեներատոր՝ (լույսի ուժեղացում հարկադրական ճառագայթման միջոցով):

Մաքուր վիճակում սկանդիումը 2,99 գ/սմ^3 տեսակարար կշռով թեթև, փափուկ և հեշտ մշակվող արծաթագույն (երբեմն՝ բնութագրական դեղին երանգով) մետաղ է: Խառնուրդների պարունակության դեպքում այն դառնում է կարծր և փխրուն: Սենյակային ջերմաստիճանում ունի վեցանկյուն բյուրեղացանց (α – Sc), իսկ 1336^{0}C-ում ձեռք է բերում α – Fe-ի կառուցվածքը (խորանարդային ծավալակենտրոնացված՝ β – Sc): Վակուումում հալման ջերմաստիճանին (1539^{0}C) մոտ ջերմաստիճանում ցնդում է, ինչն օգտագործվում է մետաղը մաքրելու համար:

Սկանդիումը քիմիապես ակտիվ է (Sc/Sc^{3+} համակարգի նորմալ պոտենցիալը -2,03 Վ է. աղյուսակ 4.1): Հեշտ օքսիդացող մետաղ է, նույնիսկ օդում խունանում է՝ պատվելով օքսիդի թաղանթով: Տաքացման պայմաններում քայքայում է ջուրը՝ անջատելով ջրածին: Սովորական ջերմաստիճանում փոխազդում է նոսր թթուների հետ՝ անջատելով ջրածին.

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

$$2Sc + 6HCl = 2ScCl_3 + 3H_2,$$

$$2Sc + 3H_2SO_4 = Sc_2(SO_4)_3 + 3H_2:$$

Դանդաղ փոխազդում է հիմքերի խիտ լուծույթների հետ՝ առաջացնելով հիդրոքսոսկանդատներ.

$$2Sc + 6NaOH + 6H_2O = 2Na_3[Sc(OH)_6] + 3H_2:$$

Տաքացման պայմաններում մետաղական սկանդիումը փոխազդում է թթվածնի հալոգենների, ծծմբի և ազոտի հետ՝ համապատասխանաբար առաջացնելով Sc_2O_3, ScX_3, Sc_2S_3 և ScN: Ոչ այնքան ակտիվ ոչ մետաղների հետ սկանդիումն առաջացնում է միջմետաղամիացություններին նման դժվարահալ միացություններ, օրինակ՝ ScB_2, ScC և այլն:

4.7. ՍԿԱՆԴԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԸ, ՀԻԴՐՕՔՍԻԴԸ ԵՎ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՂԵՐԸ

Սկանդիումի օքսիդը (Sc_2O_3) ստացվում է մետաղը թթվածնի հոսքում տաքացնելով, ինչպես նաև հիդրօքսիդը, նիտրատը, կարբոնատը կամ օքսալատն օդում շիկացնելով.

$$2Sc(OH)_3 \xrightarrow{200\,^0C} Sc_2O_3 + 3H_2O,$$

$$4Sc(NO_3)_3 \cdot 4H_2O \xrightarrow{250\,^0C} 2Sc_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2 + 8H_2O,$$

$$Sc_2(C_2O_4) \cdot 5H_2O \xrightarrow{400\,^0C} Sc_2O_3 + 3CO_3 + 3CO + 5H_2O:$$

Սկանդիումի օքսիդը փխրուն սպիտակ փոշի է կամ **3,86 գ/սմ^3** տեսակարար կշռով խորանարդային բյուրեղային նյութ: Գործնականում ջրում չի լուծվում, սակայն փոխազդում է թթուների խիտ լուծույթների և հիմքերի հալույթի հետ, այսինքն՝ ունի երկդիմի հատկություններ.

$$Sc_2O_3 + 3H_2SO_4 = Sc_2(SO_4)_3 + 3H_2O,$$

$$Sc_2O_3 + 2NaOH = 2NaScO_2 + H_2O:$$

Հարկ է նշել, որ թթուների փոխազդեցության արգասիքները բյուրեղանում են հիդրատների տեսքով:

Ջրածնի պերօքսիդի առկայությամբ սկանդիումի աղերի և հիմքերի փոխազդեցության ժամանակ առաջանում է սկանդիումի պերօքսիդային միացություն.

$$ScCl_3 + 3NaOH + H_2O_2 = Sc(OOH)(OH)_2 \cdot H_2O + 3NaCl:$$

Թթուների ազդեցությամբ այն քայքայվում է՝ անջատելով H_2O_2:

Սկանդիումի հիդրօքսիդ ($Sc(OH)_3$) կարելի է ստանալ սկանդիումի աղերի լուծույթները հիմքերով (կամ ամոնիակով) մշակելով (երբ **pH = 4,9-5,45**) կամ ջրատարրալուծման եղանակով սկանդիումի աղերից նատրիումի թիոսուլֆատով նստեցնելով.

$$Sc(NO_3)_3 + 3NaOH = Sc(OH)_3 + 3NaNO_3,$$

$$2ScCl_3 + 3Na_2S_2O_3 + 3H_2O = 2Sc(OH)_3 + 6NaCl + 3SO_2 + 3S:$$

Վերջին ռեակցիայի վրա է հիմնված սկանդիումի քանակական որոշումը կշռային եղանակով:

Սկանդիումի հիդրօքսիդն անջատվում է դոնդողանման, ամորֆ սպիտակ նստվածքի տեսքով: Եռացնելիս այն բյուրեղանում է խորանարդային բյուրեղացանցով:

Սկանդիումի հիդրոքսիդն ունի երկդիմի հատկություններ, սակայն դրա հիմնային հատկությունն ավելի թույլ է արտահայտված, քան $Al(OH)_3$-ինը.

$$Sc(OH)_3 + 3HCl = ScCl_3 + 3H_2O,$$
$$Sc(OH)_3 + 3NaOH = Na[Sc(OH)_6]:$$

Տաքացնելիս (**250-255^{0}C**-ում) սկանդիումի հիդրոքսիդը փոխարկվում է օքսոհիդրոքսիդի (**ScO(OH)**), որն ալյումինի համապատասխան միացության նման ունի երկու ձևափոխություն (**α** և **β**), իսկ ավելի բարձր ջերմաստիճանում՝ օքսիդի.

$$Sc(OH)_3 = ScO(OH) + H_2O,$$
$$2Sc(OH) = Sc_2O_3 + H_2O:$$

Sc^{3+} իոններն ալյումինի, գալիումի, ինչպես նաև **3d** շարքի անցումային մետաղների իոնների նման ջրային լուծույթներում հանդես են գալիս **$[Sc(H_20)_6]^{3+}$** հեքսակվաիոնների տեսքով: **Sc^{3+}** իոնները փոքր չափերի և իոնի մեծ խտության պատճառով հիդրոլիզվում են ավելի մեծ աստիճանով, քան ՀՀՏ-ների իոնները: Հատկապես դրանով է պայմանավորված այն փաստը, որ լուծույթներից հաճախ բյուրեղանում են հիմնային աղերը, օրինակ՝ **$[Sc(OH)(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$**-ը և **$[Sc(OH)(ClO_4)_2] \cdot H_2O$**-ը:

Սկանդիումի նիտրատի բյուրեղահիդրատը ($Sc(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$) անջատվում է ազոտական թթվում լուծված **Sc_2O_3**-ի կամ **$Sc(OH)_3$**-ի լուծույթը գոլորշիացնելիս.

$$Sc_2O_3 + 6HNO_3 + H_2O = 2Sc(NO_3)_3 \cdot 4H_2O,$$
$$Sc(OH)_3 + 3HNO_3 + H_2O = Sc(NO_3)_3 \cdot 4H_2O:$$

Օդում փոշիացող սպիտակ **$Sc(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$**-ի հատվածակողմ բյուրեղները ջրում լուծելի են: Տաքացնելիս բյուրեղահիդրատը փոխարկվում է հիմնային նիտրատների, իսկ վերջում՝ օքսիդի.

$$4Sc(NO_3)_3 \cdot 4H_2O \xrightarrow[\text{խիտ } H_2SO_4\text{-ի վրա}]{\text{վակուում}} 4Sc(OH)(NO_3)_3 \cdot 3H_2O + 4NO_2 + O_2 + 2H_2O,$$

$$4Sc(NO_3)_3 \cdot 4H_2O \xrightarrow{100\,^0C} 4Sc_2O(NO_3)_4 \cdot 0{,}5H_2O + 4NO_2 + O_2 + 15H_2O,$$

$$4Sc_2O(NO_3)_4 \cdot 0.5H_2O \xrightarrow{200\,^0C} 2Sc_4O_5(NO_3)_2 + 12NO_2 + 3O_2 + 2H_2O,$$

$$2Sc_4O_5(NO_3)_2 \xrightarrow{200\,^0C} 4Sc_4O_3 + 4NO_2 + O_2:$$

$Sc_2O(NO_3)_4 \cdot 0{,}5H_2O$ միացությունը կարելի է ստանալ նաև սկանդիումի նիտրատի լուծույթը հաշվարկային քանակությամբ վերցված **Sc_2O_3**-ի հետ **90^{0}C**-ում տաքացնելով:

Ալկալիական մետաղների և սկանդիումի նիտրատների փոխազդեցության ժամանակ առաջանում են կոմպլեքսային նիտրատներ, օրինակ.

$$Sc(NO)_3 + KNO_3 = K[Sc(NO_3)_4]:$$

Սկանդիումի սուլֆատի հիդրատը ($Sc_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$) անջատվում է սկանդիումի օքսիդի, հիդրօքսիդի, նիտրատի կամ կարբոնատի և խիտ ծծմբական թթվի փոխազդեցությունից ստացված լուծույթների գոլորշիացման ժամանակ.

$$Sb_2O_3 + 3H_2SO_4 + 3H_2O = Sb_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O,$$
$$2Sc(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Sc_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O,$$
$$Sc_2(CO_3)_3 + 3H_2SO_4 + 3H_2O = Sc_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O + 3CO_2:$$

Օդում պահելիս հեքսահիդրատի անգույն բյուրեղները փոխարկվում են հնգահիդրատի ($Sc_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$), իսկ 250^0C տաքացնելիս՝ անջուր $Sc_2(SO_4)_3$-ի:

Սկանդիումի անջուր սուլֆատը 2,605 գ/սմ^3 խտությամբ խոնավածուծ փոշի է: Ծծմբական թթվի **40 %**-անոց լուծույթով մշակելիս փոխարկվում է կոմպլեքսային թթվի.

$$Sc_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 = 2H[Sc(SO_4)_2]:$$

Սկանդիումի սուլֆատի լուծույթն ալկալիական մետաղների և թալիումի սուլֆատների՝ ավելցուկով վերցված լուծույթներով մշակելիս ստացվում են $H_3[Sc(SO_4)_3]$ թթվի ածանցյալները, օրինակ.

$$Sc_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 = 2Na_3[Sc(SO_4)_3]:$$

Ցածր ջերմաստիճանում սկանդիումի սուլֆատը և ալկալիական մետաղների կամ ամոնիումի սուլֆատները խառնելիս կարելի է ստանալ դժվարալույծ անջուր շիբեր ($M[Sc(SO_4)_2]$ ընդհանուր բանաձևով).

$$Sc_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 = 2K[Sc(SO_4)_2]:$$

Սկանդիումի անջուր սուլֆատը կարմիր շիկացման ջերմաստիճանում փոխարկվում է **օքսոսուլֆատի**.

$$2Sc_2(SO_4)_3 = 2Sc_2O(SO_4)_2 + 2SO_2 + O_2,$$

իսկ սպիտակ շիկացման ջերմաստիճանում՝ մաքուր օքսիդի.

$$Sc_2(SO_4)_2 = Sc_2O_3 + 2SO_2 + O_2:$$

Սկանդիումի կարբոնատի հիդրատը ($Sc_2(CO_3)_3 \cdot 12H_2O$) ստացվում է սառը պայմաններում սկանդիումի աղերի և նատրիումի կարբոնատի կամ հիդրոկարբոնատի լուծույթների փոխազդեցությամբ.

$$2Sc(NO_3)_3 + 3Na_2CO_3 + 12H_2O = Sc_2(CO_3)_3 \cdot 12H_2O + 3NaNO_3:$$

Տաք լուծույթներից նստեցման ժամանակ առաջանում է հիմնային կարբոնատ.

$$2Sc(NO_3)_3 + 3Na_2CO_3 + H_2O = 2Sc(OH)CO_3 + 6NaNO_3 + CO_2:$$

Սկանդիումի կարբոնատը ջրում վատ լուծվող սպիտակ պինդ նյութ է: Լավ լուծվում է հանքային թթուներում: Տաքացնելիս աստիճանաբար քայքայվում է մինչև Sc_2O_3-ի առաջացումը.

$$Sc_2(CO_3)_3 \cdot 12H_2O \xrightarrow{300-350^0} Sc_2O(CO_3)_2 + CO_2 + 12H_2O,$$

$$Sc_2O(CO_3)_2 \xrightarrow{800-900^0} Sc_2O_2CO_3 + CO_2,$$

$$Sc_2O_2CO_3 \xrightarrow{1000^0} Sc_2O_3 + CO_2:$$

Ընդհանուր առմամբ սկանդիումի (III) քիմիան հիշեցնում է ալյումինի քիմիան: Դա դրսևորվում է աղերի լուծելիությամբ, հիդրոլիզվելու հակումով և այլն: Սակայն, ի տարբերություն ալյումինի, սկանդիումն առաջացնում է ավելի կայուն կոմպլեքսներ, հատկապես՝ թթվածնային լիգանդների հետ: Այսպես, սկանդիումի կարբոնատը և հիմնային կարբոնատը (ստացումը ներկայացվել է վերևում) լուծվում են ալկալիական մետաղների կարբոնատների՝ ավելցուկով վերցված լուծույթներում՝ առաջացնելով $[Sc(CO_3)_4]^{5-}$ կոմպլեքսային իոններ.

$$Sc_2(CO_3)_3 + Na_2CO_3 + 2H_2O = 2Na_5[Sc(CO_3)_4] \cdot 2H_2O:$$

Կոմպլեքսային իոնում կենտրոնական մետաղի իոնը շրջապատված է չորս երկդենտանտային կարբոնատային խմբերով (նկ. 4.6):

Նկ. 4.6. Անիոնի կառուցվածքը բյուրեղային $Na_5[Sc(CO_3)_4] \cdot 2H_2O$-ում

Այսպիսով, սկանդիումն այդ կոմպլեքսում ունի 8 կոորդինացման թիվ, ինչը ջրային լուծույթներում ալյումինի համար անհնարին է:

Սկանդիումի՝ կարբոնատային կոմպլեքսներ առաջացնելու ունակությունն օգտագործվում է թորիումի, երկաթի, կալցիումի, մանգանի և ՀՀՏ-ների միացություններից այն մաքրելու համար:

Սկանդիումի աղերի չեզոք կամ թույլ թթվային լուծույթների վրա թթնջկաթթվով ազդելիս առաջանում է $Sc_2C_2O_4 \cdot 5H_2O$ բյուրեղահիդրատի նստվածք.

$$2Sc(NO_3)_3 + 3H_2C_2O_4 + 5H_2O = Sc_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O + HNO_3:$$

Սկանդիումի օքսալատը լավ լուծվում է ուժեղ թթուների և ալկալիական մետաղների օքսալատների լուծույթներում.

$$Sc_2(C_2O_4)_3 + 3H_2SO_4 = Sc_2(SO_4)_3 + 3CO_2 + 3CO + 3H_2O,$$
$$Sc_2(C_2O_4)_3 + 3Na_2C_2O_4 \cdot 5H_2O = 2Na_3[Sc(C_2O_4)_3] \cdot 5H_2O:$$

Վերջին փոխազդեցության պատճառը ներկայացվել է վերևում:

Տաքացնելիս սկանդիումի օքսալատն աստիճանաբար քայքայվում է.

$$Sc_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O \xrightarrow{100^0} Sc_2(C_2O_4)_3 \cdot H_2O + 4H_2O,$$

$$Sc_2(C_2O_4)_3 \cdot H_2O \xrightarrow{280^0} Sc_2(C_2O_4)_3 + 4H_2O,$$

$$Sc_2(C_2O_4)_3 \xrightarrow{400^0} Sc_2O_3 + 3CO_2 + 3CO:$$

4.8. ՍԿԱՆԴԻՈՒՄԻ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԸ

Սկանդիումը բոլոր հալոգենների հետ առաջացնում է **եռհալոգենիդներ**:

Սկանդիումի ֆտորիդը ($ScF_3 \cdot 0,5H_2O$) ստացվում է սկանդիումի աղերի լուծույթները ֆտորաջրածնական թթվով կամ կալիումի ֆտորիդով մշակելով.

$$2Sc(NO_3)_3 + 6HF + H_2O = 2ScF_3 \cdot 0,5H_2O + 6HNO_3,$$
$$2Sc(NO_3)_2 + 6KF + H_2O = 2ScF_3 \cdot 0,5H_2O + 6KNO_3:$$

Այն ջրում դժվարալույծ վեցանկյունային բյուրեղային նյութ է ($t_{հալ}$= 1227^{0}C, $t_{եռ}$ = 1527^{0}C): Սկանդիումի ֆտորիդն ալկալիական մետաղների կամ ամոնիումի ֆտորիդով մշակելիս ստացվում են $M^I[ScF_4]$, $M^I_2[ScF_5]$ և $M^I_3[ScF_6]$ բաղադրություններով լուծելի աղեր (ֆտորսկանդատներ):

Ֆտորսկանդատների լուծույթներն ալկալիական մետաղների հիդրօքսիդների հետ եռացնելիս առաջանում է $Sc(OH)_3$-ի նստվածք, օրինակ.

$$(NH_4)_3[ScF_6] + 3NaOH = Sc(OH)_3 + 3NaF + 3NH_4F:$$

Անջուր ֆտորիդը ստացվում է տարրերի ուղղակի սինթեզով.

$$2Sc + 3F_2 = 2ScF_3:$$

Սկանդիումի ֆտորիդի և օքսիդի խառնուրդը 1000^{0}C-ում տաքացնելիս առաջանում է օքսոֆտորիդ.

$$ScF_3 + Sc_2O_3 = 3ScOF:$$

Սկանդիումի անջուր քլորիդը ստացվում է տաքացման պայմաններում մետաղական սկանդիումի, սուլֆիդի, կարբիդի կամ Sc_2O_3-ի և ածխի խառնուրդի վրա չոր գազային քլորով ազդելիս:

$$2Sc + 3Cl_2 = 2ScCl_3,$$
$$Sc_2S_3 + 3Cl_2 = 2ScCl_3 + 3S,$$
$$Sc_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2ScCl_3 + 3CO:$$

Այն կարելի է ստանալ նաև սկանդիումի սուլֆիդը կամ կարբիդը գազային քլորաջրածնով մշակելով, ինչպես նաև սկանդիումի օքսիդն ամոնիումի քլորիդի հետ տաքացնելով.

$$Sc_2S_3 + 6HCl = 2ScCl_3 + 3H_2S,$$
$$Sc_2O_3 + 6NH_4Cl = 2ScCl_3 + 6NH_3 + 3H_2O:$$

Սկանդիումի քլորիդը **2,3 գ/սմ^3** տեսակարար կշռով շեղանկյունանիստային բյուրեղային նյութ է: Լավ լուծվում է սպիրտում, ջրում ավելի հեշտ է հիդրոլիզվում, քան ՀՀՏ-ների քլորիդները.

$$ScCl_3 + H_2O \leftrightarrows Sc(OH)_3 + 3HCl:$$

Օդում կլանում է խոնավություն և փոշիանում: Ջրային լուծույթից բյուրեղանում է 6 մոլեկուլ ջրով (**$ScCl_3 \cdot 6H_2O$**): Տաքացնելիս բյուրեղահիդրատը սկզբում կորցնում է 3 մոլեկուլ ջուր, այնուհետև փոխարկվում է հիմնային քլորիդի, իսկ վերջում՝ օքսոքլորիդի.

$$ScCl_3 \cdot 6H_2O \xrightarrow{100^0} ScCl_3 \cdot 3H_2O + 3H_2O,$$

$$ScCl_3 \cdot 3H_2O \xrightarrow{100^0} Sc(OH)_2Cl + 2HCl + H_2O,$$

$$Sc(OH)_2Cl \xrightarrow{200^0} ScOCl + H_2O:$$

Սկանդիումի բյուրեղահիդրատը չոր գազային **HCl**-ի միջավայրում լրիվ ջրազրկվում է՝ փոխարկվելով անջուր քլորիդի:

Գազային **HCl**-ով հագեցած ջրում լավ լուծելիության շնորհիվ սկանդիումի քլորիդը հեշտությամբ կարելի է բաժանել ալյումինի, իտրիումի և լանթանի քլորիդներից: Այն որոշ մետաղների քլորիդների հետ առաջացնում է կրկնակի աղեր, օրինակ՝ դեղին **$3ScCl_3 \cdot 2AuCl_3 \cdot 21H_2O$**:

$ScCl_3$ – Sc համակարգում հաստատվել է սև **$ScCl_2$**-ի գոյությունը (**$t_{հալ}$ = 806^{0}C**):

Կալցիումով սկանդիումի եռքլորիդի վերականգնման ժամանակ ստացվում են թթվածնով հեշտ օքսիդացող և ջրով հեշտ քայքայվող սկանդիումի՝ մուգ գույնի ցածրարժեք քլորիդներ (**Sc_7Cl_{12}, Sc_5Cl_8, Sc_7Cl_{10}** և **ScCl**), օրինակ.

$$ScCl_3 + Ca = ScCl + CaCl_2:$$

Սկանդիումի բրոմիդը 3,91 գ/սմ^3 տեսակարար կշռով, անգույն բյուրեղների տեսքով ստացվում է նույն եղանակներով, ինչ քլորիդը, ինչպես նաև սկանդիումի քլորիդը բրոմաջրածնի հոսքում տաքացնելով.

$$ScCl_3 + 3HBr \rightarrow ScBr_3 + 3HCl:$$

Սկանդիումի օքսիդը բրոմաջրածնական թթվում լուծելիս ստացվում է **$ScBr_3$**-ի ջրային լուծույթ, որից բյուրեղանում է **$ScBr_3 \cdot 6H_2O$** բյուրեղահիդրատը:

Սկանդիումի յոդիդը (ScI_3) ստացվում է ելային բաղադրիչները կամ **Sc_2O_3**-ը ամոնիումի յոդիդի հետ **350^{0}C**-ում տաքացնելիս.

$$Sc_2O_3 + 6NH_4I = 2ScI_3 + 6NH_3 + 3H_2O:$$

Այն կարելի է ստանալ նաև մինչև հալման ջերմաստիճանը տաքացված սկանդիումի քլորիդի վրա գազային յոդաջրածնական թթվով ազդելով և $ScI_3 \cdot 6H_2O$ բյուրեղահիդրատը NH_4I-ի առկայությամբ 650^0C-ում տաքացնելով.

$$ScCl_3 + 3HI \rightarrow ScI_3 + 3HCl,$$

$$ScI_3 \cdot 6H_2O \xrightarrow{NH_4I} ScI_3 + 6H_2O:$$

Սկանդիումի յոդիդը ստացվում է անգույն բյուրեղների տեսքով ($t_{հալ} = 945^0C$):

4.9. ՍԿԱՆԴԻՈՒՄԻ ԱԶԼ ԵՐԿՏԱՐՐ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Սկանդիումի նիտրիդը (ScN) ստացվում է ելային բաղադրիչները տաքացնելիս կամ $800\text{-}900^0C$-ում սկանդիումի հիդրիդի, 1200^0C-ում Sc_4C_3-ի և կատալիզատորի (F_2O_3 կամ Na_2CO_3) առկայությամբ սկանդիումի օքսիդի ու ածխի խառնուրդի վրա ազոտով ազդելիս.

$$2Sc + N_2 = 2ScN,$$

$$2ScH_3 + N_2 = ScN + 3H_2,$$

$$Sc_4C_3 + 2N_2 = 4ScN + 3C,$$

$$Sc_2O_3 + 3C + N_2 = 2ScN + 3CO:$$

Սկանդիումի նիտրիդը կայուն, դժվարահալ ($t_{հալ} = 2600^0C$), խորանարդային կառուցվածքով կապույտ բյուրեղային նյութ է: Կիսահաղորդիչ է: Ջրի ազդեցությամբ քայքայվում է՝ առաջացնելով $Sc(OH)_3$ և ամոնիակ.

$$ScN + 3H_2O = Sc(OH)_3 + NH_3:$$

Հայտնի է նաև NaCl-ի կառուցվածքին նման կառուցվածքով բյուրեղային ScP-ն:

Սկանդիումն առաջացնում է երկու **կարբիդ**՝ սև բյուրեղային ScC և մուգ մոխրագույն Sc_4C_3, որոնք ստացվում են հաշվարկային քանակությամբ վերցված մետաղական սկանդիումի և ածխածնի փոխազդեցությամբ (2000^0C-ում, չեզոք միջավայրում) կամ բարձր ջերմաստիճանում Sc_2O_3-ը ածխով վերականգնելով.

$$Sc + C = ScC,$$

$$4Sc + 3C = Sc_4C_3,$$

$$Sc_2O_3 + 5C = 2ScC + 3CO,$$

$$2Sc_2O_3 + 9C = Sc_4C_3 + 6CO:$$

Երկու կարբիդն էլ դժվարահալ բյուրեղային նյութեր են: **ScC**-ն դժվարահալ մետաղախեցային համահալվածքների համար հեռանկարային բաղադրիչ է:

Սկանդիումի սիլիցիդների (**ScSi** և Sc_3Si_5) ստացման հեշտ եղանակ է բարձր ջերմաստիճանում տարրերի ուղղակի սինթեզը.

$$3Sc + 5Si = Sc_3Si_5:$$

Սկանդիումի սիլիցիդները դժվարահալ նյութեր են:

Միջմետամիացություններ համարվող սկանդիումի դժվարահալ **բորիդները** (ScB_2 և ScB_{12}) ստացվում են բարձր ջերմաստիճանում տարրերի անմիջական փոխազդեցությամբ.

$$Sc + 12B = ScB_{12}:$$

Սկանդիումի սուլֆիդը (Sc_2S_3) դեղին պինդ նյութի տեսքով ստացվում է մետաղական սկանդիումի վրա ծծմբի գոլորշիներով ազդելիս, սկանդիումի օքսիդը ծծմբածխածնով մշակելիս, տաքացման պայմաններում սկանդիումի անջուր սուլֆատը ածխով վերականգնելիս, ինչպես նաև սկանդիումի անջուր սուլֆատը ծծմբաջրածնի միջավայրում տաքացնելիս.

$$2Sc + 3S \overset{t^0}{=} Sc_2S_3,$$

$$2Sc_2O_3 + 3CS_2 \overset{t^0}{=} 2Sc_2S_3 + 3CO_2,$$

$$Sc_2(SO_4)_3 + 12C = Sc_2S_3 + 12CO,$$

$$Sc_2(SO_4)_3 + 3H_2S = S_2S_3 + 3H_2SO_4:$$

Սկանդիումի սուլֆիդն օդում կայուն է, եռման ջրում հիդրոլիզվում է.

$$Sc_2S_3 + 3H_2O \leftrightarrows 2Sc(OH)_3 + 3H_2S:$$

Սինթեզվել են նաև մանուշակագույն Sc_2Se_3-ը և սև Sc_2Te_3-ը:

4.10. ԻՏՐԻՈՒՄԻ ՔԻՄԻԱՆ

Բնության մեջ իտրիումը փոքր քանակությամբ պարունակվում է լանթանոիդներ, կալցիում, սկանդիում, տիտան և այլ տարրերի միացություններ պարունակող բազմամետաղական հանքատեսակներում (կարևոր հանքատեսակները ներկայացված են աղյուսակ 4.2-ում):

Իտրիումի ստացման աղբյուր են քսենոտիմը, սամարսկիտը, տորտվեյտիտը, ֆերգյուսոնիտը և այլ հանքատեսակներ: Իտրիումի միացություններ պարունակող հանքը հարստացնում են և իտրիումի օքսիդ կամ հալոգենիդ ստանալու համար մշակում տարբեր քիմիական եղանակներով (տե՛ս 4,4-ում և 4,5-ում):

Մետաղաջերմային եղանակով իտրիումի օքսիդի կամ մագնեզիումով անջուր քլորիդի վերականգնման ժամանակ, որն իրականացվում է էլեկտրական վառարանում՝ գրաֆիտե հալքանոթում, ստացվում է **4-6 %** իտրիում պարունակող մագնեզիում-իտրիումային համահալվածք, որից մագնեզիումը հեռացվում է **1300-1350^{0}C**-ում վակուումում թորելով:

Իտրիումի ֆտորիդի վերականգնումը մետաղական կալցիումով իրականացվում է արգոնի միջավայրում **1550^{0}C**-ում տանտալե հալքանոթում: Ստացվում են **0,1 %** կալցիում և **0,1 %** տանտալ պարունակող մետաղական իտրիում:

Իտրիումի քլորիդի (կամ **YCl_3 – NaCl** խառնուրդի) էլեկտրատարրալուծման ժամանակ ստացվում է **24 %** իտրիումից, **56 %** մագնեզիումից և **20 %** կադմիումից բաղկացած համահալվածք: Էլեկտրատարրալուծումն իրականացվում է **700-800^{0}C**-ում գրաֆիտե հալքանոթում (անոդ): Որպես կատոդ կիրառվում է **25-30 %** կադմիում պարունակող մագնեզիումի հեղուկ համահալույթը: Մագնեզիումը և կադմիումը հեռացնելու համար համահալույթը տաքացնում են վակուումում **900-1200^{0}C**-ում:

Իտրիումի ֆիզիկական և քիմիական հատկությունները նման են սկանդիումի, լանթանի և այն ծանր հազվագյուտ հողային տարրերի հատկություններին, որոնց ուղեկցում է հանքատեսակներում:

Իտրիումը **4,48 գ/սմ^3** տեսակարար կշռով, վեցանկյունային խիտ դասավորությամբ թեթև, դժվարահալ (**$t_{հալ}$ = 1510^{0}C**), չցնդող (**$t_{եռ}$ = 2930^{0}C**) և լավ կռելի սպիտակա-մոխրագույն մետաղ է: Մետաղական իտրիումը կայուն է չոր օդում, իսկ խոնավ օդում պատվում է **Y_2O_3**-ի կամ **$Y(OH)_3$**-ի թաղանթով: Իտրիումն օքսիդանում է ավելի դանդաղ, քան ցերիումային խմբի լանթանոիդները:

Քանի որ **Y/Y^{3+}** համակարգի պոտենցիալը **25^{0}C**-ում **2,37** Վ է (ակտիվ մետաղ է), ուստի տաքացման պայմաններում քայքայում է ջուրը.

$$2Y + 6H_2O \overset{t^0}{=} 2Y(OH)_3 + 3H_2:$$

Սովորական պայմաններում փոխազդում է ֆտորի և քլորի հետ.

$$2Y + 3F_2 = 2YF_3,$$

իսկ տաքացնելիս՝ ջրածնի, թթվածնի, բրոմի, յոդի և ծծմբի՝ համապատասխանաբար առաջացնելով YH_3, Y_2O_3, YBr_3, YJ_3 և Y_2S_3: Ոչ օքսիդիչ թթուների հետ (H_2SO_4 (և), H_3PO_4, HCl) փոխազդում է՝ անջատելով ջրածին և առաջացնելով համապատասխան թթվի աղը.

$$2Y + 6HCl = 2YCl_3 + 3H_2:$$

Վերականգնում է նոսր ազոտական թթուն՝ փոխարկելով NH_4NO_3-ի.

$$8Y + 3OHNO_3 = 8Y(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O:$$

Ոչ այնքան ակտիվ ոչ մետաղների հետ առաջացնում է միջմետաղամիացություններ նման դժվարահալ միացություններ՝ YB_2, YC_2, YSi_2 և այլն:

4.11. ԻՏՐԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԸ, ՀԻԴՐՕՔՍԻԴԸ ԵՎ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՂԵՐԸ

Իտրումի օքսիդը (Y_2O_3) ստացվում է տաքացման պայմաններում պարզ տարրերի փոխազդեցությամբ, օդում իտրիումի հիդրօքսիդի, նիտրատի, կարբոնատի կամ օքսալատի շիկացումով.

$$4Y + 3O_2 \overset{t^0}{=} 2Y_2O_3,$$

$$2Y(OH)_3 \overset{t^0}{=} Y_2O_3 + 3H_2O,$$

$$Y_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O \overset{t^0}{=} Y_2O_3 + 3CO_2 + 3H_2O,$$

$$Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O \overset{t^0}{=} Y_2O_3 + 3CO_2 + 3CO + 9H_2O:$$

Այն խորանարդային բյուրեղացանցով, դժվարահալ ($t_{հալ}$ = 2417^{0}C), բարձր եռման ջերմաստիճանով ($t_{եռ}$ = 4297^{0}C), ջրում և հիմքերում վատ լուծվող, սակայն համապատասխան աղերի առաջացումով թթուներում լավ լուծվող, 5,046 գ/սմ^3 տեսակարար կշռով սպիտակ փոշի է: Մոտ 2000^{0}C-ում ջրածնով վերականգնվում է.

$$Y_2O_3 + 3H_2 = 2Y + 3H_2O:$$

Իտրիումի պերօքսիդային միացությունը ($Y(OOH)(OH)_2 \cdot 2H_2O$) ստացվում է նույն եղանակով, ինչ սկանդիումի համապատասխան միացությունը:

Իտրիումի հիդրոքսիդը ($Y(OH)_3$) դոնդողանման սպիտակադեղնավուն նստվածքի տեսքով անջատվում է իտրիումի աղերի և հիմքի փոխազդեցության (**pH = 6,83**) ժամանակ.

$$Y(NO)_3 + 3NaOH = Y(OH)_3 + 3NaNO_3:$$

Այն ունի ավելի ուժեղ արտահայտված հիմնային հատկություն, քան $Al(OH)_3$-ը: Օդից հեշտությամբ կլանում է ածխաթթու գազ.

$$Y(OH)_3 + 3CO_2 = Y_2(CO_3)_3 + 3H_2O:$$

Փոխազդում է թթուների հետ՝ առաջացնելով Y^{3+}-ի համապատասխան ածանցյալներ, օրինակ.

$$Y(OH)_3 + 3HCl = YCl_3 + 3H_2O:$$

Տաքացնելիս քայքայվում է՝ փոխարկվելով նախ մետահիդրոքսիդի, այնուհետև՝ օքսիդի.

$$2Y(OH)_3 \xrightarrow[-2H_2O]{260^0} 2YOOH \xrightarrow[-H_2O]{380^0} Y_2O_3:$$

Իտրիումի թթվածնային թթուների աղերից **նիտրատը** ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) սենյակային ջերմաստիճանում անջատվում է ազոտական թթվում լուծված իտրիումի օքսիդի կամ հիդրոքսիդի խիտ լուծույթներից.

$$Y(OH)_3 + 3HNO_3 + 3H_2O = Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O:$$

$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ աղը բյուրեղանում է անգույն հատվածակողմ (պրիզմա) բյուրեղացանցով: Լուծվում է ջրում, սպիրտում և ազոտական թթվում: Տաքացնելիս ջրազրկվում է՝ փոխարկվելով եռհիդրատի, **150-300^{0}C**-ում փոխարկվում է հիմնային նիտրատի, իսկ **590^{0}C**-ում քայքայվում է.

$$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O \overset{t^0}{=} Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O + 3H_2O,$$

$$Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O \overset{t^0}{=} Y(OH)(NO_3)_2 + 2H_2O + HNO_3,$$

$$Y(OH)(NO_3)_2 \overset{t^0}{=} YO(NO)_3 + HNO_3,$$

$$4YO(NO)_3 = 2Y_2O_3 + 4NO_2 + O_2:$$

Բացի նշված հիմնային նիտրատից՝ հայտնի են նաև այլ բաղադրություններով հիմնային նիտրատներ:

Իտրիումի նիտրատի ջրային լուծույթը եռացնելիս նստում է $Y_8O_{14}(NO_3)_4 \cdot 17H_2O$ բաղադրությամբ հիմնային նիտրատը, իսկ ազոտական թթվում լուծված Y_2O_3-ի լուծույթը 25^0C-ում խտացնելիս՝ $Y_6O_5(NO_3)_8 \cdot 2H_2O$ հիմնային նիտրատը՝ սպիտակ բյուրեղների տեսքով:

Իտրիումի անջուր նիտրատը կարելի է ստանալ միայն անջուր միջավայրում, օրինակ՝ հիդրոֆուրանում իտրիումի վրա N_2O_4-ով ազդելով.

$$Y + 3N_2O_4 = Y(NO_3)_3 + 3NO:$$

Նոսր ծծմբական թթվում լուծված իտրիումի հիդրոքսիդի կամ օքսիդի խիտ լուծույթներից մոնոկլինային բյուրեղների տեսքով անջատվում է **իտրիումի սուլֆատի՝ 2,558 գ/սմ^3** տեսակարար կշռով $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ բյուրեղահիդրատը: Այն հեշտությամբ ջրազրկվում է՝ փոխարկվելով տաքացնելիս քայքայվող իտրիումի անջուր սուլֆատի.

$$2Y_2(SO_4)_3 \overset{t^0}{=} 2Y_2O_3 + 6SO_2 + 3O_2:$$

Իտրիումի սուլֆատն ալկալիական մետաղների սուլֆատների հետ առաջացնում է $M_3[Y(SO_4)_3]$, $M_4[Y_2(SO_4)_5]$, $M_8[Y_2(SO_4)_7]$ և $M_6[Y_4(SO_4)_9]$ բաղադրություններով կոմպլեքսային սուլֆատներ:

Ծծմբական թթվում լուծված իտրիումի սուլֆատի լուծույթի խտացման ժամանակ բյուրեղանում է $H_3[Y(SO_4)_3]$ կոմպլեքսային թթուն:

Հայտնի է նաև իտրիումի **հիմնային սուլֆատը** ($2Y_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 10H_2O$), որն առաջանում է իտրիումի սուլֆատն ամոնիակի նոսր լուծույթով մշակելիս.

$$2Y_2(SO_4)_3 + 8NH_3 \cdot H_2O + 16H_2O = 2Y_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 10H_2O + 4(NH_4)_2SO_4:$$

Իտրիումի չեզոք կարբոնատը ստացվում է սառը պայմաններում իտրիումի աղերի լուծույթների վրա ալկալիական մետաղների հիդրոկարբոնատի՝ CO_2-ով հագեցած լուծույթով ազդելիս կամ իտրիումի հիդրոքսիդի ջրային կախույթով գազային CO_2 անցկացնելիս.

$$2Y(NO_3)_3 + 6NaHCO_3 = Y_2(CO_3)_3 + 6NaNO_3 + 3CO_2 + 3H_2O,$$

$$2Y(OH)_3 + 3CO_2 = Y_2(CO_3)_3 + 3H_2O:$$

Եթե նստեցումը կատարվում է տաքացման պայմաններում, ապա ստացվում է փոփոխական բաղադրությամբ ($Y(OH)CO_3 \cdot xH_2O$) **հիմնային կարբոնատ**:

Իտրիումի կարբոնատը բյուրեղանում է բյուրեղաջրով ($Y_2(CO_3)_2 \cdot 3H_2O$): Այն ջրում, սպիրտում և եթերում չլուծվող սպիտակ փոշի է: Ալկալիական մետաղների և թա-

լիումի կարբոնատի հետ առաջացնում է $M[Y(CO_3)_2] \cdot 2H_2O$ բաղադրությամբ կրկնակի աղ, օրինակ.

$$Na_2CO_3 + Y_2(CO_3)_3 + 4H_2O = 2Na[Y(CO_3)_2] \cdot 2H_2O:$$

Իտրիումի անջուր կարբոնատը տաքացնելիս քայքայվում է՝ անջատելով CO_2.

$$Y_2(CO_3)_3 \overset{t^0}{=} Y_2O_3 + 3CO_2:$$

Իտրիումի ացետատը ($Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$) նստում է քացախաթթվում լուծված իտրիումի օքսիդի կամ կարբոնատի լուծույթը խտացնելիս.

$$Y_2O_3 + 6CH_3COOH + H_2O = 2Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O:$$

Այն ջրում հեշտ լուծվող, իսկ սպիրտում և եթերում չլուծվող անգույն բյուրեղային նյութ է:

Հայտնի է նաև իտրիումի հիմնային ացետատը ($Y(OH)(CH_3COO)_2$), որը դոնդողի տեսքով առաջանում է իտրիումի ացետատի և ամիոնակի ջրային լուծույթի փոխազդեցության ժամանակ.

$$Y(CH_3COO)_3 + NH_3 \cdot H_2O = Y(OH)(CH_3COO)_2 + NH_4CH_3COO:$$

Իտրիումի աղերի չեզոք կամ թույլ թթվային լուծույթների վրա օքսալաթթվով ազդելիս նախ նստում է լոռանման հիմնային օքսալատը, որն աստիճանաբար բյուրեղանում է ($Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$): Այն ջրում շատ վատ է լուծվում (100 գ H_2O-ում՝ 0,1 գ): Իտրիումի օքսալատը զգալիորեն լուծվում է ալկալիական մետաղների և ամոնիումի օքսալատների տաք լուծույթներում, որոնց սառեցման ժամանակ նստում են $M_3[Y(C_2O_4)_3] \cdot XH_2O$ բաղադրությամբ կոմպլեքսային միացություններ:

Բացի նշված թթվածնային թթուների աղերից՝ հայտնի են նաև իտրիումի այլ թթվածնային թթուների աղեր՝ **ֆոսֆատ** (YPO_4, բնության մեջ հանդիպում է «քսենոտի» հանքատեսակի տեսքով), **քլորիդ** ($Y(ClO_2)_3$), **բրոմատ** ($Y(BrO_3) \cdot 9H_2O$), **յոդատ** ($Y(IO)_3 \cdot 3H_2O$), **սիլիկատներ, քրոմիդ** ($YCrO_3$) և այլն:

4.12. ԻՏՐԻՈՒՄԻ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԸ

Իտրիումի հալոգենիդներից ֆտորիդը ջրում անլուծելի է, մյուսները ջրում և սպիրտում լավ լուծվում են:

Իտրիումի ֆտորիդի բյուրեղահիդրատը ($YF_3 \cdot 0,5H_2O$) ստացվում է իտրիումի աղերը ալկանիական մետաղների ֆտորիդների լուծույթով մշակելով.

$$2Y(NO_3)_3 + 6KF + H_2O = 2YF_3 \cdot 0,5H_2O + 6KNO_3:$$

Այն կարելի է անջատել կա՛մ դոնդողանման նստվածքի, կա՛մ **4,01 գ/սմ^3** տեսակարար կշռով, խորանարդային կառուցվածքով անգույն բյուրեղների տեսքով:

Անջուր ֆտորիդը ստացվում է մետաղական իտրիումի ֆտորացումով.

$$2Y + 3F_2 = 2YF_3:$$

Իտրիումի **ֆտորիդն** ալկալիական մետաղների ֆտորիդների հետ առաջացնում է **$M[YF_4]$** և **$M_3[YF_6]$** բաղադրություններով կոմպլեքսային ֆտորիդներ:

Հետաքրքիր է, որ, չնայած տարբեր բաղադրություններին և կառուցվածքին, **YF_3**-ը **CaF_2**-ի հետ առաջացնում է պինդ լուծույթներ: Նման դեպքերում խոսվում է «անոմալ պինդ լուծույթների» մասին: Այդ պինդ լուծույթներն ունեն շպինելի կառուցվածք, որում ավելցուկ **F^-** իոնները անկանոն տեղաբաշխված են հանգույցներում:

Անջուր ֆտորիդը խոնավ օդում տաքացնելիս (**500^{0}C**-ում) փոխարկվում է օքսոֆտորիդի (**YOF**): Նույն միացությունն է առաջանում **900^{0}C**-ում վակուումում իտրիումի օքսիդի և ֆտորիդի բյուրեղահիդրատի փոխազդեցության ժամանակ.

$$2Y_2O_3 + 2YF_3 \cdot 0,5H_2O = 6YOF + 0,5H_2O:$$

Ջրային լուծույթներում իտրիումի աղերի և ալկալիական մետաղների քլորիդների փոխազդեցությունից առաջացած լուծույթների խտացման ժամանակ նստում է **իտրիումի քլորիդի բյուրեղահիդրատը** ($YCl_3 \cdot 6H_2O$):

Ջրային բաղնիքի վրա տաքացնելիս բյուրեղահիդրատը կորցնում է հինգ մոլեկուլ ջուր, իսկ գազային **HCl**-ի առկայությամբ **180^{0}C**-ում տաքացնելիս փոխարկվում է **անջուր քլորիդի**.

$$YCl_3 \cdot 6H_2O \xrightarrow{HCl} YCl_3 + 6H_2O:$$

Բացի նշված եղանակից՝ իտրիումի անջուր քլորիդ կարելի է ստանալ նաև մետաղական իտրիումի կամ իտրիումի կարբիդի վրա քլորով ազդելով, **Y_2O_3**-ը **NH_4Cl**-ի հետ տաքացնելով, ինչպես նաև ածխի առկայությամբ տաքացման պայմաններում իտրիումի օքսիդի վրա քլորով ազդելով.

$$2Y + 3Cl_2 = 2YCl_3,$$

$$2YC_2 + 3Cl_3 = 2YCl_3 + 4C,$$

$$Y_2O_3 + 6NH_4Cl = 2YCl_3 + 6NH_3 + 3H_2O,$$

$$Y_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2YCl_3 + 3CO:$$

Իտրիումի քլորիդը **2,67 գ/սմ^3** տեսակարար կշռով, շեղանկյունանիստային կառուցվածքով, ջրում և սպիրտում լուծվող բյուրեղային նյութ է: Այն որոշ մետաղների քլորիդների հետ առաջացնում է կրկնակի աղեր, օրինակ՝ $2YCl_3 \cdot 3PtCl_2 \cdot 4H_2O$, $YCl_3 \cdot 2AuCl_3 \cdot 16H_2O$, $YCl_3 \cdot 3HgCl_2 \cdot 9H_2O$ և այլն:

Իտրիումի օքսոքլորիդը (YOCl) ստացվում է անջուր քլորիդը թթվածնի հոսքում տաքացնելիս.

$$2YCl_3 + O_2 = 2YOCl + 2Cl_2:$$

Այն ջրում վատ է լուծվում, սակայն լավ լուծվում է թթուներում.

$$2YOCl + 3H_2SO_4 = Y_2(SO_4)_3 + 2HCl + 2H_2O:$$

Իտրիումի ցածրարժեք քլորիդները ստացվում են YCl_3-ը մետաղական իտրիումով վերականգնելով.

$$2YCl_3 + Y = 3YCl_2:$$

Իտրիումի երկարժեք քլորիդը պարունակում է ութանիստային կլաստերներ, որոնք շղթայում միացած են ընդհանուր կողերով (նկ. 4.7):

Նկ. 4.7. Իտրիումի (II) քլորիդի կառուցվածքը
(քլորի ատոմները ցուցադրված են միայն նկարի աջ մասում)

Իտրիումի բրոմիդը (YBr_3) ստացվում է իտրիումի քլորիդի կամ սուլֆիդի՝ HBr-ի հոսքում կամ իտրիումի բրոմիդի հիդրատի՝ վակուումում NH_4Br-ի հետ 500^0C-ում տաքացումով.

$$YCl_3 + 3HBr = YBr_3 + 3HCl,$$

$$Y_2S_3 + 6HBr = 2YBr_3 + 3H_2S,$$

$$YB_3 \cdot 9H_2O \xrightarrow{NH_4Br} YB_3 + 9H_2O:$$

Իտրիումի բրոմիդն օդում փոշիացող, ջրում և սպիրտում լավ լուծվող բյուրեղային նյութ է:

Իտրիումի յոդիդը (YI_3) ստացվում է տաքացման պայմաններում չեզոք միջավայրում պարզ նյութերի փոխազդեցությամբ, Y_2O_3-ը ամոնիումի կամ ալյումինի յոդիդի հետ տաքացնելով.

$$2Y + 3I_2 = 2YI_3,$$

$$Y_2O_3 + 6NH_4I = 2YI_3 + 6NH_3 + 3H_2O,$$

$$Y_2O_3 + 2AI_3 = 2YI_3 + Al_2O_3:$$

Իտրումի յոդիդն օդում փոշիացող, ջրում և սպիրտում լավ լուծվող բյուրեղային նյութ է:

4.13. ԻՏՐԻՈՒՄԻ ԱՅԼ ԵՐԿՏԱՐՐ ՄԻՑԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Իտրիումն առաջացնում է երկու տարբեր բաղադրություններով (YH_2 և YH_3) **հիդրիդներ**, որոնք ստացվում են հալված իտրիումի ջրածնավորումով:

YH_3-ը կիրառվում է միջուկային ռեակտորներում՝ որպես նեյտրոնների անդրադարձիչ և դանդաղեցուցիչ, ինչպես նաև փոշի իտրիումի ստացման համար:

Իտրիումի սուլֆիդը (Y_2S_3) 3,87 գ/սմ^3 տեսակարար կշռով գորշադարչնագույն ասեղնաձև բյուրեղների տեսքով ստացվում է ելային բաղադրիչները, ինչպես նաև իտրիումի օքսիդը ծծմբածխածնի գոլորշիներում կամ ծծմբաջրածնի միջավայրում բարձր ջերմաստիճանում տաքացնելիս, իտրիումի սուլֆատն ածխով վերականգնելիս.

$$2Y + 3S \overset{t^0}{=} Y_2S_3,$$

$$2Y_2O_3 + 3CS_2 \overset{t^0}{=} 2Y_2S_3 + 3CO_2,$$

$$Y_2O_3 + 3H_2S \overset{t^0}{=} Y_2S_3 + 3H_2O,$$

$$Y_2(SO_4)_3 + 12C \overset{t^0}{=} Y_2S_3 + 12CO:$$

Իտրիումի սուլֆիդը ջրի ազդեցությամբ քայքայվում է, իսկ ալկալիական մետաղների սուլֆիդների հետ առաջացնում է կրկնակի սուլֆիդներ.

$$Y_2S_3 + 6H_2O = 2Y(OH)_3 + 3H_2S,$$

$$Y_2S_3 + Na_2S = Y_2S_3 \cdot Na_2S:$$

Իտրիումի օքսիդի և սուլֆիդի խառնուրդը տաքացնելիս ստացվում է գորշասպիտակագույն **օքսոսուլֆիդ.**

$$Y_2S_3 + 2Y_2O_3 = 3Y_2O_2S:$$

Իտրիումը ծծմբի հետ առաջացնում է նաև այլ միացություններ՝ կարմիր **միասուլֆիդ (YS)**, մանուշակադարչնագույն **երկսուլֆիդ (YS_2)** և Y_5S_7 բաղադրությամբ **բազմասուլֆիդ**:

Իտրիումի կարբիդը (YC_2) ստացվում է իտրիումի օքսիդի՝ ավելցուկով վերցված ածխի հետ շիկացումով.

$$Y_2O_3 + 7C = 2YC_2 + 3CO:$$

Այն ունի CaC_2-ի կառուցվածքին նման բյուրեղային կառուցվածք, այսինքն՝ կազմված է Y^{2+} և C_2^{2-} իոններից:

Սինթեզվել են նաև **YC** և Y_2C_3 կարբիդները, որոնք ջրի ազդեցությամբ հեշտությամբ քայքայվում են՝ առաջացնելով ածխաջրածինների՝ տարբեր բաղադրություններով բարդ խառնուրդներ:

Կախված ելային բաղադրիչների տարրաչափական բաղադրություններից՝ տաքացման պայմաններում իտրիումը սիլիցիումի հետ առաջացնում է տարբեր բաղադրություններով **սիլիցիդներ՝ YSi, YSi_2** և Y_2Si_3, որոնք դժվարահալ պինդ նյութեր են: Օրինակ՝ YSi_2 սիլիցիդը հալվում է 152^0C-ում:

YN բաղադրությամբ **նիտրիդը**, որն ունի կերակրի աղի կառուցվածքի նման բյուրեղային կառուցվածք, ստացվում է տաքացման պայմաններում պարզ տարրերի փոխազդեցությամբ: Այն ջերմության հանդեպ շատ կայուն է: Կայուն է ոչ միայն ջրի (նույնիսկ եռացող), այլ նաև ծծմբական թթվի և հիմքերի հանդեպ:

Իտրիումի բորիդը (YB_6) ստացվում է $Y_2O_3 \cdot 2B_2O_3$-ի և **MgO + MgF_2(1:15)** խառնուրդի էլեկտրոլիզով: Այն **3,72 գ/սմ^3** տեսակարար կշռով մուգ կապույտ նյութ է: Հալույթում լուծվում է հիմքերում, տաքացման պայմաններում՝ խիտ ծծմբական թթվում, իսկ սենյակային ջերմաստիճանում՝ խիտ ազոտական թթվում:

4.14. ԼԱՆԹԱՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Լանթանը բնության մեջ հանդիպում է միայն միացությունների տեսքով (ֆոսֆատ, ֆտորկարբոնատ, սիլիկատ և այլն) և որոշ բազմամետաղական հանքատեսակներում, որոնք, բացի ՀՀՏ-ներից, պարունակում են նաև կալցիում, իտրիում, սկանդիում, ցիրկոնիում, հաֆնիում և այլ տարրեր:

Լանթանի պարունակությունը երկրակեղևում կազմում է **6,5 • 10^{-4} %**: Այն ստացվում է լանթանի օքսիդի կամ հալոգենիդների՝ մետաղաջերմային եղանակով վերականգնումով, լանթանի յոդիդի ջերմային դիսոցումով կամ հալոգենիդների էլեկտրոլիզով: Մետաղաջերմային եղանակով սինթեզի ժամանակ որպես վերականգնիչ օգտագործվում է մագնեզիում, ընդ որում, օքսիդի կամ քլորիդի վերականգնման ժամանակ, որպեսզի տեղի ունենա լրիվ վերականգնում, վերականգնիչը վերցվում է ավելցուկով: Վերականգնումն իրականացվում է էլեկտրական վառարանում՝ մոլիբդենով ներպատված գրաֆիտե հալքանոթում.

$$La_2O_3 + 3Mg = 2La + 3MgO,$$

$$2LaCl_3 + 3Mg = 2La + 3MgCl_2:$$

Ստացվում է լանթան-մագնեզիումային համահալվածք, որից մագնեզիումը հեռացվում է **1300-1350^{0}C**-ում խոր վակուումում գոլորշիացումով:

Եթե մետաղաջերմային եղանակով լանթանի քլորիդի վերականգնման ժամանակ որպես վերականգնիչ օգտագործվում է ալկալիական մետաղ, ապա վերականգնումն իրականացվում է վակուումում (կամ արգոնի միջավայրում)՝ հատուկ ապակե սարքավորումում, **250-350^{0}C**-ում.

$$LaCl_3 + 3M = La + 3MCl \text{ (M = Na, Ka, Rb և Cs):}$$

Մաքուր մետաղական լանթան ստացվում է Բոերի և Ֆաստի եղանակով՝ լանթանի յոդիդի ջերմային դիսոցումով.

$$2LaI_3 = 2La + 3I_2:$$

Ջերմային դիսոցումն իրականացվում է վակուումացված ապակե անոթում մինչև **1300^{0}C** շիկացված վոլֆրամի լարի և **LaI_3**-ի գոլորշիների շփման միջոցով:

Լանթանի հալոգենիդների (**$LaCl_3$** կամ **LaF_3**) էլեկտրոլիզն իրականացվում է **900^{0}C**-ում: Որպես անոդ օգտագործվում է գրաֆիտե հալքանոթ, իսկ որպես կատոդ՝ ֆլյուորիտով պատված (քլորից կամ ֆտորից պաշտպանելու համար) մոլիբդենի կամ վոլֆրամի ձող: Կատոդի վրա անջատվում է **99,6-99,8%** մաքրությամբ լանթան:

4.15. ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ԵՎ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Լանթանը վեցանիստային խիտ դասավորությամբ (**α-La** ձևափոխություն, կայուն է **195-152^{0}C**-ում) կամ նիստակենտրոնացված (**β-La** ձևափոխություն, կայուն է **350^{0}C**-ից բարձր ջերմաստիճանում) փայլուն, սպիտակաարծաթագույն մետաղ է: **150-350^{0}C**-ում երկու ձևափոխություններն էլ կարող են միաժամանակ գոյություն ունենալ:

Լանթանը ծանր, շատ կռելի, մաքուր վիճակում ձգելի, անագից փոքր-ինչ կարծր, **920^{0}C**-ում հալվող (**$t_{եռ}$ = 3469^{0}C**), փոքր-ինչ պարամագնիսական ծանր (խտությունը՝ **6,18 գ/սմ^3**), ակտիվ (**La/La^{3+} = 2,52 Վ**) մետաղ է: Քանի որ չոր օդում խամրում է՝ պատվելով **La_2O_3**-ի նուրբ շերտով, իսկ խոնավ օդում՝ փոխարկվում **$La(OH)_3$**-ի, ուստի այն պահում են բենզոլում:

Սենյակային ջերմաստիճանում (տաքացնելիս՝ արագ) քայքայում է ջուրը.

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

Լուծվում է ոչ օքսիդիչ թթուներում՝ առաջացնելով համապատասխան թթվի աղը, օրինակ.

$$2La + 6HCl = 2LaCl_3 + 3H_2:$$

Սենյակային ջերմաստիճանում փոխազդում է թթվածնի և հալոգենների հետ.

$$4La + 3O_2 = 2La_2O_3,$$
$$2La + 3X_2 = 2LaX_3,$$

իսկ տաքացման պայմաններում՝ ջրածնի, ազոտի, ֆոսֆորի, արսենի և անտիմոնի հետ՝ համապատասխանաբար առաջացնելով **LaH_3, LaN, LaP, LaAs** և **LaSb**:

Հիմքերի հետ չի փոխազդում:

Լանթանը որոշ մետաղների (**Ag, Cu, Ca, Mg, Zn, Al, Pt** և այլն) հետ տաքացնելիս առաջացնում է համահալվածքներ և միջմետաղամիացություններ: Օրինակ հալված ալյումինը բուռն փոխազդում է լանթանի հետ՝ առաջացնելով օդում կայուն **$LaAl_4$** միացությունը:

Մետաղական լանթանն օգտագործվում է սամարիումի, եվրոպիումի և իտերբիումի, ինչպես նաև հրակիր (պիրոֆոր) համահալվածքների ստացման համար:

4.16. ԼԱՆԹԱՆԻ ՕՔՍԻԴԸ, ՀԻԴՐՕՔՍԻԴԸ ԵՎ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՂԵՐԸ

Լանթանի օքսիդը (La_2O_3) ստացվում է ելային բաղադրիչների տաքացումով, օդում լանթանի հիդրօքսիդի, նիտրատի, կարբոնատի և օքսալատի շիկացումով.

$$4La + 3O_2 = 2La_2O_3,$$

$$2La(OH)_3 \xrightarrow{380^0} La_2O_3 + 3H_2O,$$

$$4La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O \xrightarrow{250^0} 2La_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2 + 24H_2O,$$

$$La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O \xrightarrow{1000^0} La_2O_3 + 3CO_2 + 8H_2O,$$

$$La_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O \xrightarrow{800^0} La_2O_3 + 3CO_2 + 3CO + 10H_2O:$$

Լանթանի օքսիդ կարելի է ստանալ նաև մետաղական լանթանը բորաքսի հետ հալելով.

$$2La + Na_2B_4O_7 = La_2O_3 + 2NaBO_2 + 2B:$$

Այն կարող է անջատվել ամորֆ փոշու կամ անգույն բյուրեղների տեսքով (խորանարդային ձևափոխությունը կայուն է մինչև 400^0C, իսկ վեցանկյունայինը՝ մինչև 2317^0C):

Լանթանի օքսիդը (խտությունը՝ $6,57գ/սմ^3$) հալվում է 2317^0C-ում, եռում 4197^0C-ում: Ունի հիմնային հատկություններ (հիշեցնում է CaO-ին): Ջրում չի լուծվում, սակայն բուռն փոխազդում է դրա հետ: Այն CaO-ի նման կարելի է «հանգցնել» ջրով.

$$La_2O_3 + 3H_2O = 2La(OH)_3:$$

Ունենալով հիմնային հատկություն՝ La_2O_3-ը օդից կլանում է CO_2՝ փոխարկվելով կարբոնատի, ամոնիումի աղերից դուրս է մղում ամոնիակ, ի տարբերություն ՀՀՏ-ների օքսիդների՝ հեշտությամբ լուծվում է թթուներում.

$$La_2O_3 + 3CO_2 = La_2(CO_3)_3,$$

$$La_2O_3 + 6NH_4Cl = 2LaCl_3 + 6NH_3 + 3H_2O,$$

$$La_2O_3 + 6HCl + 2LaCl_3 + 3H_2O:$$

Լանթանի օքսիդը պահում են այնպիսի պայմաններում, որտեղ բացառվում է ածխաթթու գազի և խոնավության մուտքը:

Օգտագործվում է բեկման մեծ անկյուն ունեցող օպտիկական ապակիների արտադրության մեջ:

Լանթանի հիդրոքսիդը ($La(OH)_3$) լորձանման նստվածքի տեսքով կարելի է ստանալ տարբեր եղանակներով.

$$La(NO_3)_3 + 3NaOH = La(OH)_3 + 3NaNO_3,$$
$$LaH_3 + 3H_2O = La(OH)_3 + 3H_2,$$
$$4LaC_2 + 12H_2O = 4La(OH)_3 + 3C_2H_2 + C_2H_6,$$
$$LaP + 3H_2O = La(OH)_3 + PH_3:$$

Այն ՀՀՏ-ների շարքի հիդրոքսիդներից ամենաուժեղն է: Լուծվում է հանքային թթուների նոսր լուծույթներում, հեշտությամբ օդից կլանում է CO_2, իսկ ամոնիումի աղերից դուրս է մղում ամոնիակ.

$$La(OH)_3 + 3HCl = LaCl_3 + 3H_2O,$$
$$2La(OH)_3 + 3CO_2 = La_2(CO_3)_3 + 3H_2O,$$
$$La(OH)_3 + 3NH_4Cl = LaCl_3 + 3NH_3 + 3H_2O:$$

Օսլայի նման յոդով մշակելիս տալիս է կապույտ գունավորում:

Տաքացնելիս նախ փոխարկվում է մետահիդրոքսիդի (MOOH), այնուհետև՝ օքսիդի.

$$2La(OH)_3 \xrightarrow[-2H_2O]{200\text{-}260^0} 2LaOOH \xrightarrow[-H_2O]{310\text{-}380^0} La_2O_3:$$

Եթե լուծույթում լանթանի աղերի վրա ավելացվում են KOH և H_2O_2, ապա առաջանում է լանթանի **պերօքսիդային** միացություն.

$$LaCl_3 + 3KOH + H_2O_2 = La(OH)_2 \bullet H_2O_2 \bullet H_2O + 3KCl:$$

Լանթանի շատ աղեր բյուրեղանում են մեծ թվով ջրի մոլեկուլներով:

Լանթանի անջուր նիտրատը ստացվում է լանթանի օքսիդն ամոնիումի նիտրատի հետ հալելիս.

$$La_2O_3 + 6NH_4NO_3 = 2La(NO_3)_3 + 6NH_3 + 3H_2O:$$

Լանթանի նիտրատն անջատվում է ջրում, սպիրտում և այլ լուծիչներում լուծվող սպիտակ փոշու տեսքով: Տաքացնելիս քայքայվում է.

$$2La(NO_3)_3 \overset{t^0}{=} 2LaONO_3 + 4NO_2 + O_2,$$

$$4LaONO_3 \overset{t^0}{=} 2La_2O_3 + 4NO_2 + O_2:$$

Ազոտական թթվում լանթանի օքսիդի կամ հիդրօքսիդի լուծույթի խտացման ժամանակ նստում է օդում ճապաղվող անգույն բյուրեղների տեսքով **բյուրեղահիդրատը՝** $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$: Այն տաքացնելիս քայքայվում է: ԾԾմբական թթվի վրա խոնավազերծիչում պահելիս փոխարկվում է **մոնոհիդրատի** ($La(NO_3)_3 \cdot H_2O$):

Մի շարք մետաղների ամոնիումի նիտրատների հետ լանթանի նիտրատի բյուրաղահիդրատն առաջացնում է լավ բյուրեղացող կոմպլեքսային նիտրատներ, օրինակ՝ $M_2[La(NO_3)_5] \cdot nH_2O$ ($M = NH_4^+$, Rb^+, Tl^+ և այլն):

Լանթանի նիտրատի բյուրեղահիդրատի ջրազրկումով անջուր նիտրատ հնարավոր չէ ստանալ, քանի որ ստացվում են հիմնային աղեր:

Հայտնի են նաև լանթանի **օքսոնիտրատները՝** $LaONO_3$, $La_2O_5(NO_3)_8$, $La_2O_3 \cdot LaONO_3$ և այլն:

Լանթանը ֆոսֆորական թթուների հետ առաջացնում է տարբեր բաղադրություններով բազմաթիվ **ֆոսֆատներ**:

Լանթանի օրթոֆոսֆատը ստացվում է լանթանի օքսիդը NH_4NaHPO_4-ի հետ հալելիս կամ լանթանի սուլֆատի և նատրիումի ֆոսֆատի լուծույթները խառնելիս.

$$La_2O^3 + 3NH_4NaHPO_4 \overset{t^0}{=} 2LaPO_4 + Na_3PO_4 + 3NH_3 + 3H_2O,$$

$$La_2(SO_4)_3 + 2Na_3PO_4 = LaPO_4 + 3Na_2SO_4:$$

Լանթանի ֆոսֆատը **4,28 գ/սմ^3** տեսակարար կշռով, ջրում չլուծվող, վեցանիստային կառուցվածքով սպիտակ բյուրեղային նյութ է: Հայտնի է նաև լանթանի **թթու օրթոֆոսֆատը**, որը ստացվում է լանթանի սուլֆատի և նատրիումի թթու ֆոսֆատի լուծույթները խառնելիս.

$$La_2(SO_4)_3 + 3Na_2HPO_4 = La_2(HPO_4)_3 + 3Na_2SO_4:$$

Լանթանի երկֆոսֆատները ($La_4(P_2O_7)_3 \cdot 8H_2O$, $LaHP_2O_7 \cdot 3H_2O$ և $La_2(H_2P_2O_7)_3$) կարելի է ստանալ լանթանի սուլֆատի լուծույթի և տարբեր քանակություններով վերցված նատրիումի երկֆոսֆատի լուծույթի փոխազդեցությամբ.

$$2La(SO_4)_3 + 3Na_4P_2O_7 + 8H_2O = La_4(P_2O_7)_3 \cdot 8H_2O + 6Na_2SO_4,$$

$$La_2(SO_4)_3 + 2Na_4P_2O_7 + 5H_2O = LaHP_2O_7 \cdot 3H_2O + 2Na_2SO_4 + 2NaOH,$$

$$La_2(SO_4)_3 + 3Na_4P_2O_7 + 6H_2O = La_2(H_2P_2O_7)_3 + 3Na_2SO_4 + 6NaOH:$$

Լանթանի եռմետաֆոսֆատը (LaP_3O_9) ստացվում է լանթանի սուլֆատը նատրիումի եռմետաֆոսֆատով մշակելով.

$$La_2(SO_4)_3 + 2Na_3P_3O_9 = LaP_3O_9 + 3Na_2SO_4:$$

Լանթանի անջուր սուլֆատը ($La_2(SO_4)_3$) ստացվում է լանթանի օքսիդը, հիդրօքսիդը, կարբոնատը կամ նիտրատը խիտ ծծմբական թթվում տաքացնելիս, ինչպես նաև լանթանի սուլֆատի բյուրեղահիդրատները ջրազրկելիս.

$$La_2O_3 + 3H_2SO_4 = La_2(SO_4)_3 + 3H_2O,$$

$$La(OH)_3 + 3H_2SO_4 = La_2(SO_4)_3 + 3H_2O,$$

$$La_2(CO_3)_3 + 3H_2SO_4 = La_2(SO_4)_3 + 3H_2O + 3CO_2,$$

$$La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O \overset{t^0}{=} La_2(SO_4)_3 + 9H_2O:$$

Լանթանի սուլֆատը **3,60 գ/սմ^3** տեսակարար կշռով խոնավածուծ փոշի է: Օդում քայքայվում է **1150^{0}C**-ում: Եթե այն տաքացվում է թթվածնի հոսքում, ապա քայքայվում է **750^{0}C**-ում՝ փոխարկվելով $La_2O_3 \cdot SO_3$-ի, որը ջրածնով վերականգնելով՝ ստանում են լանթանի **օքսոսուլֆիդ**.

$$La_2(SO_4)_3 \overset{t^0}{=} La_2O_3 \cdot SO_3 + 2SO_2 + O_2,$$

$$La_2O_3 \cdot SO_3 + 4H_2 \overset{t^0}{=} La_2O_2S \cdot 4H_2O:$$

Լանթանի սուլֆատը շատ մետաղների սուլֆատների հետ առաջացնում է կոմպլեքսային սուլֆատներ, օրինակ՝ $M^I[La(SO_4)_2]$, $M^I[La_3(SO_4)_3]$ ($M = K^+, Na^+, Te^+$ և այլն): Ստացվել է նաև վերջին աղերին համապատասխանող թթուն՝ $H_3[La_3(SO_4)_3]$:

Հայտնի են $La_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ ($n \geq 6, 8, 9$ և 16) բաղադրությամբ **բյուրեղահիդրատները**:

Լանթանի՝ **2,86 գ/սմ^3** տեսակարար կշռով, սենյակային ջերմաստիճանում կայուն, անգույն $La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ բյուրեղահիդրատը վեցանիստային բյուրեղների տեսքով անջատվում է **30-40^{0}C**-ում $La_2(SO_4)$-ի հագեցած լուծույթի գոլորշիացումով:

Լանթանի նիտրատի չեզոք լուծույթի և հաշվարկային քանակով ծծմբական թթվի խառնուրդին բացարձակ սպիրտ ավելացնելիս նստում է մոնոկլինային կառուցվածքով, սենյակային ջերմաստիճանում կայուն, անգույն բյուրեղային $La_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ բյուրեղահիդրատը:

$La_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ և $La_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ բյուրեղահիդրատները սենյակային ջերմաստիճանում անկայուն են:

Լանթանի կարբոնատը ($La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$) բնության մեջ հանդիպում է լանթանիտ հանքատեսակի տեսքով: Արհեստական եղանակով այն կարելի է ստանալ սառը պայ-

մաններում լանթանի աղերի վրա CO_2-ով հագեցած ալկալիական մետաղների կարբոնատների լուծույթով ազդելով կամ լանթանի հիդրոքսիդի ջրային կախույթով CO_2 անցկացնելով.

$$2La(NO_3)_3 + 3Na_2CO_3 + 8H_2O = La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O + 6NaNO_3,$$

$$2La(OH)_3 + 3CO_2 + 5H_2O = La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O:$$

Լանթանի կարբոնատը նստում է շեղանկյունաձև անգույն բյուրեղների տեսքով:

Լանթանի աղերն ալկալիական մետաղների լուծույթների հետ եռացնելիս նստում են լանթանի՝ փոփոխական բաղադրությամբ հիմնային կարբոնատներ ($La_2CO_3(OH) \cdot nH_2O$), իսկ ալկալիական մետաղների կարբոնատների ավելցուկի դեպքում առաջանում են կոմպլեքսային կարբոնատներ՝ $Na[La(CO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $K[La(CO_3)_2 \cdot 12H_2O]$:

Լանթանի կարբոնատը լուծվում է նոսր թթուներում՝ առաջացնելով համապատասխան թթվի աղը, իսկ տաքացնելիս քայքայվում է՝ նախ փոխարկվելով հիմնային կարբոնատների, այնուհետև՝ օքսոկարբոնատների, ապա՝ օքսիդի.

$$La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O \xrightarrow{400^0} La(OH)CO_3 \xrightarrow{500^0} La_2O(CO_3) \xrightarrow{900^0} La_2O_2CO_3 \xrightarrow{1000^0}$$

$$La_2O_3 + CO_2:$$

Լանթանի օքսիդի և SiO_2-ի եռակալման ժամանակ ստացվում են **մոնոսիլիկատ** (La_2SiO_5) և **երկսիլիկատ** ($La_2Si_2O_7$): Ջրային լուծույթներում փոխանակման ռեակցիայով կարելի է ստանալ կրկնակի հիդրոաղեր, օրինակ.

$$Li(OH)_3 + Na_2SiO_3 = Na_2La(SiO_4)OH + H_2O:$$

Լանթանի օքսալատը ($La_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$) ստացվում է լանթանի լուծելի աղերի չեզոք կամ թույլ թթվային լուծույթների վրա ավելցուկով վերցված օքսալաթթվով ազդելով.

$$2La(NO_3)_3 + 3H_2C_2O_4 = La_2(C_2O_4)_3 + 6HNO_3:$$

Այն ջրում վատ լուծվող սպիտակ նյութ է: Տաքացնելիս քայքայվում է.

$$La_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O \xrightarrow{80^0} La_2(C_2O_4)_3 \cdot 7H_2O \xrightarrow{320^0} La_2(C_2O_4)_3 \xrightarrow{400^0} La_2O(CO_3)_2$$

$$\xrightarrow{800^0} La_2O_3 + 2CO_2:$$

80-320^{0}C-ում լանթանի օքսալատի ջրազրկմամբ կարելի է ստանալ եռբյուրեղահիդրատ ($La_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O$) և մոնոբյուրեղահիդրատ ($La_2(C_2O_4)_3 \cdot H_2O$):

Լանթանի օքսալատն այլ օքսալատների լուծույթներում գրեթե չի լուծվում: Ամոնիումի օքսալատի տաք լուծույթում սկանդիումի, իտրիումի, լանթանի և այլ լանթա-

նոիդների տարբեր լուծելիության վրա է հիմնված այդ տարրերի բաժանման եղանակներից մեկը:

Ջրում լավ լուծվող **լանթանի ացետատը** ($La(CH_3COO)_3$) ստացվում է լանթանի հիդրոքսիդի կամ կարբոնատի և քացախաթթվի փոխազդեցությամբ.

$$La(OH)_2 + 3CH_3COOH = La(CH_3COO)_3 + 3H_2O:$$

Լանթանի **հիմնային ացետատը** ստացվում է տաքացման պայմաններում լանթանի ացետատը փոքր քանակությամբ ամոնիակով մշակելիս.

$$La(CH_3COO)_3 + NH_3 + H_2O = La(CH_3COO)_2OH + CH_3COONH_4:$$

Լանթանի ացետատն օսլայի նման յոդի հետ տալիս է կապույտ գունավորում (բացատրությունը տե՛ս հ. 1-ի 8.16-ում):

4.17. ԼԱՆԹԱՆԻ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԸ

Դժվարալույծ լանթանի անջուր **ֆտորիդը** (LaF_3) ստացվում է մետաղական լանթանի կամ կարբիդի վրա տաքացման պայմաններում ֆտորով ազդելով, ինչպես նաև $LaF_3 \cdot 0,5H_2O$ բյուրեղահիդրատը NH_4F-ի առկայությամբ ջրազրկելով.

$$2La + 3F_2 = 2LaF_3,$$

$$La_2C_3 + 9F_2 = 2LaF_3 + 3CF_4,$$

$$2LaF_3 \cdot 0,5H_2O + 2NH_4F = 2LaF_3 + 2HF + 2NH_3 + H_2O:$$

Լանթանի ֆտորիդի բյուրեղների վեցանիստային շերտավոր կառուցվածքում (նկ. 4.8) յուրաքանչյուր La^{3+} իոն շրջապատված է եռանկյուն երկբուրգ առաջացնող՝ հավասար հեռավորությամբ (**0,0236 նմ**) հինգ և եռանկյուն հատվածակողմ առաջացնող՝ հավասար հեռավորությամբ (**0,270 նմ**) վեց F^- իոններով:

Նկ. 4.8. LaF_3-ի կառուցվածքը

Լանթանի ֆտորիդի **բյուրեղահիդրատը** ($LaF_3 \cdot 0,5H_2O$) ստացվում է լանթանի քլորիդի խիտ լուծույթները ֆտորաջրածնական թթվով մշակելով և լանթանի օքսալատի ու ալկալիական մետաղների ֆտորիդների լուծույթների խառնուրդը եռացնելով.

$$2LaCl_3 + 6HF + H_2O = 2LaF_3 \cdot 0.5H_2O + 6HCl,$$

$$La_2(C_2O_4)_3 + 6NaF + H_2O = 2LaF_3 \cdot 0.5H_2O + 3Na_2C_2O_4:$$

Այն անջատվում է կա՛մ սպիտակ դոնդողանման նստվածքի, կա՛մ **0,93 գ/սմ^3** տեսակարար կշռով անգույն վեցանիստային բյուրեղների ($t_{հալ}$ = **1427^{0}C**, $t_{եռ}$ = **2337^{0}C**) տեսքով: Լանթանի ֆտորիդի բյուրեղահիդրատը թթուների նոսր լուծույթներում դժվար է լուծվում, լավ լուծվում է ալկալիական մետաղների ֆտորիդների խիտ լուծույթներում՝ առաջացնելով հեքսաֆտորիդներ ($M^I_3LaF_6$):

Հայտնի են բազմաթիվ ֆտորկոմպլեքսներ՝ $Na[LaF_4]$, $K[LaF_4]$, $Rb[LaF_6]$, $Na_3[AlF_6]$, $K_3[LaF_6]$ և այլն:

Լանթանի օքսոֆտորիդը (LaOF) անգույն խորանարդային բյուրեղների տեսքով ստացվում է խոնավ օդում **800^{0}C**-ում լանթանի անջուր ֆտորիդի հիդրոլիզով, լանթանի բյուրեղահիդրատի ջերմային քայքայումով կամ վակուումում **900^{0}C**-ում լանթանի օքսիդի և անջուր ֆտորիդի փոխազդեցությամբ.

$$LaF_3 + HOH = LaOF + 2HF,$$

$$2LaF_3 \cdot 0,5H_2O = LaOF + LaF_3 + 2HF,$$

$$LaF_3 + La_2O_3 = 3LaOF:$$

Լանթանի անջուր քլորիդը ($LaCl_3$) ստացվում է մետաղական լանթանի, սուլֆիդի կամ կարբիդի վրա գազային քլորով, լանթանի սուլֆիդի կամ կարբիդի վրա չոր քլորաջրածնով, լանթանի օքսիդի վրա ծծմբի մոնոքլորիդի գոլորշիներով կամ ամոնիումի

քլորիդով ազդելով, ինչպես նաև չոր գազային HCl-ի միջավայրում լանթանի քլորիդի հիդրատի ջրազրկումով.

$$2La + 3Cl_2 = 2LaCl_3,$$
$$La_2S_3 + 3Cl_2 = 2LaCl_3 + 3S,$$
$$2LaC_2 + 3Cl_2 = 2LaCl_3 + 4C,$$
$$2LaC_2 + 6HCl = 2LaCl_3 + 2C_2H_2 + H_2,$$
$$La_2S_3 + 6HCl = 2LaCl_3 + 3H_2S,$$
$$2La_2O_3 + 6S_2Cl_2 = 4LaCl_3 + 3SO_2 + 9S,$$
$$La_2O_3 + 6NH_4Cl = 2LaCl_3 + 6NH_3 + 3H_2O,$$
$$La_2Cl_3 \cdot 7H_2O = LaCl_3 + 7H_2O:$$

Այն անջատվում է 3,84 գ/սմ^3 տեսակարար կշռով անգույն վեցանկյունային բյուրեղների ($t_{հալ}$ = 852^{0}C, $t_{եռ}$ = 1747^{0}C) տեսքով: Շատ խոնավածուծ է, լուծվում է ջրում և սպիրտում:

Լանթանի քլորիդը (ինչպես նաև սկանդիումի և իտրիումի քլորիդները) ջրում հիդրոլիզվում է, սակայն ավելի քիչ, քան ալյումինի քլորիդը: Դրա վրա հիմքով ազդելիս այն փոխարկվում է հիդրոքսոաղի.

$$LaCl_3 + NaOH = La(OH)_2Cl + 2NaCl:$$

Աղաթթվի և լանթանի օքսիդի՝ մրգահյութ հիշեցնող լուծույթը սառեցնելիս ստացվում է սպիրտում լուծվող ասեղնաձև լանթանի քլորիդի բյուրեղահիդրատ ($LaiCl_3 \cdot 7H_2O$):

Լանթանի քլորիդը մի շարք մետաղների քլորիդների հետ առաջացնում է կրկնակի աղեր, օրինակ՝ $LaCl_3 \cdot PtCl_4 \cdot 13H_2O$, $LaCl_3 \cdot 4HgCl_2 \cdot 12H_2O$, $LaCl_3 \cdot 2BiCl_3 \cdot 8H_2O$, և կոմպլեքսային քլորիդներ, օրինակ՝ $C_3[LaCl_6] \cdot H_2O$:

Լանթանի քլորիդի բյուրեղահիդրատն օդում քայքայելիս ստացվում են քառանկյունային կառուցվածքով **օքսոքլորիդի** կարմիր բյուրեղներ.

$$LaCl_3 \cdot 7H_2O = LaOCl + 2HCl + 6H_2O:$$

Հայտնի են նաև լանթանի ցածրարժեք քլորիդներ (La_2Cl_3 և LaCl):

Լանթանի երկքլորիդը ստացվում է եռարժեք քլորիդի՝ լանթանով կամ ցինկով չափավոր վերականգնումով.

$$2LaCl_3 + La = 3LaCl_2,$$
$$2LaCl_3 + Zn = 2LaCl_2 + ZnCl_2:$$

Այն ունի իոնային բյուրեղացանց, որը պարունակում է La_2Cl_{12} ութանիստային կլաստերներ: Ուժեղ վերականգնիչ է:

Մոնոքլորիդում La_2Cl_{12} ութանիստերն առաջացնում են շերտեր:

Լանթանի բրոմիդը կարելի է ստանալ լանթանի քլորիդը կամ սուլֆիդը գազային HBr-ի հոսքում, լանթանի օքսիդը S_2Cl_2-ի և HBr-ի գոլորշիների խառնուրդում, ինչպես նաև $LaBr_3 \cdot 7H_2O$ հիդրատը վակուումում NH_4Br-ի հետ տաքացնելով.

$$LaCl_3 + 3HBr = LaBr_3 + 3HCl,$$

$$La_2S_3 + 6HBr = 2LaBr_3 + 3H_2S,$$

$$2La_2O_3 + 6S_2Cl_2 + 12HBr = 4LaBr_3 + 3SO_2 + 9S + 12HCl:$$

Այն 5,06 գ/սմ^3 տեսակարար կշռով, վեցանկյունային կառուցվածքով, ջրում լուծելի անգույն բյուրեղային նյութ է($t_{հալ}$ = 783^{0}C, $t_{եռ}$ = 1577^{0}C):

Լանթանի բրոմիդն ալկալիական մետաղների բրոմիդների հետ առաջացնում է կոմպլեքսային բրոմիդներ, օրինակ՝ $Na_3[LaBr_4] \cdot nH_2O$:

Սառը պայմաններում La_2O_3-ի և HBr-ի լուծույթի խտացման ժամանակ ստացվում են $LaBr_3 \cdot 7H_2O$-ի անգույն բյուրեղներ:

Լանթանի օքսիդը բրոմի գոլորշիներում 500-600^{0}C տաքացնելիս ստացվում են վեցանկյունային կառուցվածքով լանթանի օքսոբրոմիդի (LaOBr) բյուրեղներ:

Լանթանի ցածրարժեք բրոմիդներն ունեն նույն կառուցվածքը, ինչ ցածրարժեք քլորիդները, և ստացվում են նույն եղանակներով, ինչ դրանք:

Լանթանի յոդիդը (LaI_3) ստացվում է իներտ միջավայրում տաքացման պայմաններում ելային բաղադրիչների փոխազդեցությամբ, լանթանի օքսիդը 350^{0}C-ում NH_4I-ի, 450^{0}C-ում AlI_3-ի հետ կամ կվարցե խողովակում ալյումինի և յոդի հետ տաքացնելով, ինչպես նաև հալված լանթանի քլորիդի վրա յոդաջրածնական թթվով ազդելով.

$$2La + 3I_2 = 2LaI_3,$$

$$La_2O_3 + 6NH_4I = 2LaI_3 + 6NH_3 + 3H_2O,$$

$$La_2O_3 + 2AlI_3 = 2LaI_3 + Al_2O,$$

$$La_2O_3 + 2Al + 3I_2 = 2LaI_3 + Al_2O_3,$$

$$LaCl_3 + 3HI = LaI_3 + 3HCl:$$

Այն 5,26 գ/սմ^3 տեսակարար կշռով, շեղանկյունային կառուցվածքով, ջրում, սպիրտում, ացետոնում լավ լուծվող բյուրեղային նյութ է ($t_{հալ}$ = 761^{0}C, $t_{եռ}$ = 1402^{0}C):

Ալկալիական մետաղների յոդիդների հետ առաջացնում է կոմպլեքսային յոդիդներ ($M^I[LaJ_4]$ և $M_3[LaF_6]$):

Լանթանի օքսիդի հետ վակուումում հալելիս փոխարկվում է օքսոյոդիդի.

$$La_2O_3 + LaI_3 = 3LaOI:$$

Լանթանի երկարժեք յոդիդը ստացվում է քլորիդի և բրոմիդի նման, սակայն դրանցից տարբերվում է նրանով, որ բնութագրվում է մետաղական փայլով և օժտված է մետաղական հաղորդականությամբ, ինչից ենթադրվում է, որ դրանում պարունակվում են **+3** օքսիդացման աստիճանով լանթան և ազատ էլեկտրոն՝ $La^{3+}(I)_2e$:

Սինթեզվել է նաև նիկելի արսենիդի կառուցվածքին նման կառուցվածքով **LaI**:

4.18. ԼԱՆԹԱՆԻ ԱՅԼ ԵՐԿՏԱՐՐ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Լանթանը ջրածնի հետ առաջացնում է երկու **հիդրիդ** (LaH_2 և LaH_3), որոնք ունեն ներդրման միացությունների բնույթ: Լանթանի և ջրածնի փոխազդեցությունն ընթանում է ջերմության անջատումով, սակայն փոխազդեցության համար պահանջվում է մինչև 400^0C ջերմաստիճան, ընդ որում, առաջանում է LaH_2-ի և LaH_3-ի գորշ գույնի խառնուրդ:

Ինչպես երևում է նկ. 4.9-ից, լանթանի՝ ջրածնով հագեցմանը զուգընթաց, հիդրիդի խտությունը մինչև LaH_2 աստիճանաբար նվազում է, իսկ LaH_3-ին անցնելիս նորից փոքր-ինչ աճում է (նկ. 4.9):

Նկ. 4.9. Խտությունը (գ/սմ^3) La – H համակարգում

Ճնշման աճը պայմանավորված է LaH_2-ի բյուրեղի ազատ հատվածներում ջրածնի ատոմների լրացմամբ: Դրան զուգահեռ՝ երկու հիդրիդներում էլ լանթանը եռարժեք է, այսինքն՝ LaH_2-ից LaH_3-ին անցնելիս տեղի է ունենում **La – La** կապի փոխարկում **La – H** կապի:

Տաքացնելիս երկու հիդրիդներն էլ քայքայվում են բաղադրիչ մասերի: Ջրի ազդեցությամբ (կամ խոնավ օդում) փոխարկվում են $La(OH)_3$-ի.

$$2LaH_2 + 6H_2O = 2La(OH)_3 + 5H_2,$$
$$LaH_3 + 3H_2O = La(OH)_3 + 3H_2,$$

իսկ օդում տաքացնելիս՝ La_2O_3-ի և LaN-ի.

$$2LaH_2 + 5O_2 = 2La_2O_3 + 4H_2O,$$
$$2LaH_2 + N_2 = 2LaN + 2H_2:$$

Լանթանն առաջացնում է երկու **կարբիդ՝** LaC_2 և La_2C_3, որոնք ստացվում են լանթանի օքսիդի և ածխածնի խառնուրդի շիկացումով.

$$La_2O_3 + 7CO \xrightarrow{1000^0} 2LaC_2 + 3CO,$$
$$La_2O_3 + 6C \xrightarrow{1000^0} La_2C_3 + 3CO:$$

Երկու կարբիդներն էլ դժվարահալ են և պարունակում են C_2^{2-} ացետիլնիդ իոններ (նկ. 4.10):

Նկ. 4.10. Լանթանի կարբիդները. ա) LaC_2, բ) La_2C_3

Լանթանի կարբիդները, ինչպես կալցիումի կարբիդը, պարունակում են C_2^{2-} իոններ, սակայն, ի տարբերություն դրա, օժտված են մետաղական հատկություններով: LaC_2-ը լավ էլեկտրահաղորդիչ է (գրեթե մետաղական լանթանին համարժեք), այսինքն՝ դրա կառուցվածքն իրականում այսպիսին է՝ $La^{3+} + C_2^{2-} + e$: La_2C_3-ը էլեկտրահաղորդականությամբ կրկնակի թույլ է LaC_2-ից:

Ջրի ազդեցությամբ լանթանի կարբիդները քայքայվում են և, ի տարբերություն կալցիումի կարբիդի, առաջացնում են ացետիլենի, էթիլենի, ալկալիների և ջրածնի գազային խառնուրդ.

$$4LaC_2 + 12H_2O = 4La(OH)_3 + 3C_2H_2 + C_2H_4 + H_2,$$

$$2La_2C_3 + 12H_2O = 4La(OH)_3 + 2C_2H_2 + C_2H_6 + H_2:$$

Մետաղական լանթանը սիլիցիումի հետ հալելիս ստացվում են **LaSi** և **$LaSi_2$ սիլիցիդները**:

Բորի հետ լանթանն առաջացնում է տարբեր բաղադրություններով **բորիդներ** (**LaB_3, LaB_4, LaB_6** և **LaB_{12}**): Պայմանավորված էլեկտրոնների ելքի համեմատաբար փոքր աշխատանքով (**2,66 էվ**)՝ **LaB_6**-ը օգտագործվում է որպես հզոր էլեկտրոնային թնդանոթների կատոդ:

Լանթանի **նիտրիդը (LaN)**, որը ներդրման միացություն է, ոչ բյուրեղային սպիտակ փոշու տեսքով ստացվում է մետաղական լանթանն ազոտի կամ չոր ամոնիակի հոսքում, լանթանի օքսիդն ազոտի միջավայրում ածխի հետ տաքացնելիս, ինչպես նաև լանթանի կարբիդների կամ հիդրիդների վրա ազոտով ազդելիս.

$$2La + N_2 \overset{t^0}{=} 2LaN,$$

$$La_2O_3 + 3C + N_2 \overset{t^0}{=} LaN + 3CO,$$

$$2LaC_2 + N_2 \overset{t^0}{=} 2LaN + 4C,$$

$$2LaH_2 + N_2 \overset{t^0}{=} 2LaN + 2H_2:$$

Այն օժտված է մետաղական հաղորդականությամբ, ջրի ազդեցությամբ հեշտությամբ քայքայվում է.

$$LaN + 3H_2O = La(OH)_3 + NH_3:$$

Լանթանն ազոտի հետ առաջացնում է նաև միջմետաղական **LaN_5** միացությունը: **LaN_5**-ը ունակ է կլանելու բավականաչափ ջրածին, ինչի շնորհիվ կիրառվում է նիկել-մետաղահիդրիդային կուտակիչներում: Ջրածին կլանելիս, որի ատոմները զբաղեցնում են միջմետաղամիացության վեցանիստային շերտերի դատարկ հատվածները, **LaN_5**-ի ծավալը մեծանում է 25 %-ով (նկ. 4.11):

Նկ. 4.11. ա) LaN_5 միջմետաղամիացության կառուցվածքը, բ) դրա ջրածնավորման արգասիքի կառուցվածքը

Մետաղական լանթանը վակուումում ավելցուկով վերցված ֆոսֆորի հետ տաքացնելիս (**400-500^{0}C**) ստացվում է խիստ անկայուն, խորանարդային կառուցվածքով (**NaCl**-ի կառուցվածք) լանթանի **ֆոսֆիդ** (սև).

$$La + P = LaP:$$

Լանթանի ֆոսֆիդը ջրի ազդեցությամբ հեշտությամբ քայքայվում է.

$$LaP + 3H_2O = La(OH)_3 + PH_3:$$

Նույն եղանակով ստացվում են նաև խորանարդային կառուցվածքով **LaAs, LaSb** և **LaBi** միացությունները:

Լանթանը ծծմբի հետ տաքացնելիս, կախված ելային բաղադրիչների քանակական հարաբերությունից, կարող են առաջանալ **LaS, LaS_2** և **La_2S_3**:

La_2S_3-ը ստացվում է նաև լանթանի սուլֆատը տաքացման պայմաններում ածխով վերականգնելիս, լանթանի օքսիդը կամ քլորիդը ծծմբաջրածնի հոսքում շիկացնելիս, ինչպես նաև տաքացման պայմաններում լանթանի օքսիդի և ծծմբածխածնի փոխազդեցության ժամանակ.

$$La_2(SO_4)_3 + 12C \overset{t^0}{=} La_2S_3 + 12CO,$$

$$2LaCl_3 + 3H_2S \overset{t^0}{=} La_2S_3 + 6HCl,$$

$$La_2O_3 + 3CS_2 = La_2S_3 + 3CO + 3S:$$

La_2S_3-ը **5,01 գ/սմ^3** տեսակարար կշռով, խորանարդային կառուցվածքով դարչնագույն բյուրեղային (**$t_{հալ}$ = 2150^{0}C**) նյութ է: **LaS**-ը ունի ոսկեգույն, իսկ **LaS_2**-ը՝ դարչնագույն խորանարդային բյուրեղների տեսք:

Սինթեզվել են նաև կարմիր **La_2Se_3**-ը և լանթանի՝ տարբեր բաղադրություններով տելուրիդներ, որոնք **n** տեսակի կիսահաղորդիչներ են:

4.19. ՀՀՏ-ՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Հազվագյուտ հողային մետաղները սպիտակաարծաթագույն (բացառություն են դարչնագույն երանգ ունեցող պրազեոդիումը և նեոդիումը) դժվարահալ նյութեր են: Բոլոր ՀՀՏ-ներին բնութագրական է բազմաձևությունը, սակայն սենյակային ջերմաստիճանում մի շարք լանթանոիդների համար կայուն է այն ֆազը, որում ատոմներն առաջացնում են վեցանկյունային խիտ դասավորություն (աղյուսակ 4.3):

Աղյուսակ 4.3.

ՀՀՏ-ների որոշ ֆիզիկական հատկություններ

ՀՀՏ	$t_{հալ}$, ^{0}C	$t_{եռ}$, ^{0}C	Խտությունը, գ/սմ^3	Բյուրեղային կառուցվածքը	E_0 (Ց^{38}, Ց^0), Վ
Ce	804	3470	6,77	մինչև 100^{0}C ՎԽԴ*, ԽԽԴ** մինչև 796^{0}C	-2,48
Pr	935	3017	6,77	մինչև 796^{0}C ՎԽԴ, բարձր ԽԽԴ	-2,47
Nd	1024	3210	7,01	մինչև 885^{0}C ՎԽԴ, բարձր ԾԿԽ***	-2,44
Pm	1080	-	-	ՎԽԴ	-2,42
Sm	1072	1670	7,54	մինչև 917^{0}C շեղանկյունանիստ, բարձր ԾԿԽ	-2,41
Eu	826	1430	5,24	ԾԿԽ	-2,41
Gd	1312	2840	7,89	մինչև 1260^{0}C ՎԽԿ, բարձր ԾԿԽ	-2,40
Tb	1368	2480	8,25	մինչև 1287^{0}C ՎԽԿ, բարձր ԾԿԽ	-2,39
Dy	1380	2330	8,56	մինչև 1384^{0}C ՎԽԿ, բարձր ԾԿԽ	-2,35
Ho	1500	2380	8,78	մինչև 1428^{0}C ՎԽԿ, բարձր ԾԿԽ	-2,32
Er	1525	2390	9,06	մինչև 1367^{0}C ՎԽԿ, բարձր ԾԿԽ	-2,30
Tm	1600	1720	9,32	ՎԽԴ	2,28
Yb	8.24	1320	6,95	մինչև 796^{0}C ՎԽԿ, բարձր ԾԿԽ	-2,37
Lu	1675	2680	9,85	ՎԽԴ	-2,25

* Վեցանկյունային խիտ դասավորություն:

** Խորանարդային խիտ դասավորություն:

*** Ծավալակենտրոնացված խորանարդային խիտ դասավորություն:

ՀՀՏ-ների շարքում նկատվում են հալման և եռման ջերմաստիճանների խիստ տատանումներ, որոնք հաճախ փոխադարձաբար հարաբերակցվում են մետաղների խտության արժեքների հետ: Օրինակ՝ ամենացածր հալման ջերմաստիճանն ունեն մետաղական **Ce**-ը, **Eu**-ը և **Yb**-ը: **Eu**-ի և **Yb**-ի խտությունը ՀՀՏ-ների շարքի իրենց հարևանների համեմատությամբ որոշակիորեն փոքր է: Հետաքրքիր է, որ հենց **Eu**-ի (**$4f^7$** ուրվագիծ) և **Yb**-ի (**$4f^4$** ուրվագիծ) ատոմներում ավարտվում է **4f** ենթամակարդակի լրացումը (համապատասխանաբար կիսով չափ և լրիվ) (աղյուսակ 4.3): Դա անուղղակիորեն ցույց է տալիս 4f էլեկտրոնների դերը հազվագյուտ հողային մետաղների կառուցվածքի ձևավորման մեջ. լրացված մակարդակի առկայությունը դժվարացնում է 4f էլեկտրոնների մասնակցությունը մետաղ-մետաղ կապի առաջացմանը, իսկ կառուցվածքը դառնում է ավելի փխրուն, տաքացնելիս հեշտ քանդվող:

Քննարկենք, թե ինչպես է փոխվում ՀՀՏ-ների շարքում փոշեցրման, այսինքն՝ $M_{(պ)} \rightarrow M_{(գ)}$ գործընթացի էնթալպիան: Խտացված (կոնդենսացված) ֆազում լանթանոիդների մեծ մասն ունի **$6s^2 4f^n 5d^1$** էլեկտրոնային ուրվագիծ: Գազային ֆազին անցումն ուղեկցվում է էլեկտրոնային վիճակի փոփոխությամբ. գազանման ատոմներն ունեն **$6s^2 4f^{n+1}$** ուրվագիծ: Հետևաբար գազային ֆազ անցնելիս **4f** մակարդակը զբաղեցնող էլեկտրոնների թիվն ավելանում է մեկով, ինչը համապատասխանում է ատոմում երրորդ էլեկտրոնի կորստին և որոշվում է **I_3** էներգիայով: Հենց դրանով են բացատրվում **I_3** էներգիայի սիմբատային փոփոխությունը և փոշեցրման էնթալպիան (նկ. 4.12, ա և բ):

Նկ. 4.12. ա) իոնացման երրորդ էներգիայի փոփոխությունը,
բ) փոշեցրման էնթալպիայի փոփոխությունը

Նման ձևով փոխվում են նաև որոշ պարզ միացությունների (ֆտորիդների և օքսիդների) հատկությունները: Օրինակ՝ լանթանոիդների առաջացման Գիբբսի էներգիայի կախվածությունը ջերմաստիճանից պատկերող գրաֆիկի վրա եվրոպիումի և իտերբիումի համար կան երկու կտրուկ մաքսիմումներ:

Բացառիկ են **4f** տարրերի մագնիսային հատկությունները. դրանց մեծ մասը (բացառությամբ լրացված **f** ենթամակարդակ ունեցող իտերբիումի և լյուտեցիումի) սենյակային ջերմաստիճանում օժտված է պարամագնիսականությամբ: Իտերբիումի խմբի որոշ տարրեր (**Cd, Tb, Dy, Ho, Er** և**Tm**) ջերմաստիճանը իջեցնելիս անցնում են ֆեռոմագնիսային վիճակի: Օրինակ՝ գադոլինիումը ֆեռոմագնիս է դառնում **20^{0}C**-ում, իսկ տերբիումը՝ **51^{0}C**-ում:

Որոշ լանթանոիդներ արտաքին մագնիսական դաշտի ազդեցության ժամանակ ունեն նույնիսկ Նեելի կետից (երբ պարամագնիսային ֆազը փոխարկվում է հակաֆեռոմագնիսայինի) բարձր ջերմաստիճանում պարամագնիսային հատկությունը պահպա-

նելու բացառիկ ունակություն: Այդ երևույթը ստացել է մետամագնիսականություն անվանումը:

Ֆեռոմագնիսային հատկությունն ավելի ուժեղ արտահայտված է լանթանոիդների հիման վրա ստացված պինդ լուծույթների և ֆեռոմագնիսային այլ մետաղ պարունակող միջմետաղամիացությունների դեպքում: Այդպիսի միացության օրինակ է $SmCo_5$-ը: Դրա և դրա նման համահալվածքների հիման վրա պատրաստվել են ամենահզոր հաստատուն մագնիսները:

ՀՀՏ-ների էլեկտրահաղորդականությունը, որպես կանոն, մոտ է սնդիկի էլեկտրահաղորդականությանը: Բացառություն է Yb-ը, որի էլեկտրահաղորդականությունը մոտ երեք անգամ մեծ է, քան մյուս լանթանոիդներինը:

4.20. ՀՀՏ-ՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

ՀՀՏ-ները պարզ նյութերի տեսքով հեշտությամբ մտնում են քիմիական ռեակցիաների մեջ: Դրանց մեծ մասը քիմիական ակտիվությամբ մոտ է մագնեզիումին, բայց նվազ ակտիվ է, քան կալցիումը:

Ավելի ռեակցիոնունակ են ցերիումային խմբի տարրերը: Բավական է Ce-ի և Pr-ի ձուլակտորները նորմալ ջերմաստիճանում մի քանի ժամ պահել օդում, որ դրանք փոփոխական բաղադրությամբ հիմնային կարբոնատի ($XM(OH)_3 \cdot YM_2(CO_3) \cdot ZH_2O$) փոխարկվելով վերածվեն փոշու: Օդի թթվածնով և խոնավությամբ օքսիդացումը կանխելու համար ալկալիական և հողալկալիական մետաղների նման մի շարք լանթանոիդներ պահվում են կերոսինի տակ:

Ծանր լանթանոիդների ռեակցիոնունակությունն ավելի թույլ է:

Տաքացման պայմաններում ՀՀՏ-ները փոխազդում են ջրի հետ.

$$Ln + 3H_2O = Ln(OH)_3 + 3H_2:$$

ՀՀՏ-ների մեծ մասի համար E^0 ($Э^{3+}/Э^0$)-ն -2,3-2,5 Վ է: Տարբեր ՀՀՏ-ների ՕՎՊ-ի արժեքների մոտիկությունը հակասում է փորձնականորեն ստացված խոնավ օդում թեթև և ծանր ՀՀՏ-ների կայունությանը: Նկատելի է, որ ցերիումային ենթախմբի մետաղների քիմիական ակտիվությունը և իտրիումային խմբի մետաղների պասիվությունը պայմանավորված են ջրի հետ փոխազդեցության կինետիկական բնութագրերով: Հնարավոր է, որ թեթև լանթանոիդների ավելի բարձր ռեակցիոնունակությունը պայմանա-

վորված է դրանց ատոմների կոորդինացիոն չհագեցվածությամբ, որը հետևանք է իտրիումային ՀՀՏ-ների համեմատ դրանց ատոմների մեծ շառավղի:

Բարձր ջերմաստիճանում ՀՀՏ-ները հեշտությամբ օքսիդանում են՝ առաջացնելով Ln_2O_3 բաղադրությամբ **օքսիդներ**, օրինակ.

$$4Eu + 3O_2 = Eu_2O_3:$$

Սակայն կան բացառություններ: Այսպես, ցերիումն առաջացնում է CeO_2, իսկ տերբիումը և պրազեոդիումը՝ բարդ օքսիդային ֆազեր (Pr_6O_{11} կամ $Pr_2O_{1,83}$ և Tb_4O_7 կամ $TbO_{1,75}$), որոնցում ատոմների մի մասն ունի **+4** օքսիդացման աստիճան:

ՀՀՏ-ները ծծմբի հետ հալելիս ստացվում են **սուլֆիդներ (Ln_2S_3)**, իսկ հալոգենների հետ փոխազդեցության հետևանքով՝ **եռհալոգենիդներ.**

$$2Ln + 3S \overset{t^0}{=} La_2S_3,$$

$$2Ln + 3X_2 = 2LaX_3:$$

Ջրածնի հետ ՀՀՏ-ների փոխազդեցությունն ընթանում է ջերմության անջատումով, ընդ որում, այդ ժամանակ ստացվող MH_2 և MH_3 հիդրիդների գորշ փոշիները հաճախ տարրաչափական (ստեխիոմետրիկ) միացություններ են:

Ազոտի և ֆոսֆատի հետ տաքացնելիս լանթանոիդներն առաջացնում են **նիտրիդներ** և **ֆոսֆիդներ**, իսկ հալված լանթանոիդների և ածխածնի փոխազդեցության հետևանքով առաջանում են LnC_2 և Ln_2C_3 բաղադրությամբ **կարբիդներ**:

Հալված լանթանոիդները փոխազդում են նաև գազային ամոնիակի հետ՝ նորից առաջացնելով նիտրիդներ.

$$2Ln + 2NH_3 \overset{t^0}{=} 2LnN + 3H_2:$$

Ալկալիական մետաղների նման եվրոպիումը և իտերբիումը սովորական ճնշման ազդեցությամբ լուծվում են հեղուկ ամոնիակում՝ առաջացնելով սոլվատացված էլեկտրոններ պարունակող կապույտ լուծույթներ.

$$Ln + (6+X)NH_3 = [Ln(NH_3)_6]^{2+} + 2[\bar{e}(NH_3)_X]:$$

Տաքացնելիս ստացված արգասիքները փոխարկվում են ամիդների, իսկ այդ լուծույթներին երկրորդային ամինի ավելացումը հնարավորություն է տալիս ստանալու տեղակալված ամիդներ.

$$[Ln(NH_3)_6]^{2+}+2[\bar{e}(NH_3)_X] + 2NR_2H = [Ln(NR_2)_2] + H_2 + (6+X)NH_3:$$

Օքսիդների գոյացման էնթալպիայի անսովոր ցածր արժեքները և բյուրեղացանցի բարձր էներգիան պայմանավորում են լանթանոիդների փոխազդեցությունն այլ մետաղների թթվածնային թթուների աղերի հետ, ինչը հնարավորություն է տալիս մետաղաջերմային եղանակով դրանք օգտագործելու որպես վերականգնիչներ.

$$3Cs_2CO_3 + 2Ln \overset{t^0}{=} Ln_2O_3 + 6Cs+3CO_2:$$

Լարվածության շարքում գտնվելով ջրածնից ձախ՝ ՀՀՏ-ները հեշտությամբ լուծվում են ոչ միայն օքսիդիչ, այլ նաև ոչ օքսիդիչ թթուներում.

$$2Ln + 6H_2SO_4 = La_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O,$$

$$2Ln + 6HCL = 2LnCL_3+3H_2:$$

Բացառություն են պլավիկյան և ֆոսֆորական թթուները, քանի որ այդ թթուների հետ փոխազդեցության ժամանակ մետաղը պատվում է անլուծելի աղերի թաղանթով:

Հիմքերի հետ լանթանոիդները չեն փոխազդում:

Հայտնի են տարբեր մետաղների հետ ՀՀՏ-ների շատ համահալվածքներ, որոնց մեծ մասն օժտված է տեխնիկական բարձրարժեք բնութագրերով և կիրառվում է արդյունաբերության մեջ:

4.21. ՀՀՏ-ՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԸ, ՀԻԴՐՕՔՍԻԴՆԵՐԸ ԵՎ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՂԵՐԸ

Օքսիդների օրինակով կարելի է նկատել շառավղի մեծացմանը զուգահեռ դրանց թթվային հատկությունների ուժեղացում և հիմնային հատկությունների թուլացում: Այդ հակումն ուժեղ դրսևորվում է օքսիդացման աստիճանի փոփոխության ժամանակ, այսինքն՝ EuO-ից Eu_2O_3-ին և CeO-ից Ce_2O_3-ին անցնելիս:

Սովորական պայմաններում ավելի կայուն են ՀՀՏ-ների՝ Ln_2O_3 բաղադրությամբ օքսիդները: Դրանք ստացվում են տարբեր եղանակներով, օրինակ՝ ՀՀՏ-ները օդում կամ թթվածնի միջավայրում շիկացնելով, քայքայվելիս ցնդող արգասիքներ առաջացնող ՀՀՏ-ների եռարժեք աղերի (օդում), ինչպես նաև հիդրօքսիդների քայքայումով.

$$4Ln + 3O_2 \overset{t^0}{=} 2Ln_2O_3,$$

$$2Ln(NO_3)_3 \overset{t^0}{=} 2Ln_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2,$$

$$2Ln(CH_3COO)_3 + 12O_2 \overset{t^0}{=} Ln_2O_3 + 12CO_2 + 9H_2O,$$

$$2Ln(OH)_3 \overset{t^0}{=} Ln_2O_3 + 3H_2O:$$

Արդյունաբերության մեջ և լաբորատոր պրակտիկայում կիրառվող՝ ՀՀՏ-ների ստացման ամենահարմար եղանակն օքսալատների շիկացումն է.

$$Ln_2(C_2O_4)_3 \cdot XH_2O = Ln_2O_3 + 3CO + 3CO_2 + XH_2O:$$

Ի տարբերություն մյուս լանթանոիդների՝ ցերիումի դեպքում այդ պայմաններում ստացվում է քառարժեք օքսիդ, իսկ պրազեոդիումի և տերբիումի դեպքում՝ եռարժեք և քառարժեք խառը օքսիդներ ($4PrO_2 \cdot Pr_2O_3$ և $2TbO_2 \cdot Tb_2O_3$): Այդ տարրերի եռարժեք օքսիդները ստացվում են բարձրարժեք օքսիդները ջրածնով վերականգնելիս կամ վերականգնող միջավայրում կարբոնատները քայքայելիս.

$$2CeO_2 + 2H_2 \overset{t^0}{=} Ce_2O_3 + 2H_2O,$$

$$Pr_2(CO_3)_3 + 3C = Pr_2O_3 + 6CO:$$

ՀՀՏ-ների եռարժեք օքսիդները շատ հատկություններով նման են մագնեզիումի օքսիդին: Դրանք ջրում վատ են լուծվում, դժվարահալ են ($t_{հալ}$ = 2200-2500^{0}C) և ցնդելի չեն ($t_{եռ}$ = 3300-3800^{0}C):

Օդում M_2O_3 օքսիդները պահելիս փոխազդում են H_2O-ի և CO_2-ի հետ՝ փոխարկվելով փոփոխական բաղադրությամբ օքսո- կամ հիդրօքսոկարբոնատների:

Լանթանոիդների օքսիդները թթուների ազդեցությամբ հեշտությամբ լուծույթ են անցնում.

$$Ln_2O_3 + 6HCl=2nCl_3 + 3H_2O:$$

Հիմքերի հետ չեն փոխազդում. գերիշխող է դրանց հիմնային հատկությունը: Բարձր ջերմաստիճանում ՀՀՏ-ների օքսիդների փոխազդեցությունն այլ տարրերի օքսիդների հետ հանգեցնում է խառը օքսիդներ հանդիսացող, այսպես կոչված, լանթանիդատների առաջացման:

Խառը օքսիդներն առաջանում են այն դեպքում, երբ փոխազդող օքսիդներում երկու առանձին մետաղների՝ կատիոնների (որոնցից մեկը ՀՀՏ-ն է) O^{2-} անիոնների հետ առաջացրած կապերը կայունությամբ մոտ են, այսինքն՝ երբ O^{2-} իոնները հավասարապես պատկանում են և՛ Ln^{3+}-ին, և՛ փոխազդող օքսիդի բաղադրության մեջ մտնող մետաղի իոնին:

ՀՀՏ-ների և ոչ մետաղների օքսիդների փոխազդեցության ժամանակ առաջացած աղանման արգասիքներում ՀՀՏ-ները կատարում են **կատիոնի** դեր: Այդպիսիք են դրանց անջուր **կարբոնատները, ֆոսֆատները, սիլիկատները** և այլն:

ՀՀՏ-ների **(III)** օքսիդներն ունեն լայն կիրառություն: Eu_2O_3-ը կիրառվում է հեռուստացույցների կինոսկոպների, Pr_6O_{11}-ը՝ անօրգանական ներկերի արտադրության մեջ: Եվրոպիումի օքսիդը կիրառվում է լազերային օպտիկայում:

ՀՀՏ-ների օքսիդները կիրառվում են օպտիկական թելիկների և լյումինաֆորների արտադրության մեջ: Օրինակ՝ եվրոպիումով ակտիվացված գադոլինիումի օքսիդի հիման վրա պատրաստված կարմիր լյումինաֆորն օգտագործվում է գունավոր հեռուստատեսության մեջ: ՀՀՏ-ների օքսիդները մտնում են գերհաղորդականությամբ օժտված խեցեղեն կոմպոզիտների բաղադրության մեջ: Այսպես՝ $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_7$ խառը օքսիդն ունակ է գերհաղորդականությունը պահպանելու ուժեղ մագնիսական դաշտում:

Երբ օքսիդացման աստիճանը **+3**-ից բարձրանում է **+4**, օքսիդների **հիմնային** հատկությունը դառնում է **երկդիմային**: Հայտնի են միայն որոշ ՀՀՏ-ների **երկօքսիդներ**, որոնցից ավելի կայուն է CeO_2-ը: Այն ֆլյուորիտի կառուցվածքով բաց դեղին փոշի է: CeO_2-ը ավելցուկով վերցված խիտ ծծմբական թթվում երկար ժամանակ եռացնելիս վերականգնվում է՝ փոխարկվելով $Ce_2(SO_4)_3$-ի.

$$2CeO_2 + 6H_2SO_4 = 2Ce_2(SO_4)_3 + 3H_2O + O_2:$$

CeO_2-ի փոխազդեցությունը HCl-ի հետ հնարավոր է դառնում միայն վերականգնիչի առկայությամբ.

$$2CeO_2 + 8HCl + 2KI = 2CeCl_3 + 2KCl + I_2 + H_2O:$$

Ցերիումի **(IV)** օքսիդն ալկալիների կամ ալկալիական մետաղների օքսիդների հետ հալելիս ստացվում է **ցերատ (IV)**.

$$CeO_2 + 2NaOH = Na_2CeO_3 + H_2O:$$

Մյուս ՀՀՏ-ների երկօքսիդներից հայտնի են միայն PrO_2-ը և TbO_2-ը: Դրանք հնարավոր է անջատել խառը օքսիդներ Pr_6O_4-ը և Tb_4O_7-ը թթվում եռացնելիս՝ օգտվելով նրանից, որ **քառարժեք Ln**-ը ավելի դանդաղ է անցնում լուծույթ, քան **եռարժեք Ln**-ը: Բայց և այնպես տարրաբաշխական արգասիքի ստացումը շատ բարդ է: Առաջացող ֆազերն ունեն բարդ բաղադրություն, ինչպես՝ Tb_7O_{12}, $Tb_{11}O_{20}$:

ՀՀՏ-ների ցածրարժեք օքսիդներից հայտնի է միայն **EuO**-ն, որը սևամանուշակագույն փոշու տեսքով ստացվում է եվրոպիումի **(III)** օքսիդը մետաղական եվրոպիումով կամ **EuH_2**-ով, ինչպես նաև **EuOCl** օքսոքլորիդը լիթիումի հիդրիդով վերականգնելիս.

$$Eu_2O_3 + Eu = 3EuO,$$

$$2Eu_2O_3 + EuH_2 = 5EuO + H_2O,$$

$$2EuOCl + 2LiH = 2EuO + 2LiCl + H_2:$$

Եվրոպիումի **(II)** օքսիդն իր հատկություններով նման է հողալկալիական մետաղների օքսիդներին. ագահորեն օդից կլանում է ջրային գոլորշի և ածխաթթու գազ.

$$EuO + H_2O = Eu(OH)_2,$$

$$EuO + CO_2 = EuCO_3:$$

Թթուների հետ փոխազդելիս առաջացնում է եվրոպիումի **(II)** աղեր, օրինակ.

$$EuO + H_2SO_4 = EuSO_4 + H_2O:$$

Հիմքերի հետ չի փոխազդում:

Մի շարք (**Pr, Nd, Sm, Cd, Dy, Ho, Er** և **Lu**) լանթանոիդների համար հայտնի են անկայուն **պերօքսիդային** ածանցյալներ՝ **$M_2O_4 \cdot 2H_2O$** և **$M_2O_5 \cdot 2H_2O$**: Ընդհանրապես **La – Lu** անցման ժամանակ պերօքսիդ առաջացնելու ձգտումն ուժեղանում է:

$Ln(OH)_3$ բաղադրությամբ **հիդրօքսիդները** դոնդողանման ոչ բյուրեղային նստվածքի տեսքով ստացվում են լանթանոիդների աղերի ջրային լուծույթներն ամոնիակով կամ ալկալիներով մշակելիս.

$$LnCl_3+3NaOH = Ln(OH)_3 + 3NaCl:$$

Հիդրօքսիդները սովորաբար նստում են հիմնային աղերով կեղտոտված վիճակով: Դրանք ջրում վատ են լուծվում, ինչը, ինչպես թույլ հիմքերի (**Bc^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}** և այլն) դեպքում, բացատրվում է դրանց շղթայական կառուցվածքով. հիդրօքսիլ իոններն առաջացնում են **$M(OH)_3$** մոլեկուլները **$[M(OH)_3]n$** պոլիմերում «կարող» «օլովային» կամրջակներ: Քանի որ ֆիլտրման ժամանակ ֆիլտրը խցանվում է, այդ պատճառով դրանք դժվար են ֆիլտրվում, և ֆիլտրի վրա մայր լուծույթում գտնվող իոնները գրեթե հնարավոր չէ «լվանալ»:

Սակայն պետք է նշել, որ հիմքի նստվածքի խառնուրդում ելային լուծելի աղի անիոնները կապված են ոչ միայն հիդրօքսիդի ուժեղ զարգացած մակերևույթին դրանց մակակլանումով, այլ նաև նստվածքում փոփոխական քանակությամբ ելային աղի անիոններ պարունակող հիմնային աղի առաջացումով, օրինակ՝ **$[Ln(OH)_2Cl]n$**: Հիմնային

աղերի բաղադրությունը կախված է նստվածքների առաջացման պայմաններից և ելային աղերի կոնցենտրացիաներից:

Այսպիսով, շատ դեպքերում հիմքերով նստեցման ժամանակ առաջանում են ոչ թե սպասելի հիդրոքսիդները ($[Ln_2(OH)_3]_n$), այլ այս կամ այն բաղադրությամբ հիմնային աղերը ($[Ln(OH)_xAn_y]_n$, որտեղ **An**-ը անիոնն է), ինչը սկզբունքորեն տարբերում է ՀՀՏ-ների քիմիան հողալկալիական մետաղների քիմիայից:

Տարրաչափական բաղադրությամբ հիդրոքսիդներ, այն էլ՝ կոլոիդային վիճակում, կարելի է ստանալ միայն նոսր լուծույթներում: Եթե հիդրոքսիդների ստացման ռեակցիան իրականացվի ավտոկլավում ավելցուկով վերցված հիմքի առկայությամբ, ապա կարող է ստացվել բյուրեղային հիդրոքսիդ: Նման հիդրոքսիդներում ՀՀՏ-ները գտնվում են **OH** կամրջակային խմբերի կազմած երկգագաթ եռանկյուն հատվածակողմի կենտրոնում (նկ. 4.13):

Նկ. 4.13. Ցերիումի հիդրոքսիդի կառուցվածքը

$Ln(OH)_3$ բաղադրությամբ հիդրոքսիդները ամոնիակի ջրային լուծույթի համեմատ ավելի ուժեղ են, այդ պատճառով ամոնիումի աղերի առկայության դեպքում ջրային լուծույթներից դրանք հնարավոր չէ քանակապես նստեցնել:

4f տարրերի շարքում կարգաթվի աճին զուգընթաց՝ հիմնային հատկությունը և ջրում դրանց լուծելիությունը աննշան չափով նվազում են:

ՀՀՏ-ների հիդրոքսիդները, ի տարբերություն ալյումինի և սկանդիումի հիդրոքսիդների, երկդիմի չեն: Հեշտությամբ փոխազդում են թթուների հետ՝ առաջացնելով համապատասխան աղեր.

$$Ln(OH)_3 + 3HCl = LnCl_3 + 3H_2O:$$

Ln^{3+} իոնի շառավղի փոքրացմանը զուգահեռ՝ հիդրոքսիդների ջրազրկումը հեշտանում է:

Պինդ ֆազային սինթեզի եղանակով ստացվել են մի շարք լանթանոիդների՝ $MLnO_2$ տեսակի ածանցյալներ (M = Li և Na), ինչը ձևականորեն համապատասխանում է հիդրոքսիդների թթվային հատկություններին:

Եվրոպիումի երկարժեք աղերի վրա ալկալիներով ազդելիս նստում է **եվրոպիումի (II) հիդրոքսիդ**.

$$EuSO_4 + 2NaOH = Eu(OH)_2 + Na_2SO_4:$$

Եվրոպիումի (II) հիդրոքսիդը հայտնի է միայն մոնոհիդրատի տեսքով, դրսևորում է հիմնային հատկություններ: Կառուցվածքով նման է ստրոնցիումի և բարիումի մոնոհիդրատներին, սակայն, ի տարբերություն դրանց, եվրոպիումի (II) հիդրոքսիդին բնութագրական է վերականգնիչ հատկությունը ((E^0 $(Eu^{3+})Eu^{2+}$) = -0,34 Վ), օրինակ՝ վակուումում ջրազրկման ժամանակ փոխազդում է բյուրեղաջրի հետ.

$$2Eu(OH)_2 \cdot H_2O \xrightarrow{100^0C} 2Eu(OH)_3 + H_2:$$

Ինչպես նշվել է, թթվածնային միացություններում ՀՀՏ-ները կայուն են +3 օքսիդացման աստիճանում: Իոնային կապ ունեցող միացությունների նման դրանք ջրային լուծույթներում գոյություն ունեն բարձր կոորդինացման թվով (մեծ մասամբ՝ 9) ակվաիոնների տեսքով:

4f տարրերի շարքում իոնային շառավիղների նվազման չափով կատիոնի վրա մեծանում է մակերևութային լիցքի խտությունը, և որպես դրա հետևանք աճում են հիդրատացման էներգիան ու բյուրեղահիդրատների կայունությունը (նկ. 4.14):

Նկ. 4.14. Ln^{3+} իոնների հիդրատացման էներգիայի փոփոխությունը

ՀՀՏ-ների եռարժեք թթվածնային լուծելի աղերից քիմիական պրակտիկայում ամենից շատ կիրառվում են **նիտրատները** ($Ln(NO_3)_3$): Դրանց լուծույթները ստացվում են ՀՀՏ-ների օքսիդների կամ հիդրօքսիդների և ազոտական թթվի փոխազդեցությամբ, ինչպես նաև դժվարալույծ աղերը, օրինակ՝ կարբոնատները, ազոտական թթվում լուծելով.

$$Ln_2O_3 + 6HNO_3 = 2Ln(NO_3)_3 + 3H_2O,$$
$$Ln(OH)_3 + 3HNO_3 = Ln(NO_3)_3 + 3H_2O,$$
$$Ln_2(CO_3)_3 + 6HNO_3 = 2Ln(NO_3)_2 + 3CO_2 + 3H_2O:$$

Ձրում նիտրատների լուծելիությունը շատ մեծ է (ըստ Ln_2O_3-ի՝ **300** գ/լ), ընդ որում, **Ce**-ից **Cd** լուծելիությունը փոքր-ինչ նվազում է և **Cd**-ից **Lu** նորից մեծանում: Դրանց ջրային լուծույթները, ինչպես այլ ուժեղ թթուների աղերը, աննշան չափով են հիդրոլիզվում (մետաղի իոնային շառավղի նվազմանը զուգահեռ՝ հիդրոլիզի աստիճանը մեծանում է):

Լուծույթների գոլորշիացման ժամանակ բյուրեղանում են **4, 5**, սակայն հիմնականում **6** մոլեկուլ ջրով բյուրեղահիդրատներ ($Lu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$):

Բյուրեղահիդրատները դանդաղ տաքացնելիս առաջանում են հիմնային նիտրատներ.

$$Ln(NO_3)_3 \cdot nH_2O \overset{t^0}{=} Ln(NO_3)_{3-x}(OH)_x \cdot (n-1)H_2O + XHNO_3,$$

իսկ արագ տաքացնելիս փոխարկվում են օքսիդի.

$$4Ln(NO_3)_3 \cdot nH_2O \overset{t^0}{=} 2Ln_2O_3 + 12NO_2 + 4nH_2O + 3O_2:$$

ՀՀՏ-ների անջուր նիտրատները ստացվում են անջուր միջավայրերում, օրինակ՝ քառահիդրոֆուրանում, այդ տարրերի կամ օքսիդների վրա հեղուկ N_2O_4-ով ազդելիս.

$$Ln + 3N_2O_4 = Ln(NO_3)_3 + 3NO,$$
$$Ln_2O_3 + 9N_2O_4 = 4Ln(NO_3)_3 + 6NO:$$

ՀՀՏ-ների անջուր նիտրատների քայքայման ջերմաստիճանը **Ce**-ից **Lu** նվազում է: Դրանք ավելի ջերմակայուն են, քան $Se(NO_3)_3$-ը, սակայն դրանց քայքայման ջերմաստիճաններն ընդամենը **100-150**^{0}**C**-ով են բարձր սկանդիումի նիտրատի քայքայման ջերմաստիճանից (**200** ^{0}**C**):

ՀՀՏ-ների նիտրատներն ամոնիումի, միարժեք և երկարժեք մետաղների նիտրատների հետ առաջացնում են $M^I_2[Ln(NO_3)_5] \cdot 4H_2O$ և $M^{II}[Ln(NO_3)_5] \cdot 4H_2O$ բաղադրություններով կոմպլեքսային միացություններ, որոնց կայունությունը **Ce**-ից **Lu** նվազում է:

Ձրում (և սպիրտում) բարձր լուծելիությամբ և լավ ֆիլտրվող բյուրեղահիդրատներ առաջացնելու ունակության շնորհիվ ՀՀՏ-ների նիտրատներն ունեն լայն կիրառություն: Այսպես, ամոնիումի և մագնեզիումի նիտրատների հետ ՀՀՏ-ների կրկնակի նիտրատներն օգտագործվում են կոտորակային բյուրեղացման եղանակով ՀՀՏ-ների խառնուրդների բաժանման համար: ՀՀՏ-ների հիդրատացված նիտրատները «աշխատանքային» նյութեր են լուծահանման եղանակով այդ տարրերի բաժանման համար: ՀՀՏ-ների կիրառման ավանդական ոլորտ է նավթավերամշակումը: Նավթի ճեղքաթորումը (կրեկինգ) իրականացվում է այնպիսի կատալիզատորների վրա, որոնց ակտիվ կենտրոնները Ln^{3+} կատիոններն են: Հաճախ որպես այդպիսի կատալիզատորներ հանդես են գալիս իոնափոխանակային հատկությամբ օժտված ցեոլիտները:

ՀՀՏ-ների նիտրատների լուծույթով ցեոլիտները մշակելիս կատիոնային փոխանակմամբ ստացվում են ակտիվ գործող կատալիզատորներ:

ՀՀՏ-ների միացությունների կատալիտիկ ակտիվությունը կապում են դրանց՝ բարձր ակցեպտորային ունակությամբ իոնների հետ, որոնք ձգտում են «հագեցնելու» իրենց կոորդինացման ոլորտը, որը, որպես կանոն, պարունակում է շատ մեծ թվով (մինչև 12) դոնորային ատոմներ: Փոխազդելով ՀՀՏ-ների կատիոնների հետ՝ նավթի բաղադրիչների ռեակցիոնունակությունը ուժեղանում է (ՀՀՏ-ների կատալիզատորի վրա կլանման ժամանակ ներմոլեկուլային կապերի ամրությունը թուլանում է), ինչի հետևանքով աճում է ճեղքաթորման արդյունավետությունը:

ՀՀՏ-ների՝ տարբեր բաղադրություններով **ֆոսֆատները** ստացվում են դրանց միացությունների և ֆոսֆորական թթուների փոխազդեցությամբ:

Մետաֆոսֆատները ($[Ln(PO_3)_3]_n$) ստացվում են Ln_2O_3 օքսիդները խիտ H_3PO_4-ում լուծելով, ընդ որում, առաջանում են թթու ֆոսֆատներ, որոնք ջերմատարրալուծման ժամանակ փոխարկվում են մետաֆոսֆատների.

$$Ln_2O_3 + 3H_3PO_4 = 2La(H_2PO_4)_3 + 3H_2O,$$

$$La(H_2PO_4)_3 \overset{t^0}{=} La(PO_3)_3 + 3H_2O:$$

Մետաֆոսֆատներ կարելի է ստանալ նաև ՀՀՏ-ների օքսիդները կամ օքսալատները $NH_4H_2PO_4$-ի հետ 500^0C-ում եռակալելով.

$$Ln_2O_3 + 6NH_4H_2PO_4 \overset{t^0}{=} 2Ln(PO_3)_3 + 6NH_3 + 9H_2O:$$

ՀՀՏ-ների մետաֆոսֆատները քայքայվում են 1200^0C-ում, չեն հիդրոլիզվում և պոլիմերային կառուցվածքի պատճառով չեն լուծվում ջրում: Դրանք օգտագործվում են որպես հումք օպտիկական ապակիների պատրաստման համար, ինչպես նաև որպես խեցեղենի բաղադրիչ:

ՀՀՏ-ների մետաֆոսֆատներն ալկալիական մետաղների ֆոսֆատների հետ առաջացնում են $MLn(PO_3)_4$ բաղադրությամբ **կրկնակի մետաֆոսֆատներ**, որոնք ստացվում են Ln_2O_3-ի, H_3PO_4-ի և ալկալիական մետաղների կարբոնատների խառնուրդը $200\text{-}300^0C$-ում եռակալելիս.

$$La_2O_3 + 8H_3PO_4 + M_2CO_3 = 2MLn(PO_3)_4 + 12H_2O + CO_2:$$

Կրկնակի մետաֆոսֆատները քիմիապես չեզոք են, կայուն են $900\text{-}1000^0C$-ում և օգտագործվում են որպես օպտիկական քվանտային գեներատորների նյութեր:

ՀՀՏ-ների աղերի լուծույթների վրա օրթոֆոսֆորական թթվով կամ նատրիումի հիդրոֆոսֆատով ազդելիս նստում են հիդրատացված միջին **օրթոֆոսֆատները**.

$$Ln(NO_3)_3 + Na_2HPO_4 + nH_2O = LnPO_4 \cdot nH_2O + 2NaNO_3 + HNO_3:$$

Տաքացնելիս (**300^{0}C**) դրանք ջրազրկվում են և դառնում քիմիապես չեզոք: Կիրառվում են որպես լուսարձակման (լյումենեսցենտման) խթանիչներ:

Թթվային օրթոֆոսֆատները (երկհիդրոֆոսֆատներ)՝ $Ln(H_2PO_4)_3 \cdot nH2O$ (n = 1 կամ 3), որոնք ստացվում են ՀՀՏ-ների և օրթոֆոսֆորական թթվի փոխազդեցությամբ, ջրում հիդրոլիզվում են, իսկ տաքացնելիս փոխարկվում են մետաղաֆոսֆատի: Օգտագործվում են որպես կապակցող նյութերի բաղադրիչ:

Հայտնի են ՀՀՏ-ների, ալկալիական և հողալկալիական մետաղների խառը ֆոսֆատները՝ $M_3Ln(PO_4)_2$, $M_3Ln_2(PO_4)_3$ և $M_3Ln(PO_4)_3$ բաղադրություններով: Դրանք ստացվում են լանթանոիդների և համապատասխան մետաղների ֆոսֆատների պինդ ֆազային սինթեզով, օրինակ.

$$LnPO_4 + M_3PO_4 \overset{t^0}{=} M_3Ln(PO_4)_2:$$

Այդ բարդ օրթոֆոսֆատներն օգտագործվում են որպես լուսարձակման բարեփոխիչներ:

ՀՀՏ-ների **գերֆոսֆատները** (LnP_5O_{14}) ստացվում են **500^{0}C**-ից բարձր ջերմաստիճանում դրանց օքսիդների և օրթոֆոսֆորական թթվի խառնուրդը տաքացնելիս.

$$Ln_2O_3 + 10H_3PO_4 \overset{t^0}{=} 2LnP_5O_{14} + 15H_2O:$$

Ջրում չեն լուծվում, **900^{0}C**-ից բարձր ջերմաստիճանում քայքայվում են.

$$LnP_5O_{14} \overset{t^0}{=} LnPO_4 + 2P_2O_5:$$

Օգտագործվում են որպես օպտիկական քվանտային գեներատորների նյութեր:

ՀՀՏ-ների հիդրատացված **սուլֆատները** ստացվում են հիդրատացված նիտրատների նման: Բյուրեղահիդրատները հիմնականում ունեն $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ բաղադրությունը: Դրանք ավելի ջերմակայուն են, քան նիտրատները. **500^{0}C**-ում գրեթե ամբողջությամբ ջրազրկվում են, **900^{0}C**-ում առաջանում է օքսոսուլֆատ, իսկ **1000^{0}C**-ից բարձր ջերմաստիճանում՝ օքսիդ.

$$Ln_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O \overset{t^0}{=} Ln_2(SO_4)_3 + 9H_2O,$$

$$Ln_2(SO_4)_3 \overset{t^0}{=} Ln_2O_2SO_4 + 2SO_2 + O_2,$$

$$2Ln_2O_2SO_4 \overset{t^0}{=} 2Ln_2O_3 + 2SO_2 + O_2:$$

Անջուր սուլֆատները ստացվում են անջուր քլորիդները լիթիումի սուլֆատի հետ հալելիս.

$$2LnCl_3 + 3Li_2SO_4 \overset{t^0}{=} Ln_2(SO_4)_3 + 6LiCl:$$

Դրանք սառը ջրում որոշ չափով լուծելի են, սակայն ջերմաստիճանի բարձրացման հետ լուծելիությունը նվազում է, ինչը համապատասխանում է լուծելիության դրական էնթալպիային (նկ. 4.15):

Նկ. 4.15. Լանթանոիդների սուլֆատների լուծելիությունը (մոլ/լ H_2O)

ՀՀՏ-ների սուլֆատները ջրային լուծույթում ալկալիական մետաղների սուլֆատների հետ առաջացնում են կրկնակի սուլֆատներ, օրինակ.

$$Ln_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 2H_2O = 2Na[Ln(SO_4)_2] \cdot 2H_2O:$$

Ցերիումային խմբի ՀՀՏ-ների կրկնակի սուլֆատները դժվարալույծ են, իսկ իտրիումային խմբի տարրերի կրկնակի սուլֆատները նույն պայմաններում առաջացնում են $[Ln(SO_4)_2]^-$ կոմպլեքսային սուլֆատներ և մնում են լուծույթում, ինչը հնարավորություն է տալիս արագ իրականացնելու ՀՀՏ-ների ցերիումային և իտրիումային խմբերի «կոպիտ» բաժանումը:

Ծծմբաթթվական միջավայրից անջատվում են $Ln(HSO_4)_3$ բաղադրությամբ **թթվային** աղեր: Հայտնի են նաև **կոմպլեքսային** թթուներ, օրինակ՝ $(H_3O)Ce(SO_4)_2 \cdot H_2O$:

Գրեթե չեզոք միջավայրում ՀՀՏ-ների և նատրիումի կարբոնատի կամ հիդրոկարբոնատի փոխազդեցության ժամանակ առաջանում է միջին աղերի նստվածք.

$$2Ln(NO_3)_3 + 3Na_2CO_3 = Ln_2(CO_3)_3 + 6NaNO_3:$$

Նստեցնող արգասիքի ավելցուկի դեպքում չեզոք աղերը փոխարկվում են կոմպլեքսային միացության, օրինակ՝ $Na[Ln(CO_3)_2] \cdot 2H_2O$: Կախված նստեցման պայմաններից՝ այս կամ այն չափով տեղի է ունենում հիդրոլիզ, և միջին կամ կոմպլեքսային կարբոնատների փոխարեն առաջանում են նույնպես վատ լուծվող փոփոխական բաղադրությամբ հիմնային աղեր ($Ln_2(CO_3)_{3-x} \cdot (OH)_{2x}$): Հիմնային աղերն ամբողջությամբ նստում են, երբ pH-ը մեծ է 12-ից: Միջին կարբոնատների նստեցման արդյունավետ եղանակ է եռքլորացետատների և միզանյութի առկայությամբ քլորիդների հիդրոլիզը.

$$2Ln(CCl_3COO)_3 + H_2O = Ln_2(CO_3)_3 + 3CO_2 + 6CHCl_3,$$

$$2LnCl_3 + 3(NH_2)_2CO + H_2O = Ln_2(CO_3)_3 + 6NH_4Cl:$$

Ինչպես միջին, այնպես էլ հիմնային կարբոնատները լավ լուծվում են թթուներում.

$$Ln_2(CO_3)_3 + 6H^+ = 2Ln^{3+} + 3CO_2 + 3H_2O:$$

Օքսիդի առաջացումով կարբոնատների քայքայումը տեղի է ունենում աստիճանաբար.

$$Ln_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O \xrightarrow{400^0C} Ln(OH)CO_3 \xrightarrow{500^0C} (LnO)_2CO_3 \xrightarrow{900^0C} Ln_2O_3 + CO_2:$$

ՀՀՏ-ների օքսիդների և SiO_2-ի եռակալման ժամանակ առաջանում են **մոնոսիլիկատ** (Ln_2SiO_5) և **երկսիլիկատ** ($Ln_2Si_2O_7$):

Ձրային լուծույթից փոխանակման ռեակցիայով հնարավոր է անջատել կրկնակի հիդրոքսոաղեր, օրինակ՝ $Na_2Ln(SiO_4)OH$ և $Na_2Ce[Si_6O_{14}](OH) \cdot nH_2O$ (սաժինիտ հանքանյութ):

ՀՀՏ-ների օքսիդների և հիդրոքսիդների վրա քացախաթթվով ազդելիս առաջանում են կարբոնաթթուների ամենահասարակ աղերը՝ **ացետատները**.

$$Ln(OH)_3 + 3CH_3COOH = Ln(CH_3COO)_3 + 3H_2O:$$

Ձրային լուծույթներից դրանք անջատվում են հիդրատների ($Ln(CH_3COO)_3 \cdot xH_2O$) տեսքով: Օգտագործվում են ՀՀՏ-ների տարբեր միացություններ, այդ թվում՝ ավելի ծավալային ածխաջրածնային ռադիկալ, քան քացախաթթուն է, ունեցող կարբոքսիլատներ ստանալու համար, օրինակ՝ պիկալատային թթու ($Ln[(CH_3)_3COOO]_3$): Չնայած օլիգոմերային կառուցվածքին՝ այն կարող է ցնդել:

ՀՀՏ-ների քիմիայի համար կարևոր նշանակություն ունեն **օքսալատները** ($Ln_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$, որտեղ տարբեր ՀՀՏ-ների համար $x = 6 \div 10$): Դրանք դժվարալույծ են, և դրանց նստվածքները լավ ֆիլտրվում են, այդ պատճառով ՀՀՏ-ների դժվարա-

լույծ միացություններից ամենից շատ դրանք են օգտագործվում նիտրատների, քլորիդների և լուծելի աղերի լուծույթներից ՀՀՏ-ների անջատման համար: Օքսալատների նստվածքի ստացումն օգտագործվում է նաև ավելի լուծելի օքսալատների կամ կայուն կոմպլեքսներ առաջացնող կատիոններից (օրինակ՝ Fe^{3+}) ՀՀՏ-ների բաժանման համար: Այդ նպատակով հանքային թթվի ավելցուկ չպարունակող ՀՀՏ-ների այս կամ այն լուծույթին ավելացվում է օքսալաթթու կամ ամոնիումի օքսալատ.

$$2LnCl_3 + 3H_2C_2O_4 + xH_2O = Ln_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O + 6HCl,$$

$$2LnCl_2 + 3(NH_4)_2C_2O_4 + xH_2O = Ln_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O + 6NH_4Cl:$$

Ամոնիումի օքսալատով ՀՀՏ-ների անջատման ժամանակ նստում են միայն իոնային մեծ շառավիղ ունեցող (Lu, Yb և այլն) Ln^{3+} տարրերը, իսկ փոքր իոնային շառավիղ ունեցողները, լինելով ուժեղ կոմպլեքսագոյացնողներ, մտնում են կոմպլեքսի բաղադրության մեջ և մնում են լուծույթում, օրինակ.

$$Lu_2(C_2O_4)_3 + (NH_4)_2C_2O_4 = 2NH_4[Lu(C_2O_4)_2]:$$

ՀՀՏ-ների օքսալատները քայքայվելիս (~800^0C) փոխարկվում են օքսիդի.

$$Ln_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O \overset{t^0}{=} Ln_2O_3 + 3CO + 3CO_2 + xH_2O:$$

Հարկ է նշել, որ $Ce_2(C_2O_4)_3$-ի քայքայումից ստացվում է CeO_2.

$$Ce(C_2O_4)_3 \overset{t^0}{=} 2CeO_2 + 4CO_2 + 2CO_3:$$

Օքսալատերի նստեցումը և շիկացումն օգտագործվում են լուծույթներում ՀՀՏ-ների պարունակության որոշման համար:

ՀՀՏ-ների թթվածնային թթուներից հետաքրքրական են **պերքլորատները** ($Ln(ClO_4)_3 \cdot xH_2O$): Դրանք լուծույթում լրիվ դիսոցվում են, այդ պատճառով ՀՀՏ-ների ակվաիոնների հատկություններն ուսումնասիրելիս գերադասում են օգտվել հատկապես $Ln(ClO_4)_3$-ի լուծույթներից, որոնցում հիդրատացված կատիոնների և անիոնների փոխադարձ ազդեցությունը նվազագույնն է:

$Ln(ClO_4)_3 \cdot xH_2O$ բաղադրությամբ պերքլորատները ստացվում են ՀՀՏ-ների օքսիդների և հիդրօքսիդների վրա պերքլորական թթվով ազդելով.

$$Ln_2O_3 + 6HClO_4 + xH_2O = 2Ln(ClO_4)_3 \cdot xH_2O + 3H_2O:$$

Անջուր պերքլորատները պայթյունավտանգ են, այդ պատճառով դրանց հիդրատների ջրազրկումը պետք է կատարել մեծ զգուշությամբ:

Գործնականում բոլոր հայտնի թթվածնային թթուները եռարժեք ՀՀՏ-ների հետ առաջացնում են աղանման միացություններ: Այդպիսի միացություններից կարելի է նշել **մոլիբդատները** ($Ln_2(MoO_4)_3$), **վոլֆրամատները** ($Ln_2(WO_4)_3$), **նոբիատները** և **տանտալատները** ($Ln(Nb, Ta)O_4$, $Ln_3(Nb, Ta)O_7$ և $Ln(Nb, Ta)_3O_9$):Հետաքրքրություն է ներկայացնում **գադոլինիումի մոլիբդատը** ($Gd_2(MoO_4)_3$), որի բյուրեղներն արտաքին թույլ ուժի (թեթև ճնշում, 100 Վ լարում) ազդեցությամբ ունակ են ներքին կայուն մի կառուցվածքից ակնթարթորեն անցնելու մեկ այլ կայուն կառուցվածքի: Այդ անցումը դարձելի է. արտաքին ուժի ազդեցության դադարի դեպքում ակնթարթորեն վերականգնվում է սկզբնական կառուցվածքը, այսինքն՝ դրանք ունեն «բյուրեղաճկունություն»: Նշված միացություններն օգտագործվում են որպես լուսակիրների մամլամայրեր և օպտիկական քվանտային գեներատորի նյութեր:

4.22. ՀՀՏ-ՆԵՐԻ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԸ

Հայտնի են բոլոր ՀՀՏ-ների միացությունները հալոգենների հետ: Գործնականում օգտագործվում են LnX_3 անջուր հալոգենիդները և դրանց $LnX_3 \cdot nH_2O$ հիդրատները:

ՀՀՏ-ների **քլորիդները** $Ln - X$ գերակշռող իոնային կապով միացություններ են, ինչը պայմանավորում է դրանց դժվարահալությունը և չցնդելիությունը: Այսպես, անջուր եռքլորիդների եռման ջերմաստիճանը $LaCl_3 - LuCl_3$ շարքում 1770^0C-ից հասնում է մինչև 1420^0C-ի: ՀՀՏ-ների քլորիդների եռման ջերմաստիճանի օրինաչափ նվազումը բացատրվում է լանթանոիդային սեղմման հետևանքով $La^{3+} - Ln^{3+}$ շարքում բևեռացնող ազդեցության ուժեղացմամբ և այդ պատճառով եռհալոգենիդների մոլեկուլային բնույթն ուժեղացնող $Ln - X$ կապում համարժեքային կապի ներդրման մեծացմամբ:

ՀՀՏ-ների հիդրատացված հալոգենիդների բաղադրությունը կախված է դրանց ու հալոգենի բնույթից և բյուրեղացման պայմաններից: Օրինակ՝ հայտնի են ՀՀՏ-ների քլորիդների **մոնոհիդրատները** ($LnCl_3 \cdot H_2O$), **եռհիդրատները** ($LnCl_3 \cdot 3H_2O$), **պենտահիդրատները** ($LnCl_3 \cdot 5H_2O$), **հեքսահիդրատները** ($LnCl_3 \cdot 3H_2O$) և **հեպտահիդրատները** ($LnCl_3 \cdot 7H_2O$): Հիդրատացված ֆտորիդները ջրում դժվարալույծ են, իսկ քլորիդները, բրոմիդները և յոդիդները՝ լավ լուծելի, ինչը նպատակահարմար է դարձնում դրանց կիրառումը ջրամետաղագործության մեջ:

Ջրային լուծույթներում ՀՀՏ-ների հալոգենիդներ ստանալու համար հաճախ օգտվում են համապատասխան հալոգենաջրածնական թթվի և ՀՀՏ-ների օքսիդների, հիդրօքսիդների կամ հազվագյուտ հողային մետաղների փոխազդեցության ռեակցիաներից.

$$Ln(OH)_3 + 3HX = LnX_3 + 3H_2O,$$
$$Ln_2O_3 + 6HX = 2LnX_3 + 3H_2O,$$
$$2Ln + 6HX = 2LnX_3 + 3H_2:$$

Ջրային լուծույթների գոլորշիացումը հանգեցնում է $LnX_3 \cdot nH_2O$ բաղադրությամբ բյուրեղահիդրատների պինդ ֆազի առաջացմանը:

Տեխնոլոգիական նպատակներով կարևոր նշանակություն ունի համապատասխան հիդրատներից ՀՀՏ-ների անջուր հալոգենիդների ստացումը, որոնք էլ օգտագործվում են էլեկտրոլիզի և մետաղաջերմային եղանակներով ՀՀՏ-ների անջատման համար:

ՀՀՏ-ների անջուր հալոգենիդներից միայն **ֆտորիդները** կարելի է ստանալ պարզ ջրազրկմամբ.

$$LnF_3 \cdot nH_2O \overset{t^0}{=} LnF_3 + nH_2O:$$

Ջրազրկման ժամանակ ֆտորիդները շատ քիչ են ենթարկվում հիդրոլիզի, և դրանցում օքսոֆտորիդների պարունակությունը մեծ չէ: Շատ մաքուր անջուր ֆտորիդներ ստանալու համար նպատակահարմար է դրանք փոխարկել ֆտորամոնիակային կոմպլեքսի, և ստացված կոմպլեքսը չեզոք միջավայրում 400-450^{0}C-ում ենթարկել ջերմային քայքայման.

$$(NH_4)_3[LnF_4] \overset{t^0}{=} LnF_3 + 3NH_3 + 3HF:$$

ՀՀՏ-ների անջուր ֆտորիդներ կարելի է ստանալ նաև այդ տարրերի ֆտորացումով.

$$2Ln + 3F_2 \overset{t^0}{=} 2LnF_3:$$

Ֆտորացման կարելի է ենթարկել նաև լանթանոիդների օքսիդները՝ որպես ֆտորացնող ազդանյութ օգտագործելով NH_4HF_2 կամ ClF_3.

$$Ln_2O_3 + 6NH_4HF_2 \overset{t^0}{=} 2LnF_3 + 6NH_4F + 3H_2O,$$

$$2Ln_2O_3 + 6ClF_3 \overset{t^0}{=} 4LnF_3 + 3Cl_2 + 3O_2:$$

ՀՀՏ-ների ֆտորիդները նոսր հանքային թթուներում չեն լուծվում, բայց լուծվում են խիտ ծծմբական թթվում և ալկալիական մետաղների թթվային սուլֆատներում.

$$2LnF_3 + 3H_2SO_4 = Ln_2(SO_4)_3 + 6HF,$$

$$2LnF_3 + 3KHSO_4 \overset{t^0}{=} Ln_2(SO_4)_3 + 3KF + 3HF:$$

Դրանք հալույթում փոխազդում են նաև ալկալիական մետաղների ֆտորիդների հետ՝ առաջացնելով կոմպլեքսային ֆտորիդներ, օրինակ.

$$LnF_3 + 3KF \overset{t^0}{=} K_3[LnF_6]:$$

Ստացված արգասիքների կայունությունը ՀՀՏ-ների շառավղի փոքրացմանը և ալկալիական մետաղների շառավղի մեծացմանը զուգընթաց աճում է:

Բարձր ջերմաստիճանում ՀՀՏ-ների ֆտորիդները փոխազդում են համապատասխան տարրի օքսիդի հետ՝ առաջացնելով օքսոֆտորիդ.

$$LnF_3 + Ln_2O_3 \overset{t^0}{=} 3LnOF:$$

Օքսոֆտորիդները սինթեզի համար անհրաժեշտ ջերմաստիճանից բարձր ջերմաստիճաններում փոխարկվում են համապատասխան օքսիդների.

$$6LnOF \overset{t^0}{=} 2Ln_2O_3 + 2Ln + 3F_2:$$

Ուժեղ հիդրոլիզվելու պատճառով ՀՀՏ-ների անջուր քլորիդները հնարավոր չէ ստանալ դրանց ջրազրկումով, սակայն եթե ջրազրկումը կատարվում է գազային քլորաջրածնի մթնոլորտում, ապա ստացվում է անջուր քլորիդ.

$$LnCl_3 \cdot nH_2O \xrightarrow{HCl,\, t^0} LnCl_3 + nH_2O:$$

Գազային քլորաջրածնի առկայությունը անհրաժեշտ է հիդրոլիզի հավասարակշռությունը դեպի ձախ տեղաշարժելու համար.

$$LnCl_3 \cdot nH_2O \leftrightarrows LnCl_2(OH) \cdot (n-1)H_2O + HCl:$$

Հիդրատացված քլորիդների ջրազրկման ժամանակ գազային քլորաջրածնի փոխարեն ռեակցման միջավայր կարելի է մտցնել այնպիսի նյութ, որը ջերմային քայքայման կամ հիդրոլիզի ժամանակ անջատում է քլորաջրածին: Հաճախ օգտագործվում է ամոնիումի քլորիդ կամ թիոնիլ քլորիդ.

$$LnCl_3 \cdot nH_2O + NH_4Cl \overset{t^0}{=} LnCl_3 + NH_3 + nH_2O + HCl,$$

$$LnCl_3 \cdot nH_2O + SO_2Cl_2 \overset{t^0}{=} LnCl_3 + H_2SO_4 + 2HCl + (n-2)H_2O:$$

Բացի նշված եղանակից՝ ՀՀՏ-ների անջուր քլորիդներ կարելի է ստանալ նաև այդ տարրերը քլորով, գազային քլորաջրածնով կամ լանթանոիդների օքսիդներն ամոնիումի քլորիդով, S_2Cl_2-ով կամ քառաքլորածխածնով քլորացնելով.

$$2Ln + 3Cl_2 \overset{t^0}{=} 2LnCl_3,$$

$$2Ln + 6HCl \overset{t^0}{=} 2LnCl_3 + 3H_2,$$

$$Ln_2O_3 + 6NH_4Cl \overset{t^0}{=} 2LnCl_3 + 6NH_3 + 8H_2O,$$

$$2Ln_2O_3 + 6S_2Cl_2 \overset{t^0}{=} 4LnCl_3 + 3SO_2 + 9S,$$

$$2Ln_2O_3 + 3CCl_4 \overset{t^0}{=} 4LnCl_3 + 3CO_2:$$

Արդյունաբերության մեջ անջուր քլորիդները (ինչպես նաև բրոմիդները և յոդիդները) ստանում են ածխի առկայությամբ ՀՀՏ-ների օքսիդների քլորացումով (հալոգենացումով).

$$Ln_2O_3 + 3C + 3Cl_2 \overset{t^0}{=} 2LnCl_3 + 3CO:$$

Տրված ռեակցիայում, որն օգտագործվում է մի շարք մետաղների անջուր հալոգենիդների ստացման համար, մեծ դեր ունի ածխածինը. այն կապում է հալոգենի կողմից դուրս մղված թթվածինը՝ այդպես հալոգենը դարձնելով թթվածնի համեմատ ավելի մրցունակ:

Հարկ է նշել, որ շատ մաքուր քլորիդներ ստանալու համար չպետք է գործընթացն իրականացնել ապակե կամ կվարցե անոթներում, քանի որ քլորիդները փոխազդում են դրանց բաղադրության մեջ մտնող SiO_2-ի հետ՝ փոխարկվելով օքսոքլորիդի.

$$2LnCl_3 + SIO_2 = 2LnOCl + SiCl_4:$$

ՀՀՏ-ների անջուր քլորիդները, ինչպես ալյումինի քլորիդը, օդում փոշիացող բյուրեղային նյութեր են, սակայն, ի տարբերություն դրա, քիչ են հիդրոլիզվում: Դրանց վրա հիմքի լուծույթով ազդելիս կարելի է ստանալ հիդրոքսոաղեր, օրինակ.

$$LnCl_3 + 2NaOH = Ln(OH)_2Cl + 2NaCl:$$

ՀՀՏ-ների քլորիդները հալույթում փոխազդում են ալկալիական մետաղների քլորիդների հետ՝ առաջացնելով կոմպլեքսային քլորիդներ, օրինակ.

$$ErCl_3 + 3NaCl \overset{t^0}{=} Na_3[ErCl_6]:$$

Առաջացած միացության շղթայական կառուցվածքում **$[ErCl_6]$** ութանիստերը միացած են կողերով:

ՀՀՏ-ների **եռբրոմիդները** և **եռյոդիդները** ստացվում են նույն եղանակներով, ինչ եռքլորիդները, և ունեն նույն հատկությունները:

Բազմազան են ՀՀՏ-ների անջուր հալոգենիդների կիրառությունները: Արդեն նշվել է, որ դրանք կիրառվում են ՀՀՏ-ների ստացման համար: Բացի դրանից՝ **LnF_3** ֆտորիդները օգտագործվում են որպես լուսակիրների և քվանտային գեներատորների բաղադրիչներ: ՀՀՏ-ների ֆտորիդները կարևոր կիրառություն են գտել ապակեթելքերի արտադրության մեջ, իսկ անջուր յոդիդները՝ հալոգենիդային լամպերում: Չնայած շատ ուժեղ տաքացմանը՝ ուժեղ լուսարձակող «հալոգենային» լամպերում շիկացման թելերը չեն փչանում. դրանք ինքնավերականգնվող դիսոցման և ցնդող **WI_x**-ի առաջացման շնորհիվ «ինքնաբուժվում» են: Յոդի գոլորշիների աղբյուր են լամպ մտցված փոքր քանակությամբ ՀՀՏ-ների յոդիդները, որոնք լամպում բարձր ջերմաստիճանում ենթարկվում են ջերմատարրալուծման:

Ձևականորեն **LnX_2** բաղադրությամբ հալոգենիդները կարելի է համարել ՀՀՏ-ների **(II)** ածանցյալներ, օրինակ՝ հայտնի են **երկյոդիդները** **(LnI_2)**, որոնք ստացվում են հետևյալ ռեակցիայով.

$$2LnI_3 + Ln = 3LnI_2:$$

Սակայն միայն **Eu**-ի, **Yb**-ի, **Sm**-ի, **Tm**-ի և **Nd**-ի հալոգենիդներում կարելի է հայտնաբերել **M^{2+}**: Մյուս ՀՀՏ-ների երկհալոգենիդներում պահպանվում է **M – M** կապը: Դրանք, ի տարբերություն վերը նշված տարրերի երկհալոգենիդների, ունեն սև գունավորում և մետաղական փայլ:

Երկհալոգենիդները սովորաբար ստացվում են եռհալոգենիդները համապատասխան մետաղով կամ ցինկով վերականգնելով, օրինակ.

$$2SmCl_3 + Sm \overset{t^0}{=} 3SmCl_2:$$

Եռհալոգենիդների կայունությունը **Cl – Br – I** շարքում նվազում է, այդ պատճառով երկյոդիդները կարելի է ստանալ եռյոդիդների ջերմային տարրալուծմամբ.

$$2TmI_3 \overset{t^0}{=} 2TmI_2 + I_2:$$

Երկհալոգենիդներն ունեն իոնային կառուցվածք և հիշեցնում են հողալկալիական մետաղների հալոգենիդներին, սակայն, ի տարբերություն դրանց, ուժեղ վերականգնիչներ են և ջրից դուրս են մղում ջրածին, օրինակ.

$$2LnCl_2 + 2H_2O = 2LnOCl + 2HCl + H_2:$$

Սինթեզվել են ՀՀՏ-ների **ցածրակարգ** հալոգենիդներ, որոնցում մեկ ատոմ ՀՀՏ-ին բաժին է ընկնում երկու ատոմից քիչ հալոգեն, օրինակ՝ M_7Cl_{12} (**M = Pr** և **Tb**), Eu_4I_5, M_2Cl_3 (**M = Gd, Tb, Er** և **Lu**) և Gd_2Br_3: Նշված հալոգենիդներում պահպանվում են հալոգենացվող մետաղի կառուցվածքային որոշ հատվածներ:

4.23. ՀՀՏ-ՆԵՐԻ ԱՅԼ ԵՐԿՏԱՐՐ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Բոլոր ՀՀՏ-ների՝ ջրածնի հետ անմիջական փոխազդեցության ժամանակ առաջանում են LnH_2 և LnH_3 բաղադրություններով **հիդրիդներ**: Բոլոր եռհիդրիդները իոնային միացություններ են, իսկ երկհիդրիդներից իոնային են միայն EuH_2-ը և YbH_2-ը. երկհիդրիդները մետաղանման են (դրանցում պահպանվում է **M – M** կապը): Այն, որ եվրոպիումը և իտերբիումը չեն կարող առաջացնել մետաղանման հիդրիդներ, բացատրվում է եվրոպիումի ատոմում կիսով չափ լրացված (f^7), իսկ իտերբիումի ատոմում՝ լրիվ լրացված (f^{14}) **4f** թաղանթի չեզոքությամբ, ինչը պայմանավորում է **M – M** կապի բացակայությունը դրանց երկհիդրիդներում:

ՀՀՏ-ների երկհիդրիդները ստացվում են սենյակային ջերմաստիճանում սովորական ճնշման ազդեցության պայմաններում տարրերի ուղղակի փոխազդեցությամբ.

$$Ln + H_2 = LnH_2:$$

Իոնային հիդրիդներում ջրածինն առկա է հիդրիդ (H^-) իոնի տեսքով:

Լինելով իոնային կապով միացություններ՝ ՀՀՏ-ների եռհիդրիդները դժվարահալ միացություններ են, սակայն սովորական պայմաններում առանց քայքայման հնարավոր չէ դրանք հալել:

Իոնային հիդրիդների սինթեզն ուղեկցվում է բազմաթիվ դժվարություններով: Բաղադրիչների փոխազդեցության ժամանակ ՀՀՏ-ների մակերևույթին առաջանում է LnH_3-ի խիտ թաղանթ.

$$2Ln + 3H_2 = 2LnH_3,$$

որը խոչընդոտում է հետագա ջրածնավորումը: Այդ պատճառով սինթեզի ժամանակ ջրածինը պետք է օգտագործել բարձր ճնշման պայմաններում, իսկ մետաղը՝ հալված վիճակում (օքսիդացումից խուսափելու համար մետաղը հալում են բարձր եռման ջերմաստիճան ունեցող օրգանական նյութի տակ): Այդպիսի պայմաններում հիդրիդի թաղանթը չի խանգարում ջրածնավորմանը:

LnH_3 հիդրիդները ջրով հիդրոլիզվում են (տաքացնելիս՝ ավելի արագ) և լուծվում են հանքային թթուներում.

$$LnH_3 + 3H_2O = Ln(OH)_3 + 3H_2,$$

$$LnH_3 + 3HCl = LnCl_3 + 3H_2:$$

ՀՀՏ-ների որոշ հիդրիդներ (**Sm – Lu**) BH_3-ի հետ քառահիդրոֆուրանում առաջացնում են **3-4** մոլեկուլ քառահիդրոֆուրան պարունակող $M[BH_4)_3]$ բաղադրությամբ սոլվատներ: Վակուումում 100^0C-ում դրանք կորցնում են սոլվատացված մոլեկուլների կեսը, իսկ 200^0C-ում քայքայվում են: Ցերիումի համար հայտնի է դանդաղ քայքայվող և ինքնաբոցավառվող դեղին ալանատը ($Ce[AlH_4]_3$):

ՀՀՏ-ների որոշ հիդրիդներ կիրառվում են ջերմային նեյտրոններով աշխատող ռեակտորներում՝ որպես նեյտրոնների անդրադարձիչներ: Դրանք օգտագործվում են նաև փոշու տեսքով ՀՀՏ-ների ստացման համար:

Հայտնի են բոլոր ՀՀՏ-ների **«մեկուկես» սուլֆիդները** (Ln_2S_3), **մոնոսուլֆիդները** (LnS), **երկսուլֆիդները** (LnS_2) և **բազմասուլֆիդները** (Ln_2S_4): Դրանք բոլորը դժվարահալ (**~2000^0C**) նյութեր են: Ln_2S_3 բաղադրությամբ սուլֆիդները ստացվում են **$1000-1300^0C$**-ում ՀՀՏ-ների օքսիդների կամ օքսալատների և ծծմբաջրածնի փոխազդեցությամբ.

$$Ln_2O_3 + 3H_2S \overset{t^0}{=} Ln_2S_3 + 3H_2O,$$

$$Ln_2(C_2O_4)_3 + 3H_2S \overset{t^0}{=} Ln_2S_3 + 3CO + 3CO_2 + 3H_2O:$$

ՀՀՏ-ների մյուս սուլֆիդները, ինչպես նաև Ln_2S_3-ը ստացվում են զոդված սրվակում տարրաչափական քանակությամբ վերցված տարրերի անմիջական սինթեզով.

$$4Ln + 3S \overset{t^0}{=} 2Ln_2S_2,$$

$$Ln + S = LnS:$$

ՀՀՏ-ների նշված բոլոր սուլֆիդները ջրում չեն լուծվում, սակայն հեշտությամբ քայքայվում են հանքային թթուների ազդեցությամբ, օրինակ.

$$Ln_2S_3 + 6HCl = 2LnCl_3 + 3H_2S:$$

ՀՀՏ-ների՝ Ln_2S_4 բաղադրությամբ սուլֆիդների և թթուների փոխազդեցության ժամանակ անջատվում է ծծումբ, ինչը հաստատում է դրանց բազմասուլֆիդային բնույթը.

$$Ln_2S_4 + 6HCl = 2LnCl_3 + 3H_2S + S:$$

ՀՀՏ-ների սուլֆիդներն ունեն կիսահաղորդչային հատկություններ, իսկ հալույթում օժտված են էլեկտրահաղորդականությամբ: Կիրառվում են ճշգրիտ համահալվածքների արտադրության մեջ՝ որպես հրակայուն նյութեր:

Վակուումում լանթանոիդների օքսիդների և սուլֆիդների փոխազդեցության ժամանակ բարձր ջերմաստիճանում (1350^0C) առաջանում են օքսոսուլֆիդներ.

$$2Ln_2O_3 + Ln_2S_3 \overset{t^0}{=} 3Ln_2O_2S:$$

Օքսոսուլֆիդները ջերմակայուն են, նույնիսկ 2000^0C-ում չեն քայքայվում, ջրում չեն լուծվում, սակայն հեշտությամբ լուծվում են հանքային թթուներում.

$$La_2O_2S + 6HCl = 2LnCl_3 + H_2S + 2H_2O:$$

Օքսոսուլֆիդներն օգտագործվում են լուսակիրներում՝ որպես բյուրեղային մամլամայրեր:

Ծանր քալկոգենիդների և ՀՀՏ-ների ածանցյալները նույնպես հայտնի են, սակայն դրանք դեռևս գործնական կիրառություն չունեն:

ՀՀՏ-ների **նիտրիդները** ստացվում են 1000^0C-ում տարրերի անմիջական փոխազդեցությամբ, ինչպես նաև ազոտի միջավայրում 1000^0C-ում դրանց օքսիդներն ածխով վերականգնելով.

$$2Ln + N_2 \overset{t^0}{=} 2LnN,$$

$$Ln_2O_3 + 3C + N_2 \overset{t^0}{=} 2LnN + 3CO:$$

ՀՀՏ-ների նիտրիդները **NaCl**-ի կառուցվածքով դժվարահալ նյութեր են: Այդ միացություններում մետաղի ատոմն ունի **6** կոորդինացման թիվ, որն այնքան էլ բնութագրական չէ ցերիումային խմբի տարրերին: Դրանք ունեն և՛ իոնային կապով, և՛ մետաղանման նիտրիդներ (դիէլեկտրիկ):

Խոնավ օդում և թթուների ազդեցությամբ ՀՀՏ-ների նիտրիդները քայքայվում են՝ անջատելով ամոնիակ.

$$LnN + 3H_2O = Ln(OH)_3 + NH_3,$$

$$LnN + 3HCl = LnCl_3 + NH_3:$$

Հետաքրքիր է առանձին նիտրիդների ցնդելիության համեմատությունը: Այսպես, **NbN**-ը ցնդում է **1400^{0}C**-ում, իսկ **SmN**-ը նույնիսկ **1600^{0}C**-ում չի ցնդում, ինչն ամենայն հավանակությամբ պայմանավորված է դրանցում կապի բնույթով: Լանթանոիդների նիտրիդների մեծ մասը բյուրեղային կառուցվածքի աղավաղվածության պատճառով գունավոր է (կապույտ, կարմիր և դարչնագույն):

ՀՀՏ-ների նիտրիդների նմանակներն ավելի քիչ են ուսումնասիրված: Դրանք նույնպես ունեն **NaCl**-ի կառուցվածքին նման կառուցվածք և ստացվում են նույն եղանակներով, ինչ նիտրիդները: **Ֆոսֆիդները** դանդաղ փոխազդում են ջրի հետ՝ անջատելով ֆոսֆին.

$$LnP + 3H_2O = Ln(OH)_3 + PH_3:$$

ՀՀՏ-ներն առաջացնում են տարբեր բաղադրություններով **կարբիդներ՝** LnC_2 (հայտնի են գրեթե բոլոր լանթանոիդների համար), Ln_2C_3 (**Sm – Ho**) և Ln_3S (**Sm – Lu**): Դրանք ստացվում են ՀՀՏ-ների օքսիդների և ածխի խառնուրդը **1000^{0}C** տաքացնելիս, օրինակ.

$$Ln_2O_3 + 7C = 2LnC_2 + 3CO:$$

Կարբիդները դժվարահալ նյութեր են, պարունակում են C_2^{2-} իոններ, սակայն, ի տարբերություն կալցիումի կարբիդի, ունեն մետաղական փայլ: LnC_2 բաղադրությամբ կարբիդները ջրի ազդեցությամբ քայքայվում են՝ անջատելով ացետիլեն և ջրածին.

$$2LnC_2 + 6H_2O = 2Ln(OH)_3 + 2C_2H_2 + H_2:$$

$LnSi_2$ բաղադրությամբ **սիլիցիդները**, որոնք հայտնի են գրեթե բոլոր լանթանոիդների համար, մոտ **1500^{0}C**-ում քայքայվող բյուրեղային նյութեր են:

ՀՀՏ-ների՝ տարբեր բաղադրություններով **բորիդներից** ավելի ուսումնասիրված են **հեքսաբորիդները** (LnB_6): Դրանք ստացվում են բարձր ջերմաստիճանում տարրերի

ուղղակի սինթեզով կամ չեզոք միջավայրում լանթանոիդների օքսիդների և բորի փոխազդեցությամբ.

$$Ln + 6B \overset{t^0}{=} LnB_6,$$

$$Ln_2O_3 + 14B \overset{t^0}{=} 2LnB_6 + B_2O_3:$$

Հեքսաբորիդներն ունեն բնութագրական գունավորում, օրինակ՝ EuB_6-ը մուգ գորշակարմիր է, YB_6-ը՝ սև, մյուս ՀՀՏ-ների հեքսաբորիդները գունավորված են կա՛մ կապույտ, կա՛մ կապտամանուշակագույն: Դրանք դժվարահալ են (2000÷2500^{0}C՝ տարբեր տարրերի համար): Չեն լուծվում ջրում, նույնիսկ նոսր թթուների տաք լուծույթներում, սակայն հեշտությամբ լուծվում են խիտ ազոտական թթվում և «արքայաջրում».

$$LnB_6 + 24HNO_3 = Ln(NO_3)_3 + 6H_3BO_3 + 21NO_2 + 3H_2O,$$
$$LnB_6 + 21HNO_3 + 3HCl = LnCl_3 + 6H_3BO_3 + 21NO_2 + 3H_2O:$$

Հեքսաբորիդները կիրառվում են որպես հզոր էլեկտրոնային սարքերի կատոդների բաղադրիչներ: Որոշ հեքսաբորիդներ (Sm – Gd և Dy) օժտված են նեյտրոնների կլանման մեծ հատույթով և մտնում են ատոմային ռեակտորների կարգավորիչ կաղապարաձողերի բաղադրության մեջ: Ցերիումի հեքսաբորիդը, որը կայուն է չեզոք և հիմնային միջավայրերում, օգտագործվում է որպես հրակայուն նյութ:

ՀՀՏ-ների՝ LnB_{12} բաղադրությամբ բորիդներ հայտնի են Dy-ի, Ho-ի, Er-ի, Tm-ի և Lu-ի, իսկ LnB_3 բաղադրությամբ՝ Pr-ի, Gd-ի և Yb-ի համար: Սինթեզվել է նաև LnB_2 բաղադրությամբ բորիդ:

4.24. ՀՀՏ-ՆԵՐԻ՝ +4 ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԱՍՏԻՃԱՆՈՎ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

Եթե +2 օքսիդացման աստիճան ունեն այն ՀՀՏ-ները, որոնցում ավարտված են, կիսով չափ կամ գրեթե լրացված են 4f ենթամակարդակները, ապա +4 օքսիդացման աստիճանը բնութագրական է այն ՀՀՏ-ներին, որոնց 4f ենթամակարդակները (կամ դրանց երկրորդ կեսը) նոր են սկսում լրացվել: Դեռևս չկայունացած 4f ենթամակարդակի՝ f էլեկտրոններ կորցնելու հակումն ավելի ուժեղ է արտահայտված ցերիումի դեպքում: Առաջացնելով Ce^{+4} իոն՝ Ce^0-ն կորցնում է բոլոր f էլեկտրոնները:

Հայտնի են **նեոդիումի (IV)**, **տերբիումի (IV)** և **դիսպրոզիումի (IV)** մի քանի միացություններ, սակայն դրանք նույնիսկ ֆտորիդային $M_3[LnF_7]$ կոմպլեքսներում կայունացման ժամանակ շատ անկայուն են և արագ վերականգնվում են՝ ձեռք բերելով **+3** օքսիդացման աստիճան:

Ընդհանրապես անօրգանական կատիոն-անիոն իոնային կապով միացություններից կայուն են մետաղի՝ բարձր օքսիդացման աստիճանով այն միացությունները, որոնցում անիոնի չափերը փոքր են, իսկ դրական լիցքի խտությունը՝ մեծ: Այդպիսի պայմանների բավարարում են ավելի էլեկտրաբացասական տարրերի, առաջին հերթին՝ ֆտորի և թթվածնի անիոնները: Հատկապես թթվածնային միացություններում և ֆտորիդներում (պարզ կամ բարդ) է մետաղ տարրը ձեռք բերում բարձր օքսիդացման աստիճան: Նման օրինակները շատ են. այդպիսին են օքսոանիոնները՝ NpO_4^-, MnO_4^- և PuO_4^-, օքսիդները՝ Ag_2O_2, PrO_2 և TbO_2, և $Cs_3[PrF_7]$ տեսակի կոմպլեքսները և այլն:

Բացի CeO_2, PrO_2 և TbO_2 օքսիդներից, որոնցում ՀՀՏ-ները կայունանում են **+4** օքսիդացման աստիճանում, հայտնի են Pr_6O_{11}, Tb_7O_{12} և խառը արժեքականությամբ այլ օքսիդներ, որոնք պարունակում են **+3** և **+4** օքսիդացման աստիճաններով ՀՀՏ-ներ: Դրանք առաջանում են Pr^{3+} և Tb^{3+} օքսալատներն օդում 900^0C մասամբ տաքացնելիս:

Ցերիումի երկօքսիդի և ալկալիական մետաղների օքսիդների կամ պերօքսիդների եռակալման ժամանակ առաջանում են **ցերատներ (IV)**.

$$2CeO_2 + 2Na_2O_2 \overset{t^0}{=} 2Na_2CeO_3 + O_2:$$

Ցերատների առաջացումը երբեմն դիտվում է որպես ցերիումի (IV) միացությունների երկդիմի հատկությունների դրսևորում:

Բարձրարժեք ֆտորիդների ստացման համար որպես ֆտորացնող ազդանյութ հաճախ օգտագործվում են ազնիվ գազի ֆտորիդներ: Այսպես, PrF_4-ի սինթեզի համար որպես օքսիդիչ կիրառվում է KrF_2: Կրիպտոնի ֆտորիդը անկայուն է և արդեն սենյակային ջերմաստիճանում անջատում է ատոմար ֆտոր, որն ամենաուժեղ օքսիդիչն է.

$$PrO_2 + 2KrF_2 = PrF_4 + 2Kr + O_2:$$

ՀՀՏ-ների՝ **+4** օքսիդացման աստիճանով օքսիդները և ֆտորիդները պինդ միացություններ են: Դրանցում Ln^{4+} իոնները կայունացված են բյուրեղային կառուցվածքի էներգիայով: Պինդ վիճակով դրանք լուծույթ անցկացնել հնարավոր չէ, քանի որ ջրով վերականգնվում են.

$$2Ln^{4+} + 2H_2O = Ln^{3+} + 2H^+ + H_2O_2:$$

Ցերիումի (IV) միացություններն իրենց օքսիդացնող ունակությամբ և թթվահիմնային հատկություններով նման են **3d** տարրերին (երկաթ **(III)**): Ինչպես **d** տարրերի, այնպես էլ լանթանոիդների դեպքում, օքսիդացման աստիճանի աճին զուգընթաց դիտվում է հիդրոքսիդների թթվային հատկության և օքսիդացնող ունակության ուժեղացում: Այդպիսին է **ցերիումի (IV) երկդիմի հիդրոքսիդը**, որը փոփոխական բաղադրությամբ բաց դեղին նստվածքի տեսքով անջատվում է ցերիումի **(IV)** աղերի ջրային լուծույթների հիմնայնացման ժամանակ.

$$Ce(SO_4)_2 + 4NaOH + (X - 2)H_2O = CeO_2 \cdot XH_2O + 2Na_2SO_4:$$

$CeCl_3$-ի անգույն լուծույթի վրա նատրիումի հիդրոքսիդի լուծույթով ազդելիս առաջանում է $Ce(OH)_3$-ի սպիտակ նստվածք, որը կարճ ժամանակ անց հիմնային միջավայրում օդի թթվածնով ցերիումի **(III)** արագ օքսիդացման պատճառով ստանում է դեղին գույն.

$$4Ce(OH)_3 + O_2 + (4X - 6)H_2O = 4CeO_2 \cdot XH_2O:$$

Քառարժեք ցերիումի հիդրոքսիդն ունի ավելի թույլ հիմնային հատկություն, քան եռարժեք ցերիումինը: Ce^{4+}-ի իոնային շառավիղը (**0,087 նմ**) զգալիորեն փոքր է Ce^{3+}-ի իոնային շառավղից (**0,101 նմ**):

Ցերիումի **(III)** հիդրոքսիդը H_2O_2-ով օքսիդացնելիս առաջանում է **պերօքսիդային** միացության կարմրագորշ նստվածք.

$$2Ce(OH)_3 + 3H_2O_2 = 2Ce(OH)_3(OOH) + 2H_2O:$$

Տրած ռեակցիան ցերիումի **(III)** իոնների որակական հայտնաբերման ռեակցիա է:

Նշված պերօքսիդային միացության ճիշտ բաղադրությունը և կառուցվածքը հայտնի չեն: Լուծույթը եռացնելիս նստվածքը քայքայվում է՝ փոխարկվելով հիդրատացված ցերիումի երկօքսիդի:

Ցերիումի (IV) քլորիդը հայտնի չէ, թեև աղաթթվային միջավայրում ցերիումի **(III)** քլորիդի լուծույթով քլոր անցկացնելիս ստացվում է կոմպլեքսային թթվի մուգ կարմիր լուծույթ, որից հեշտությամբ կարելի է նստեցնել դրա աղը.

$$2CeCl_2 + Cl_2 + 4HCl = 2H_2[CeCl_6],$$
$$H_2[CeCl_6] + 2CsCl = Cs_2[CeCl_6] + 2HCl:$$

Ցերիումի (IV) նիտրատը ($Ce(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$) գոյություն ունի միայն ցածր ջերմաստիճաններում, հեշտությամբ հիդրոլիզվում է սեփական բյուրեղաջրում՝ առաջացնելով

օքսոաղ: Հենց այդ աղն է առաջանում խիտ ազոտական թթվում ցերիումի երկօքսիդի լուծման ժամանակ.

$$2CeO_2 + 6HNO_3 = Ce_2O(NO_3)_6 + 3H_2O:$$

Թթվի ավելցուկի դեպքում $Ce_2O(NO_3)_6$-ը ստանում է նարնջագույն գունավորում, ինչը պայմանավորված է $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ կոմպլեքսային անիոնի առաջացմամբ, որն ամոնիումի իոնների ավելացման ժամանակ հեշտությամբ բյուրեղանում է կրկնակի նիտրատի տեսքով.

$$CeO_2 + 4HNO_3 + 2NH_4NO_3 = (NH_4)_2[Ce(NO_3)_6] + 2H_2O:$$

Ստացված բյուրեղները հեշտությամբ բաժանվում են ֆիլտրումով և կարող են բարձր մաքրությամբ ցերիումի միացություններ ստանալու համար ազոտական թթվի նոսր լուծույթից վերաբյուրեղացվել:

Ցերիումի (IV) օքսիդի և խիտ ծծմբական թթվի փոխազդեցության ժամանակ առաջանում է ցերիումի (IV) սուլֆատ.

$$CeO_2 + 2H_2SO_4 = Ce(SO_4)_2 + 2H_2O:$$

Նույն միացությունն է ստացվում նաև ծծմբական թթվի միջավայրում ցերիումի (III) սուլֆատն ամոնիումի պերսուլֆատով օքսիդացնելիս.

$$Ce_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2S_2O_8 = 2Ce(SO_4)_2 + (NH_4)_2SO_4:$$

Ցերիումի (IV) սուլֆատը ջրային լուծույթից բյուրեղանում է դեղին օկտահիդրատի ($Cs(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$) բյուրեղների տեսքով: Այդ միացության չորս մոլեկուլ ջուրը արտաքին ոլորտային է՝ $[Cs(SO_4)_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$:

Ի տարբերություն լանթանոիդների (III) աղերի՝ ցերիումի (IV) աղերը հեշտությամբ հիդրոլիզվում են՝ ենթարկվելով պոլիկոնդենսացման: Այսպես, ցերիումի սուլֆատի լուծույթում առկա են $[Ce_2(OH)_4]^{4+}$, $[Ce_2(OH)_3]^{5+}$ և բյուրեղային վիճակում անջատված $[C_6O_4(OH)_4]^{12+}$ իոններ:

Ցերիումի (IV) կարբոնատը և **ֆոսֆատը** հայտնի են միայն կոմպլեքսի կամ կրկնակի աղի տեսքով, օրինակ՝ $Na_6[Ce(CO_3)_5$ և $Ca_{19}Ce(PO_4)_{14}$:

Ցերիումի (IV) միացություններն օրգանական քիմիայում կիրառվում են որպես օքսիդիչներ, օրինակ՝ տոլուոլը որպես օքսիդիչ կիրառվում է բենզալդեհիդի օքսիդացման ժամանակ:

Մեծ քանակությամբ CeO_2 պարունակող ՀՀՏ-ների օքսիդները (այսպես կոչված «պոլիրիտ») օգտագործվում են որպես ապակու ողորկիչներ: Պոլիրիտն իր այդ հատ-

կությամբ բավականին գերազանցում է «կրոկուսին» (Fe_2O_3-ի պարունակությամբ ողորկիչ միջոց):

4.25. ՀՀՏ-ՆԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Երկար ժամանակ ընդունված էր, որ դոնորաակցեպտորային կապ առաջացնելու համար պիտանի օրբիտալների բացակայության պատճառով ՀՀՏ-ներն ունակ չեն կոմպլեքսագոյացման: Ի հաշիվ իոն-դիպոլային փոխազդեցության՝ լիգանդների կոորդինացումը ՀՀՏ-ի կենտրոնական իոնով նույնպես արդյունավետ չի համարվում, քանի որ Ln^{3+} իոնների շառավիղը բավական մեծ է, հետևաբար դրական լիցքի խտությունը և բևեռացնող ազդեցությունը փոքր են:

Իրոք, այն կոմպլեքսները, որոնք երկարժեք հողալկալիական մետաղների նման առաջացնում են եռարժեք ՀՀՏ-ները սովորական անօրգանական լիգանդների (ամոնիակ, ցիանիդ, նիտրատ, սուլֆատ, հիդրոսուլֆատ և հալոգենիդ իոններ) հետ, շատ անկայուն են: Նոսր լուծույթներում դրանք լրիվ դիսոցվում են, չնայած լուծույթները խտացնելիս առաջացնում են կրկնակի աղի տեսքով հետագա բյուրեղացումով իոնային խմբավորումներ: Այսպես, ցերիումի ենթախմբի (**Pr, Nd, Sm**) ՀՀՏ-ների խառնուրդների արդյունավետ բաժանման համար օգտագործվում է ՀՀՏ-ների և մագնեզիումի կրկնակի նիտրատը ($3Mg(NO_3)_2 \cdot 2Ln(NO_3)_3 \cdot 24H_2O$), որը կարելի է ներկայացնել որպես $[Mg(OH_2)_6]_3[Ln(NO_3)_6(OH_2)_6]$ բաղադրությամբ նիտրատային կոմպլեքս: Կրկնակի աղերի թվին է պատկանում նաև ՀՀՏ-ների խառնուրդների ցերիումային և իտրիումային ենթախմբերի բաժանման համար օգտագործվող $Na_2SO_4 \cdot Ln_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ բաղադրությամբ կրկնակի սուլֆատը կամ $Na_2[Ln_2(SO_4)_3(OH_2)_2$ կոմպլեքսը:

ՀՀՏ-ներն ունակ են առաջացնելու կայուն կոմպլեքսներ, բայց միայն բազմադենտանտային լիգանդների հետ: Այդպիսի լիգանդների հետ կենտրոնական ատոմի (կամ իոնի) մի քանի կոորդինացման կապերի միաժամանակյա առաջացման հետևանքով առաջանում են չանչանման օղակներ, այդ պատճառով այդպիսի կոմպլեքսներն անվանվում են խելատային, այսինքն՝ չանչանման:

ՀՀՏ-ների խելատային միացություններից ամենից առաջ հայտնի են դարձել որպես լիգանդ օգտագործվող կիտրոնաթթվի մնացորդների հետ դրանց առաջացրած միացությունները:

Կիտրոնաթթուն՝ **CHO**-ն (կամ **H[CHO]**, կրճատ նշանակումը՝ **HCit**), եռհիմնային է և պարունակում է հետևյալ ֆունկցիոնալ խմբերը.

Կիտրոնաթթուն կարող է լինել եռդենտանտ լիգանդ, երբ դրա երեք կարբոքսիլ խմբերից յուրաքանչյուրը կոորդինացվում է կենտրոնական իոնով միայն մեկ թթվածնի ատոմի միջոցով, քառադենտանտ, երբ կոորդինացվում է նաև հիդրոքսիլ խմբի թթվածնով (սովորաբար առանց պրոտոնի անջատման), և հեպտադենտանտ, երբ մետաղի կատիոնը կոորդինացվում է և՛ հիդրոքիսլ խմբի թթվածնով, և՛ յուրաքանչյուր կարբոքսիլ խմբի երկու թթվածիններով (այսինքն՝ յուրաքանչյուր **COO⁻** խումբ դրսևորում է երկդենտանտություն):

Կախված սինթեզի պայմաններից՝ ՀՀՏ-ների **(III)** իոնները կիտրոնաթթվի (**HCit**) հետ առաջացնում են տարբեր բաղադրություններով կոմպլեքսներ: Ավելի լավ ուսումնասիրված են մոնոցիտրատները (**[LnCit] • XH_2O**) և երկցիտրատները (**M[LnCit] • XH_2O**, որտեղ **M**-ը ալկալիական մետաղն է): Մոնոցիտրատները քիչ լուծելի են: Սակայն լիգանդի **Cit** անիոնի ավելցուկի դեպքում, որը լուծույթ է ներմուծվում սովորաբար **NaCit**-ի տեսքով, **[LnCit] • XH_2O**-ը երկցիտրատի փոխարկվելու հետևանքով լավ լուծվում է.

$$[LnCit]_{պ} + NaCit \leftrightarrows Na[LnCit]_{ելթ}:$$

Ցիտրատներն առաջին կոմպլեքսային միացություններն էին, որոնք օգտագործվեցին իոնափոխանակային եղանակով ՀՀՏ-ների բաժանման համար:

ՀՀՏ-ների բաժանման համար առավել նպատաահարմար է օգտագործել բազմադենտանտային լիգանդներով կոմպլեքսային միացությունները: Նման բարդ միացություններում ՀՀՏ-ների իոնային շառավիղների ոչ մեծ տարբերությունը կարծես բազմապատկվում է՝ դառնալով ավելի նկատելի: Տարբեր ՀՀՏ-ների իոնային շառավիղների փոքր տարբերությունը բարդ խելատային կոմպլեքսների հատկությունների վրա ավելի ուժեղ է ազդում, քան «հասարակ» միացությունների (հիդրոքսիդ, նիտրատ, քլորիդ և այլն): Այդ պատճառով կոմպլեքսային միացությունները բաժանման համար արդյունավետ են:

Ամենալայն կիրառություն ունեցող կոմպլեքսոնը էթիլեներկամինքառաքացախաթթուն է (**H_4(ЭDTA)**): Այն պարունակում է ազոտի երկու ու թթվածնի ութ դոնոր ատոմ և

կարող է լինել առավելագույնը տասադենտանտային լիգանդ: Կոմպլեքսոնի առաջացրած բոլոր կոմպլեքսային միացությունները կոչվում են **կոմպլեքսոնատներ**:

Լանթանոիդների շարքում կոմպլեքսային միացությունների կայունությունը ձախից աջ աճում է, ինչը կապված է լանթանոիդային սեղմման հետ. որքան փոքր է Ln^{3+} իոնի շառավիղը, այնքան ուժեղ է ՀՀՏ (III)-լիգանդ իոն-դիպոլային փոխազդեցությունը:

XX դ. 60-ականներին հայտնաբերվել են ՀՀՏ-ների ցնդող կոմպլեքսային միացություններ: Դա շատ անսպասելի էր, քանի որ այն ժամանակներում ընդունված էր այն տեսակետը, որ ՀՀՏ-ները չեն կարող առաջացնել մոլեկուլային կառուցվածքով համարժեք կոմպլեքսային միացություններ, որոնք ունեն թույլ տաքացնելիս քայքայվող և գոլորշու վերածվող անկայուն բյուրեղներ:

ՀՀՏ-ների ցնդող կոմպլեքսային միացություններից առավել լավ ուսումնասիրված են խելատային միացությունների տրիս-β-երկկետոնատները.

որտեղ **R**-ը ածխաջրածնային ռադիկալն է, **Э**-ՀՀՏ-ն՝ երկկետոնատ իոնը:

$ЭL_3$ մոլեկուլը պարունակում է վեցանդամանի երեք խելատային օղակներ, որոնք աչքի են ընկնում բարձր կայունությամբ: Այդտեղ **$Э^{3+}$ – L** կապը հիմնականում իոնային է, բայց և այնպես **$ЭL_3$** միացություններն ունեն մոլեկուլային կառուցվածք, ինչը բնորոշ է քիչ բևեռացված օրգանական նյութերին. **$ЭL_3$** մոլեկուլի «իոնային մասը» խիստ էկրանացվում է β-երկկետոնի ածխաջրածնային ռադիկալներով: Այդ պատճառով **$ЭL_3$** իոնային միացությունն արդեն **100-200^{0}C**-ում նկատելիորեն ցնդում է:

Ստացվել են ՀՀՏ-ների ցնդող միացությունների այլ դասեր ևս, մասնավորապես՝ ՀՀՏ-ների կարբոքսիլատները: Օրինակ կարող են ծառայել պիվալևային թթվի (**$(CH_3)_3$ CCOOH**, կրճատ՝ **HPi**) առաջացրած կոմպլեքսները: Այսպես կոչված պիվալատներն ունեն **$Ln(Piv)_3$** բաղադրություն և պոլիմերներ են: Ի հաշիվ կարբոքսիլ խմբի երկդենտանտության՝ **Piv** անիոնը կատարում է կամրջակի դեր: ՀՀՏ-ների **(III)** պիվալատների պոլիմերային կառուցվածքով է պայմանավորված այն, որ դրանց՝ գոլորշու փոխարկվելու համար անհրաժեշտ է ավելի բարձր ջերմաստիճան (**300-400^{0}C**), քան ՀՀՏ-ների **β**-կետոնատներին: Միջին ջերմաստիճանում որոշակիորեն ցնդում են նաև ՀՀՏ-ների մետաղօրգանական միացությունները:

4.26. ՀՀՏ-ՆԵՐԻ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ԴԵՐԸ

Պարբերական համակարգի 3-րդ խմբի տարրերը պատկանում են «խառնուրդային» տարրերի թվին: **Sc, Y, La, Pr, Sm** և այլք հայտնաբերվել են մարդու և կենդանիների օրգանիզմներում: Օրգանիզմում դրանց պարունակության վերաբերյալ տվյալներ չկան, իսկ կենսաբանական դերը դեռ պարզված չէ: Դրան զուգահեռ՝ ներկայումս մշակվում են դեղային պատրաստուկներ՝ հիմնվելով ՀՀՏ-ների կոմպլեքսային միացությունների վրա: Ընդ որում, օգտագործվում են կայուն միացություններ, որոնք ՀՀՏ-ներն առաջացնում են կոմպլեքսոնների, պոլիֆոսֆատների β-երկկետոնների, պոլիֆենոլների և այլ բազմադենտանտային լիգանդների հետ: Կարելի է ենթադրել, որ դրանց առկայությունն օրգանիզմում կարող է առաջացնել էական փոփոխություններ մի շարք կենսաքիմիական ռեակցիաներում:

Կենսոլորտում պարբերական համակարգի 3-րդ խմբի տարրերի ցածր պարունակությունը թույլ է տալիս հաշվի չառնել դրանց կենսաբանական ազդեցությունը, սակայն մարդու գործունեության և արդյունաբերության մեջ նյութերի նոր տեսակների կիրառման հետևանքով աճում է ՀՀՏ-ներ պարունակող թափոնների և կեղտաջրերի քանակը, ինչը հանգեցնում է շրջակա միջավայրի աղտոտմանը, և մեծանում է այդ տարրերի՝ օրգանիզմ թափանցելու հավանականությունը:

Քանի որ ՀՀՏ-ների եռարժեք ու հողալկալիական մետաղների երկարժեք կատիոնների ու ազնիվ գազի արտաքին էլեկտրոնային թաղանթները նույն տիպի են, հետևաբար դրանց հատկությունները նման են. Ca^{2+} և La^{3+} իոնների շառավիղները մեծությամբ գրեթե հավասար են (համապատասխանաբար **0,100 նմ** և **0,103 մն**), նման են դրանց բևեռացման բնութագրերը: Սակայն ՀՀՏ-ների իոնների դրական լիցքերի խտությունն ավելի մեծ է, քան հողալկալիական մետաղների իոններինը, ինչը հնարավոր է դարձնում հողալկալիական մետաղների իոնների փոխարինումը (կենդանական և բուսական օրգանիզմներում) ՀՀՏ-ների իոններով: Բոլոր ՀՀՏ-ները բնութագրվում են ատոմային և իոնային շառավիղների, իոնացման էներգիաների և կոորդինացման թվերի իրար մոտ արժեքներով, ինչով էլ պայմանավորված է կենսալիգանդների մոլեկուլներում միևնույն ֆունկցիոնալ խմբերի հետ կապեր առաջացնելու հակումը: Այսպիսով, տարբեր ՀՀՏ-ներ պետք է որ ունենան միևնույն կենսաբանական ակտիվությունը:

ՀՀՏ-ները սկսել են օգտագործել բժշկության մեջ՝ հիմք ունենալով դրանց կոմպլեքսագոյացման հատկությունը: Օրինակ՝ նյութափոխանակության ընթացքում դեղերի կամ արյան տարբեր բաղադրիչների տեղաշարժին հետևելու համար կենդանի

օրգանիզմ են ներմուծում որոշ ՀՀՏ-ների լուսարձակող իոններ (առաջին հերթին՝ Er^{5+}): Ստեղծված են ՀՀՏ-ներ պարունակող դեղամիջոցային պատրաստուկներ, որոնք կարգավորում են Ca^{2+}-ի իոնափոխանակությունը և արգելակում են ուռուցքային բջիջների աճը: Գադոլինիումի միացությունները, որոնք ունեն վառ արտահայտված պարամագնիսական հատկություններ, մագնիսառեզոնանսային նշագրության մեջ (տոմոգրաֆիա) օգտագործվում են որպես պարամագնիսական նշան: ՀՀՏ-ների որոշ աղեր օգտագործվում են խցանումների (տրոմբ) դեմ պայքարում՝ որպես հակամակարդիչներ:

Վերջերս հաստատվել է, որ ՀՀՏ-ների որոշ կրաուն-տեղակալված ֆտալոցիանատներ ընտրողաբար կուտակվում են ուռուցքային հյուսվածքներում և բավական հեշտ դուրս են գալիս օրգանիզմից: Ուռուցքի մեջ ներարկված այդ միացությունները կարմիր լույսով ճառագայթելիս անջատում են սինգլետային թթվածին, ինչը հանգեցնում է ուռուցքագոյացությունների ընտրողական ոչնչացման: Այդ հեռանկարային եղանակի հետ հետազոտողները մեծ հույսեր են կապում ուռուցքային հիվանդությունների բուժման գործում:

4.27. ԱԿՏԻՆԻՈՒՄ ԵՎ ԱԿՏԻՆՈԻԴՆԵՐ: ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

ՀՀՏ-ներից բացի՝ 3-րդ խմբին են պատկանում նաև **ակտինիումը** և դրան հաջորդող **14 տարր** (**Th – Lr**)՝ **ակտինոիդներ** ընդհանուր անվանումով: Ի տարբերություն **լանթանի** և **լանթանոիդների՝ ակտինիումը** և բոլոր **5f տարրերը ճառագայթաակտիվ** են, այսինքն՝ չունեն կայուն իզոտոպներ: Միայն **Ac**-ը, **Th**-ը, **Pa**-ը և **U**-ը բնական ճառագայթաակտիվ տարրեր են, իսկ մյուսները **(№ 93-103)** սինթեզվել են արհեստական եղանակով:

Ակտինոիդները երբեմն բաժանվում են **կյուրիումի** (**Th – Cm**) և **բերկլիումի** (**Bk – Lr**) ենթախմբերի: Պարբերական համակարգում ուրանին հաջորդող տարրերն անվանվում են **անդրուրանային**: Այդ տերմինը վերաբերում է ոչ միայն **5f** տարրերին՝ սկսած **նեպտունիումից**, այլ նաև **7**-րդ խմբի **d** տարրերին:

Ակտինոիդների ատոմներում լանթանոիդների ատոմների նման սկսում է լրացվել **f** ենթամակարդակը: Սակայն **ակտինիումի** և դրան հաջորդող **թորիումի** ատոմներում էլեկտրոնը լրացնում է **6d** օրբիտալը: Այսպիսով ակտինիումը և թորիումը չգրգռված վիճակում **f** տարրեր չեն: Թորիումին հաջորդող տարրերում **f** էլեկտրոնների թիվը հաջորդաբար ավելանում է (դա նախ և առաջ նկատվում է **պրոտակտինիումի** ատոմում)՝

նոբելիումի ատոմում հասնելով **14**-ի (աղյուսակ 4.4): Ինչպես լանթանոիդների դեպքում, այստեղ ևս շարքի մեջտեղում էլեկտրոնների միալար աճը խախտվում է, ինչը կապված է կիսով չափ լրացված ենթամակարդակի կայունության բարձրացման հետ: **4f** տարրերի նման դրանց բնութագրական են ատոմի մեծ չափսերը և բարձր կոորդինացման թվերը (որպես կանոն՝ **7-10**, առավելագույնը՝ **14**):

Իոնացման էներգիայի և օրբիտալային շառավղի փոփոխությունները նման են լանթանոիդների շարքում դիտվող համապատասխան փոփոխություններին:

Ոչ մի **5f** տարր չունի կայուն իզոտոպ: Կարգաթվի աճին զուգահեռ՝ ակտինոիդների համեմատաբար կայուն իզոտոպի կիսատրոհման պարբերությունը փոքրանում է (աղյուսակ 4.4):

Աղյուսակ 4.4

Ակտինիումի և ակտինոիդների հատկությունները

Հատկությունը	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am
Բնական իզոտոպների թիվը	–	1	–	3	–	–	–
Երկարակյաց իզոտոպի կիսատրոհման պարբերությունը	^{227}Ac, 21,8 տարի	^{232}Th, 14,000 մլն տարի	^{231}Pa, 32,500 տարի	^{233}U, 4470 մլն տարի	^{237}Np, 2,14 մլն տարի	^{244}Pu, 8,2 մլն տարի	^{243}Am, 7370 տարի
Էլեկտրոնային ուրվագիծը հիմնական վիճակում	$7s^26d^1$	$7s^26d^2$	$7s^25f^26d^1$	$7s^25f^36d^1$	$7s^25f^46d^1$	$7s^25f^56d^1$	$7s^25f^7$
Մետաղական շառավիղը, նմ	0,203	0,180	0,162	0,153	0,150	0,162	0,173
Իոնային շառավիղը, նմ M^{4+} M^{3+}	 – 0,126	 0,114 –	 0,104 0,118	 0,103 0,118	 0,101 0,116	 0,100 0,115	 0,099 0,144
Հալման ջերմաստիճանը, ^{0}C	1050	1750	1572	1130	640	640	1176
Եռման ջերմաստիճանը, ^{0}C	3330	4800	4400	3800	3900	3230	2610
Ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալը, Վ E^0 (M^{4+}/M^0) E^0 (M^{3+}/M^0)	 – -2,13	 -1,83 –	 -1,47 –	 -1,38 –	 -1,30 -1,79	 -1,25 -2,00	 -0,90 -2,70
Էլեկտրաբացասականությունը	1,00	1,11	1,14	1,22	1,22	1,22	1,20
Օքսիդացման աստիճանը	0, +3	0, (+3), +4	0, +3, (+4), +5	0, (+3), +4, +5	0, (+3), +4, +5	0, (+3), +4, +5	0, (+2), +3, +4, +5, +6, (+7)

Հատկությունը	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Բնական իզոտոպների թիվը	–	–	–	–	–	–	–	–
Երկարակյաց իզոտոպի կիսատրոհման պարբերությունը	^{247}Cm, 15,6 մլն. տարի	^{242}Bk, 1400 տարի	^{251}Cf, 900 տարի	^{252}Es, 1,29 տարի	^{257}Fm, 100,5 օր	^{258}Md, 50 օր	^{259}No, 58 րոպե	^{260}Lr, 261 րոպե
Էլեկտրոնային ուրվագիծը հիմնական վիճակում	$7s^25f^76d^1$	$7s^25f^9$	$7s25f^{10}$	$7s^25f^{11}$	$7s^25f^{12}$	$7s^25f^{13}$	$7s^25f^{14}$	$7s^25f^{14}6d^1$
Մետաղական	0,174	0,170	0,186	–	–	–	–	–

շառավիղը, նմ								
Իոնային շառավիղը, նմ M^{4+} M^{3+}	0,099 0,112	0,097 0,110	0,096 0,109	0,085 0,098	0,084 0,091	0,084 0,090	0,084 0,095	0,083 0,088
Հալման ջերմաստիճանը, ^{0}C	1340	1050	900	860	1530	830	830	1630
Եռման ջերմաստիճանը, ^{0}C	–	–	–	–	–	–	–	–
Ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալը, Վ E^0 (M^{4+}/M^0) E^0 (M^{3+}/M^0)	-0,75 -2,06	-0,55 -1,96	-0,59 -1,97	-0,36 -1,98	-0,29 -1,96	– -1,74	– -1,20	– -2,10
էլեկտրաբացասա-կանությունը	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20
Օքսիդացման աստիճանը	0, (+2), +3, +4, +5, (+6)	0, (+2), +3, +4	0, +2, +3, +4	0, +2, +3, (+4),	0, +2, +3	0, +2, +3	0, +2, +3	0, +3

Հաստատված է, որ **ռելյատիվիստական** երևույթի հետևանքով լանթանոիդների շարքի թեթև տարրերի (**Th – Cm**) **5f** էլեկտրոններն էներգիայով և տարածական դասավորությամբ նման են **6d** էլեկտրոններին:

Ռելյատիվիստական երևույթը դրսևորվում է ծանր տարրերի ատոմներում (**Z > 60**) և արտահայտվում է լույսի արագությանը շատ մոտ արագությամբ շարժվող մասնիկների զանգվածի մեծացմամբ՝ համեմատած հանգստի վիճակում ունեցած զանգվածի հետ: Արագ շարժվող էլեկտրոնների ծանրանալու պատճառով ուժեղանում է ատոմի միջուկի հետ դրանց փոխազդեցությունը, որի հետևանքով տեղի է ունենում ատոմային օրբիտալների «սեղմում», ինչով պայմանավորված՝ փոքրանում է տարբեր ենթամակարդակների վրա գտնվող էլեկտրոնների էներգիաների տարբերությունը: Ակտինոիդներում ռելյատիվիստական երևույթն արտահայտվում է **5f** և **6d** էլեկտրոնների էներգիաների համահարթեցմամբ:

Ռելյատիվիստական երևույթի հետևանքով լանթանոիդների **4f** էլեկտրոնները խիստ էկրանացված են $5s^2 5p^6$ էլեկտրոններով և քիմիական կապի առաջացմանը չեն մասնակցում, իսկ ակտինոիդների **5f** էլեկտրոնները մասնակցում են: Այս հատկությամբ ակտինոիդները նման են **d** տարրերին, այսինքն՝ դրանց բնորոշ է փոփոխական, մասամբ՝ բարձր օքսիդացման աստիճանը (օրինակ՝ **նեպտունիումի** օքսիդացման աստիճանը **+7** է): Այսպես, ակտինոիդների միացություններում դրսևորվող հնարավոր օքսիդացման աստիճանների շրջանակը **5f** էլեկտրոնների թվի աճին համապատասխան ընդլայնվում է: **Ակտինիումը** հանդես է գալիս **+3** օքսիդացման աստիճանով, **թորիումը՝ +4**, **պրոտակտինիումը՝ +5** (չնայած ջրային լուծույթներում կարող է վերականգնվել՝

ձեռք բերելով մինչև **+4** օքսիդացման աստիճան), **ուրանը՝ +3, +4** և **+6**, **նեպտունիումը** և **պլուտոնիումը՝ +3**-ից մինչև **+7**: Այնուհետև, սկսած **ամերիցիումից,** օքսիդացման աստիճանների թիվը սկսում է կրճատվել (նկ. 4.16): Դա պայմանավորված է էլեկտրոնների լրացմանը զուգընթաց **f** մակարդակի կայունացմամբ: Սա հիշեցնում է **3d** տարրերին, որոնց դեպքում, սկսած երկաթից (**Fe – Co – Ni – Zm – Cu – Zn** շարքում), աճում է **+2** օքսիդացման աստիճանի կայունությունը:

Նկ. 4.16. Ակտինիումի և ակտինոիդների հնարավոր օքսիդացման աստիճանները միացություններում (• - ավելի կայուն օքսիդացման աստիճանը , 0, □ - ջրային լուծույթում և միայն պինդ ֆազային վիճակում քիչ կայուն օքսիդացման աստիճանները)

An^{4+}/An^{3+} զույգի ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալների արժեքից (նկ. 4.17) հետևում է, որ ջրային լուծույթներում **թորիումի +4** օքսիդացման աստիճանը գործնականում միակն է նաև դրան հաջորդող **պրոտակտինիումի** և **ուրանի** համար:

Նկ. 4.17. 5f տարրերի E^0 (An^{4+}/An^{3+}) ստանդարտ էլեկտրոդային (գիծ 1) և E^0 (An^{3+}/An^{32+}) (գիծ 2) պոտենցիալների փոփոխությունը

5f տարրերի շարքով հաջորդական անցման ժամանակ աճում է բարձր օքսիդացման աստիճանների կայունությունը, այնպես որ ջրային լուծույթներում **ամերիցիումը** և **կյուրիումը** կարող են կայունացվել ֆտորիդային կոմպլեքսների տեսքով: Դրանց հաջորդող տարրերին տվյալ օքսիդացման աստիճանները բնորոշ չեն: Բացառություն է **բերկլիումը**. կորի վրա դրան համապատասխանում է մինիմում: Բերկլիումի **(IV)** միացությունների բարձր կայունությունը պայմանավորված է կիսով չափ լրացված f մակարդակի էլեկտրոնային ուրվագծով ($Bk^{4+}f^7$):

Ակտինոիդների E^0 (An^{3+}/An^{32+}) արժեքների կախվածությունը կարգաթվից (նկ. 4.17, գիծ 2) ցույց է տալիս է **+2** օքսիդացման աստիճանի կայունության հաջորդական աճը, ինչն ավելի բնութագրական է շարքի վերջին տարրերին: Այսպես, պարզվում է, որ մենդելևիումի դեպքում տվյալ օքսիդացման աստիճանն ավելի կայուն է, քան **եվրոպիումի**. մենդելևիումի միացությունները հիշեցնում են բարիումի և ռադիումի աղերին:

Նախկինում պարբերական համակարգն ավարտվում էր **ուրանով**, դրանում բացակայում էին ակտինոիդները, իսկ **5f** տարրերը մտնում էին երկրորդական ենթախմբերի մեջ: **Թորիումը** ներառում էին **տիտանի** ենթախմբում, **պրոտակտինիումը՝ վանադիումի**, իսկ **ուրանը՝ քրոմի**: Նման դասակարգումը զուրկ չէ տրամաբանությունից, քանի որ, դատելով աղյուսակ 4.4-ից, թորիումը տիտանի, ցիրկոնիումի և հաֆնիումի, այսինքն՝ $ns^2(n-1)d^2$ ուրվագծով տարրերի էլեկտրոնային նմանակն է: Պրոտակտինիումի ուրվագիծը ($7s^25f^26d^2$) փոքր-ինչ տարբերվում է 5-րդ խմբի տարրերի ($ns^2(n-1)d^3$) ուրվագծից, սակայն այդ տարբերությունն էական չէ, քանի որ **5f** և **6d** էլեկտրոններն էներգիայով մոտ են և հեշտությամբ կարող են մի օրբիտալից անցնել մյուսին: Բարձր օքսիդացման աստիճանում այդ տարրերը լրիվ էլեկտրոնային նմանակներ են: Այդպիսի նմանություն կարելի է տեսնել ուրանի և 6-րդ խմբի տարրերի էլեկտրոնային ուրվագծերի միջև: Միևնույն ժամանակ ուրանը քիմիական հատկություններով լիովին տարբերվում է 6-րդ խմբի տարրերից:

Միջուկի լիցքի աճին զուգընթաց՝ **5f** էլեկտրոնային շերտի չափսերի փոքրացումը հանգեցնում է իոնային շառավղի հաջորդական փոքրացման, ինչն անվանվում է **ակտինոիդային սեղմում**, որը նման է լանթանոիդային սեղմմանը:

Ակտինոիդների A_n^{m+} իոնները ջրային լուծույթներում հիդրոլիզվում են՝ հաճախ առաջացնելով **բազմամիջուկային օքսոհիդրոքսոկատիոններ**: Իոնային շառավղի փոքրացման հետ հիդրոլիզվելու հակումը $Th^{4+} – U^{4+} – Np^{4+} – Pu^{4+}$ շարքում թուլանում է: Օրինակ՝ պլուտոնիումի վարդագույն սուլֆատը ($Pu(SO_4)_2$) ջրում հեշտությամբ փոխարկվում է նարնջագույն հիդրոքսոաղի ($Pu_2(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$):

Ուրանին, նեպտունիումին և պլուտոնիումին բնութագրական է ոչ միայն ակվակոմպլեքսների տեսքով, այլ նաև ավելի բարդ միացություններում պահպանվող AnO_2^{m+} գծային **օքսոկատիոնների** առաջացումը:

Հարկ է նշել, որ ակտինոիդների ճառագայթաակտիվության պատճառով ջրային լուծույթներում դրանց աղերի հետ տեղի ունեցող գործընթացները բարդանում են, քանի որ այն հանգեցնում է **OH** ռադիկալների և ջրածնի պերօքսիդի առաջացումով ջրի ճառագայթատարրալուծման:

4.28. ՏԱՐԱԾՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲՆՈՒԹՅԱՆ ՄԵՋ: ԻԶՈՏՈՊԱՅԻՆ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ակտինոիդների թվին պատկանող **14** տարրերից բնության մեջ հանդիպում են միայն երեքը՝ **թորիումը, պրոտակտինիումը** և **ուրանը**: Դրանց կարելի է ավելացնել նաև ակտինոիդները սկզբնավորող ակտինիումը, որը թեև փոքր քանակությամբ, բայց և այնպես հանդիպում է բնական օբյեկտներում: Մյուս տարրերը սինթեզվել են լաբորատոր պայմաններում, և միայն դրանցից մի քանիսն է հնարավոր եղել հայտնաբերել ուրանային հանքերում:

Թորիումը և ուրանը տարածվածությամբ նման են անագին, կապարին և սնդիկին, այն դեպքում, երբ ակտինիումը և պրոտակտինիումն ունեն ամենափոքր տարածվածությունը: Թորիումի և ուրանի լայն տարածվածությունը պայմանավորված է նրանով, որ դրանց գլխավոր իզոտոպների կիսատրոհման պարբերությունը շատ մեծ է:

Ակտինիումի և ուրանի բոլոր իզոտոպները **ճառագայթաակտիվ** են: Բնական ճառագագայթաակտիվ իզոտոպներից ամենաերկարակյացները ^{232}**Th,** ^{235}**U** և ^{238}**U** իզոտոպներն են, որոնք երեք շարք բնական ճառագայթաակտիվ տարրերի սկզբնավորողներն են: Այդ ընտանիքները, ըստ զանգվածի, ունեն տարբեր տեսակի միջուկներ (**թորիումի ընտանիք**, սկզբնավորողը՝ ^{232}**U**, **ուրանի-ռադիումի** ընտանիք, սկզբնավորողը՝ $^{232}_{90}$**Th**): Ակտինիումը և ակտինոիդների ($^{235}_{92}$**U**) «**ակտինոուրանի**» շարքի անդամ են (սկզբնավորողը՝ $^{235}_{92}$**U**):

Որպես օրինակ դիտարկենք ուրան-ռադիումի ընտանիքը (սկզբնական փուլը): Ինչպես երևում է նկար 4.18-ից, ընտանիքի սկզբնավորողի՝ $^{235}_{92}$**U**-ի կիսատրոհման

պարբերությունը **4,5 • 10**^{9} տարի է, որը համեմատելի է Երկրի տարիքի հետ: Ստացվում է, որ ^{238}**U**-ի քանակը Երկրի գոյության ժամանակից պակասել է **2** անգամ:

Տրոհման առաջին փուլից հետո (նկ. 4.18) ճառագայթաակտիվ փոխարկումները հանգեցնում են **կապարի** $^{206}_{82}$**Pb** կայուն իզոտոպի առաջացմանը: Կարևոր է նշել, որ, ըստ զանգվածի, տրոհման բոլոր արգասիքները նույն տեսակի են, ինչ սկզբնավորողը: Այդ տիպի հաստատունության պատճառն այն է, որ α ճառագայթների ($^{4}_{2}$**H**) արձակման ժամանակ ատոմային զանգվածը փոխվում է չորսին բազմապատիկ թվով, իսկ β^{-} տրոհումը զանգվածը չի փոխում: Այդ կանոնը գործում է նաև այլ բնական ճառագայթաակտիվ ընտանիքների դեպքում:

Նկ. 4.18. Ճառագայթաակտիվ փոխարկումների գծապատկերը ուրան-ռադիում ընտանիքում

Բացի վերը նշված երեք ճառագայթաակտիվ ընտանիքներից՝ ենթադրվում է նաև չորրորդ ճառագայթաակտիվ շարքի գոյությունը: Այդ ընտանիքն անվանվում է **նեպտունիում-ռադոնի** շարք: Դրա նախահայրը $^{237}_{93}$**Np**-ն է, իսկ շարքի վերջին անդամը՝ $^{209}_{83}$**Bi** կայուն իզոտոպը: Բնության մեջ այդ շարքի անդամները չեն հայտնաբերվել, ինչի պատճառը դրանց փոքր կիսատրոհման պարբերություններն են: Սակայն, պայմանավորված $^{237}_{93}$**Np** միջուկի արհեստական սինթեզով, կարելի է լաբորատորիայում սինթեզել այդ շարքի տարրերի միջուկները:

4.29. ՀԱՄԱՌՈՏ ՊԱՏՄԱԿԱՆ ԱԿՆԱՐԿ: ԱՐՀԵՍՏԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՍԻՆԹԵԶՎԱԾ ԱԿՏԻՆՈԻԴՆԵՐ

Ակտինոիդների ընտանիքի «նախահայր» **ակտինիումը** (հուն. *ակտիս* «ճառագայթ» բառից) ուրանային հանքանյութում (**«ուրանային խաբուսակ»**) հայտնաբերել է ֆրանսիացի գիտնական Ա. Դեբերնը 1899 թ.: **Թորիումը** և **ուրանը** հայտնաբերվել են ավելի շուտ:

Թորիումի հայտնաբերման պատվին արժանացել է շվեդ գիտնական Յու. Բերցելիուսը: Նա 1882 թ. նորվեգական Լևեն կղզու հանքանյութից սպիտակ փոշու տեսքով անջատեց մինչ այդ անհայտ մետաղի նոր «հող», որը, ի պատիվ հին սկանդինավյան ամպրոպի աստված Թորի, անվանվեց **թորիում**, իսկ հանքանյութը՝ **թորիտ**: Որպես մետաղ՝ թորիումը 1882 թ. ստացել է Լ. Ֆ. Նիլսոնը:

Ուրանը օքսիդի տեսքով 1789 թ. խեժային հանքանյութից («ուրանային խաբուսակ») անջատել է Մ. Կլապրոտը: Երկար ժամանակ այն համարում էին պարզ նյութ, և միայն 1841 թ. Ե. Պելիգոն, ուրանի քառաքլորիդը մետաղական կալիումով վերականգնելով, ստացավ մետաղական ուրան: 92-րդ տարրի անվանումը կապված է մինչ այդ հայտնաբերված Ուրան (հռոմեական դիցաբանության մեջ երկնքի աստված) մոլորակի անվան հետ:

Որպես $^{235}_{92}U$ իզոտոպի տրոհման արգասիք՝ 1918 թ. Օ. Գանը և Լ. Մեյտները (Գերմանիա), Ֆ. Սոդդին և Ջ. Կրաստոնը (Մեծ Բրիտանիա) միաժամանակ հայտնաբերել են **պրոտակտինիումը**.

$$^{235}_{92}U \xrightarrow{\alpha} {}^{231}_{90}Th \xrightarrow{\beta} {}^{231}_{91}Pa \xrightarrow{\alpha} {}^{227}_{92}Ac:$$

Քանի որ **Pa**-ը ակտինիումի «ծնողն» է, անվանվել է **պրոտակտինիում**:

Բնության մեջ չհանդիպող հետուրանային տարրերի՝ ակտինոիդների լաբորատոր սինթեզը սկսվել է 20-րդ դարի 40-60-ական թվականներին: Առաջինը սինթեզվել է պարբերական համակարգում ուրանին անմիջապես հաջորդող **նեպտունիումը** (ուրան-**239** իզոտոպի **β⁻** տրոհման ժամանակ): Այն ստացվում է ուրան-**238** իզոտոպը նեյտրոններով ռմբակոծելիս.

$$^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{239}_{92}U \longrightarrow {}^{239}_{93}Np + \beta:$$

Քանի որ արեգակնային համակարգում Ուրան մոլորակին հաջորդում է Նեպտունիում մոլորակը, 93-րդ տարրն անվանվել է **նեպտունիում**:

Հաջորդ ակտինոիդի՝ **պլուտոնիում** անվանումը պայմանավորված է նույն սկզբունքով: Այն ստացվում է նեպտունիում-238 իզոտոպի ինքնաբերական տրոհումով.

$$^{238}_{93}Np \longrightarrow ^{238}_{94}Pu + \beta:$$

Ակտինոիդների մեծ մասը ստացվել է նախորդ տարրը հելիումի միջուկով ռմբակոծելով: Սակայն նույն ճանապարհով ստանալ ծանր ակտինոիդներ չի հաջողվել: Դրանց սինթեզն իրականացվել է **α** մասնիկները թեթև ատոմների միջուկներով փոխարինելով (աղյուսակ 4.5):

Աղյուսակ 4.5

Հետուրանային տարրերի ստացման տարեթիվը և եղանակը

Տարրը	Ստացման տարեթիվը	Ստացման եղանակը
Նեպտունիում, **Np**	1940	^{238}**U**-ի՝ նեյտրոններով ռմբակոծում
Պլուտոնիում, **Pa**	1941	^{238}**U**-ի՝ դեյտրոններով ռմբակոծում
Ամերիցիում, **Am**	1944	^{239}**Pu**-ի՝ նեյտրոններով ռմբակոծում
Կյուրիում, **Cm**	1944	^{239}**Pu**-ի՝ α մասնիկներով ռմբակոծում
Բերկլիում, **BK**	1949	^{241}**Am**-ի՝ α մասնիկներով ռմբակոծում
Կալիֆորնիում, **Cf**	1950	^{242}**Cm**-ի՝ α մասնիկներով ռմբակոծում
Էյնշտեյնիում, **Es**	1952	Հայտնաբերվել է ջերմամիջուկային պայթյունի արգասիքներում
Ֆերմիում, **Fm**	1952	–
Մենդելևիում, **Md**	1955	^{253}**Es**-ի՝ α մասնիկներով ռմբակոծում
Նոբելիում, **No**	1958	^{243}**Am**-ի՝ ^{12}**C**-ի միջուկով ռմբակոծում
Լոուրենսիում, **Lr**	1961	^{252}**Cf**-ի՝ ^{10}**B**-ի միջուկով ռմբակոծում

4.30. ՊԱՐԶ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ակտինոիդները ծանր, ճառագայթաակտիվ արծաթագույն մետաղներ են: Դրանց մեծ մասը և ինքը՝ ակտինիումը, մթության մեջ լուսարձակում են (ճառագայթաակտիվ տրոհման էներգիայի հաշվին): Դրանցից շատերը **իրակիր** են, այսպես, փոշենման **ուրանն** օդում բոցավառվում է: Այդ մետաղների մեծ մասին բնորոշ է **բազմաձևությունը**: Լարվածության շարքում ակտինոիդները գտնվում են ջրածնից ձախ: Դրանք փոխազդում են ջրային գոլորշու, թթվածնի, իսկ փոշի վիճակում՝ օդի ազոտի հետ: Առաջացնում են շատ կայուն օքսիդներ և ֆտորիդներ, այդ պատճառով ազատ վիճակում այդ մետաղներն անջատելու համար անհրաժեշտ են ուժեղ վերականգնիչներ և բարձր ջերմաստիճան, այսինքն՝ դրանք հիմնականում ստացվում են մետաղաջերմային եղանակով.

$$ThO_2 + 2Ca \overset{t^0}{=} Th + 2CaO,$$

$$AcF_3 + 3Li \overset{t^0}{=} Ac + 3LiF,$$

$$UF_4 + 2Mg \overset{t^0}{=} U + 2MgF_2,$$

$$NpF_4 + 2Ca \overset{t^0}{=} Np + 2CaF_2,$$

$$3AmO_2 + 4La = 2Ln_2O_3 + 3Am:$$

Դրանք կարելի է ստանալ նաև անջուր հալոգենիդների հալույթների էլեկտրոլիզով: Մետաղական վիճակում ակտինոիդների բարձր քիմիական ակտիվության պատճառով աղերի ջրային լուծույթների էլեկտրոլիզով դրանք հնարավոր չէ ստանալ:

Մետաղների մաքրումը կատարվում է **յոդիդային** զտարկման եղանակով:

Կարգաթվից մետաղական շառավղի կախվածությունը **5f** տարրերի դեպքում, համեմատած **4f** տարրերի հետ, ավելի բարդ բնույթ ունի (նկ. 4.19): Այսպես, **թորիումից ուրանին** անցնելիս, ինչպես և սպասվում էր, ատոմային շառավիղը կտրուկ փոքրանում է: Ուրանից **նեպտունիում** և **պլուտոնիում** ատոմային շառավիղը փաստացի չի փոխվում, ինչը կարելի է բացատրել մետաղական կապի առաջացմանը էլեկտրոնների փոքր մասնակցությամբ: Սկսած **ամերիցիումից՝** հաջորդ տարրերում նկատվում է ատոմային շառավղի աճ: Վերջին չորս ակտինոիդների մետաղական շառավիղները դեռևս հայտնի չեն:

Նկ. 4.19. Ակտինիումի և 5f տարրերի մետաղական (կետագիծ) և իոնային (հոծ գծեր) շառավիղների փոփոխությունները

Ակտինոիդների հալման ջերմաստիճանը **f** էլեկտրոնների թվի ավելացման հետ փոխվում է ոչ գծային կերպով: **f** էլեկտրոնների ավելացմանը զուգընթաց՝ սկզբում հալման ջերմաստիճանը **պրոտակտինիումից պլուտոնիումին** անցնելիս իջնում է, այնուհետև **ամերիցիումից կյուրիումին անցնելիս**՝ բարձրանում (աղյուսակ 4.4): **Նեպտունիումի** և **պլուտոնիումի** բացառիկ ցածր հալման ջերմաստիճանները պայմանավորված են **5f** և **6d** օրբիտալների հիբրիդացումով և այդ մետաղներում ուղղորդված կապերի առաջացումով:

Կյուրիումից մինչև **էյնշտեյնիում** հալման ջերմաստիճանը նորից իջնում է, այնուհետև՝ բարձրանում՝ **ֆերմիումի** մոտ դառնալով առավելագույնը: Այնուհետև նման պատկեր գրանցվում է ֆերմիումից մինչ լոուրենսիում:

Ակտինոիդներից գործնական նշանակություն ունեն **ուրանը** և **պլուտոնիումը**: Ուրանի ^{235}U և պլուտոնիումի ^{239}Pu իզոտոպներն օգտագործվում են որպես միջուկային վառելանյութ: ^{238}Pu իզոտոպը **0,456 Վտ** իզոտոպային հզորությամբ երկարակյաց հոսանքի աղբյուրների հիմք է: **Ամերիցիումի** ^{241}A իզոտոպը կիրառվում է որոշ դեդեկտորներում՝ որպես իոնացնող ճառագայթման աղբյուր: **Կալիֆորնիում-252** նուկլիդն օգտագործվում է ճառագայթման նեյտրոնային աղբյուրներում:

Լանթանոիդների նման **5f** տարրերը թթվածնի, հալոգենների, ազոտի և ծծմբի հանդեպ ունեն քիմիական մեծ ակտիվություն: Այսպես, թորիումը, ուրանը և նեպտունիումը սենյակային ջերմաստիճանում արդեն իսկ դանդաղ օքսիդանում են:

Ակտինոիդները լուծվում են թթուներում: Աղաթթվում լուծվում են մասամբ: Ռեակցիայից հետո մետաղների մի մասը վերածվում է սև օքսոհիդրատի, օրինակ՝ $ThH(O)Cl(H_2O)$-ի, $PuH_{0,9}(O)Cl_{0,1}(H_2O)$-ի: Ակտինոիդների քիմիան ամեն մի տարրի համար այնքան առանձնահատուկ է, որ նպատակահարմար է այն ներկայացնել ըստ ընտանիքի առանձին ներկայացուցիչների:

4.31. ԱԿՏԻՆԻՈՒՄ

Ակտինիումը հազվագյուտ տարր է: Երկրակեղևում դրա պարունակությունը ընդամենը $6 \cdot 10^{-10}$ **%** է: Որոշակի քանակությամբ այն հայտնաբերվում է ուրանային հանքանյութերում: Այսպես, 1 տոննա U_3O_8-ում («ուրանային խեժ» հանքանյութ) պարունակվում է **0,15** մգ ակտինիում: Բնության մեջ հանդիպում են ակտինիումի երեք իզոտոպներ՝ ^{225}Ac, ^{227}Ac և ^{228}Ac: Ամենաերկարակյաց իզոտոպը՝ ^{227}Ac-ը($T_{1/2}$ **= 21,8** տարի), որը

կարելի է ստանալ միլիգրամային քանակությամբ, առաջին անգամ 1945 թ. ստացել է Պետերսոնը ռադիում-226 իզոտոպը նեյտրոններով ռմբակոծելով, որը β^- տրոհման հետևանքով ($T_{1/2}$ = 41,2 րոպե) արագ փոխարկվում է ակտինիում-227 իզոտոպի.

$$^{226}_{88}Ra(n,\gamma)^{227}_{88}Ra \xrightarrow{\beta^-} {}^{227}_{89}Ac:$$

Ակտինիումի մյուս իզոտոպները, որոնք ունեն կյանքի փոքր տևողություն, ստացվում են թորիումը α մասնիկներով, պրոտոններով կամ արագացված դեյտրոններով ռմբակոծելով:

Ակտինիումի ^{227}Ac իզոտոպն անջատում են կա՛մ ուրանային հանքանյութերից, կա՛մ երկար ժամանակ պահպանված պրոտակտինիումի օգտագործված պատրաստուկներից:

Մետաղական ակտինիումը ստացվում է 1100-1275^{0}C-ում ակտինիումի ֆտորիդը վակուումում լիթիումի գոլորշիներով կամ 350^{0}C-ում ակտինիումի քլորիդը կալիումի գոլորշիներով վերականգնելով.

$$AcCl_3 + 3K \overset{t^0}{=} Ac + 3KCl:$$

Ակտինիումը սպիտակաարծաթագույն մետաղ է: Ինչպես մյուս ճառագայթաակտիվ մետաղները, ակտինիումը ևս մթության մեջ լուսարձակում է կապտավուն ճառագայթներով:

^{227}Ac միջուկի տրոհումը յուրահատուկ է: Առաջին՝ ի տարբերություն ճառագայթաակտիվ միջուկների, այն տեղի է ունենում ոչ թե մեկ ուղղությամբ, այլ երկու: ^{227}A միջուկը 1000-ից 988-ի դեպքում արձակում է β^- մասնիկներ, և առաջանում է թորիումի իզոտոպ.

$$^{227}_{89}Ac \longrightarrow {}^{227}_{89}Th + \beta^-:$$

Մնացած 12 դեպքերում արձակում է α մասնիկներ և փոխարկվում ֆրանցիումի իզոտոպի միջուկի.

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

Երկրորդ՝ «ակտիվ» β^- մասնիկներն ունեն այնքան փոքր էներգիա, որ գրեթե ամբողջությամբ կլանվում են հենց ակտինիումի պատրաստուկներով, այդ պատճառով երկար ժամանակ չէր հաջողվում դրանք հայտնաբերել: Նույնիսկ ենթադրվում էր, որ ^{227}Ac-ի ճառագայթաակտիվ փոխարկումը ^{227}Th-ի հակասում է բնության հիմնական

օրենքներից մեկին՝ լիցքի պահպանման օրենքին: Իրոք, միջուկի լիցքը մեկով ավելանում է (**Ac**-ի **Z = 89**, իսկ **Th**-ի **Z = 90**), և աճը փաստացի ոչնչով չի փոխհատուցվում: Միայն 1935 թ. հնարավոր եղավ հայտնաբերել ակտինիումի β^- մասնիկները, և այդ ժամանակ հարցը պարզաբանվեց. տրոհման լիցքն ավելանում է **+1**-ով, բայց միևնույն ժամանակ ճառագայթվում է **-1** լիցքով էլեկտրոն, և հետևաբար լիցքի գումարային փոփոխություն տեղի չի ունենում:

Քիմիական տեսանկյունից ակտինիումն ակտիվ մետաղ է: Այն քիմիական հատկություններով նման է լանթանին, ինչը բացատրվում է ոչ միայն էլեկտրոնային ուրվագծերի նմանությամբ, այլ նաև իոնային շառավիղների մոտիկությամբ:

Խոնավ օդում ակտինիումն արագ պատվում է Ac_2O_3-ի թաղանթով, որը պաշտպանում է մետաղը հետագա օքսիդացումից: Այն քայքայում է ջուրը՝ առաջացնելով հիդրօքսիդ.

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

Լանթանից ակտինիումին անցնելիս իոնային շառավղի չնչին փոփոխությունը պայմանավորում է դրա միացությունների հիմնայնությունը և իոնացման մեծ աստիճանը: Ինչպես լանթանին, ակտինիումին ևս բնութագրական է **+3** օքսիդացման աստիճանը: Մյուս եռարժեք իոններից Ac^{+3}-ը առանձնանում է ամենից թույլ արտահայտված թթվային հատկություններով, այսինքն՝ ջրային լուծույթներում հիդրոլիզվում է չնչին չափով: Ակտինիումի աղերն անգույն են՝ բացառությամբ սուլֆիդի (սև): Դրա միացությունների մեծ մասը ձևով նման է լանթանի համապատասխան միացություններին:

Ակտինիումի՝ ջրում դժվարալույծ միացություններից են **հիդրօքսիդը**, **ֆտորիդը**, **ֆտորսիլիկատը**, **օրթոֆոսֆատը**, **կարբոնատը**, **օքսալատը** և **կալիումի** ու **ակտինիումի կրկնակի սուլֆատը**:

Ակտինիումի օքսիդը ստացվում է **1100^{0}C**-ում թթվածնի առկայությամբ ակտինիումի օքսալատի շիկացումով.

$$Ac_2(C_2O_4)_3 \xrightarrow{t^0} Ac_2O_3 + 3CO_2 + 3CO:$$

Այն **9,19 գ/սմ^3** տեսակարար կշռով անգույն բյուրեղային նյութ է: Դրա հիմնային հատկությունն ավելի կտրուկ է արտահայտված, քան La_2O_3-ինը:

Ակտինիումի հիդրօքսիդը դոնդողանման նստվածքի տեսքով ստացվում է ակտինիումի աղաթթվային կամ ազոտաթթվային աղերի լուծույթները հիմքով մշակելով.

$$AcCl_3 + 3NaOH = Ac(OH)_3 + 3NaCl:$$

Ակտինիումի ֆտորիդը ստացվում է ակտինիումի հիդրոքսիդը կամ աղերի լուծույթը պլավիկյան թթվով մշակելով.

$$Ac(OH)_3 + 3HF = AcF_3 + 3H_2O:$$

Այն **7,88 գ/սմ^3** տեսակարար կշռով, վեցանկյունային կառուցվածքով սպիտակ բյուրեղային նյութ է: **800^{0}C**-ում օդում կամ **900-1000^{0}C**-ում ամոնիակի հետ տաքացնելիս առաջացնում է **օքսոֆտորիդ**.

$$AcF_3 + 2NH_3 + H_2O = AcOF + 2NH_4F:$$

Ակտինիումի քլորիդը 4,81 գ/սմ^3 տեսակարար կշռով, սպիտակ վեցանկյունային բյուրեղների տեսքով ստացվում է ակտինիումի հիդրոքսիդը կամ անջուր օքսալատը **CCl_4**-ում բարձր ջերմաստիճանում տաքացնելիս.

$$4Ac(OH)_3 + 3CCl_4 \overset{t^0}{=} 4AcCl_3 + 3CO_2 + 6H_2O:$$

Ամոնիակի միջավայրում **1000^{0}C**-ում տաքացնելիս փոխարկվում է **օքսոքլորիդի**.

$$AcCl_3 + 2NH_3 + H_2O = AcOCl + 2NH_4Cl:$$

Ակտինիումի բրոմիդը ստացվում է ակտինիումի օքսիդը կամ օքսալատն ալյումինիումի բրոմիդի հետ **700^{0}C**-ում տաքացնելիս.

$$Ac_2O_3 + AeBr_3 = AcBr_3 + Ae_2O_3:$$

Ակտինիումի յոդիդը կարելի է ստանալ ակտինիումի օքսիդն ալյումինի յոդիդի հետ **700^{0}C**-ում կամ ակտինիումի օքսալատն ամոնիումի յոդիդի հետ **500^{0}C**-ում տաքացնելով.

$$Ac_2O_3 + 2AlI_3 = 2AcI_3 + Al_2O_3,$$

$$Ac_2(C_2O_4)_3 + 6NH_4I = 2AcI_3 + 6NH_3 + 3CO + 3CO_2 + 3H_2O:$$

Ակտինիումի սուլֆիդը ստացվում է ակտինիումի օքսիդը կամ օքսալատը գրաֆիտե հալքանոթում **H_2S**-ի և **CS_2**-ի միջավայրում **1400^{0}C**-ում տաքացնելիս.

$$Ac_2O_3 + H_2S + CS_2 = Ac_2S_3 + CO_2 + H_2O:$$

Այն **6,75 գ/սմ^3** տեսակարար կշռով, խորանարդային կառուցվածքով սև բյուրեղային նյութ է:

Ակտինիումի և **կալիումի կրկնակի սուլֆատը** սպիտակ բյուրեղային նստվածքի տեսքով անջատվում է **H_2SO_4**-ի հագեցած լուծույթի և ծծմբական թթվում ակտինիումի **0,003 ն-անոց** լուծույթի փոխազդեցության ժամանակ.

$$Ac_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 = K_2SO_4 \bullet Ac_2(SO_4)_3 \ (KAc(SO_4)_2):$$

Ակտինիումի օրթոֆոսֆատը ($AcPO_4 \bullet 1/2H_2O$) անջատվում է ակտինիումի աղի **0,1 ն-անոց** լուծույթի և **1 ն-անոց** նատրիումի երկհիդրոֆոսֆատի փոխազդեցությունից ստացված լուծույթի գոլորշիացման ժամանակ.

$$AcCl_3 + NaH_2PO_4 = AcPO_4 + NaCl + 2HCl:$$

Այն **5,48 գ/սմ^3** տեսակարար կշռով, վեցանիստային կառուցվածքով բյուրեղային նյութ է: **700^{0}C-ում** փոխարկվում է անջուր **$AcPO_4$**-ի:

Ակտինիումի օքսալատը սպիտակ նստվածքի տեսքով անջատվում է ակտինիումի հալոգենիդների և ամոնիումի օքսալատի լուծույթների փոխազդեցության ժամանակ.

$$2AcCl_3 + 3(NH_4)_2C_2O_4 = Ac(C_2O_4)_3 + 6NH_4Cl:$$

Ակտինիում պարունակող բերիլիումի համահալվածքն օգտագործվում է որպես նեյտրոնների աղբյուր հանքանյութերի (միներալների) անալիզում:

4.32. ԹՈՐԻՈՒՄ

Երկրակեղևում իր տարածվածությամբ (**1,3 • 10^{-3} %**) **թորիումը** մոտենում է կապարին: Սակայն այն պատկանում է ցրված տարրերի թվին: Որպես խառնուրդ՝ թորիումը հայտնաբերվել է ավելի քան **120** հանքանյութերում (**ապատիտ, գրանիտ** և այլ), ընդ որում, դրա կոնցենտրացիան կազմում է ոչ ավել, քան **0,1 %**: Միայն վեց հանքանյութերում է թորիումը հիմնական բաղադրիչ (**թորիտ, ուրանիտ** և այլն):

Թորիումը մեծ մասամբ (երբեմն՝ մինչև **25 %**) պարունակվում է **մոնացիտում** (**$[Ce(Th,Ca)]PO_4$**): Մոնացիտի եռաչափ հիմնակմախքում թորիումը հեշտությամբ տեղակալում է ֆոսֆատային խմբերով կոորդինացված ՀՀՏ-ներին:

Մոնացիտի թթվային մշակման ժամանակ թորիումն անջատվում է հիմնային սուլֆատի տեսքով, որը ենթարկում են լրացուցիչ մաքրման: Այդ նպատակով թորիումի հիդրոքսոսուլֆատն ավելցուկով վերցված օքսալաթթվով մշակելով տեղափոխում են լուծույթ, այնուհետև՝ օքսալատային կոմպլեքսը (**$[Th(C_2O_4)_4]^{4-}$**) քայքայում նատրիումի հիդրոքսիդով: Ստացված թորիումի հիդրոքսիդը (**$Th(OH)_4$**) օգտագործվում է օքսիդ կամ հալոգենիդ ստանալու համար.

$$ThOSO_4 \bullet H_2O + 4H_2C_2O_4 = H_4[Th(C_2O_4) + H_2SO_4 + 2H_2O,$$

$$H_4[Th(C_2O_4)_4] + 8NaOH = Th(OH)_4 + 4Na_2C_2O_4 + 64H_2O,$$

$$Th(OH)_4 + 4HX = ThX_4 + 4H_2O,$$

$$Th(OH)_4 \xrightarrow{t^0} ThO_2 + 2H_2O:$$

Մետաղական **թորիում** կարելի է ստանալ հալոգենիդը կալիումով կամ կալցիումով, երկօքսիդը մագնեզիումով վերականգնելով.

$$ThCl_4 + 4K \overset{t^0}{=} Th + 4KCl,$$

$$ThO_2 + 2Mg \overset{t^0}{=} Th + 2MgO,$$

ինչպես նաև քլորիդի հալույթի էլեկտրոլիզով.

$$ThCl_4 \xrightarrow{\text{էլ}} Th + 2Cl_2:$$

Ընդունված է թորիումը դասել **ակտինոիդների** թվին: Սակայն կարելի է ասել, որ թորիումն այդ ընտանիքում **«սպիտակ ագռավ»** է: Ի տարբերություն այլ ակտինոիդների՝ թորիումի ատոմի 5-րդ էլեկտրոնային թաղանթում **f** էլեկտրոն չկա: Դրա արտաքին էլեկտրոնային թաղանթը ($7s^26d^2$) նման է **4-**րդ խմբի տարրերի էլեկտրոնային թաղանթներին ($ns^2(n - 1)d^2$), այդ պատճառով թորիումի քիմիան նման է այդ խմբի տարրերի քիմիային:

Թորիումը **11,72 գ/սմ^3** տեսակարար կշռով, սպիտակամոխրագույն մետաղ է: Օքսիդի թաղանթի առաջացման պատճառով օդում խոնավանում է: Փոշի թորիումը կարող է օդում ինքնաբոցավառվել, այդ պատճառով այն պահում են նավթի տակ:

Հայտնի են թորիումի երկու այլաձևություններ, որոնց փոխադարձ անցումը տեղի է ունենում **1400^{0}C**-ում:

Թորիումն օժտված է բարձր քիմիական ակտիվությամբ: Ինչպես չորրորդ խմբի տարրերի, այնպես էլ թորիումի դեպքում ավելի կայուն է **+4** օքսիդացման աստիճանը: **6d** և **4f** օրբիտալներում էլեկտրոնների բացակայության պատճառով թորիումի **(IV)** միացություններն անգույն են:

Սովորական պայմաններում թորիումը փոխազդում է ջրածնի հետ, իսկ տաքացնելիս՝ ավելի արագ, որի հետևանքով ստացվում է ThH_4 բաղադրությամբ արգասիք:

Տաքացված հոծ մետաղ թորիումը թթվածնի և ջրային գոլորշու հետ փոխազդեցության ժամանակ առաջացնում է երկօքսիդ, քլորի հետ՝ քառաքլորիդ, ծծմբի հետ՝ Th_2S_3 կամ ThS_2: Ազոտի հետ փոխազդեցությունն ընթանում է **800^{0}C**-ում:

Թորիումը դանդաղ լուծվում է պլավիկյան, քլորաջրածնական և ծծմբական թթուներում, սակայն պասիվանում է ազոտական թթվում: Այն լուծույթ տեղափոխելու համար քիչ թե շատ նպատահարմար է օգտագործել խիտ աղաթթուն.

$$Th + 4HCl = ThCl_4 + H_2,$$

Սակայն այդ դեպքում առաջանում է աղաթթվում չլուծվող սև արգասիք. ամենայն հավանականությամբ, դա կողմնակի ընթացող ռեակցիայի հետևանքով առաջացող ThO-ն է.

$$Th + H_2O = ThO + H_2:$$

Դրա առաջացումը կանխելու համար ռեակցման միջավայր ներմուծվում է փոքր քանակությամբ ֆտորիդ կամ ֆտորսիլիկատ:

Բացի այն, որ **թորիումն** օգտագործվում է որպես միջուկային էներգիայի աղբյուր, այն ունի որոշակի կիրառություն նաև մետաղագործության մեջ: Թորիում պարունակող համահալվածքներն օժտված են մեծ ամրությամբ և բարձր ջերմաստիճաններում բարձր քիմիական կայունությամբ: Այդ պատճառով այդպիսի համահալվածքներն օգտագործվում են ռեակտիվ շարժիչների և հրթիռների դետալների պատրաստման համար:

Թորիումի հավելումն ընդլայնում է անօրգանական և օրգանական քիմիայում օգտագործվող մի շարք կատալիզատորների կիրառությունը, օրինակ՝ SO_2-ը կիրառվում է SO_3-ի օքսիդացման, ածխաջրածինների ջրածնավորման ժանանակ և այլն:

Թորիումի օքսիդը (ThO_2) դժվարահալ ($t_{հալ}$ = ~ 335^0C) սպիտակ փոշի է, որը 4-րդ խմբի տարրերի օքսիդների նման լուծույթ է անցնում միայն դրա վրա ազոտական և պլավիկյան թթուների խառնուրդով ազդելիս կամ ալկալիական մետաղների պերօքսիդների հետ հալելիս.

$$ThO_2 + 4HNO_3 \xrightarrow{HF} Th(NO_3)_4 + 2H_2O,$$

$$2ThO_2 + 2Na_2O_2 \overset{t^0}{=} 2Na_2ThO_3 + O_2:$$

Այն կայուն է հալված հիմքերի և այլ շատ ագրեսիվ նյութերի հանդեպ և խիստ հրակայուն է:

Թորիումի աղերի չեզոք կամ թույլ թթվային լուծույթների վրա ջրածնի պերօքսիդով ազդելիս աստիճանաբար անջատվում է **պերօքսիդային** ածանցյալների սպիտակ նստվածք, որի բաղադրությունը, ըստ պերօքսիդային խմբերի, փոփոխական է և առավելագույնը համապատասխանում է $Th_4(O_2)_7$ բանաձևին: Քանի որ նստվածքները ջրի

հետ պարունակում են նաև քիմիապես կապված անիոններ, հետևաբար թորիումի պերօքսիդներն առավելապես ունեն ոչ թե հիմնային, այլ թթվային բնույթ: Օրինակ կարող են ծառայել **պերօքսոնիտրատը** ($Th_6(O_2)_{10}(NO_3)_4 \cdot 10H_2O$) և շատ կայուն **պերօքսոսուլֆատը** ($Th(O_2)SO_4 \cdot 3H_2O$):

Որպես օքսիդիչ՝ թորիումի պերօքսոածանցյալները նման են իրենց ջրածնի պերօքսիդին:

Թորիումի հիդրօքսիդը ($Th(OH)_4$) դոնդողանման սպիտակ նստվածքի տեսքով անջատվում է թորիումի աղերի վրա ամոնիակի ջրային լուծույթով ազդելիս.

$$Th(NO_3)_4 + 4NH_3 \cdot H_2O = Th(OH)_4 + 4NH_4NO_3:$$

Այն ունի հիմնային հատկություններ.

$$Th(OH)_4 + 4HNO_3 = Th(NO_3)_4 + 4H_2O,$$
$$Th(OH)_4 + CO_2 = ThOCO_3 + 2H_2O:$$

Թորիումի հիդրօքսիդի լուծույթներում, երբ $pH < 3$, գերակշռում են $[Th(H_2O)_2]^{4+}$ կատիոնները: Միևնույն լիցքի դեպքում կատիոնների կայունությունը հիդրոլիզի հանդեպ որոշվում է դրանց շառավղով. որքան մեծ է կատիոնի չափը, այնքան փոքր է լիցքի մակերևութային խտությունը: Կախված կոորդինացման թվից՝ Th^{+4} իոնը կարող է ունենալ անսովոր մեծ շառավիղ՝ 0, 095-0,114 նմ: Հենց դրանով է պայմանավորված թորիումի աղերի հիդրոլիզվելու թույլ ունակությունը: Հիդրոլիզի գործընթացը բազմաստիճան է: Ենթադրվում է լուծույթներում $[Th(OH)]^{3+}$, $[Th_2(OH)_2]^{6+}$, $[Th_4(OH)_{12}]^{7+}$ և $[Th_6(OH)_{15}]^{9+}$ իոնների, ինչպես նաև հիդրօքսիդի ($ThOn(OH)_{4-2n} \cdot XH_2O$, որտեղ $0 \le n \le 2$) կոլոիդային մասնիկների առկայությունը:

Թորիումի և մյուս ակտինոիդների աղերի առանձնահատկությունն այն է, որ դրանք լավ լուծվում են ոչ միայն ջրում, այլ նաև օրգանական լուծիչներում (սպիրտ, պարզ ու բարդ եթերներ և այլն): Այդ հատկության վրա են հիմնվում լուծահանման եղանակով ակտինոիդները d տարրերից բաժանելիս:

Թորիումի նիտրատը սենյակային ջերմաստիճանում լուծույթներից բյուրեղանում է հնգահիդրատի տեսքով ($Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$): Այդ միացությունն ունի մոլեկուլային կառուցվածք (նկ. 4.19):

Նկ. 4.19. Թորիումի նիտրատի հնգահիդրատի կառուցվածքը
(թորիումի ատոմով չկոորդինացված ջրի երկու մոլեկուլները ցուցադրված չեն)

Թորիումի ատոմը շրջապատված է երկդենտանտային նիտրատային խմբերով և ջրի մոլեկուլներով, այնպես որ այն ունի **11** կոորդինացման թիվ: Թորիումի նիտրատի հիդրոլիզի ժամանակ կարող են անջատվել հիմնային աղեր, օրինակ՝ $Th_2(OH)_2(NO_3)_8$: Հայտնի են նաև թորիումի նիտրատի՝ մեծ թվով կրկնակի աղեր և բյուրեղահիդրատներ, օրինակ՝ $K_3Th(NO_3)_7$ և $[Mg(H_2O)_6][Th(NO_3)_6] \cdot 2H_2O$:

Թորիումի սուլֆատը լուծույթներից անջատվում է օկտահիդրատի տեսքով ($Th(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$): Այն սառը ջրում լավ է լուծվում, սակայն ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգընթաց՝ լուծելիությունը նվազում է. թորիումի **(IV)** և կալիումի սուլֆատների լուծույթից ստացվում է $K_4[Th(SO_4)_4] \cdot 2H_2O$ անիոնային կոմպլեքսը: Այն կառուցված է երկդենտանտ կամրջակային սուլֆատային խմբերով միացած թորիումի ատոմներից կազմված անվերջ շղթաներից (նկ. 4.20): Թորիումի յուրաքանչյուր ատոմ (կոորդինացման թիվը՝ 9) կոորդինացված է վեց սուլֆատային խմբերի և երկու մոլեկուլ ջրի թթվածնի ատոմներով:

Նկ. 4.20. $K_4[Th(SO_4)_4] \cdot 2H_2O$-ի կառուցվածքը

Թորիումի աղերի վրա սոդայի լուծույթով ազդելիս նստում է **հիմնային կարբոնատ**.

$$2ThCl_3 + 3Na_2CO_3 + 16H_2O = 2ThOCO_3 \cdot 8H_2O + 6NaCl + CO,$$

որը ավելցուկով վերցված Na_2CO_3-ի հետ առաջացնում է հեշտ լուծվող կարբոնատային կոմպլեքս ($Na_6[Th(CO_3)_5]$): Այդ կոմպլեքսի առաջացման հետևանքով նույնիսկ ջրում անլուծելի $Th(OH)_4$-ը լուծվում է անգամ կարբոնատների նոսր լուծույթներում:

Թորիումի օքսալատը ($Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$) ստացվում է թորիումի աղերի լուծույթների և օքսալաթթվի կամ ամոնիումի օքսալատի փոխազդեցությամբ.

$$Th(NO_3)_4 + 2(NH_4)_2C_2O_4 + 6H_2O = Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O + 4NH_4NO_3:$$

Այն լուծվում է ավելցուկով վերցված ազդանյութում՝ առաջացնելով օքսալատային կոմպլեքս, որն օգտագործվում է թորիումը լանթանից և լանթանոիդներից բաժանելու համար.

$$Th(C_2O_4)_2 + 2(NH_4)_2C_2O_4 = (NH_4)_4[Th(C_2O_4)_4]:$$

Թորիումի քառահալոգենիդները հայտնի են բոլոր հալոգենների համար:

Թորիումի քառաֆտորիդի հիդրատը սպիտակ նստվածքի տեսքով անջատվում է թորիումի լուծելի աղերի վրա պլավիկյան թթվով ազդելիս.

$$ThCl_4 + 4HF + 3H_2O = ThF_4 \cdot 3H_2O + 4HCl:$$

Տաքացնելիս այն ամբողջությամբ ջրազրկվում է:

Ակտիվ մետաղների ֆտորիդների հետ առաջացնում է կոմպլեքսներ, ընդ որում, կարող են առաջանալ տարբեր բաղադրություններով կոմպլեքսային միացություններ, օրինակ՝ $Li[ThF_5]$, $Cs[ThF_6]$ և $Rb_3[ThF_7]$:

Թորիումի՝ ThX_4 բաղադրությամբ **քլորիդը** և **բրոմիդը** սովորաբար ստացվում են օքսիդի և ածխի խառնուրդը համապատասխան հալոգենի առկայությամբ, ինչպես նաև ThO_2-ը CX_4-ի կամ AlX_3-ի գոլոշիներում շիկացնելով.

$$ThO_2 + C + 2Cl_2 \overset{t^0}{=} ThCl_4 + CO_2,$$

$$ThO_2 + CCl_4 \overset{t^0}{=} ThCl_4 + CO_2,$$

$$3ThO_2 + 4AlBr_3 \overset{t^0}{=} 3ThBr_4 + 2Al_2O_3:$$

Քառայոդիդը ստացվում է մետաղական թորիումի և յոդի գոլորշիների փոխազդեցությամբ:

Չորրորդ խմբի տարրերի M^{4+} և Th^{4+} իոնների էլեկտրոնային ուրվագծերի նմանությունը հնարավորություն է տալիս համեմատելու հիդրոլիզի հանդեպ այդ մետաղների քառահալոգենիդների կայունությունը: Օրինակ՝ $TiCl_4$-ը օդում ուժեղ ծխացող հեղուկ է և ջրի ազդեցությամբ ակնթարթորեն քայքայվում է: Օղակաձև հիդրոքսոկատիոնների առաջացումով $ZrCl_4$-ի և $HfCl_4$-ի հիդրոլիզն ավելի մեղմ է ընթանում, իսկ անջուր $ThCl_4$ ավելացնելիս այն սկսում է լուծվել:

Քառաֆտորիդի հետ համեմատած՝ ակտիվ մետաղների հալոգենիդների կոմպլեքսագոյացման ունակությունն ավելի թույլ է արտահայտված, ընդ որում, հիմնականում առաջանում է M_2ThX_6 բաղադրությամբ կոմպլեքսային միացություն: Կոմպլեքսագոյացման հակումը Cl – Br – I շարքում թուլանում է:

Հայտնի են նաև թորիումի՝ $ThOX_2$ (x = Cl, Br, I) բաղադրությամբ օքսոհալոգենիդներ: Բարձր ջերմաստիճանում օքսոհալոգենիդները քայքայվում են հետևյալ ընթացքով.

$$2ThOX_2 = ThO_2 + ThX_4:$$

Որոշակի պայմաններում (ջերմաստիճան և բաղադրիչների քանակաչափություն) ստացվում են ThX_3 և ThX_2 բաղադրությամբ հալոգենիդներ: Դրանցից քիչ թե շատ ուսումնասիրված է ThI_2-ը: Այն բնութագրվում է երկու ձևափոխություններով: Ցածրջերմաստիճանային α ձևափոխությունը բարձր էլեկտրահաղորդականությամբ օժտված և թթուների հետ փոխազդեցության ժամանակ ջրածին անջատող սև բյուրեղային նյութ է.

$$2ThI_2 + 4HCl = ThI_4 + ThCl_4 + 2H_2:$$

600^0C-ից բարձր ջերմաստիճանում օդի բացակայությամբ տաքացնելիս այն փոխարկվում է β բարձրջերմաստիճանային ձևափոխության, իսկ 860^0C-ում անհամամասնանում է.

$$2ThI_2 \overset{t^0}{=} ThI_4 + Th:$$

Դրա կառուցվածքը ներկայացվում է $Th^{4+}(I^-)_2(e)_2$ բանաձևով:

Նշված ցածրարժեք միացություններից բացի՝ գոյություն ունեն նաև եռարժեք թորիումի այլ միացություններ, որոնք ստացվում են թույլ թթվային միջավայրում քառարժեք թորիումի միացություններն ազոտաջրածնով վերականգնելով, օրինակ.

$$2Th(NO_3)_4 + 2HN_3 = 2Th(NO_3)_3 + N_2 + 2HNO_3:$$

Բացի օքսիդից և հալոգենիդներից՝ թորիումն առաջացնում է նաև այլ երկտարր միացություններ (**սուլֆիդներ, կարբիդներ, սիլիցիդներ, պնիկտոգենիդներ** և **բորիդներ**):

Թորիումի՝ տարբեր բաղադրություններով **սուլֆիդները** (**ThS, Th_2S_3** և **ThS_2**) ստացվում են տարրերի անմիջական փոխազդեցությամբ: Օրինակ՝ դարչնագույն **ThS_2**-ը կարելի է ստանալ **500^0C**-ում.

$$Th + 2S \overset{t^0}{=} ThS_2:$$

ThS_2-ը ջրի հանդեպ կայուն է: Օդում շիկացնելիս փոխարկվում է **ThO_2**-ի.

$$ThS_2 + 3O_2 = ThO_2 + 2SO_2:$$

Թորիումի **կարբիդները** (**ThC** և **ThC_2**) դժվարահալ նյութեր են (**$t_{հալ}$ = 2600^0C**): **ThC_2**-ը, որը պարունակում է **C = C** կապ, ջրի ազդեցությամբ դանդաղ քայքայվում է (իսկ թթուներում՝ արագ)՝ առաջացնելով ածխաջրածինների խառնուրդ:

Սիլիցիդներից հայտնի են հետևյալները՝ **ThSi, Th_3Si_2** և **ThS_2**:

ThN բաղադրությամբ **նիտրիդից** բացի՝ հայտնի են նաև **Th_3N_4** և **Th_2N_3** բաղադրությամբ նիտրիդներ: **ThN**-ը շատ դժվարահալ (**$t_{հալ}$ = 2630^0C**) նյութ է: Հարկ է նշել, որ **Th_2N_3**-ը իրականում օքսոնիտրիդ (**OTh_2N_2**) է:

Մյուս պնիկտոգենների հետ թորիումն առաջացնում է հետևյալ միացությունները՝ **Th_3P_4**, **ThP**, **ThAs**, **Th_3As_2**, **$ThAs_2$**, **ThSb**, **Th_3Sb_4, $ThSb_2$, Th_3Bi_4** և **$ThBi_2$**: Թվարկված միացություններից հայտնի են **ThP**-ի և **ThAs**-ի կառուցվածքները: Դրանք ունեն **NaCl**-ի կառուցվածքի նման կառուցվածք՝ համապատասխանաբար **0,202** և **0,298** նմ միջուկային հեռավորություններով:

Թորիումի **բորիդներից** հայտնի են **ThB_4**-ը և **ThB_8**-ը:

4.33. ՊՐՈՏԱԿՏԻՆԻՈՒՄ

Պրոտակտինիումը պատկանում է ամենաքիչ տարածված տարրերի թվին: Դրան բաժին է ընկնում երկրակեղևի զանգվածի **$1 \cdot 10^{-10}$ %**-ից էլ փոքր մասը:

Պրոտակտինիումի բնական հիմնական աղբյուրը ուրանային հանքերն են: 1 տոննա հանքում **^{231}Pa** իզոտոպի պարունակությունն ընդամենը **0,34 գ** է: Պրոտակտինիումի յուրահատուկ քիմիական հատկությունների պատճառով դրա անջատումը կապված է մեծ դժվարությունների հետ: Պրոտակտինիումի մաքուր միացություն (**Pa_2O_5**)՝ **2 մգ** քանակությամբ, ստացվել է 1927 թ.: Միայն 1960-ական թվականներին անգլիացի քիմիկոսներին հաջողվեց ուրանի մշակման թափոններից ստանալ «աներևակայելի» քանակությամբ (**134 գ**) պրոտակտինիում:

Մետաղական պրոտակտինիում ստացվում է Pa_2O_5-ը էլեկտրոններով ռմբակոծելով, դրա հնգաքլորիդը վոլֆրամի լարի վրա տաքացնելով, ինչպես նաև քառաֆտորիդը կալցիումի գոլորշիներով վերականգնելով.

$$2Pa_2O_5 \xrightarrow{\beta} 4Pa + 5O_2,$$

$$3PaCl_5 + 5W \overset{t^0}{=} 3Pa + 5WCl_3,$$

$$PaF_4 + 2Ca \overset{t^0}{=} Pa + 2CaF_2:$$

Պրոտակտինիումը 5,4 գ/սմ^3 տեսակար կշռով բաց մոխրագույն մետաղ է ($t_{հալ}$ = 1560^{0}C, $t_{եռ}$= 4280^{0}C):

Մետաղական պրոտակտինիումի մակերևույթն օքսիդի թաղանթի առաջացման պատճառով օդում արագ խամրում է:

Պրոտակտինիումը փոխազդում է խիտ աղաթթվի և պլավիկյան թթվի հետ, իսկ 8 Մ-անոց ազոտական թթվում պասիվանում է:

Տաքացման պայմաններում փոխազդում է ջրածնի հետ.

$$Pa + 2H_2 \overset{t^0}{=} PaH_4:$$

Օդում տաքացնելիս այրվում է՝ առաջացնելով Pa_2O_5:

Հալոգենների հետ առաջացնում է ցնդող **հնգահալոգենիդներ**:

Պրոտակտինիումի (V) օքսիդը ստացվում է $Pa(OH)_4$-ը կամ $Pa(C_2O_4)_2$-ը 800^{0}C-ում օդում տաքացնելիս.

$$4Pa(OH)_4 + O_2 \overset{t^0}{=} 2Pa_2O_5 + 8H_2O,$$

$$4Pa(C_2O_4)_2 + O_2 \overset{t^0}{=} 2Pa_2O_5 + 8CO_2 + 8CO:$$

Այն մինչև 1500^{0}C օդում կայուն է:

Հաշվարկային քանակությամբ վերցված լիթիումի կամ նատրիումի կարբոնատի հետ 1000^{0}C-ում թթվածնի միջավայրում հալելիս ստացվում են $MPaO_3$, M_3PaO_4 և Li_7PaO_{12} բաղադրություններով նյութեր: Ամենայն հավանականությամբ, դրանք ոչ թե իսկական աղեր են, այլ օքսիդների համահալվածքներ: Ձրի ազդեցությամբ դրանք հեշտությամբ քայքայվում են՝ առաջացնելով օքսոհիդրատ ($Pa_2O_5 \cdot XH_2O$). երբեմն այն ներկայացվում է որպես $Pa(OH)_5$:

Pa_2O_5-ը ջրածնի հոսքում 1550^{0}C-ում շիկացնելիս ստացվում է սև PaO_2.

$$Pa_2O_5 + H_2 \overset{t^0}{=} 2PaO_2 + H_2O:$$

Ընդհանրապես պրոտակտինիումի օքսիդներին բնութագրական է անտարրաչափությունը, օրինակ՝ $PaO_{2,18}$ - $Pa_{2,21}$, $PaO_{2,40}$ - $PaO_{2,41}$, $PaO_{2,42}$ - $PaO_{2,41}$ և այլն:

Պրոտակտինիումի աղերի թույլ թթվային լուծույթների վրա ջրածնի պերօքսիդով ազդելիս դանդաղ անջատվում են նստվածքներ, որոնք, ամենայն հավանականությամբ, այդ տարրի պերօքսիդային միացություններ են:

Պրոտակտինիումի Pa_2O_5 օքսիդին համապատասխանող հիդրօքսիդը ($Pa_2O_5 \cdot XH_2O$ կամ $Pa(OH)_5$) ստացվում է $PaCl_5$-ի հիդրոլիզով: Այն լավ լուծվում է ծծմբական և պլավիկյան թթուների խառնուրդում: Լուծույթի գոլորշիացման ժամանակ անջատվում է $H_3PaO(SO_4)_3$ բաղադրությամբ սպիտակ սուլֆատ, որը 400^0C-ում փոխարկվում է $HPaO(SO_4)_2$-ի, 500^0C-ում՝ $HPaO_2SO_4$-ի, իսկ 600^0C-ից բարձր ջերմաստիճանում՝ Pa_2O_5-ի: Հիդրոլիզի հետևանքով օքսոհիդրօքսոկատիոնների (օրինակ՝ $[PaO(OH)(H_2O)_7]^{2+}$), առաջացման պատճառով Pa^{5+} իոն ջրային լուծույթներում գոյություն չունի:

Քանի որ +5 օքսիդացման աստիճանում պրոտակտինիումն էլեկտրոններ չունի, այդ պատճառով դառնում է 5-րդ խմբի տարրերի էլեկտրոնային նմանակը, ինչով էլ բացատրվում է դրանց քիմիաների որոշակի նմանությունը:

Հայտնի են +5 օքսիդացման աստիճանով պրոտակտինիումի բոլոր **հալոգենիդները**:

Պրոտակտինիումի հնգաֆտորիդը (PaF_5) կարելի է ստանալ ոչ միայն տարրերի անմիջական փոխազդեցությամբ, այլ նաև Pa_2O_5-ը 700^0C-ում ֆտորի հոսքում տաքացնելով.

$$2Pa_2O_5 + 10F_2 \overset{t^0}{=} 4PaF_5 + 5O_2:$$

Այն ալկալիական մետաղների ֆտորիդների հետ առաջացնում է $M[PaF_6]$, $M_2[PaF_7]$ և $M_3[PaF_6]$ բաղադրություններով կայուն կոմպլեքսներ: Հայտնի է նաև բյուրեղահիդրատը ($PaF_5 \cdot 2H_2O$), որի քայքայումից (600^0C) առաջանում է սպիտակ **օքսոֆտորիդը.**

$$4PaF_5 \cdot 2H_2O \overset{t^0}{=} 2Pa_2OF_8 + 4HF:$$

Սովորական պայմաններում պինդ ($t_{հալ} = 300^0C$), սակայն բավականին ցնդելի բաց դեղին **քլորիդը** ստացվում է Pa_2O_5-ը ֆոսգենի հոսքում շիկացնելով.

$$Pa_2O_5 + 5COCl_2 = 2PaCl_5 + 5CO:$$

Դրա ստացման նպատակահարմար եղանակ է պրոտակտինիումի հիդրօքսիդի և $SOCl_2$-ի փոխազդեցությունը.

$$2Pa_2O_5 \cdot XH_2O + 5SOCl_2 = 2PaCl_5 + 5SO_2 + 5XH_2O:$$

Պրոտակտինիումի (V) քլորիդը հեշտ հիդրոլիզվող նյութ է: Այն 400^0C-ում փոխազդում է թթվածնի հետ՝ առաջացնելով ցնդող **օքսոքլորիդ.**

$$2Pa_2O_5 + O_2 = 2PaOCl_3 + 2Cl_2:$$

Վակումում ծխացող ազոտական թթվի առկայությամբ $PaCl_5$-ի լուծույթը գոլորշիացնելիս առաջանում է պրոտակտինիումի օքսոնիտրատ ($PaO(NO_2)_3 \cdot nH_2O$, որտեղ $1 < n < 4$), իսկ $P_2O_5 \cdot XH_2O$-ի և հեղուկ N_2O_5-ի փոխազդեցության ժամանակ՝ $H[Pa(NO_3)_6]$ կոմպլեքսային միացությունը: Երկուսն էլ ջրի ազդեցությամբ հեշտ քայքայվող նյութեր են:

Պրոտակտինիումի քլորիդային կոմպլեքսների օրինակ կարող են ծառայել $CsPaCl_6$-ը և $[N(CH_3)_4]_3PaCl_8$-ը: Վերջինը 170^0C-ում փոխարկվում է $[N(CH_3)_4]PaCl_6$-ի:

Հայտնի են նաև կարմրանարնջագույն $PaBr_6$-ը և սև PaI_5-ը:

4.34. ՈՒՐԱՆ: ՈՒՐԱՆԱՅԻՆ ՀԱՆՔԵՐԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ

Ուրանը պատկանում է հազվագյուտ և ցրված տարրերի թվին: Երկրակեղևում դրա պարունակությունը կազմում է մոտ $2 \cdot 10^{-4}$ %: Հայտնի են ուրանի մոտ 200 հանքանյութեր, որոնց մեծ մասը պատկանում է փոփոխական բաղադրությամբ օքսիդներին, ինչպես նաև բարդ **ուրանատներին,** օրինակ՝ $KUO_2VO_4 \cdot 4H_2O$ **(կատնոտիտ)** և $(UO_2)_2Ca(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$ **(օտենիտ)**: Փոքր քանակությամբ ուրան պարունակվում է ֆտորապատիտում, մոնացիտում, որոշ կավերում և գրանիտներում: Տեխնոլոգիական տեսանկյունից մեծ նշանակություն ունի ուրանային «խեժային» հանքանյութը՝ UO_{2+x}, որն օդի թթվածնով մասամբ օքսիդացված UO_2 է: Պայմանականորեն **ուրանիտին** վերագրում են U_3O_8 բանաձևը: Հանքանյութը համարվում է հարուստ, եթե պարունակում է 0,5-1 % ուրան: Այդ պատճառով ցանկացած հանքանյութ հարստացնում են: Այնուհետև այն ենթարկում են նատրիումի կարբոնատով ալկահանման: Օդի թթվածնի ազդեցությամբ ուրանիտում պարունակվող ուրանն օքսիդանում է և կարբոնատային կոմպլեքսի տեսքով անցնում լուծույթ.

$$2U_3O_8 + O_2 + 18Na_2CO_3 + 6H_2O = 6Na_4[UO_2(CO_3)_3] + 12NaOH:$$

Ռեակցիայի ընթացքում լուծույթի pH-ը բարձրանում է, ինչը կարող է հանգեցնել ուրանիլի հիդրոքսիդի նստեցման: Դրա համար լուծույթի pH-ը կարգավորում են հիդրոկարբոնատ ավելացնելով.

$$NaOH + NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O:$$

Կարբոնատային ալկահանման ժամանակ ուրանը բաժանում են մի շարք խառնուրդներից. երկաթային միացություններից՝ $FeO_3 \bullet XH_2O$-ի, հողալկալիական մետաղներից՝ կարբոնատի, սիցիլիումից՝ SiO_2-տեսքով և այլն:

Կարբոնատային կոմպլեքսը քայքայում են pH-ը մինչև 3 բարձրացնելով.

$$Na_4[UO_2(CO_3)_3] + 6HCl = UO_2Cl_2 + 3CO_2 + 4NaCl + 3H_2O:$$

Այնուհետև ուրանն ամոնիակով նստեցնում են հիդրոքսիդի տեսքով.

$$2UO_2Cl_2 + 2NH_3 + 6H_2O = 2U(OH)_4 + 4NH_4Cl + O_2,$$

Ստացված հիդրոքսիդը վերականգնիչի առկայությամբ քայքայում են.

$$U(OH)_4 = UO_2 + 2H_2O:$$

4.35. ՈՒՐԱՆԻ ԻԶՈՏՈՊՆԵՐԸ ԵՎ ԴՐԱՆՑ ԲԱԺԱՆՈՒՄԸ

Բնական ուրանը կազմված է պարունակությամբ իրարից խիստ տարբերվող երեք իզոտոպներից (^{238}U՝ 99,274 %, ^{235}U՝ 0,72 % (ատոմային էներգետիկայի համար ամենակարևորը), և ^{234}U՝ 0,006%): Միջուկային տեխնիկայի համար անհրաժեշտ է ^{235}U իզոտոպով հարստացված ուրան:

Ուրանի իզոտոպի բաժանման՝ լայն տարածում գտած **գազադիֆուզիոն** արդյունաբերական եղանակը հիմնված է տարբեր զանգվածներով մասնիկների՝ տարբեր արագությամբ դիֆուզվելու վրա:

Ըստ Մաքսվելի հավասարման՝ 1-ին և 2-րդ գազերի՝ մանր անցքերի մեջ ընկնող մոլեկուլների հարաբերական արագությունների (v) քառակուսիները հակադարձ համեմատական են դրանց մոլեկուլային զանգվածներին (M).

$$\frac{\upsilon_2^2}{\upsilon_1^2} = \frac{M_1}{M_2}:$$

Օրինակ՝ ուրան-235-ի և ուրան-238-ի հեքսաֆտորիդների դեպքում արագությունների հարաբերությունը հավասար է **1,0043**-ի: Այսպիսով, ծակոտկեն միջնորմով անցման ժամանակ ^{235}**U**-ի կոնցետրանցիան մեծանում է շատ աննշան: Այդ պատճառով գործընթացը բազում անգամներ կրկնում են նիկելից պատրաստված ծակոտկեն միջնորմերով, շատ բջիջներ պարունակող հատուկ կասկադի օգնությամբ: Բնական ուրանում պարունակվող ^{235}**U**-ով մինչև **95 %** հարստացման համար անհրաժեշտ է **5000** աստիճանով կասկադ: Բոլոր նյութերը, որոնք շփվում են **UF**$_6$-ի հետ, պետք է կայուն լինեն ֆտորացնող նյութերի հանդեպ: Այս եղանակի դեպքում աշխատանքային նյութ է **UF**$_6$-ը, որի հատկությունները յուրօրինակ են: Ստանդարտ վիճակում այն հագեցած գոլորշիների բարձր ճնշում ունեցող անգույն բյուրեղային նյութ է. ճնշումը **25**^{0}**C**-ում **119,5** մմ ս. ս. է, **56,5**^{0}**C**-ում դառնում է մթնոլորտային ճնշմանը հավասար, այսինքն՝ նյութը ցնդում է: Բարձր ճնշման տակ **UF**$_6$-ը հալվում է՝ փոխարկվելով **5 գ/սմ**^{3} տեսակարար կշռով հեղուկի:

Հեքսաֆտորիդ ստանալու համար ուրանային հանքի մշակման ժամանակ անջատված ուրանի օքսիդը ենթարկում են հիդրոֆտորացման.

$$UO_2 + 4HF \xrightarrow{500^0 C} UF_4 + 2H_2O,$$

այնուհետև օքսիդացնում են.

$$UF_4 + ClF_3 = UF_6 + ClF:$$

Մետաղական ուրան ստանալու համար օքսիդը փոխարկում են ֆտորիդի և վերականգնում մետաղաջերմային եղանակով.

$$UO_2 + 4HF = UF_4 + 2H_2O,$$

$$UF_4 + 2Mg = U + MgF_2:$$

Հարց է առաջանում. ինչու՞ օքսիդը փոխարկել ֆտորիդի, չէ՞ որ ուրանը կարելի է ստանալ պարզապես մետաղական կալցիումով կամ մագնեզիումով վերականգնելով: Սակայն ֆտորիդից վերականգնումը գերադասելի է, քանի որ միայն այդ դեպքում է ռեակցիայի ժամանակ անջատված ջերմությունը բավարարում և՛ մետաղի, և՛ խարամի հալմանը: Հալույթը սառեցնելիս առաջանում է ուրանի ձուլազանգված: Օքսիդի վերականգնման ժամանակ ուրանը ստացվում է խարամից դժվար բաժանվող փոշու տեսքով:

Բարձր ջերմաստիճանում **UF**$_6$-ը կարելի է փոխարկել քառաֆտորիդի՝ **UF**$_4$-ի (վերականգնումով), որն էլ այնուհետև մետաղաջերմային եղանակով՝ մետաղական ուրանի.

$$UF_6 + H_2 \overset{t^0}{=} UF_4 + 2HF,$$

$$UF_4 + 2Ca = U + 2CaF_2:$$

Տրված երկու ռեակցիաների վրա է հիմնված իզոտոպների բաժանումից հետո ուրան-**235**-ի անջատումը:

Նշված եղանակով ուրանի իզոտոպների բաժանման աշխատանքները մեծածավալ են, իսկ արտադրությունը՝ էներգատար:

Ուրան-235-ը **ուրան-238**-ից հնարավոր է բաժանել նաև գազային **կենտրոնախուսակի** (ցենտրիֆուգ) օգնությամբ, որի աշխատանքի ժամանակ կենտրոնախույս ուժի ազդեցությամբ ավելի ծանր $^{238}UF_6$-ի մոլեկուլները տեղաշարժվում են դեպի ցենտրիֆուգի պատերը, իսկ ավելի թեթև $^{235}UF_6$-ի մոլեկուլները՝ դեպի կենտրոն: Որքան մեծ է պտտման արագությունը, և ցածր՝ ջերմաստիճանը, այնքան մեծ ծավալով է իրականացվում բաժանումը:

Բաժանման հաջորդ եղանակը հիմնված է **U-235**-ի և **U-23**8-ի իոնացման էներգիաների տարբերության վրա: Ուրանը գոլորշու փոխարկելուց հետո ուրան-235-ի իոնացման վրա համալարված լազերով ազդելիս ստացվում են $^{235}U^+$ իոնները, որոնք կուտակվում են բացասական էլեկտրոդի վրա: Ուրան-238-ը այդ պայմաններում չի իոնացվում:

4.36. ՈՒՐԱՆԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ԵՎ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ուրանը **19 գ/սմ**^{3} տեսակարար կշռով ծանր մետաղ է: Արտաքին տեսքով նման է պողպատին: Այն հեշտ կռելի և գլոցելի է: Ջերմության և էլեկտրականության վատ հաղորդիչ է: Դրա ջերմահաղորդականությունը 13 անգամ փոքր է պղնձի ջերմահաղորդականությունից: Ուրանը հալվում է **1130**^{0}**C**-ում, եռում՝ **3800**^{0}**C**-ում:

Մյուս ակտինոիդների նման ուրանին բնորոշ է բազմաձևությունը: Ցածր ջերմաստիճանում կայուն է շեղանկյունային ձևափոխությունը, որը տաքացնելիս փոխարկվում է փխրուն քառանկյունային ձևի, այնուհետև՝ խորանարդայինի.

$$\alpha\text{-U (շեղ.)} \xrightleftharpoons{668^0C} \beta\text{-U (քառանկ.)} \xrightleftharpoons{775^0C} \gamma\text{-U (խոր.):}$$

Քիմիապես ուրանը բավականին ակտիվ է: Դրան բնորոշ են մի քանի դրական օքսիդացման աստիճաններ, որոնցից ավելի կայուն է **+6** օքսիդացման աստիճանը: Այդ վիճակում ուրանը վեցերորդ խմբի տարրերի նմանակն է:

Օդում ուրանն արագ պատվում է օքսիդի բարակ թաղանթով, իսկ **170^{0}C**-ում այրվում է՝ փոխարկվելով **UO_2**-ի:

Բարձր ջերմաստիճանում այն հեշտությամբ փոխազդում է ջրային գոլորշու հետ.

$$U + 2H_2O \overset{t^0}{=} UO_2 + 2H_2:$$

Ենթադրվում է, որ այդպիսի փոխազդեցության սկզբնական արգասիք է ուրանի հիդրիդը, որն այնուհետև փոխազդում է ջրի հետ.

$$2UH_3 + 4H_2O \overset{t^0}{=} UO_2 + 7H_2:$$

Ուրանի հիդրիդը պարզ նյութերի փեխազդեցությունից ստացվող հրակիր սև փոշի է.

$$2U + 3H_2 \overset{t^0}{=} 2UH_3:$$

Այն օժտված է մետաղական փայլով և էլեկտրահաղորդականությամբ, այսինքն՝ ունի մետաղական բնույթ, ինչը ցույց է տալիս, որ դրանում առկա են չտեղայնացված համարժեքային կապեր: Վակուումում ուրանի հիդրիդի քայքայումից ստացվում են ուրանի մանրագույն հրակիր փոշի և շատ մաքուր ջրածին: Քանի որ **UH_3**-ի սինթեզը և ջերմատարրալուծումը ընթանում են արագ և չափավոր ջերմաստիճաններում, այդ ռեակցիաներն օգտագործվում են ջրածնի մաքրման համար:

Ուրանի հիդրիդը ուրանի տարբեր միացությունների ստացման արդյունավետ ելանյութ է: Այսպես, **200^{0}C**-ում դրա քլորացման հետևանքով առաջանում է քառաքլորիդ, իսկ **250^{0}C**-ում հիդրոքլորացման հետևանքով՝ եռքլորիդ.

$$2UH_3 + 7Cl_2 \overset{t^0}{=} 2UCl_4 + 6HCl,$$

$$2UH_3 + 6HCl \overset{t^0}{=} 2UCl_3 + 6H_2:$$

Ուրանի հիդրիդի և ալյումինբորհիդրիդի փոխազդեցության հետևանքով առաջանում է մուգ կանաչ ցնդող **$U(BH_4)_4$**.

$$3UH_3 + 4Al(BH_4)_3 = 3U(BH_4)_4 + 3AlH_3 + Al:$$

Ուրանի բորհիդրիդը բուռն փոխազդում է ջրի հետ.

$$U(BH_4)_4 + 16H_2O = UO_2(OH)_2 + 4H_3BO_3 + 17H_2,$$

իսկ 100^0C-ում տաքացնելիս փոխարկվում է չցնդող կարմրադարչնագույն $U(BH_3)_3$-ի.

$$2U(BH_4)_4 \overset{t^0}{=} 2U(BH_3)_3 + 2B + 7H_2:$$

Ուրանի հալոգենացման արգասիքի բաղադրությունը կախված է հալոգենի բնույթից և ջերմաստիճանից.

$$U + 3F_2 \xrightarrow{20^0C} UF_6,$$

$$U + 2Br_2 \xrightarrow{700^0C} UBr_4,$$

$$2U + 5Br_2 \xrightarrow{50^0C} 2UBr_5:$$

Տաքացման պայմաններում մետաղական ուրանը փոխազդում է ծծմբի, ածխածնի, ազոտի, ֆոսֆորի և բորի հետ՝ համապատասխանաբար առաջացնելով US, U_2S_2, US_2, UC, UC_2, U_2N_3, UN, UP, U_3P_4, U_2P_3, UP_2, USi_2, U_3Si, U_3Si_2, USi, USi_3, UB_2, UB_4, UB_6 և UB_{12}:

Ուրանը հեշտությամբ լուծվում է խիտ ազոտական և ծծմբական թթուներում.

$$U + 4HNO_3 = UO_2(NO_3)_2 + 2NO + 2H_2O,$$

$$U + 2H_2SO_4 = UO_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O:$$

Աղաթթվի հետ փոխազդեցությունն ընթանում է շատ արագ, հիմնական արգասիքը ուրանի (IV) քլորիդն է.

$$U + 4HCl = UCl_4 + 2H,$$

իսկ գազային քլորաջրածնի հետ փոխազդեցության հետևանքով առաջանում է եռքլորիդ.

$$2U + 6HCl = 2UCl_3 + 3H_2:$$

Հիմքերի հետ ուրանը փոխազդում է միայն օքսիդիչների առկայությամբ, օրինակ.

$$U + 2NaOH + 3H_2O_2 = Na_2UO_4 + 4H_2O:$$

4.37. ՈՒՐԱՆԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԸ

Ուրան-թթվածին համակարգը մետաղաթթվածնային ամենաբարդ համակարգերից մեկն է: Դրանում գոյություն ունեն ուրանի +4 և +6 օքսիդացման աստիճաններին համապատասխանող բազմաթիվ ոչ քանակաչափական ֆազեր:

Տեխնիկական կարևոր նշանակություն ունի **երկօքսիդը,** որը բնության մեջ հանդիպում է **ուրանիտ** հանքանյութի տեսքով: Արհեստական եղանակով այն ստացվում է ուրանի եռօքսիդը **500^{0}C**-ում ջրածնով կամ **350^{0}C**-ում ածխածնի մոնոօքսիդով վերականգնելով.

$$UO_3 + H_2 \overset{t^0}{=} UO_2 + H_2O,$$

$$UO_3 + CO \overset{t^0}{=} UO_2 + CO_2:$$

Այն կարելի է ստանալ նաև չեզոք միջավայրում ուրանիլի օքսալատի ջերմատարրալուծմամբ.

$$UO_2C_2O_4 \overset{t^0}{=} UO_2 + 2CO_2:$$

Ուրանի երկօքսիդը ֆլյուորիտի տիպի կառուցվածքով մուգ դարչնագույն բյուրեղային նյութ է ($t_{հալ}$ = **2850^{0}C**, $t_{եռ}$ = **3450^{0}C**), որի համար հայտնի է հոմոգենության լայն միջակայք: Դրա բաղադրությունը ճիշտ է ներկայացնել UO_{2+X} (որտեղ **X**-ը փոխվում է **-0,4**-ից մինչև **+0,32**) տեսքով: Տաքացման պայմաններում լրացուցիչ թթվածնի ներդրումը (**X > 0**) հանգեցնում է բյուրեղացանցի նվազագույն ձևափոխմամբ թթվածնի հարևան ատոմների տեղաշարժի:

Ուրանի **(IV)** օքսիդին բնութագրական է հիմնային հատկությունը՝ հիմքերում չի լուծվում, բայց լավ լուծվում է թթուներում.

$$UO_2 + 2H_2SO_4 = U(SO_4)_2 + 2H_2O:$$

Օժտված է վերականգնիչ հատկությամբ.

$$5UO_2 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5UO_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O:$$

Օգտագործվում է որպես միջուկային վառելանյութ:

Ուրանի եռօքսիդը (UO_3) ստացվում է **350^{0}C**-ում ուրանիլի նիտրատի ջերմատարրալուծմամբ.

$$2UO_2(NO_3)_2 \overset{t^0}{=} 2UO_3 + 4NO_2 + O_2,$$

իսկ ավելի մաքուր ուրանի եռօքսիդ կարելի է ստանալ ամոնիումի երկուրանատի քայքայումով.

$$(NH_4)_2U_2O_7 \overset{t^0}{=} 2UO_3 + 2NH_3 + H_2O:$$

Ուրանի (VI) օքսիդը դեղնանարնջագույն փոշի է: Ձրածնի կամ ածխածնի **(II)** օքսիդի առկայությամբ տաքացնելիս հեշտությամբ վերականգնվում է: Փոխազդում է ջրի հետ՝ առաջացնելով հիդրոքսիլային կամրջակներով կապված **[UO_2]** խմբավորումներ պարունակող հիդրոքսիդ.

$$UO_3 + H_2O = UO_2(OH)_2:$$

Ուրանի բարձրագույն օքսիդին բնորոշ են երկդիմի հատկությունները. ուժեղ թթուների հետ փոխազդեցության ժամանակ առաջացնում է ուրանիլի աղեր.

$$UO_3 + 2H^+ = UO_2^{2+} + H_2O,$$

իսկ հիմքերի կամ հիմնային ազդանյութերի հետ հալելիս՝ ուրանատներ, ընդ որում, կախված հիմնային ազդանյութի քանակությունից, կարող են առաջանալ տարբեր բաղադրություններով ուրանատներ.

$$2UO_3 + Li_2CO_3 \overset{t^o}{=} Li_2U_2O_7 + CO_2,$$

$$Li_2U_2O_7 + Li_2CO_3 \overset{t^o}{=} 2Li_2UO_4 + CO_2,$$

$$Li_2UO_4 + Li_2CO_3 \overset{t^o}{=} Li_4UO_5 + CO_2,$$

$$Li_4UO_5 + Li_2CO_3 \overset{t^o}{=} Li_6UO_6 + CO_2:$$

Ուրանի (VI) օքսիդը **500^{0}C**-ում տաքացնելիս փոխարկվում է **մուգ կանաչ U_3O_8**-ի.

$$6UO_3 \overset{t^o}{=} 2U_3O_8 + O_2:$$

Նշված թթվածնային միացությունը պարունակում է ուրանի՝ **+4** և **+6** օքսիդացման աստիճաններով ատոմներ և, փոխազդելով թթուների հետ, առաջացնում է ուրանի **(IV)** և ուրանիլի աղեր.

$$U_3O_8 + 4H_2SO_4 = U(SO_4)_2 + 2UO_2SO_4 + 4H_2O:$$

Լուծվում է արքայաջրում՝ առաջացնելով ուրանիլի քլորիդ.

$$3U_3O_8 + 2HNO_3 + 18HCl = 9UO_2Cl_2 + 2NO + 10H_2O:$$

Ուրանի խառը օքսիդը կալիումի հիդրոկարբոնատի լուծույթում երկար ժամանակ տաքացնելիս առաջանում է ուրանի մանուշակագույն հնգարժեք օքսիդ.

$$U_3O_8 + 4KHCO_3 = K_4[UO_2(CO_3)_3] + U_2O_5 + CO_2 + 2H_2O:$$

Դատելով դրա մագնիսական հատկություններից՝ այն $UO_2 \cdot UO_3$ խառը օքսիդ չէ: Չոր եղանակով ստանում են դրան համապատասխանող աղեր՝ մանուշակագույն $LiUO_3$, դեղին Li_3UO_4 և կանաչ Li_7UO_6:

Վակուումում U_2O_5-ը 250^0C-ում տաքացնելիս անջատվում է որոշ քանակությամբ թթվածին, և այն փոխարկվում է U_4O_9-ի, որի կառուցվածքը, ըստ մագնիսական տվյալների, համապատասխանում է $U_2O_5 \cdot 2UO_2$ բաղադրությանը.

$$4U_2O_5 \overset{t^0}{=} 2U_4O_9 + O_2:$$

Ուրանիլի աղերի թթվեցրած (pH = 8,5 ÷ 3,5) լուծույթների վրա H_2O_2-ով ազդելիս նստում է ուրանի պերօքսիդի դեղին երկհիդրատը.

$$UO_2(NO_3)_2 + H_2O_2 + 2H_2O = UO_4 \cdot 2H_2O + 2HNO_3:$$

Ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ ուրանի պերօքսիդում ($UO^{2+}_2(O^{2-}_2) \cdot 2H_2O$) պահպանվում է ուրանիլ խմբավորումը, ինչը ևս մեկ անգամ վկայում է ուրանիլային կատիոնների բարձր կայունության մասին: Ուրանի պերօքսիդի նստեցումն օգտագործվում է խառնուրդներից ուրանի մաքրման համար: Այն 400^0C-ում շիկացնելիս ստացվում է շատ մաքուր UO_3.

$$2(UO_4 \cdot 2H_2O) \overset{t^0}{=} 2UO_3 + 4H_2O + O_2:$$

Ուրանի համար հայտնի են նաև պերօքսիդային թթուները՝ H_2UO_5, H_2UO_6, H_4UO_8 և $H_2U_2O_9$: Նշված թթուների աղերը ստացվում են հիմնային միջավայրում ուրանի ածանցյալների վրա ջրածնի պերօքսիդով ազդելիս.

$$2UO_2SO_4 + 6NaOH + 2H_2O_2 + 2H_2O = Na_2U_2O_9 \cdot 7H_2O + 2Na_2SO_4:$$

4.38. ՈՒՐԱՆԻ (VI) ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ուրանիլի հիդրօքսիդը ($UO_2(OH)_2$, բաց դեղին) ստացվում է ուրանիլի աղերի վրա աստիճանաբար հիմքի ավելացմամբ.

$$UO_2Cl_2 + 2NaOH = UO_2(OH)_2 + 2NaCl:$$

Ուրանիլի հիդրօքսիդը, որը երբեմն անվանում են **ուրանական թթու**, ունի երկդիմի հատկություններ. լուծվելով թթուներում՝ առաջացնում է ուրանիլի աղեր, իսկ հիմքերում՝ ուրանատների ոչ բյուրեղային դեղին նստվածք.

$$UO_2(OH)_2 + 2H^+ = UO_2^{2+} + 2H_2O,$$

$$UO_2(OH)_2 + 2OH^- = UO_4^{2-} + 2H_2O:$$

UO_2^{2+} խմբավորումներն ունեն գծային կառուցվածք, ինչը հաստատում է ուրանի ատոմների **sf** հիբրիդացումը: Ուրանի թափուր **f** օրբիտալների վերածածկման շնորհիվ տեղի է ունենում լրացուցիչ կապակցում, ընդ որում՝ այնքան ուժեղ, որ կապի կարգը մոտենում է երեքի.

Ուրանիլի կատիոնում **U – O** կապի երկարությունը սովորաբար կազմում է **0,180 նմ**, ինչը բավականին փոքր է միակի կապի երկարությունից, օրինակ՝ **U – OH_2**-ում **0,235 նմ** է:

Ուրանիլի հիդրոքսիդն առաջացնում է հիդրոքսոկամրջակներով կապված ուրանիլային շերտերից կառուցված երկու այլաձևություններ, ընդ որում, շերտերը կապված են այնպես, որ ուրանի յուրաքանչյուր ատոմ ունի ութ կոորդինացման թիվ:

Ուրանիլի աղերը լուծույթներում հիդրոլիզվում են.

$$2UO_2^{2+} + 2H_2O \rightleftarrows [(UO_2)_2(OH)_2]^{2+} + 2H^+:$$

Շատ դեպքերում հիդրոլիզը հանգեցնում է **եռմիջուկային,** օրինակ՝ $[(UO_2)_3(OH)_5]^+$ կամ $[(UO_2)_3O(OH)_3(H_2O)_6]^+$**,** ինչպես նաև քլորիդային և սուլֆատային լուծույթներում հայտնաբերված **քառամիջուկային՝** $[(UO_2)_4(OH)_6]^{2+}$, հիդրոկոմպլեքսների առաջացման:

Ուրանիլի անջուր աղերում ուրանի ատոմները բարձր կոորդինացման թիվ են ձեռք բերում պոլիմերային կառուցվածքի հաշվին: Օրինակ՝ ուրանիլի անջուր քլորիդը կառուցված է քլորի կամրջակային ատոմներով կապված ուրանի ատոմներից կազմված շղթաներից: Հետաքրքիր է, որ այդ միացության կառուցվածքում ուրանիլ խմբավորումներ չկան, քանի որ թթվածնի ատոմները միաժամանակ ուրանի երեք ատոմների հետ կապված կամրջակային ատոմներ են (նկ. 4.21):

Նկ.4.21. UO_2Cl_2-ի կառուցվածքում անվերջ շղթայի հատվածը

Իոնափոխանակային ռեակցիաներում UO_2^{2+} խմբավորումներն առանց զգալի փոփոխությունների մի միացությունից անցնում են մյուսին: Օրինակ՝ ուրանիլի նիտրատի և ամոնիումի ֆտորիդի լուծույթների փոխազդեցության ժամանակ առաջանում է **ուրանիլի ֆտորիդի** դեղնադարչնագույն նստվածք.

$$UO_2(NO_3)_2 + 2NH_4F = UO_2F_2 + 2NH_4NO_3:$$

Ամոնիումի սուլֆիդը նստեցնում է նոսր թթուներում և ամոնիումի կարբոնատում լուծվող գորշ ուրանիլի սուլֆիդ.

$$UO_2Cl_2 + (NH_4)_2S = UO_2S + 2NH_4Cl,$$
$$UO_2S + H_2SO_4 = UO_2SO_4 + H_2S,$$
$$UO_2S + 3(NH_4)_2CO_3 = (NH_4)^4[UO_2(CO_3)_3] + (NH_4)_2S:$$

Նատրիումի հիդրոֆոսֆատը նստեցնում է սպիտակադեղնավուն **ուրանիլի ֆոսֆատ.**

$$UO_2Cl_2 + 2NaHPO_4 = UO_2HPO_4 + 2NaCl,$$

իսկ ամոնիումի ացետատի առկայությամբ՝ կրկնակի աղ.

$$UO_2Cl_2 + Na_2HPO_4 + NH_4CH_3COO = UO_2NH_4PO_4 + NaCl + NaCH_3COO + HCl:$$

Ուրանիլի կարբոնատը (UO_2CO_3) բնության մեջ հանդիպում է **ռետզերֆորդիտ** հանքանյութի տեսքով, իսկ **սիլիկատը** ($(UO_2)_2(SiO_4)(H_2O)_2$)՝ **սոդդիտի**:

Ուրանիլի անջուր նիտրատը, որը խիստ խոնավածուծ է և հեշտությամբ հիդրոլիզվում է, d անցումային տարրերի անջուր նիտրատների նման ստացվում է նիտրոմեթանում հեղուկ N_2O_4-ի և մետաղական ուրանի փոխազդեցությամբ.

$$U + 2N_2O_4 = UO_2(NO_3)_2 + N_2:$$

Ստացված բյուրեղները, որոնք երկար ժամանակ համարում էին սուլֆատ, իրականում նիտրոզոնիումի աղի ($(NO)^+[UO_2(NO_3)_3]^-$) բյուրեղներ են: Նման միացություն առաջացնում են նաև ալկալիական մետաղները, օրինակ՝ $K^+[UO_2(NO_3)_3]$:

Երկար ժամանակ համարվում էր, որ ուրանիլի աղերի և ամոնիակի ջրային լուծույթի փոխազդեցության ժամանակ առաջացած նստվածքը **ամոնիումի երկուրանատն** է.

$$2UO_2(NO_3)_2 + 6(NH_3 \cdot H_2O) = (NH_4)_2U_2O_7 + 4NH_4NO_3 + 3H_2O:$$

Իրականում այդպիսի միացություն գոյություն չունի. նստվածքն ուրանիլի հիդրոքսիդ է, որի միջշերտային տարածությունում տեղավորված են իրար հետ և միաժամանակ հիդրոքսիլ խմբերի հետ կայուն ջրածնային կապով կապված ջրի և ամոնիակի մոլեկուլներ: Տաքացնելիս այն սկզբում քայքայվում է UO_3-ի, այնուհետև 580^0C-ում՝ U_3O_8-ի.

$$3(NH_4)_2U_2O_7 \overset{t^0}{=} 2U_3O_8 + 6NH_3 + 3H_2O + O_2:$$

Ինչպես նշվել է, **բյուրեղային ուրանատները** ստացվում են պինդ ֆազային սինթեզով, օրինակ.

$$2UO_3 + K_2CO_3 = K_2U_2O_7 + CO_2,$$
$$K_2U_2O_7 + K_2CO_3 = 2K_2UO_4 + CO_2:$$

Թթուների և կալիումի կարբոնատի լուծույթների ազդեցությամբ ուրանատներն անցնում են լուծույթ.

$$K_2U_2O_7 + 6HCl = 2UO_2Cl_2 + 2KCl + 3H_2O,$$
$$K_2U_2O_7 + K_2CO_3 + H_2O = 2K_4[UO_2(CO_3)_3] + 6KOH:$$

Նախքան ուրանատների կառուցվածքի ուսումնասիրությունը դրանք համեմատում էին քրոմատների, մոլիբդատների և վոլֆրամատների հետ: Սակայն իրականում դրանք ոչ մի ընդհանրություն չունեն:

Բոլոր ուրանատները կազմված են ընդհանուր կողերով կամ գագաթներով միավորված՝ U – O (ուրանային խմբավորում) ամուր կապ պահպանող $[UO_8]$ ութանիստերից (նկ. 4.22).

Նկ. 4.22. Կալիումի երկուրանատի ($K_2U_2O_7$) կառուցվածքը (կալիումի ատոմները ցուցադրված չեն)

Այսպիսով, ուրանը, ի տարբերություն մոլիբդենի և վոլֆրամի, իզո- և քառաբազմաիոններ չի առաջացնում:

Ուրանիլ խմբավորումները մտնում են նաև կրկնակի աղերի (որոնք կարելի է դիտարկել որպես կոմպլեքսային միացություններ) բաղադրության մեջ:

Ուրանիլի ացետատի և ցինկի ացետատի լուծույթները խառնելիս ստացվում է **ցինկուրանիլացետատի** դեղին լուծույթ.

$$2UO_2(CH_3COO)_2 + Zn(CH_3COO)_2 = Zn[UO_2(CH_3(COO)_3)]_2:$$

Այդ միացությունն օգտագործվում է նատրիումի որակական բնութագրման համար. նատրիումի իոնների առկայության դեպքում անջատվում է նատրիումցինկուրանիլացետատի դեղին նստվածք.

$$3Zn[UO_2(CH_3COO)_3]_2 + 2NaCl + 6H_2O = 2NaZn[UO_2(CH_3COO)_3]_3 \cdot 6H_2O + ZnCl_2:$$

Ուրանիլի աղերի թթվեցրած լուծույթների թույլ վերականգնումով հնարավոր է ստանալ **ուրանի (V) ածանցյալներ**, որոնցից քիչ թե շատ կայուն է **հնգաքլորիդը,** որը ստացվում է հետևյալ ռեակցիայով.

$$2UO_3 + 6CCl_4 \overset{t^0}{=} 2UCl_5 + 6COCl_2 + Cl_2:$$

Ջրի ազդեցությամբ այն քայքայվում է.

$$2UCl_5 + 2H_2O = UCl_4 + UO_2Cl_2 + 4HCl:$$

4.39. ՈՒՐԱՆԻ ՑԱԾՐԱԺԵՔ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ուրանի (IV) միացություններն ունեն հիմնային հատկություններ:

Ուրանի (IV) հիդրօքսիդը ($UO_2 \cdot XH_2O$ կամ $U(OH)_4$) ստացվում է ուրանի քառարժեք աղերի լուծույթների վրա հիմքի լուծույթով ազդելիս.

$$U(SO_4)_2 + 4NaOH = U(OH)_4 + 2Na_2SO_4:$$

Դրա ստացման նպատակահարմար եղանակ է ուրանի (IV) քլորիդի հիդրոլիզը.

$$UCl_4 + 4H_2O = U(OH)_4 + 4HCl:$$

Բաց դեղին ուրանի (IV) հիդրօքսիդը լուծվում է թթուներում՝ առաջացնելով ուրանի (IV) համապատասխան աղեր: Սակայն ուրանի (IV) միացություններ ստանում են ուրանիլի աղերի էլեկտրոլիտային վերականգնումով կամ ուժեղ վերականգնիչով (օրինակ՝ ցինկով) թթվային լուծույթում դրանց վրա ազդելով.

$$UO_2(NO_3)_2 + Zn + 2H_2SO_4 = U(SO_4)_2 + Zn(NO_3)_2 + 2H_2O:$$

Վերջին դեպքում լուծույթի դեղին գույնը դառնում է կանաչ, որ բնորոշ է $[U(H_2O)_8]^{4+}$ ակվաիոնին: Ուժեղ թթվային լուծույթում ուրանի (IV) աղերը թույլ են հիդրոլիզվում.

$$[U(H_2O)_8](SO_4)_2 + H_2O \rightleftarrows [U(H_2O)_7(OH)](SO_4)_3 + H_2SO_4,$$

սակայն թույլ թթվային միջավայրում գերակշռում են $[U_6(OH)_{15}]^{9+}$ և $[U_6O_4(OH)_4]^{12+}$ կատիոնները:

Ուրանի (IV) միացությունների սինթեզի նպատակահարմար եղանակ է բացարձակ սպիրտում ուրանիլի աղերի լուսաքիմիական վերականգնումը, օրինակ՝ քացախանհիդրիդի առկայությամբ ացետատի վերականգնումը.

$$UO_2(CH_3COO)_2 + C_2H_5OH + 2(CH_3CO)_2O = U(CH_3COO)_4 + CH_3CHO + CH_3COOH:$$

Ուրանի քառաացետատի ջերմատարրալուծման ժամանակ առաջանում է հրակիր ուրանի երկօքսիդ.

$$U(CH_3COO)_4 + 8O_2 \overset{t^0}{=} UO_2 + 8CO_2 + 6H_2O:$$

Ուրանի (IV) սուլֆատի լուծույթի վրա կալիումի ֆտորիդ ավելացնելիս նստում է բաց դեղին UF_4.

$$U(SO_4)_2 + 4KF = UF_4 + 2K_2SO_4:$$

Հայտնի են ուրանի մյուս **քառահալոգենիդները** և UOX_2 բաղադրությամբ **օքսոհալոգենիդները**, որոնցից ավելի լավ ուսումնասիրված է դեղին $UOBr_2$-ը: Ուրանի օքսոբրոմիդը ստացվում է ազոտի հոսքում 300^0C-ում $UOBr_3$-ի քայքայումով.

$$2UOBr_3 \overset{t^0}{=} 2UOBr_2 + Br_2:$$

Ուժեղ տաքացնելիս բոլոր օքսոհալոգենիդները քայքայվում են.

$$2UOX_2 \overset{t^0}{=} UO_2 + UX_4:$$

Ուրանի (IV) միացություններն ունեն վերականգնիչ հատկություններ, օրինակ՝ հեշտությամբ օքսիդանում են օդի թթվածնով.

$$2UCl_4 + O_2 + 2H_2O = 2UO_2Cl_2 + 4HCl,$$

և գունազրկում են կալիումի պերմանգանատի թթվեցրած լուծույթը.

$$5U(SO_4)_2 + 2KMnO_4 + H_2O = 5UO_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4:$$

Ուժեղ վերականգնիչ հատկությամբ օժտված **ուրանի (III) միացությունները** սովորաբար ստանում են էլեկտրոլիտային եղանակով, օրինակ.

$$4UO_2SO_4 + 2H_2SO_4 \xrightarrow{\text{էլ. հոսանք}} 2U_2(SO_4)_3 + 3O_2 + 2H_2O:$$

Ուրանի (III) հալոգենիդների ստացման ընդհանուր եղանակ է քառահալոգենիդների վերականգնումը.

$$UF_4 + Al = UF_3 + AlF,$$
$$2UCl_4 + H_2 = 2UCl_3 + 2HCl:$$

Ուրանի եռքլորիդ կարելի է ստանալ նաև մետաղական ուրանի և չոր քլորաջրածնի փոխազդեցությամբ.

$$2U + 6HCl \overset{t^0}{=} 2UCl_3 + 3H_2:$$

Սենյակային ջերմաստիճանում UCl_3-ը ունի կանաչ գույն, իսկ 300^0C-ում տաքացնելիս դառնում է կարմրադարչնագույն:

Խոնավ օդում հեշտությամբ հիդրոլիզվում է և միաժամանակ օքսիդանում՝ փոխարկվելով $UOCl_2$-ի.

$$4UCl_3 + O_2 + 2H_2O = 4UOCl_2 + 4HCl:$$

Պինդ UCl_3-ը ունի պոլիմերային կառուցվածք: Ուրանի ատոմները տեղակայված են քլորի ատոմների առաջացրած եռանկյուն հատվածակողմերի կենտրոններում (նկ. 4.23):

Նկ. 4.23. Կոորդինացման բազմանիստը UCl-ի կառուցվածքում

Մետաղի կոորդինացման թիվը **9** է: Միացություններում քլորի բոլոր ատոմները կամրջակային են, այսինքն՝ կապում են ուրանի երկու ատոմներ:

4.40. ՈՒՐԱՆԻ ԻԶՈՏՈՊՆԵՐԻ ՄԻՋՈՒԿԱՅԻՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ՀԵՏՈՒՐԱՆԱՅԻՆ ՏԱՐՐԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ուրանի ^{235}U և ^{238}U իզոտոպներն օժտված են միևնույն քիմիական, բայց տարբեր միջուկային հատկություններով: Այսպես, ուրան-235-ի միջուկը (ջերմային) մոտ **2 կՋ/մոլ** էներգիայով նեյտրոններով դանդաղ ռմբակոծելիս տրոհվում է՝ անջատելով հսկայական քանակությամբ (**E = 2 • 10^{10} կՋ/մոլ**) էներգիա (նկ. 4.24).

$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n = \text{տրոհման արգասիքներ} + E + 2{,}2\,^{1}_{0}n :$$

Սովորաբար որպես տրոհման արգասիք առաջանում են պարբերական համակարգի միջնամասի տարրերի միջուկները (որպես կանոն, դրանցում պարունակվում են բարիում կամ լանթանոիդներ): Ուրանի միջուկի տրոհման արգասիքներում ընդհանուր առմամբ հայտնաբերվել են պարբերական համակարգի երեսունհինգ տարրերի ավելի քան 200 տարբեր իզոտոպներ:

Նկ. 4.24. ա) ուրան-235-ի միջուկի բաժանումը, բ) ուրան-235-ի բաժանման արգասիքների բաշխումը ըստ զանգվածի

Կրիտիկական զանգվածը գերազանցելիս գործընթացը ձեռք է բերում շղթայական ռեակցիայի բնույթ, ինչը հանգեցնում է միջուկային պայթյունի:

Միջուկային ռեակցիաներն իրականացվում են միջուկային ռեակտորներում:

Ցանկացած միջուկային ռեակտորի հիմքը ջերմանջատիչ տարրն է՝ մետաղական կաղապարածողեր, որոնց ներսում՝ թաղանթում՝ պատրաստված ցիրկոնիումից, գտնվում է միջուկային վառելիքը (սովորաբար UO_2): Վերջին տարիներին որպես միջուկային վառելիք սկսել են օգտագործել ուրանի **կարբիդ, նիտրիդ** և **մոնոսուլֆիդ,** ինչպես նաև **պլուտոնիումի** միացություններ:

Ուրանի միջուկի տրոհման հետևանքով անջատված նեյտրոններն ունեն հսկայական էներգիա: Միևնույն ժամանակ տրոհման գործընթացը վերահսկելու համար անհրաժեշտ են փոքր էներգիայով ջերմային նեյտրոններ: Նեյտրոնների էներգիան փոքրացնելու համար օգտագործում են թեթև տարրերի (ածխածին, բերիլիում և դեյտերիում) ատոմներ պարունակող դանդեղեցուցիչներ: Հաճախ դրանք համատեղում են ռեակտորի սառեցման համակարգի հետ: Որպես սառեցուցիչ օգտագործվում է ջուրը: Դանդաղեցված նեյտրոնները փոխազդում են ուրան-235-ի մի նոր միջուկի հետ ավելի հաճախ: Դա թույլ է տալիս որպես միջուկային վառելիք օգտագործել ոչ թե ուրան-235, այլ ուրան-235-ով հարստացված բնական ուրան: Միջուկի տրոհման արագությունը կարգավորելու համար ռեակտոր են մտցնում նեյտրոններն ուժեղ կլանող (օրինակ՝ կադմիում) նյութից պատրաստված հատուկ ձողիկներ՝ կլանիչներ: Կլանիչները լրիվ իջեցնելիս միջուկային ռեակցիան կանգ է առնում:

^{238}U իզոտոպը չի կարող տրոհվել նեյտրոնների փնջով: Դրա միջուկն արագ զավթում է նեյտրոններ՝ փոխարկվելով ուրան-239-ի, որն էլ իր հերթին տրոհվում է՝ հաջորդաբար առաջացնելով նեպտունիում-239 և պլուտոնիում-239.

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n = ^{239}_{92}U + \gamma ,$$

$$^{239}_{92}U \xrightarrow{\beta} ^{239}_{93}Np \xrightarrow{\beta} ^{239}_{94}Pu :$$

$T_{1/2}$ = 23,5 րոպե $T_{1/2}$ = 2,32 օր $T_{1/2}$ = 24113 տարի

Այդ գործընթացը տեղի է ունենում բոլոր միջուկային ռեակտորներում, սակայն սովորական սարքավորումներում, որոնցում օգտագործվում է **2-3 %** ուրան-235 պարունակող վառելիք, պլուտոնիում առաջանում է միայն փոքր քանակությամբ: Պլուտոնիում ստանալու համար նախագծվում են հատուկ ռեակտորներ՝ **բրիդերներ** կամ բազմացնող ռեակտորներ: Այդպիսի ռեակտորները հնարավորություն են տալիս անջատելու զգալիորեն շատ էներգիա և կուտակելու բավականաչափ պլուտոնիում:

Պլուտոնիում անջատում են բազմիցս օգտագործված միջուկային վառելիքից: Ռեակտորից հեռացված վառելանյութը մի քանի ամիս (նույնիսկ տարի) պահում են կապարե բեռնարկղերում, որպեսզի կարճաժամկետ ապրող ճառագայթաակտիվ նուկլիդներով (առաջին հերթին՝ յոդ-131-ով) պայմանավորված ճառագայթաակտիվությունը նվազի: Այնուհետև վառելիքը լուծում են **50 %**-անոց ազոտական թթվում: Ուրանն օքսիդանում է՝ փոխարկվելով ուրանիլի նիտրատի, իսկ պլուտոնիումը՝ պլուտոնիումի **(IV)** նիտրատի: Նշված միացությունները մյուս հետուրանային տարրերի հետքերից բաժանում են նավթում լուծված եռբութիլ ֆոսֆատով լուծահանելով: Ուրանը և պլուտոնիումը բաժանում են՝ հիմնվելով պլուտոնիումի **(III)** ավելի ուժեղ (քան ուրանին **(IV)** է) օքսիդիչ հատկության վրա: Պլուտոնիումի **(IV)** նիտրատը հիդրազինով, հիդրոքսիլամինով և երկաթի սուլֆատով վերականգնվում է՝ փոխարկվելով պլուտոնիումի **(III)** նիտրատի, օրինակ.

$$2Pu(NO_3)_4 + 2N_2H_4 = 2Pu(NO_3)_2 + 2NH_4NO_3 + N_2:$$

Պլուտոնիումի վերականգնումն ուղեկցվում է դրա միացությունների իոնայնության աճով, ինչը հանգեցնում է եռբութիլֆոսֆատ պարունակող նավթային շերտերից ջրային անցման: Ուրանիլի նիտրատը մնում է կերոսինում: Այն վերաբյուրեղացնում են և քայքայում մինչև UO_3-ի առաջացումը: Եռարժեք պլուտոնիումն օքսիդացնում են՝ փոխարկելով քառարժեք պլուտոնիումի, և նստեցնում օքսալատի տեսքով, որը քայքայելով ստանում են PuO_2 (նկ. 4.25):

Նկ. 4.25. Օգտագործված միջուկային վառելիքից ուրանի և պլատոնիումի անջատումը

Քանի որ պլուտոնիում-239-ի միջուկը, որն առաջանում է միջուկային ռեակտորներում, ուրան-235-ի նման տրոհվում է նեյտրոնների փնջով, այդ պատճառով նույնպես օգտագործվում է որպես միջուկային վառելիք և միջուկային զենքերի պատրաստման հումք:

Ինքնաբերաբար շղթայական միջուկային ռեակցիան տեղի է ունենում միջուկային վառելիքի կրիտիկական զանգվածի դեպքում (նվազագույն քանակությունը, որի ժամանակ հնարավոր է դառնում շղթայական ռեակցիան): Ուրան-235-ի համար կրիտիկական զանգվածը կազմում է **0,8** կգ, իսկ պլուտոնիում-239-ի համար՝ **0,5** կգ: Ատոմային ռումբերում միջուկային պայթյունի հասնելու համար հատուկ ձևով իրար են միացված միջուկային վառելիքի՝ կրիտիկական զանգվածից փոքր զանգվածով երկու կտոր: Ուրանի՝ կրիտիկական զանգվածով ձուլազանգվածը ընդամենը **0,5** սմ երկարությամբ կողով խորանարդ է:

Ժամանակին մեծ հույսեր էին կապում ուրան-235-ին միջուկային հատկություններով մոտ **կալիֆորնիում-252** իզոտոպի հետ, սակայն երբ որոշվեց դրա կրիտիկական զանգվածը (**10 գ**), հետաքրքրությունը դրա հանդեպ չքացավ: Այդպիսի փոքրածավալ միջուկային պայթման հզորությունը կարելի է օգտագործել հատուկ գնդակներում: Սակայն այդպիսի գնդակի արտադրության համար պահանջվում է մոտ **100 կգ** պլուտոնիում:

Ինքնաբերական տրոհման հատկությամբ օժտված են նաև կարճ ապրող ^{254}**Cf**-ը (կիսատրոհման պարբերությունը՝ **60,5** օր) և թորիումից ստացվող ^{233}**U** արհեստական իզոտոպը.

$$^{232}_{90}\mathrm{Th} + ^{1}_{0}\mathrm{n} = ^{233}_{90}\mathrm{Th} + \gamma,$$

$$^{233}_{90}\mathrm{Th} \xrightarrow{\beta} ^{233}_{91}\mathrm{Pa} \xrightarrow{\beta} ^{233}_{92}\mathrm{U}$$

$T_{1/2}$ = 22 րոպե $\qquad$ $T_{1/2}$ = 27 օր $\qquad$ $T_{1/2}$ = 15110 տարի

$^{238}_{92}$**U** իզոտոպի տրոհման ժամանակ առաջանում են այլ տարրերի ճառագայթաակտիվ իզոտոպներ (օրինակ՝ ^{210}**Pb,** ^{210}**Bi** և այլն), որոնք ընդունված է անվանել բեկորներ: Քանի որ բեկորային տարրի ոչ ճառագայթաակտիվ իզոտոպի միջուկում պարունակվում են պրոտոններից ավելի շատ էլեկտրոններ, ուստի դրանք ենթարկվում են **β** տրոհման: Մինչև բեկորից կայուն իզոտոպի ստացվելը տեղի են ունենում մի շարք փոխարկումներ, օրինակ.

$$^{90}_{35}\mathrm{Br} \xrightarrow{\beta} ^{90}_{36}\mathrm{Kr} \xrightarrow{\beta} ^{90}_{37}\mathrm{Rb} \xrightarrow{\beta} ^{90}_{38}\mathrm{Sr} \xrightarrow{\beta} ^{90}_{39}\mathrm{Y} \xrightarrow{\beta} ^{90}_{40}\mathrm{Zn}$$ (կայուն իզոտոպ):

Քանի որ բեկորը և հաջորդ բոլոր ճառագայթանուկլիդները ենթարկվում են **β** տրոհման, շղթայով շարժվելիս իզոտոպների զանգվածը չի փոխվում: Դա բացատրվում է նրանով, որ **β** տրոհման ժամանակ նեյտրոնը փոխարկվում է պրոտոնի ($^{1}_{0}\mathrm{n} - \mathrm{e} = ^{1}_{1}\mathrm{p}$), ընդ որում, մասնիկի ($^{1}_{0}\mathrm{n}$) զանգվածը չի փոխվում ($^{1}_{1}\mathrm{p}$), իսկ լիցքն աճում է մեկով:

Ուրան-238-ի՝ նեյտրոններով կամ թեթև տարրերի միջուկներով ռմբակոծմամբ հաջողվել է սինթեզել **հետուրանային** տարրեր, օրինակ.

$$^{238}_{92}\mathrm{U} + ^{14}_{7}\mathrm{N} = ^{246}_{99}\mathrm{Es} + 6\,^{1}_{0}\mathrm{n}:$$

էյնշտեյնիումի մեկ այլ իզոտոպի միջոցով ստացվել է 101-րդ տարրը.

$$^{253}_{99}\mathrm{Es} + ^{4}_{2}\mathrm{He} = ^{256}_{101}\mathrm{Md} + ^{1}_{0}\mathrm{n}:$$

4.41. ՀԵՏՈՒՐԱՆԱՅԻՆ ՏԱՐՐԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

Ավելի լավ ուսումնասիրված են ուրանին հաջորդող **նեպտունիումի, պլուտոնիումի** և **ամերիցիումի** հատկությունները: **6d** և **5f** մակարդակների էներգետիկ մոտիկության շնորհիվ այդ տարրերի քիմիան ավելի մոտ է **d** մետաղների, քան լանթանոիդների քիմիային: Օրինակ՝ դա դրսևորվում է նրանում, որ դրանք հանդես են գալիս **0**-ից **+7** օքսիդացման աստիճաններով:

Ամերիցիումի և դրան հաջորդող ակտինոիդների համար ավելի կայուն է **+3** օքսիդացման աստիճանը: Այսպես, թթուներում ամերիցիումի լուծման ժամանակ ստացվում են Am^{3+} հիդրատացված իոններ պարունակող վարդակարմիր լուծույթներ, օրինակ.

$$2Am + 3H_2SO_4 = Am_2(SO_4)_3 + 3H_2:$$

Սուլֆատային լուծույթից բյուրեղանում է **օկտահիդրատը** ($Am_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$), որը 600^0C-ում տաքացնելիս ջրազրկվում է, այնուհետև՝ քայքայվում.

$$Am_2(SO_4)_3 = 2AmO_2 + 3SO_2 + O_2:$$

Սուլֆատի լուծույթից կարելի է նստեցնել **հիդրօքսիդ, կարբոնատ** և **օքսալատ**: **Կարբոնատ** իոնի ավելցուկի դեպքում առաջանում են կոմպլեքսային միացություններ, օրինակ.

$$Am_2(CO_3)_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Na[Am(CO_3)_3] \cdot 3H_2O:$$

Չնայած **+3** օքսիդացման աստիճանն ավելի բնորոշ է ակտինոիդ տարրերին՝ սկսած **ամերիցիումից**, **նեպտունիում (III)** և **պլուտոնիում (III)** կատիոններն օքսիդիչի բացակայության դեպքում նույնպես կայուն են ջրային լուծույթներում: Օրինակ՝ խիտ աղաթթվի և պլուտոնիումի փոխազդեցությունը հանգեցնում է **եռքլորիդի** կապտամանուշակագույն լուծույթի առաջացման.

$$2Pu + 6HCl = 2PuCl_3 + 3H_2:$$

Այդ լուծույթի վրա համապատասխան անիոն ավելացնելով կարելի է նստեցնել ֆոսֆատ և օքսալատ.

$$PuCl_3 + Na_3PO_4 = PuPO_4 + 3NaCl,$$

$$2PuCl_3 + 3K_2C_2O_4 = Pu_2(C_2O_4)_3 + 6KCl:$$

Բարձր լիցքի պատճառով ակտինոիդների Am^{3+} իոնները հակված են **սոլվատացվելու, հիդրոլիզվելու** և **պոլիմերացվելու**:

Ակտինոիդների՝ **An (III)** միացությունների վերականգնիչ հատկությունները **5f** շարքում նվազում են:

Թորիումից մինչև **կալիֆորնիում** ակտինոիդներին բնութագրական է **+4** օքսիդացման աստիճանը: Ավելի կայուն են **AnO_2 երկօքսիդները** և **AnF_4 քառաֆտորիդները**:

Ֆլյուորիտի կառուցվածքով դեղնադարչնագույն **PuO_2**-ը ստացվում է թթվածնի հոսքում հիդրօքսիդի կամ նիտրատի քայքայումով.

$$Pu(NO_3)_4 \xrightarrow{800^0C} PuO_2 + 4NO_2 + O_2:$$

Ստացված փոշին խոնավ ջրածնի միջավայրում եռակալում են մինչև **1500^0C** տաքացնելով: Առաջացած **10,5-10,7 գ/սմ^3** տեսակարար կշռով հաբերն օգտագործվում են որպես միջուկային վառելիք:

Բարձր ջերմաստիճաններում տաքացված պլուտոնիումի երկօքսիդը դառնում է քիմիապես չեզոք:

Պլուտոնիումի **(IV)** աղերից կարևոր նշանակություն ունի վարդագույն **սուլֆատը** (**$Pu(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$**), որն օգտագործվում է որպես պլուտոնիումի որոշման առաջնային ստանդարտ: Պլուտոնիումի **(IV)** սուլֆատը ջրում լավ է լուծվում, **$400\text{-}500^0C$**-ում ջրազրկվում է, իսկ **600^0C**-ում քայքայվում է՝ առաջացնելով **PuO_2**.

$$Pu(SO_4)_2 \overset{t^0}{=} PuO_2 + 2SO_2 + O_2:$$

Օքսալատ իոնները պլուտոնիումի **(IV)** սուլֆատի լուծույթներից նստեցնում են **պլուտոնիումի (IV) օքսալատ**, հիմքերը՝ դոնդողանման բաց կանաչ **հիդրօքսիդ (**$PuO_2 \cdot XH_2O$**)**, իսկ ֆտորիդ իոնները՝ **PuF_4**:

Ծծմբային գազը, հիդրօքսիլամինը, արյան դեղին աղը վերականգնում են քառարժեք պլուտոնիումը՝ առաջացնելով եռարժեք պլուտոնիումի միացություններ.

$$2Pu(SO_4)_2 + SO_2 + 2H_2O = Pu_2(SO_4)_3 + 2H_2SO_4:$$

$[Pu(H_2O)_9]^{4+}$ ակվաիոններ պարունակող պլուտոնիումի **(IV)** աղերի նարնջադարչնագույն լուծույթները կայուն են ուժեղ թթվային միջավայրում, սակայն լուծույթի նոսրացման ժամանակ անհամամասնանում են.

$$3P_4^{4+} + 2H_2O = 2PuO_2 + PuO_2^{2+} + 4H^+:$$

Նեպտունիումի այդպիսի իոններն օդում դանդաղ օքսիդանում են՝ փոխարկվելով **NpO_2^+**-ի, իսկ **ամերիցիումի, կյուրիումի** և **բերկլիումի** հիդրատացված **An^{4+}** իոններն ունեն ուժեղ օքսիդիչ հատկություններ և ջրային լուծույթներում անկայուն են: Ամերի-

ցիումը (IV) հակված է անհամամասնացման, սակայն այն կարելի է կայունացնել ֆտորիդային կոմպլեքսներում:

Պրոտակտինիումից մինչև **ամերիցիում** ընկած տարրերը **+5** օքսիդացման աստիճանով հանդիպում են AnO_2^+ օքսոկատիոնի տեսքով: Դրանք անկայուն են և տրոհվում են AnO_2^{2+}-ի և An^{n+}-ի (ամերիցիումի, նեպտունիումի և պլուտոնիումի համար n-ը համապատասխանաբար հավասար է 3 և 4): Օքսոամերիցիումի (V) դեղին լուծույթները սեփական α ճառագայթման ազդեցությամբ արագ վերականգնվում են մինչև Am^{3+}: Նեպտունիումի (V) և պլուտոնիումի (V) օքսոաղերի վրա ամոնիակով ազդելիս անջատվում է $AnO_2(OH)$ բաղադրությամբ հիդրօքսիդ.

$$AnO_2NO_3 + NH_3 + H_2O = AnO_2(OH) + NH_4NO_3:$$

Նեպտունիումը, պլուտոնիումը և ամերիցիումը **+6** օքսիդացման աստիճանով հանդիպում են UO_2^{2+}-ին կառուցվածքով նման AnO_2^{2+} օքսոկատիոնի տեսքով: Սակայն, ի տարբերություն ուրանիլի աղերի, դրանց աղերն ուժեղ օքսիդիչներ են: Հենց այդ պատճառով դրանց հիդրօքսիդները ստանում են ոչ թե փոխանակման ռեակցիայով, այլ ցածր օքսիդացման աստիճանով հիդրօքսիդներն օզոնով օքսիդացնելով: Այսպես, դեղնանարնջագույն $PuO_3 \cdot H_2O$ նստվածքը սինթեզում են հիդրատացված երկօքսիդի սուսպենզիան օզոնով օքսիդացնելով.

$$PuO_2 \cdot nH_2O + O_3 \overset{t^0}{=} PuO_3 \cdot H_2O + O_2 + (n - l)H_2O:$$

Տաքացնելիս (200^0C) անջատելով թթվածին և ջուր՝ այն փոխարկվում է երկօքսիդի.

$$2PuO_3 \cdot H_2O \overset{t^0}{=} PuO_2 + O_2 + 2H_2O:$$

Օքսոկատիոնների (VI) օքսիդիչ հատկությունները UO_2^{2+} – NpO_2^{2+} – PuO_2^{2+} – AmO_2^{2+} շարքում աճում են: Այսպես, ջրային լուծույթում ուրանիլի նիտրատի վերականգնման համար պահանջվում է ուժեղ վերականգնիչ: Նեպտունիլի այդպիսի աղը կարելի է վերականգնել ավելի հեշտ, իսկ PuO_2^{2+} իոնները և հատկապես AmO_2^{2+}-ը դանդաղ վերականգնվում են սեփական α ճառագայթման ազդեցությամբ: Պլուտոնիումի (IV) աղերը PuO_2^{2+}-ի փոխարկելու համար անհրաժեշտ է ուժեղ օքսիդիչ, օրինակ՝ պերյոդատ.

$$4PuCl_4 + Na_3H_2JO_6 + 2H_2O = 4PuO_2Cl_2 + NaJ + 2NaCl + 6HCl:$$

Նեպտունիումի և **պլուտոնիումի** համար հայտնի են նաև **+7** օքսիդացման աստիճանով միացություններ: Ուժեղ հիմնային միջավայրում օզոնով պլուտոնիլ իոնի օքսիդացման ժամանակ ստացվում է պլուտոնիումի **(VII)** միացություն՝ PuO_5^{3-} իոնի տեսքով.

$$2PuO_2^{2+} + 2O_3 + 2OH^- = 2PuO_5^{3-} + O_2 + 2H^+:$$

Տվյալ օքսիդացման աստիճանն ավելի կայուն է նեպտունիումի համար: Այսպես, նեպտունիումի **(VII)** միացություն կարելի է ստանալ ոչ միայն նեպտունիումն օզոնով օքսիդացնելով, այլ նաև պինդ ֆազային սինթեզով՝ որպես օքսիդիչ օգտագործելով կալիումի գերպերօքսիդ.

$$6KO_2 + 2NpO_2 = 2K_3NpO_5 + 3O_2:$$

Բարձր օքսիդացման աստիճանների կայունությունը **U – Np – Pu – Am** շարքում նվազում է: Եթե **ուրանի** համար ավելի կայուն է **+6** օքսիդացման աստիճանը, **նեպտունիումի** համար՝ **+5**-ը, **պլուտոնիումի** համար՝ **+4**-ը, ապա **ամերիցիումի** և դրան հաջորդող **ակտինոիդների** համար՝ **+3**-ը:

5f շարքի վերջին տարրերի համար սինթեզվել են նաև **+2** օքսիդացման աստիճանով միացություններ, օրինակ՝ **կալիֆորնիումի երկքլորիդը**, որը ստացվում է **700^{0}C**-ում եռքլորիդը ջրածնով կամ մետաղական կալիֆորնիումով վերականգնելով.

$$Cf + 2CfCl_3 \overset{t^0}{=} 3CfCl_2:$$

Այն հատկություններով մոտ է լանթանոիդների երկհալոգենիդներին և դրանց նման հալվում է առանց քայքայվելու:

Կալիֆորնիումից աջ գտնվող տարրերի քիմիայի ուսումնասիրությանը խանգարում է երկարակյաց իզոտոպների բացակայությունը: Բայց և այնպես, ապացուցված է, որ **Md^{2+}** և **No^{2+}** իոնները ջրային լուծույթներում կայուն են: Ինչպես բարիումը, մենդելևիումը **(II)** կարելի է նստեցնել սուլֆատի տեսքով, ինչն օգտագործվում է մյուս ակտինոիդներից դրա բաժանման համար:

4.42. ԱԿՏԻՆՈԻԴՆԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ակտինիումը և **ակտինոիդները** իրենց բնորոշ բոլոր օքսիդացման աստիճաններում ինչպես մոնոդենտանտային, այնպես էլ բազմադենտանտային լիգանդների հետ առաջացնում են կոմպլեքսային միացություններ:

Ակտինոիդների M^{3+} կատիոնների կոմպլեքսային միացությունները նման են լանթանոիդների համապատասխան կոմպլեքսային միացություններին: Կարելի է ենթադրել, որ ակտինոիդների (III) շարքում ակտինոիդային սեղմման հետևանքով կոմպլեքսային միացությունների կայունությունն ատոմային համարի աճին զուգահեռ պետք է մեծանա: Սակայն եղած փորձարարական տվյալները բավարար չեն դա ապացուցելու համար: Իրոք, չնայած չեզոք ատոմների էլեկտրոնային թաղանթների նման ուրվագծերին, ոչ միատեսակ իոնային շառավիղների և էլեկտրոնային կառուցվածքի պատճառով մի շարք լանթանոիդների և ակտինոիդների կոմպլեքսագոյացման ունակությունը կարող է տարբեր լինել:

Եթե ակտինոիդների (III) կոմպլեքսային միացությունները գոյություն ունենային M^{+} **կատիոն-լիգանդ** իոնային կապի հաշվին, ապա M^{3+}-ի ավելի մեծ իոնային շառավղի հետևանքով դրանք կլինեին նվազ կայուն, քան լանթանոիդների (III) կոմպլեքսային միացությունները: Սակայն քանի որ ակտինոիդների մեծ մասի f էլեկտրոնները մասնակցում են քիմիական կապի առաջացմանը, հետևաբար բացառված չէ, որ կոմպլեքսագոյացմանը մասնակցում են նաև արժեքային ուժեր, ինչը կարող է հանգեցնել կոմպլեքսային միացությունների կայունության աճին:

Th^{4+} – Cm^{4+} շարքում, ինչպես M^{3+} շարքում, գործում է ակտինոիդային սեղմումը, հետևաբար M^{4+} լիգանդ իոնային կապով կոմպլեքսային միացությունների կայունությունն այդ շարքում Th-ից դեպի Cm պետք է աճի: Կան այդ ենթադրությունը հաստատող անուղղակի տվյալներ: Օրինակ՝ հայտնի է, որ Th^{4+} – U^{4+} – Np^{4+} – Pu^{4-} շարքում M^{4+} միացությունների հիդրոլիզը միատեսակ պայմանների դեպքում ուժեղանում է: Քանի որ հիդրոլիզի աստիճանն ու կոմպլեքսային միացությունների կայունությունը կախված են լիգանդի բևեռացումից (հիդրոլիզի դեպքում՝ M^{4+}-ի կոորդինացման ոլորտ թափանցած H_2O-ի մոլեկուլներից), հետևաբար ակտինոիդների կոմպլեքսային միացությունների կայունությունը պետք է աճի M^{4+}-ի իոնային շառավիղների նվազմանը զուգընթաց:

Ուրանի (VI և IV) կոմպլեքսները կարևոր դեր են կատարում ուրանային հանքանյութերի մշակման ժամանակ: Ուրանիլի սուլֆատը և ուրանիլի նիտրատն օգտագործվում են հանքանյութի նախնական վերամշակման գործընթացում ուրանի խտացման

համար: Կարբոնատային **$(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$** կոմպլեքսի առաջացումը թույլ է տալիս ուրանիլ իոնը պահել հիմնային լուծույթում.

$$UO_2(NO_3)_2 + 3(NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3] + 2NH_4NO_3:$$

Թորիումը (IV) այդ նույն պայմաններում առաջացնում է թորիումի հիդրօքսիդի (**$TH(OH)_4$**) նստվածք, ինչը լուծում է **Th**-ի և **U**-ի բաժանման խնդիրը:

4.43. ԱԿՏԻՆԻՈՒՄԻ ԵՎ ԱԿՏԻՆՈԻԴՆԵՐԻ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ԴԵՐԸ

Կենդանի օրգանիզմի վրա **ակտինիումի** և **ակտինոիդների** ազդեցությունն ամենից առաջ պայմանավորված է դրանց ճառագայթաակտիվությամբ:

Ակտինոիդների որոշ հատկություններ նման են լանթանոիդների համապատասխան հատկություններին: Այսպես, **պլուտոնիումը**, թափանցելով մարդու օրգանիզմ, **ՀՀՏ-ների** նման կուտակվում է ոսկորներում: Սակայն ակտինոիդներն իրենց ճառագայթաակտիվության պատճառով շատ ավելի վտանգավոր են: Մասնավորապես պլուտոնիումը, ենթարկվելով α տրոհման, գրեթե չի թուլանում ժամանակի ընթացքում ($^{239}_{94}Pu$ իզոտոպը երկարակյաց է) և խաթարում է արյունաստեղծ օրգանների (ոսկրածուծի) աշխատանքը: Այդ պատճառով **Pu**-ի հետ բոլոր աշխատանքները կատարվում են առավելագույն զգուշությամբ (հերմետիկ ծեռնոցային խցիկներում):

Ատոմային էներգիայի օգտագործման, ատոմային զենքի փորձակումների և միջուկային վառելիքի վերամշակման հետևանքով շրջակա միջավայրի՝ ճառագայթանուկլիդներով աղտոտումից խուսափելու համար անհրաժեշտ է թափոններից, մարդու օրգանիզմից, հողից և այլ վայրերից ընտրողաբար հեռացնել ճառագայթանուկլիդները: Ինչպես և ՀՀՏ-ների իոնների, այնպես էլ ակտինոիդների և ճառագայթանուկլիդների կորզման համար օգտագործում են դրանց կայուն կոմպլեքսներ առաջացնող լիգանդներ:

ԳԼՈՒԽ 5
4-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

5.1. ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

Պարբերական համակարգի 4-րդ խմբի տարրերն են **տիտանը՝** $_{22}$**Ti, ցիրկոնիումը՝** $_{48}$**Zr, հաֆնիումը՝** $_{72}$**Hf,** և **ճառագայթաակտիվ ռեզերֆորդիումը՝** $_{104}$**Rf**:

Հիմնական վիճակում 4-րդ խմբի տարրերն ունեն $ns^2(n-1)d^2$ էլեկտրոնային ուրվագիծը (աղյուսակ 5.1): Ունենալով չավարտված **d** էլեկտրոնային ամպ՝ դրանք դասվում են անցումային տարրերի թվին: Ռեզերֆորդիումի քիմիական հատկությունները քիչ են ուսումնասիրված, այդ պատճառով 4-րդ խմբի տարրերը բնութագրող աղյուսակներում 104-րդ տարրի մասին տվյալները բացակայում են:

Աղյուսակ 5.1

4-րդ խմբի տարրերի հատկությունները

Հատկությունը	**Ti**	**Zr**	**Hf**
էլեկտրոնային ուրվագիծը հիմնական վիճակում	$[Ar]4s^23d^2$	$[Kr]5s^24d^2$	$[Xe]6s^24f^{14}5d^2$
Իոնացման էներգիան, կՋ/մոլ առաջին երկրորդ երրորդ չորրորդ	 658,99 1312,2 2653,3 4177,8	 639,70 1264,0 2219,2 3319,1	 658,03 1437,6 2248,1 3213,0
Ձերմային նեյտրոնների կլանման հատույթը, բարն	4	0,18	105
Մետաղական շառավիղը*, նմ	0,146	0,160	0,159
Իոնային շառավիղը**, նմ **M (IV)** **M (III)** **M (II)**	 0,0745 0,081 0,100	 0,086 – –	 0,085 – –

էլեկտրաբացասականությունը՝ ըստ Պոլինգի ըստ Օլլրեդ-Ռոխովի	 1,54 1,32	 1,33 1,422	 1,30 1,23
Օքսիդացման աստիճանը***	(-1), 0, (2), 3, 4	(-1), 0, (1), (2), (3), 4	(-1), 0, (1), (2), (3), 4

* 12 կոորդինացման թվի համար:

** 6 կոորդինացման թվի համար:

*** Փակագծերում նշված են անկայուն օքսիդացման աստիճանները:

Տիտանից ցիրկոնիումին անցնելիս իոնացման գումարային էներգիան զգալիորեն նվազում է, ինչը պայմանավորված է միջուկի հետ **ns** էլեկտրոնների կապի էներգիայի նվազմամբ, իսկ այնուհետև էականորեն չի փոխվում:

Տիտանից ցիրկոնիումին անցնելիս էլեկտրոնային շերտերի ավելացումը հանգեցնում է ատոմային շառավիղների նկատելի աճի: Սակայն, պայմանավորված **հաֆնիումի** ատոմում վեցերորդ էներգետիկ մակարդակի վրա էլեկտրոնների ի հայտ գալով, լանթանոիդային սեղմման հետևանքով ատոմային և իոնային շառավղների հետագա աճ տեղի չի ունենում, և ցիրկոնիումի ու հաֆնիումի իոնային ու ատոմային շառավիղները գործնականում համընկնում են:

4-րդ խմբի տարրերին ավելի բնութագրական է **+4** օքսիդացման աստիճանը: Այդ դեպքում չորս էլեկտրոնների իոնացման բարձր էներգիան փոխհատուցվում է առաջացող կապերի և բյուրեղացանցի էներգիաներով: Դրան զուգահեռ՝ 4-րդ խմբի տարրերի միացությունների գերակշռող մասը (բացառությամբ ֆտորիդների և օքսիդների) համարժեքական է: Այսպես, **տիտանի (IV)** ֆտորիդն անդարձելիորեն քայքայվում է ջրի ազդեցությամբ, իսկ **ցիրկոնիումի** և **հաֆնիումի** համապատասխան ֆտորիդները հիդրատների տեսքով կարելի է անջատել ջրային լուծույթներից: **Տիտանի՝ +2** և **+3** օքսիդացման աստիճաններով հանդես գալու հակումն ավելի ուժեղ է, քան իր ծանր նմանակներինը: Ակվահոնների տեսքով տիտանի **(III)** միացություններն առկա են ջրային թթվային լուծույթներում, որոնցից կարելի է անջատել համապատասխան սուլֆատները և հալոգենիդները: Քանի որ **ցիրկոնիումի (III)** և **հաֆնիումի (III)** միացությունները ջրով հեշտությամբ օքսիդանում են, այդ պատճառով դրանք ջրային լուծույթներում չեն հանդիպում: Օքսիդացման աստիճանի փոքրացմանը զուգահեռ՝ համապատասխան միացությունների հիմնային և վերականգնիչ հատկություններն ուժեղանում են, օրինակ՝ պարզվում է, որ **$Ti(OH)_3$**-ը ավելի ուժեղ հիմք է, քան հիդրատացված տիտանի **(IV)** օքսիդը:

Կոմպլեքսային միացությունների կոորդինացման թիվը և տարածական կառուցվածքը որոշվում են մետաղի կենտրոնական ատոմի էլեկտրոնային ուրվագծով, չափսերով և լիգանդի հետ տարածական ու էլեկտրոնային փոխազդեցություններով: Տիտանի համար տիպիկ են **6**, իսկ հազվադեպ՝ **4** կոորդինացման թվերը: Ցիրկոնիումի և հաֆնիումի միացություններում հաճախ նկատվում են **7** և **8** կոորդինացման թվերը (աղյուսակ 5.2):

Աղյուսակ 5.2

5-րդ խմբի տարրերի օքսիդացման աստիճանները, էլեկտրոնային ուրվագծերը, կոորդինացման թվերը և միացությունների երկրաչափությունը

Օքսիդացման աստիճանը	էլեկտրոնային ուրվագիծը	Կոորդինացման թիվը	Երկրաչափությունը	Իոնների և միացությունների օրինակներ		
				Ti	Zr	Hf
-1	d^5	6	ութանիստ	$[Ti(dipy)_3]^{*-}$	$[Zr(dipy)_3]^-$	–
0	d^4	6	ութանիստ	$Ti(CO)_6^{**}$	–	–
+2	d^2	6	ութանիստ	TiO, $TiCl_2$	–	–
+3	d^1	6	ութանիստ	$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$	ZrJ_3	–
+4	d^0	4	քառանիստ	$TiCl_4$	$ZnCl_{4(q)}$	–
		6	ութանիստ	$[TiF_6]^{2-}$ $CaTiO_3$	$[ZnF_6]^{2-}$	–
		7	հնգանկյուն երկբուրգ	$[TiO(C_2O_4)_3]^{4-}$	$(NH_4)_3[ZrF_6]$ ZrO_2	–
		8	քառակուսային անտիհատկածակողմ	–	$[Zn(acac)_4]^{***}$	–
		8	երկգագաթ եռանկյուն հատվածակողմ	–	$[ZrF_8]^{4-}$	$[HfF_4]^{4-}$
		8	տասներկուանիստ	$Ti(NO_3)_4$	$[Zr(C_2O_4]^{4-}$	–

* dipy – 2,2 դիպիրիդիլ:

** Ստացվում է 10-15 K ջերմաստիճանում ազնիվ գազի մամլամայրում **Ti**-ի և **CO**-ի գոլորշիների խտացումով:

*** Ացետիլացետոնատ:

Ինչպես մյուս անցումային մետաղները, 4-րդ խմբի տարրերի ատոմները քիմիական կապ առաջացնելու համար լայնորեն օգտագործում են **d** օրբիտալները: Մեծ ատոմային շառավիղները և **s**, **p**, **d** օրբիտալների խաչասերումը պայմանավորում են բարձր կոորդինացման թվով **ցիրկոնիումի** և **հաֆնիումի** կոմպլեքսների առաջացումը: Այսպես,

9 կոորդինացման թվով կոմպլեքսի առաջացումը կարելի է դիտարկել որպես մեկ **s**, երեք **p** և հինգ **d** օրբիտալների խաչասերումային վերածածկման արդյունք (d^5sp^3 խաչասերում):

Ցածր օքսիդացման աստիճաններով հանդես գալիս նկատվում է **4d** կամ **5d** օրբիտալների վերածածկում, հատկապես՝ ցիրկոնիումի և հաֆնիումի դեպքում, ինչը հանգեցնում է մետաղ-մետաղ կապով կլաստերների, օրինակ՝ գրաֆիտանման շերտավոր կառուցվածքով **ZrCl**-ի առաջացման:

5.2. ՏԱՐԱԾՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲՆՈՒԹՅԱՆ ՄԵՋ: ԻԶՈՏՈՊԱՅԻՆ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

4-րդ խմբի՝ զույգ թվով կարգաթվով տարրերի տարածվածությունն ավելի մեծ է, քան նույն պարբերությունում դրանց կողքին գտնվող կենտ կարգաթվով տարրերինը:

Լինելով քարամետ՝ 4-րդ խմբի տարրերը կենտրոնացած են քարոլորտի վերին մասում, այլ ոչ թե պեգմատիտներում (ապար): Այդ խմբի մետաղներից ավելի տարածված է **տիտանը**: Այն բոլոր տարրերի մեջ զբաղեցնում է իններորդ տեղը: **Ցիրկոնիումը** և **հաֆնիումը** զգալիորեն զիջում են տիտանին և **հազվագյուտ** (ցիրկոնիում) ու **ցրված** (հաֆնիում) մետաղներ են:

Խմբի առաջին երեք մետաղներն ունեն մի քանի բնական իզոտոպներ (աղյուսակ 5.3): Ռեզերֆորդիումը բնության մեջ չի հանդիպում, դրա բոլոր իզոտոպները ճառագայթաակտիվ են. համեմատաբար երկարակյաց ^{261}**Rf** իզոտոպի կիսատրոհման պարբերությունը 70 վրկ է:

4-րդ խմբի բոլոր ոչ ճառագայթաակտիվ տարրերը բնության մեջ հանդիպում են բացառապես միացությունների տեսքով:

Աղյուսակ 5.3

4-րդ խմբի տարրերի տարածվածությունը, իզոտոպային բաղադրությունը և կարևոր բնական միացությունները

Է	Երկրակեղևում պարունակությունը, %	Կայուն իզոտոպների թիվը	Գլխավոր իզոտոպը, միջուկի տեսակն ըստ զանգվածի (իզոտոպների խմբում %-ը)	Կարևոր բնական միացությունները
Ti	0,6	5	^{48}Ti, 4n տեսակ 73,8%	TiO_2 (ռութիլ) $FeTiO_3$ (իլմենիտ)

				$CaTiO_3$ (պերովսկիտ)
Zr	0,22	5	^{90}Zr, 4n+2 տեսակ (51, 45)	$ZrSiO_4$ (ցիրկոն) ZrO_2 (բադդելիտ)
Hf	$3 \cdot 10^{-4}$	6	^{180}Hf, 4n տեսակ (35,10)	Zr-ի հանքատեսակներում՝ 0,2 %*

* **$ZrSiO_4$**-ի հետ սերտաճած՝ գոյություն ունի **$HfSiO_4$** (գաֆնոն) հանքանյութը:

5.3. ՀԱՄԱՌՈՏ ՊԱՏՄԱԿԱՆ ԱԿՆԱՐԿ

Միմյանցից անկախ անգլիացի գիտնական Ու. Գրեգորը (1789 թ.) **իլմենիտում** և գերմանացի քիմիկոս Մ. Կլապրոտը (1975-1979 թթ.) **ռուտիլում** հայտնաբերել են նոր տարրի՝ **տիտանի** օքսիդ: Մետաղական տիտան (բայց ոչ մաքուր վիճակում) առաջին անգամ ստացել է (1825 թ.) շվեդ քիմիկոս Ի. Բերցելիուսը: Միայն 1925 թ. հոլանդացի Ա. վան Արկելը և Ի. դե Բուրը մշակել են յոդիդային զտարկման եղանակ, որի օգնությամբ հաջողվել է ստանալ շատ մաքուր տիտան:

Տարրի անվանումը տվել է Կլապրոտը: Հունական դիցաբանության մեջ տիտանները երկրի աստվածուհու՝ Գեայի և երկնքի աստծո՝ Ուրանի զավակներն էին:

Ցիրկոնիումն օքսիդի տեսքով կիսաթանկարժեք ցիրկոն հանքանյութից 1789 թ. ստացել է Կլապրոտը: Տարրն իր անվանումը ստացել է հանքանյութի անունից (պարսկերեն՝ «ոսկեգույն»): Մետաղը փոշու տեսքով (խառնուրդներով կեղտոտված) 1829 թ. ստացել է Բերցելիուսը: Ինչպես տիտանը, ցիրկոնիումը մաքուր վիճակով անջատվել է յոդիդային զտարկման եղանակով 1925 թ.:

Հաֆնիումը հայտնաբերվել է XX դարում: Քանի որ այդ տարրը կարգաթվով հաջորդում է լյուտեցիումին, այն երկար փնտրում էին ՀՀՏ-ների շրջակայքում: Սակայն 1921 թ. Ն. Բորն ապացուցեց, որ 72-րդ տարրը պետք է գտնվի ոչ թե 3-րդ, այլ 4-րդ խմբում և պետք է տիտանի էլեկտրոնային նմանակը լինի: Այդ ժամանակ նոր տարրը սկսեցին փնտրել ցիրկոնիումային հանքաքարերում: 1922 թ. Կոպենհագենում հոլանդացի գիտնական Դ. Կոստերը և հունգարացի գիտնական Գ. Խեվեշին նորվեգական ցիրկոնիումային հանքաքարում ռենտգենասպեկտրալ անալիզով բացահայտեցին նոր տարր: Այդ տարրի անվանումը ծագել է Դանիայի մայրաքաղաքի անունից (հին լատիներեն՝«Hafnia»):

Ռեզերֆորդիում տարրը հայտնաբերվել է 20-րդ դարի 60-ական թվականներին ՍՍՀՄ-ի և ԱՄՆ-ի գիտնականների կողմից: Այն սինթեզվել է տարբեր եղանակներով:

Դուբնայում ռուս գիտնականները $T_{1/2}$ = 0,3 վրկ կիսատրոհման պարբերությամբ 104-րդ տարրի նուկլիդը ստացել են պլուտոնիում-242 նուկլիդը նեոն-22 արագացված իոններով ռմբակոծելով.

$$^{242}_{94}Pu + ^{22}_{10}Ne \rightarrow ^{260}_{104}Rf + 4^{1}_{0}n:$$

Ամերիկացի գիտնականները մեծ կիսատրոհման պարբերությամբ ($T_{1/2}$ = 70 վրկ) այդ տարրի նուկլիդը 1969 թ. ստացել են հետևյալ ռեակցիայով.

$$^{249}_{97}Bk + ^{15}_{7}N \rightarrow ^{261}_{104}Rf + 3^{1}_{0}n:$$

Խորհրդային գիտնականներն առաջարկել են 104-րդ տարրն անվանել **կուրչատովիում**, սակայն IUPAC-ի հանձնաժողովը տվել է **ռեզերֆորդիում** անվանումը:

Ռեզերֆորդիումը ակտինոիդներին հաջորդող առաջին տարրն է: Դրա էլեկտրոնային ուրվագիծը ($7s^2 5f^{14} 6d^2$) նման է հաֆնիումի էլեկտրոնային ուրվագծին ($6s^2 4f^{14} 5d^2$), ինչը հաստատվել է դրանց քիմիական հատկությունների նմանությամբ: Ռեզերֆորդիումի անջուր քլորիդը ($RfCl_4$) ցնդելիությամբ մոտ է հաֆնիումի անջուր քլորիդին ($HfCl_4$) և ավելի ցնդելի է, քան ակտինոիդների քառարժեք քլորիդները: Ռեզերֆորդիումի և 4-րդ խմբի մյուս տարրերի հատկությունների որոշ տարբերություններ ($[RfF_6]^{2-}$ կոմպլեքսների ցածր կայունությունը) բացատրվում են ռելյատիվիստական երևույթով:

5.4. 4-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ԿԻՐԱՌՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ռուտիլային և **իլմենիտային** հանքանյութերը սովորաբար պարունակում են բավականաչափ մագնետիտ (Fe_3O_4): Հիմնվելով դրա ֆեռոմագնիսական հատկության վրա՝ այն մաքրում են մագնիսական զատումով: Հարստացված խտանյութից $TiCl_4$ ստանալու համար խտանյութը բացում են ածխի առկայությամբ TiO_2-ի կամ $FeTiO_3$-ի քլորացումով.

$$TiO_2 + 2Cl_2 + 2C \xrightarrow{900^0C} TiCl_4 + 2CO,$$

$$2FeTiO_3 + 7Cl_2 + 6C \xrightarrow{900^0C} 2TiCl_4 + 2FeCl_3 + 6CO:$$

Առաջացած քլորիդներն ունեն եռման տարբեր ջերմաստիճաններ (համապատասխանաբար **136^{0}C** և **317^{0}C**), ինչը հնարավորություն է տալիս դրանք բաժանելու: **Տիտանի քառաքլորիդը երկաթի (III) քլորիդից** լրիվ անջատելու համար խառնուրդն անցկացնում են պինդ նատրիումի քլորիդ պարունակող աշտարակով. **$FeCl_3$**-ը կլանվում է չցնդող **քառաքլորֆերատի (III) ($Na[FeCl_4]$)** տեսքով:

Տիտանի (IV) օքսիդ ստացվում է տաք ծծմբական թթվով իլմենիտի հանքանյութի թթվային բացումով.

$$2FeTiO_3 + 6H_2SO_4 \xrightarrow{150^0C} Fe_2(SO_4)_3 + 2TiOSO_4 + SO_2 + 6H_2O:$$

Ուժեղ ջերմանջատիչ ռեակցիայի հետևանքով զանգվածն ինքնաբերաբար տաքանում է: Տաք ջրով ստացված արգասիքների լուծազատման ժամանակ տիտանի զգալի մասը **տիտանական** թթվի տեսքով անցնում է նստվածք, իսկ երկաթն ամբողջությամբ մնում է լուծույթում.

$$TiOSO_4 + (x+1)H_2O \xrightarrow{90^0C} TiO_2 \bullet XH_2O + H_2SO_4:$$

Անջատված նստվածքը ֆիլտրում են, լվանում ջրով և շիկացնում **800^{0}C**-ում.

$$TiO_2 \bullet XH_2O \overset{t^0}{=} TiO_2 + XH_2O:$$

Մակակլանման հետևանքով չնչին քանակությամբ երկաթի **(III)** հիդրօքսիդ է անջատվում լուծույթից: Երկաթի խառնուրդից այն լրիվ անջատելու համար լուծույթին ավելացնում են **Fe^{3+}**-ի՝ **Fe^{2+}**-ի փոխարկման համար անհրաժեշտ քանակությամբ երկաթի խարտվածք.

$$Fe_2(SO_4)_3 + Fe = 3FeSO_4:$$

Ի տարբերություն եռարժեք երկաթի հիդրօքսիդի՝ թթվային միջավայրում երկարժեք երկաթի հիդրօքսիդ չի առաջանում:

Տիտանի օքսիդ (կիրառվում է տիտանային սպիտականերկի արտադրության մեջ) կարելի է ստանալ նաև տիտանի քառաքլորիդի օքսիդացմամբ.

$$TiCl_4 + O_2 \xrightarrow{1000^0C} TiO_2 + 2Cl_2:$$

Ցիրկոնի ($ZrSiO_4$) բաղադրության մեջ մտնող **ցիրկոնիումը** և **հաֆնիումը** լուծույթ կարելի է անցկացնել մի քանի եղանակով.

1. **Կարբոնատային** եղանակ (սոդայի հետ եռակալում).

$$ZrSiO_4 + 3Na_2CO_3 \xrightarrow{1000^0C} Na_2ZrO_3 + Na_4SiO_4 + 3CO:$$

Սոդայի պակասի դեպքում կարող է առաջանալ **ցիրկոնասիլիկատ**.

$$ZrSiO_4 + Na_2ZrO_3 = Na_2ZrSiO_5 + ZrO_2:$$

Պեկի՝ թթվով լուծազատման ժամանակ ցիրկոնատները **ցիրկոնիլի** աղի ($ZrOCl_2$) տեսքով անցնում են լուծույթ, իսկ սիլիցիումն անջատվում է սիլիկաթթուների նստվածքի տեսքով.

$$ZrSiO_4 + 2HCl = ZrOCl_2 + H_2SiO_3,$$

$$Na_2ZrSiO_5 + 4HCl = ZrOCl_2 + H_2SiO_3 + 2NaCl + H_2O:$$

2. **Հիմնային** եղանակ (հիմքի հետ հալում).

$$ZrSiO_4 + 6NaOH \xrightarrow{500^0C} Na_2ZrO_3 + Na_4SiO_4 + 3H_2O:$$

Մանրացված հալը լուծազատում են աղաթթվով:

3. Ֆտորիդային եղանակ (ֆտորսիլիկատի հետ եռակալում).

$$ZrSiO_4 + K_2SiF_6 \xrightarrow{700^0C} K_2ZrF_6 + 2SiO_2:$$

Տաք ջրով մշակելիս ֆտորցիրկոնատը լուծվում է, ինչը հնարավորություն է տալիս այն անջատելու սիլիկահողից:

4. Քլորիդային եղանակ (ածխի առկայությամբ քլորացում).

$$ZrSiO_4 + 4Cl_2 + 4C \xrightarrow{900^0C} ZrCl_4 + SiCl_4 + 4CO:$$

Ցիրկոնիումը և **հաֆնիումը** գործնականում ունեն հավասար ատոմային շառավիղներ, ինչը հանգեցնում է ինչպես պարզ նյութերի, այնպես էլ այդ տարրերի միացությունների հատկությունների անսովոր մոտիկության: Միևնույն ժամանակ այդ տարրերի ատոմների հատկությունները խիստ տարբերվում են: Ցիրկոնիումը, ի տարբերություն հաֆնիումի, ունի նեյտրոնների կլանման փոքր հատույթ, այդ պատճառով ջերմանջատիչ տարրերի «պատյաններ» պատրաստելու համար ռեակտորներում պահանջվում է հաֆնիումի խառնուրդներ չպարունակող մետաղ:

Ցիրկոնիումի և հաֆնիումի բաժանումը շատ բարդ գործընթաց է: Բաժանման «ամենածեր» եղանակը **կոտորակային բյուրեղացումն** է (երկու տարրերի աղերի բազմակի վերաբյուրեղացում): Եթե ցիրկոնիումի և հաֆնիումի պարզ աղերի (օրինակ՝ սուլֆատների) լուծելիությունն անսովոր մոտ է, ապա որոշ կոմպլեքսային միացությունների լուծելիությունը զգալիորեն տարբեր է: Օրինակ կարող են ծառայել հեքսաֆտոր մետա-

լատները: Պլավիկյան թթվով (78 %-անոց) թթվեցրած ջրում $K_2[ZrF_6]$-ի լուծելիությունը **0,07 մոլ/լ** է, իսկ $K_2[HfF_6]$-ինը՝ **0,1 մոլ/լ**:

Հաֆնիումի ավելի լուծելի կոմպլեքսային ֆտորիդը գերակշիռ մասով անցնում է լուծույթ, իսկ քիչ լուծելի ցիրկոնիումի կոմպլեքսային ֆտորիդը բյուրեղանում է: Ներկայումս դրանց բաժանման կարևորագույն եղանակ է լուծահանումը: Ցիրկոնիումի կոմպլեքսներն օժտված են ավելի մեծ կայունությամբ, քան հաֆնիումինը, այդ պատճառով դրա իոնները տարբեր լիգանդներով, օրինակ՝ մեթիլիզոբութիլկետոնով կամ եռբութիլֆոսֆատով, $Zr(NO_3)_4 \cdot 2ԵԲՖ$ կոմպլեքսի տեսքով անցնում են օրգանական շերտ, իսկ հաֆնիումը մնում է ջրային լուծույթում.

$$[Zr(OH)_2]^{2+} \cdot aq + 2H^+ \cdot aq + 4NO_3^- \cdot aq + 2ԵԲՖ = Zr(NO_3)_4 \cdot 2ԵԲՖ + 2H_2O:$$

Արդյունաբերության մեջ գործընթացն իրականացնում են 5 Մ-անոց ազոտական թթվում: Այս եղանակը թույլ է տալիս ստանալ **0,002 %**-ից էլ փոքր պարունակությամբ ցիրկոնիումի միացություն:

Իոնափոխանակային եղանակը նույնպես հիմնված է ցիրկոնիումի և հաֆնիումի կոմպլեքսային միացությունների կայունության աստիճաններիի տարբերության վրա:

Թթվային (6 Մ-անոց HCl-ի) լուծույթներում կատիոնափոխանակային խեժը լավ կլանում է հաֆնիումը, իսկ խեժը քացախաթթվով մշակելիս (քանի որ ցիրկոնիումը առաջացնում է ավելի կայուն կոմպլեքսներ) առաջինը լվացահանվում է ցիրկոնիումը:

4-րդ խմբի մետաղները ստացվում են **քլորիդների, ֆտորիդների** կամ **ֆտորիդային** կոմպլեքսների **մետաղաջերմային** վերականգնումով: Որպես վերականգնիչ սովորաբար օգտագործում են մագնեզիում, կալցիում կամ նատրիում.

$$MCl_4 + 2Mg \overset{t^0}{=} M + 2MgCl_2,$$

$$MF_4 + 2Ca \overset{t^0}{=} M + 2CaF_2,$$

$$K_2[MF_6] + 4Na \overset{t^0}{=} M + 4NaF + 2KF:$$

Վերականգնումը տեղի է ունենում աստիճանաբար՝ ցածր օքսիդացման աստիճանով հալոգենիդների առաջացման փուլերով:

Քանի որ բարձր ջերմաստիճաններում 4-րդ խմբի մետաղները փոխազդում են թթվածնի և ազոտի հետ, գործընթացն իրականացնում են արգոնի կամ հելիումի միջավայրում: Մետաղներն անջատվում են չփոխազդած վերականգնիչ և առաջացած աղեր պարունակող սպունգային զանգվածի տեսքով: Այն մաքրում են աղաթթվի թույլ թթվա-

յին լուծույթով մշակելով կամ վակուումում տաքացնելով (ցնդող վերականգնիչները և աղերը փոխարկվում են գոլորշու):

Կարող է հարց առաջանալ, թե ինչու են վերականգնման ենթարկում հալոգենիդները, այլ ոչ թե բարձրարժեք օքսիդները, այն դեպքում, երբ դրանք հանդիպում են բնության մեջ: Դա բացատրվում է նրանով, որ 4-րդ խմբի տարրերի բարձրարժեք օքսիդները բնութագրվում են որպես բյուրեղացանցի բարձր էներգիայով և ցածր քիմիական ակտիվությանբ դժվարահալ բյուրեղային նյութեր: Այսպես, **900^{0}C**-ում **TiO_2**-ը վերականգնվում է՝ փոխարկվելով միայն **Ti_3O_5**:

Մետաղաջերմային վերականգնման եղանակով հնարավոր չէ 4-րդ խմբի մետաղները ստանալ բարձր մաքրությամբ, այդ պատճառով հաջորդ գործընթացը դրանց մաքրումն է, որն իրականացվում է **յոդիդային զտարկման** եղանակով, որի էությունը հետևյալն է: Վակուումացված անոթում չմաքրված մետաղը տաքացնում են փոքր քանակությամբ յոդի հետ (ներկայացված է տիտանի օրինակով).

$$Ti_{(պ)} + 2I_{2(գ)} \xrightleftharpoons{200^0C} TiI_{4(գ)}:$$

Առաջացած հալոգենիդի գոլորշիները, հպվելով մինչև **1000^{0}C** շիկացած տիտանե (վոլֆրամե) լարին, քայքայվում են: Խոշոր բյուրեղների տեսքով տիտանը նստում է լարի վրա, իսկ անջատված յոդը փոխազդում է մետաղի նոր բաժինների հետ: Գործընթացի ժամանակ յոդը չի ծախսվում, այլ կատարում է մետաղը սառը գոտուց տաք գոտի տեղափոխողի դեր: Այդպիսի գործընթացներն անվանվում են **քիմիական տեղափոխման ռեակցիաներ**:

Նշված եղանակն արդյունավետ է այն խառնուրդներից մետաղները մաքրելու համար, որոնք չեն առաջացնում ցնդող յոդիդներ:

Հետաքրքիր է, որ լարի վրա տիտանի նստեցման արագությունը փոփոխական է՝ կախված ռեակտորի պատերի ջերմաստիճանից: Այն առավելագույնի է հասնում **200^{0}C**-ում, հետագա տաքացման ժամանակ կտրուկ նվազում է, **400^{0}C**-ում դառնում է զրո, իսկ մոտ **520^{0}C-**ում վերադառնում է սկզբնական արագությանը: Դա բացատրվում է տարբեր նյութերի առաջացմամբ: Ցածր ջերմաստիճաններում յոդի հետ տիտանի փոխազդեցության հետևանքով առաջանում է քառայոդիդ, որն օժտված է բարձր ցնդելիությամբ: **300^{0}C**-ում ստացվում է ավելի ցածր ցնդելիությամբ երկյոդիդ (**TiI_2**), իսկ **500^{0}C**-ում դրա ցնդելիությունն արդեն զգալի է դառնում:

Թեթևության և ջերմային, մեխանիկական ու կերամաշության հանդեպ կայունության շնորհիվ **տիտանը** կարևոր կառուցողական մետաղ է:

Ծովային ջրում և հիմքերի լուծույթներում կայուն է, իսկ **300-350^{0}C**-ում տիտանային համաձուլվածքները 10 անգամ դիմացկուն են այլումինայիններից: Տիտանին լեգիրացնող հավելանյութ ավելացնելիս այն ձեռք է բերում արժեքավոր մեխանիկական հատկություններ: Օրինակ՝ 3-6 % ալյումին պարունակող տիտանի համահալվածքի դիմացկունությունը և ճաքճքման հանդեպ կայունությունը գրեթե 15 անգամ բարձր են, քան տեխնիկական տիտանինը, իսկ դրանց կերամաշության հանդեպ կայունությունը 15 անգամ ավել է, քան չժանգոտվող պողպատինը: Տիտանից պատրաստում են ինքնաթիռների, սուզանավերի, հրթիռների իրաններ և մասեր, գազատուրբինային շարժիչներ և քիմիական ռեակտորներ: Այն լավ է ներընտելանում մարդու օրգանիզմում, այդ պատճառով դրանից պատրաստում են պրոթեզներ:

Հաֆնիումից մաքրված **ցիրկոնիումը**, ունենալով նեյտրոնների կլանման փոքր հատույթ, օգտագործվում է միջուկային հրթիռաշինության մեջ՝ որպես միջուկային վառելիք պարունակող ջերմանջատիչ տարրերի «պատյան»: **Հաֆնիումը**, ի տարբերություն ցիրկոնիումի, ունի ջերմային նեյտրոնների կլանման մեծ հատույթ և օգտագործվում է նեյտրոնների կլանման համար:

Ցիրկոնիումը և հաֆնիումը կիրառվում են որպես **1000^{0}C**-ում մեխանիկական դիմացկունության ու կերամաշության հանդեպ կայունության պահպանման համար տիտանային, վոլֆրամային և այլ գերհամաձուլվածքների լեգիրացնող հավելույթներ: Դրանք կիրառություն են գտել ինքնաթիռաշինության մեջ, էլեկտրոնիկայում և այլ բնագավառներում:

5.5. ՊԱՐԶ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ԵՎ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

4-րդ խմբի տարրերը ձուլածո վիճակում կարծր, կռելի, թիթեղավորվող և լավ մեխանիկական մշակման ենթարկվող սպիտակաարծաթագույն մետաղներ են: Սակայն չնչին քանակությամբ խառնուրդները կտրուկ փոխում են դրանց մեխանիկական հատկությունները՝ դարձնելով դրանք ավելի **կարծր** և **փխրուն**: Դժվարահալ մետաղների մեջ **տիտանը** թեթև մետաղներից մեկն է: Գործնականում միևնույն ատոմային շառավիղների պատճառով **ցիրկոնիումի** և **հաֆնիումի** խտությունների հարաբերությունը մոտ է

2-ի, այսինքն՝ մոտավորապես հավասար է դրանց ատոմային զանգվածների հարաբերությանը:

4-րդ խմբի տարրերն ունեն **վեցանկյունային** կառուցվածք, որը բարձր ջերմաստիճանում ձևափոխվում է **ծավալակենտրոնացված խորանարդայինի**:

Բարձր հալման ջերմաստիճանները, ինչպես նաև համեմատաբար ցածր էլեկտրահաղորդականությունը (**10** անգամ փոքր, քան ալյումինինը) պայմանավորված են մասամբ լրացված **d** օրբիտալների փոխազդեցությամբ, ինչը հանգեցնում է բյուրեղացանցը կայունացնող համարժեքական ներդրման: **d** օրբիտալների վերածածկման չափով քիմիական կապի ամրացումը հանգեցնում է հալման ջերմաստիճանի և էնթալպիայի, եռման ջերմաստիճանի, ինչպես նաև փոշեցրման էնթալպիայի բարձրացման (աղյուսակ 5.4)

Աղյուսակ 5.4

4-րդ խմբի մետաղների հատկությունները

Հատկությունը	**Ti**	**Zr**	**Hf**
Հալման ջերմաստիճանը, ^{0}C	1667	1857	2230
Եռման ջերմաստիճանը, ^{0}C	3285	4200	5200
Հալման էնթալպիան, կՋ/մոլ	20,9	23	25,5
Գոլորշիացման էնթալպիան, կՋ/մոլ	428,9	581,6	661,1
Փոշեցրման էնթալպիան, կՋ/մոլ	469,9	608,8	619,2
Խտությունը, գ/սմ^3	4,54	6,51	13,31
Կարծրությունն ըստ Մոսսի սանդղակի	6	5	5,5
էլեկտրական դիմադրությունը, մկ. օհմ սմ	42,0	42,1	35,1
Ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալը, E^0 (MO^{2+})M^0, Վ	-0,88	-1,57	-1,70
Բյուրեղացանցի տեսակը	վեցանկյունային	–	–

Սովորական ջերմաստիճանում **տիտանը, ցիրկոնիումը** և **հաֆնիումը** հոծ վիճակում օդում կերամաշության հանդեպ կայուն են: Օրինակ, ի տարբերություն երկաթի համահալվածքների, տիտանը նույնիսկ ծովային ջրում չի ժանգոտվում: Դա բացատրվում է մակերևույթին նուրբ, սակայն խիտ օքսիդի պաշտպանիչ շերտի համատարած առաջացումով: Տաքացնելիս թաղանթը խարխլվում է, և մետաղների ակտիվությունը զգալորեն աճում է: Այսպես, հոծ մետաղները թթվածնի միջավայրում այրվում են միայն սպիտակ շիկացման ջերմաստիճանում (**1000^{0}C**)՝ փոխարկվելով **MO_2**-ի: Փոխազդեցությունը ազոտի և ջրածնի հետ ընթանում է մոտավորապես նույն ջերմաստիճաններում, սակայն ավելի դանդաղ և առաջանում են **MN** նիտրիդներ և **MHx** (**x = 1-4**) հիդ-

րիդներ: Այդ մետաղների շատ բարակ տաշեղները բոցի մեջ մտցնելիս բռնկվում են պայծառ բոցով, իսկ շատ մանր փոշեհատիկները հրակիր են (օդում ինքնաբոցավառվում են): **10 մկմ** չափսեր ունեցող ցիրկոնիումի փոշին օդում կարող է պայթել:

4-րդ խմբի մետաղները հալոգենների հետ սկսում են փոխազդել թույլ տաքացնելիս: Որպես կանոն, փոխազդեցությունն ուղեկցվում է նշանակալի քանակությամբ էներգիայի անջատումով, և միշտ անջատվում է **քառահալոգենիդ [MX_4]**: Միայն յոդի հետ փոխազդեցության համար է պահանջվում ավելի բարձր ջերմաստիճան (**200^{0}C**):

Բոլոր երեք մետաղներն էլ ունեն բացասական էլեկտրոդային պոտենցիալ և պետք է ջրից անջատեն ջրածին, սակայն պաշտպանիչ օքսիդային շերտը կինետիկորեն արգելակում է ռեակցիան.

$$M + 2H_2O = MnO_2 + 2H_2:$$

Բարձր ջերմաստիճանում (**800^{0}C**) ռեակցիան ընթանում է զգալիորեն արագ:

Հանքային թթուների հետ սենյակային ջերմաստիճանում **տիտանը** չի փոխազդում. բացառություն է միայն պլավիկյան թթուն.

$$Ti + 6HF = H_2[TiF_6] + 2H_2:$$

Ի տարբերություն **ցիրկոնիումի** և **հաֆնիումի**՝ տաքացնելիս տիտանը լուծվում է աղաթթվում և ծծմբական թթվում.

$$2Ti + 6HCl \overset{t^0}{=} 2TiCl_3 + 3H_2,$$

$$2Ti + 3H_2SO_4 \overset{t^0}{=} Ti_2(SO_4)_3 + 3H_2:$$

Տաք ազոտական թթվի ազդեցությամբ տիտանը փոխարկվում է դժվարալույծ **β-տիտանական թթվի**.

$$Ti + 4HNO_3 + (n-2)H_2O = TiO_2 \cdot nH_2O + 4NO_2:$$

Օլեումի հետ տիտանի փոխազդեցության ժամանակ առաջանում է **տիտանի (IV) սուլֆատ**, և անջատվում է ծծմբային գազ.

$$Ti + 4H_2S_2O_7 = Ti(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2SO_4:$$

Տաքացման պայմաններում տիտանի փոշին դանդաղ փոխազդում է հիմքերի խիտ լուծույթների և հալույթների հետ.

$$Ti + 2NaOH + H_2O = Na_2TiO_3 + 3H_2:$$

Ցիրկոնիումը և հատկապես **հաֆնիումն** ավելի կայուն են օքսիդիչ թթուների հանդեպ, քան տիտանը: Դրանք բուռն փոխազդում են ազոտական և պլավիկյան թթուների խառնուրդի հետ.

$$3M + 4HNO_3 + 21HF = 3H_3[MF_7] + 4NO + 8H_2O:$$

Պլավիկյան և ծծմբական թթուների հետ ցիրկոնիումի և հաֆնիումի փոխազդեցությունն ընթանում է շատ դանդաղ.

$$M + 7HF = H_3[MF_7] + 2H_2,$$

$$M + 5H_2SO_4 = H_2[M(SO_4)_3] + 2SO_2 + 4H_2O:$$

Խիտ ազոտական թթվի ազդեցությամբ, որը նպաստում է օքսիդի առաջացմանը, այդ մետաղները պասիվանում են:

Ֆտորիդ իոնների առկայությամբ երեք մետաղներն էլ դանդաղ փոխազդում են նույնիսկ թույլ թթուների հետ.

$$M + 4CH_3COOH + 6NH_4F = (NH_4)_2[MF_6] + 4CH_3COONH_4 + 2H_2:$$

Հիմքերի հանդեպ ցիրկոնիումը և հաֆնիումը կայուն են:

5.6. 4-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Հայտնի են **տիտանի** մի քանի օքսիդներ՝ սկսած տիտանում թթվածնի պինդ լուծույթներ ներկայացնող Ti_6O-ից և Ti_3O-ից, վերջացրած բարձրարժեք TiO_2-ով: Ընդհանրապես 4-րդ խմբի մետաղներին բնորոշ են երկօքսիդները (MO_2):

Տիտանի երկօքսիդը (TiO_2) հանդես է գալիս երեք ձևափոխություններով՝ **ռուտիլ**, **անատազ** և **բրուկիտ**, որոնք բնության մեջ հանդիպում են հանքանյութերի տեսքով: Անատազը և բրուկիտը դասվում են տիտանի օքսիդի ցածրջերմաստիճանային ձևափոխությունների թվին և տաքացնելիս (850^0C) փոխարկվում են թերմոդինամիկորեն ավելի կայուն ռուտիլի: Բոլոր երեք ձևափոխություններն էլ կառուցված են $[TiO_6]$ թթվածնային ութանիստերից, որոնց կենտրոններում տեղակայված են տիտանի ատոմները (նկ. 5.1):

Նկ. 5.1. ա) ռուտիլի կառուցվածքը, բ) անատազի կառուցվածքը, գ) բրուկիտի կառուցվածքը (ցույց են տրված $[TiO_6]$ ութանիստերը), դ) ռուտիլի բյուրեղացանցը

Հայտնի են նաև TiO_2-ի բարձր ճնշման ձևափոխություններ՝ **շեղանկյունային** (**4000 մմ ս. ս., 1000^{0}C**) և **վեցանկյունային** (**> 25000 մմ ս. ս.,**): **60000 մմ ս. ս.** ճնշման պայմաններում և **1000 K** ջերմաստիճանում սինթեզվել է $PbCl_2$-ի կառուցվածքով TiO_2-ի ևս մի ձևափոխություն, որն օքսիդներից ամենակարծրն է:

Ցիրկոնիումի և **հաֆնիումի** երկօքսիդները նույնպես ունեն երեքական ձևափոխություններ՝ **մոնոկլինային, վեցանկյունային** և **խորանարդային** (ֆլյուորիտի տեսակի):

Անջուր **երկօքսիդները (MO_2)** սովորաբար ստանում են թթվածնային աղերի և հիդրօքսիդների քայքայումով.

$$M(SO_4)_2 \overset{t^0}{=} MO_2 + 2SO_2 + O_2,$$

$$MO_2 \cdot XH_2O \overset{t^0}{=} MO_2 + XH_2O:$$

Դրանք կարելի է ստանալ նաև մետաղները թթվածնի միջավայրում տաքացնելով.

$$M + O_2 \overset{t^0}{=} MO_2:$$

Անջուր երկօքսիդները սպիտակ դժվարահալ նյութեր են: Չնայած M^{4+} իոնների չափերի զգալի մեծացմանը՝ TiO_2 – HfO_2 շարքում հալման ջերմաստիճանն աճում է (համապատասխանաբար՝ 1870^0C, 2700^0C և 2780^0C), ինչը ցույց է տալիս M–O կապում իոնային ներդրման աճը:

Բյուրեղացանցի բարձր էներգիայի շնորհիվ երկօքսիդներն օժտված են բարձր **չեզոքությամբ**: Դրանք չեն լուծվում ոչ միայն ջրում, այլ նաև թթուների (բացառությամբ Hf-ի) և հիմքերի լուծույթներում:

Հաճախ երկօքսիդները լուծելի վիճակի բերելու համար դրանք հալում են **պիրոսուլֆատների, թթու ֆտորիդների** և **հիմքերի** հետ.

$$MO_2 + 2K_2S_2O_7 \overset{t^0}{=} K_2M(SO_4)_3 + K_2SO_4,$$

$$MO_2 + 4KHF_2 \overset{t^0}{=} K_3[MF_7] + 2H_2O + KF,$$

$$MO_2 + 2NaOH \overset{t^0}{=} Na_2MO_3 + H_2O,$$

կամ ածխի առկայությամբ քլորացնում են.

$$MO_2 + C + Cl_2 \overset{t^0}{=} MCl_4 + 2CO:$$

2200^0C-ից բարձր ջերմաստիճանում տաքացնելիս TiO_2-ը մասնակիորեն կորցնում է թթվածին՝ փոխարկվելով նախ կապույտ Ti_3O_5-ի ($TiO_2 \cdot T_2O_3$), այնուհետև՝ կապտամանուշակագույն Ti_2O_3-ի.

$$6TiO_2 \overset{t^0}{=} 2Ti_3O_5 + O_2,$$

$$4Ti_3O_5 \overset{t^0}{=} 6Ti_2O_3 + O_2:$$

Տիտանի և **ցիրկոնիումի օքսիդները** լավ կերամիկական նյութեր են:

Տիտանի օքսիդի փոշին (**20-50 նմ**) իր բարձր անդրադարձման հատկության շնորհիվ օգտագործվում է ներկերի արտադրության մեջ՝ որպես գունանյութ: Սպիտակ տիտանի հիման վրա պատրաստված ներկերը չեզոք են, թունավոր չեն և, ի տարբերու-

թյուն կապարային ներկերի, չեն մգանում: Տիտանի օքսիդը կիրառվում է նաև պլաստմասայի, արհեստական թելքերի, թղթի և ռետինի արտադրություններում:

Փոքր քանակությամբ (**≤ 5 մոլ %**) իտրիումի օքսիդով կայունացված **ցիրկոնիումի օքսիդի խորանարդային** ձևափոխությունն օժտված է բարձր կայունությամբ, մածուցիկությամբ, կերամաշվածությամբ ու ջերմակայունությամբ և կիրառվում է բարձրջերմաստիճանային քիմիական ռեակտորների արտադրության մեջ՝ որպես տուրբինային շարժիչների մասերի վերածածկույթ, ինչպես նաև պինդ էլեկտրոլիտներում՝ որպես քիմիական հոսանքի աղբյուր:

ՍՍՀՄ ակադեմիայի ֆիզիկայի ինստիտուտում (ՓԻԱՀ) սինթեզվել է իտրիումի և լանթանոիդների օքսիդների հավելումով ZrO_2-ի միաբյուրեղ՝ այսպես կոչված **ֆիանիտ**: Ֆիանիտներն օժտված են բարձր բեկունությամբ, կարծրությամբ, ամրությամբ և քիմիական կայունությամբ: Օգտագործվում են լազերների, օպտիկական ֆիլտրերի և ոսկերչական իրերի պատրաստման համար: Իտրիումի օքսիդի հավելումով ZrO_2-ը անգույն է, CeO_2-ի հավելումովը՝ ծղոտադեղին, Nd_2O_3-ի հավելումովը՝ կապտամանուշակագույն, Pr_2O_3-ի հավելումովը՝ կանաչ, իսկ Er_2O_3-ի հավելումովը՝ վարդագույն:

Հաֆնիումի օքսիդն օգտագործվում է մի շարք ջերմակայուն նյութերի սինթեզի համար, ինչպես նաև որպես կատալիզատոր:

4-րդ խմբի տարրերից ավելի կայուն են տիտանի՝ ցածր օքսիդացման աստիճանով օքսիդները:

Տիտանի երկօքսիդի մասնակի վերականգնման ժամանակ առաջանում են Ti_nO_{2n+1} ընդհատուն ֆազեր՝ Ti_3O_5, Ti_2O_3 ու TiO օքսիդներ:

TiO_2-ը կարելի է վերականգնել ջրածնով, ածխածնով, մագնեզիումով և այլ վերականգնիչներով, բայց առավել մաքուր արգասիքներ ստացվում են մետաղական տիտան օգտագործելիս.

$$3TiO_2 + Ti \xrightarrow{1500^0C} 2Ti_2O_3:$$

Մուգ մանուշակագույն T_2O_3-ի բյուրեղներն ունեն α-կորունդի կառուցվածքը, դժվարահալ են ($t_{հալ}$ = **1830^{0}C**), քիմիապես չեզոք, լուծվում են միայն օքսիդիչ թթուներում.

$$Ti_2O_3 + 2HNO_3 = 2TiO_2 + 2NO_2 + H_2O,$$

իսկ տաքացնելիս անհամամասնանում են.

$$Ti_2O_3 \xrightarrow{1800^0C} TiO_2 + TiO:$$

Բարձր ջերմաստիճաններում TiO_2-ի՝ տիտանով վերականգնումը հանգեցնում է թթվածնի ավելի փոքր պարունակությամբ օքսիդի առաջացման.

$$TiO_2 + Ti \xrightarrow{>1500^0C} 3TiO:$$

Բրոնզագույն TiO-ի բյուրեղներում կան թթվածնի և տիտանի ատոմների՝ մեծ թվով թափուր տեղեր (նյութի ցածր խտության պատճառով): Դրանց կառուցվածքը նման է **NaCl**-ի կառուցվածքին: Տիտանի **(II)** օքսիդը լուծվում է տաք նոսր ծծմբական թթվում՝ առաջացնելով **տիտանի (III) սուլֆատ**.

$$2TiO + 2H_2SO_4 = Ti_2(SO_4)_3 + H_2 + 2H_2O:$$

Այն թթվածնի միջավայրում տաքացնելիս փոխարկվում է **տիտանի (IV) օքսիդի**.

$$2TiO + O_2 = 2TiO_2:$$

Մետաղական **տիտանում** թթվածնի լուծման ժամանակ ստացվում են Ti_6O,Ti_3O և Ti_2O բաղադրություններով ցածրագույն օքսիդներ, որոնցում պահպանվում են **Ti – Ti** կապերը, իսկ թթվածնի ատոմները տեղավորվում են վեցանկյունային մետաղական ցանցի ութանկյունային դատարկ հատվածներում: Նշված բոլոր ցածրագույն օքսիդ-ները **300-700^{0}C**-ում հեշտությամբ օքսիդանում են՝ փոխարկվելով TiO_2-ի:

5.7. 4-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Տիտանին և իր **նմանակներին** բնութագրական է այնպիսի կոմպլեքսային միացու-թյունների առաջացումը, որոնցում լիգանդի դեր կատարում են O_2^{2-} պերօքսիդային իոն-ները: Օրինակ՝ տիտանիլի աղերի թթվեցրած լուծույթներին H_2O_2 ավելացնելիս դրանք ստանում են դեղնանարնջագույն գունավորում, որի ինտենսիվությունը կախված է միջավայրի **pH**-ից: Ուժեղ թթվային լուծույթներն ունեն **նարնջակարմիր** գունավորում, իսկ թույլ թթվային և չեզոք լուծույթները՝ **դեղին**: Այս հատկությունն օգտագործվում է անալիտիկ քիմիայում **տիտանի (IV)** միացությունների և ջրածնի պերօքսիդի հայտնա-բերման համար: Գույնի առաջացումը պայմանավորված է տարբեր **պերօքսոկոմպլեքս-ների** առաջացմամբ.

$$[TiO(H_2O)_5]SO_4 + H_2O_2 \rightleftarrows [Ti(O_2)(H_2O)_4]SO_4 + 2H_2O:$$

Թթվի կոնցենտրացիան մեծացնելիս կոորդինացման ոլորտի ջրի մոլեկուլները հաջորդաբար փոխարինվում են սուլֆատային խմբերով.

$$[Ti(O_2)(H_2O)_4]^{2+} \xrightleftharpoons{H_2SO_4} [Ti(O_2)(H_2O)_2SO_4] \xrightleftharpoons{H_2SO_4} [Ti(O_2)SO_4]_{2-}$$

Տիտանիլի սուլֆատի և ջրածնի պերօքսիդի խառնուրդի լուծույթը խիտ ծծմբական թթվում գոլորշիացնելիս անջատվում են $TiO_2(SO_4) \cdot 2H_2O$ բաղադրությամբ կարմիր բյուրեղներ.

$$TiOSO_4 + 3H_2O_2 \xrightarrow{H_2SO_4} TiO_2SO_4 \cdot 3H_2O:$$

Թթվային լուծույթում (**pH = 8,6**) տիտանի սուլֆատի և ջրածնի պերօքսիդի խառնումից առաջացած դեղին լուծույթի՝ էթանոլով աղակալման հետևանքով անջատվում են տիտանի պերօքսիդի ($TiO_3 \cdot 2H_2O$) դեղին բյուրեղներ:

Տիտանի կոորդինացման ոլորտ երկրորդ, երրորդ և չորրորդ պերօքսիդային խմբեր հնարավոր է ներմուծել միայն հիմնային միջավայրում: Այդ ժամանակ տիտանի պերօքսիդային լուծույթների դեղնանարնջագույն գունավորումն անհետանում է, իսկ առաջացած անգույն լուծույթը պարունակում է $[Ti(O_2)_2(H_2O)_2]$, $[Ti(O_2)_3H_2O]^{2-}$ և $[Ti(O_2)_4]^{4-}$ կոմպլեքսներ:

Ցիրկոնիումը և **հաֆնիումը** նույնպես առաջացնում են պերօքսիդային միացություններ, սակայն դրանք, ի տարբերություն տիտանի համապատասխան միացությունների, անգույն են և չեն կարող օգտագործվել մետաղների անալիտիկ որոշման համար:

Մինչև 0^0C սառեցված՝ ավելցուկով **30 %**-անոց ջրածնի պերօքսիդ պարունակող ցիրկոնիումի և հաֆնիումի աղերի ջրային լուծույթներին ամոնիակ ավելացնելիս առաջանում է $MO_3 \cdot 2H_2O$ բաղադրությամբ պերօքսիդների սպիտակ նստվածք:

4-րդ խմբի տարրերի բոլոր պերօքսիդային միացություններն ուժեղ օքսիդիչներ են, սակայն պերօքսիդային ածանցյալների նման կարող են դրսևորել նաև վերականգնիչ հատկություններ: Եթե պերօքսոկոմպլեքսների կարմրանարնջագույն լուծույթով քլոր անցկացվի, ապա պերօքսիդ իոնների՝ մինչև թթվածին օքսիդացման հետևանքով գույնը կանհետանա.

$$[Ti(O_2)(H_2O)_4]^{2+} + Cl_2 + 2H_2O = [TiO(H_2O)_5]^{2+} + O_2 + 2H^+ + 2Cl^-:$$

5.8. 4-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴՆԵՐԸ ԵՎ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՂԵՐԸ

4-րդ խմբի տարրերի **օքսիդների հիդրատները** ($MO_2 \cdot XH_2O$) օքսիդների բյուրեղացանցի կայունության և դրա հետևանք քիմիական պասիվության պատճառով հնարավոր չէ ստանալ օքսիդների և ջրի փոխազդեցությամբ: Քանի որ այդ տարրերի երկօքսիդների հիդրատները չունեն **հիմքերի** ($M(OH)_4$) կամ **թթուների** (H_4MO_4) հատկություններ, այդ պատճառով դրանց բաղադրությունը պետք է ներկայացնել վերը բերված բանաձևով:

Քանի որ 4-րդ խմբի տարրերի երկօքսիդները ջրի հետ փոխազդեցության ժամանակ իրական լուծույթներ չեն առաջացնում, չեն լուծվում նաև թթուներում և հիմքերում, հետևաբար փորձնականորեն գնահատել այդ միացությունների թթվահիմնային հատկությունները դժվար է:

Տիտանի (IV), ցիրկոնիումի (IV) և **հաֆնիումի (IV)** կատիոնային ձև պարունակող լուծույթների վրա հիմքով ազդելիս, դրանց աղերի խիտ լուծույթները եռացնելիս և քառահալոգենիդների հիդրոլիզի ժամանակ առաջանում են $MO_2 \cdot XH_2O$ բաղադրությամբ սպիտակ նստվածքներ: Տարբեր եղանակներով ստացված $MO_2 \cdot XH_2O$ հիդրօքսիդների անալիզը ցույց է տալիս, որ դրանք պարունակում են **(-OH)** հիդրօքսոխմբեր և **(-0-)** օքսոխմբեր ինչպես նաև կոորդինացված և մակակլանված ջրի մոլեկուլներ:

Հիդրօքսիդների կառուցվածքը ձևավորվում է **հիդրոլիզի** բարդ գործընթացով և **բազմակոնդենսացումով**: Քննարկենք դրանք տիտանի հիդրօքսիդի օրինակով (երբեմն պայմանականորեն անվանվում է **տիտանական թթու**), որն առաջանում է ամոնիակի ջրային լուծույթում տիտանի քառաքլորիդի հիդրոլիզի ժամանակ: Ջրի մեջ ընկնելիս $TiCl_4$-ի մոլեկուլները ենթարկվում են ջրի մոլեկուլների գրոհին, որոնք սկզբում տիտանի կոորդինացման թիվը հասցնում են մինչև 6.

այնուհետև հանգեցնում են **Ti – Cl** կապերի քանդման, որի հետևանքով առաջանում են $[Ti(H_2O)_5(OH)]^{3+}$ իոններ.

Հիդրոլիզի հաջորդ փուլում տեղի է ունենում **$[Ti(H_2O_5(OH]^{3+}$** իոնների **բազմակոնդենսացիա**, որի հետևանքով առաջանում են **օլիգոմերային** և **օքսոածանցյալներ**.

Եթե հիդրոլիզն իրականացվի սառցաջրին կաթիլներով տիտանի քառաքլորիդ ավելացնելով, ապա կառաջանա բավական մեծ քանակությամբ **OH** խմբեր (**օլովային** կամրջակներ) պարունակող դոնդողանման նստվածք (**ժել**): Այդպիսի թարմ տիտանական թթուն երբեմն անվանում են **α-տիտանական թթու**: Դրա մոտավոր բաղադրությունն արտահայտվում է **$TiO_2 \cdot 2H_2O$** բանաձևով: Այն պարունակում է մեծ թվով հիդրոքսիլ խմբեր և այդ պատճառով ավելի ռեակցիոնունակ է: Այդպիսի պոլիմերի կառուցվածքը պայմանականորեն կարելի է ներկայացնել հետևյալ տեսքով.

α-տիտանական թթուն լուծվում է **60 %**-անոց **H_2SO_4**-ում.

$$TiO_2 \cdot 2H_2O + H_2SO_4 = TiOSO_4 + 3H_2O,$$

իսկ **40 %**-անոց **NaOH**-ի լուծույթում **պեպտիզվում** է (ժելը փոխարկվում է զոլի): Առաջացող կոլոիդային լուծույթը պարունակում է տիտանի հիդրատացված **օքսոպոլիմերներ**:

Տիտանական թթվի նստվածքը, ի հաշիվ հիդրոքսիլային կամրջակների՝ **օլովայինի** փոխարկման, ժամանակի ընթացքում «ծերանում» է:

α-$TiO_2 \cdot 2H_2O$ β-$TiO_2 \cdot H_2O$

Այդպիսի գործընթացն անվանում են **օքսոլյացում**: Դրան նպաստում են ջերմաստիճանի բարձրացումը, տիտանի աղերի կոնցենտրացիայի մեծացումը, հիմնային միջավայրը և լուծույթի երկար պահպանումը:

Օքսոլովային պոլիմերը (β-տիտանական թթու՝ β-$TiO_2 \cdot H_2O$) պարունակում է փոքր թվով **OH** խմբեր և ջրի մոլեկուլ, տարբեր միկրոմոլեկուլների միջև լրացուցիչ **Ti – O – Ti** կապերի շնորհիվ ձեռք է բերում հիմնակմախքային կառուցվածք և այդ պատճառով տարբերվում է քիմիական չեզոքությամբ. չի փոխազդում թթուների և հիմքերի լուծույթների հետ:

α-տիտանական թթվի կոլոիդ լուծույթների «ծերացման» ժամանակ, որն ուղեկցվում է լուծույթների **pH**-ի նվազմամբ, առաջանում են բազմամիջուկային պոլիմերներ, օրինակ՝ $[Ti_8O_{12}(H_2O)_{24}]^{8+}$: Իոնները, աստիճանաբար մեծանալով, հասնում են կոլոիդային մասնիկների չափերի և ի վերջո անջատվում $TiO_2 \cdot xH_2O$ ժելանման նստվածքի տեսքով:

β-տիտանական թթուն գործնականում միանգամից կարելի է ստանալ տիտանի և խիտ ազոտական թթվի փոխազդեցությամբ կամ էլ մինչև 80^0C տաքացված տիտանի ազոտաթթվային լուծույթները հիմքով չեզոքացնելով: Դա բացատրվում է նրանով, որ նիտրատ իոնների առկայությամբ նստվածքի «ծերացումը» տեղի է ունենում ակնթարթորեն:

Տաքացնելիս β-տիտանական թթուն ամբողջությամբ ջրազրկվում է, իսկ **OH** խմբերը փոխարկվում են օքսոկամրջակների: Ջրազրկման վերջնական արգասիքը ռուտիլն է:

Մի շարք հատկություններով **Zr**-ի **(IV)** և **Hf**-ի **(IV) հիդրոքսիդները** նման են տիտանական թթուներին: Դրանք օքսոլյացման հետևանքով «ծերացող» դոնդողանման սպիտակ նստվածքներ են: Խմբում վերևից ներքև հիմնային հատկությունների ուժեղացման մասին վկայում է **pH**-ի նվազագույն արժեքը, որի դեպքում աղերի աղաթթվային լուծույթների վրա ամոնիակով ազդելով հաջողվում է ստանալ հիդրոքսիդների նստվածք: Կախված աղերի լուծույթների ջերմաստիճանից և կոնցենտրացիայից՝ $TiO_2 \cdot xH_2O$ նստում է **pH = 0,5-1,4**-ի, իսկ $ZrO_2 \cdot xH_2O$՝ **pH = 1,9-2,5**-ի դեպքում: Համեմատելով 4-րդ

խմբի տարրերի (IV) հիդրոքսիդների հիմնային հատկությունները ջրային միջավայրում՝ կարելի է նշել դրանց երկդիմի բնույթը՝ Ti (IV) – Zn (IV) – Hf (IV) շարքում թթվային հատկությունների թուլացումը և հիմնային հատկությունների ուժեղացումը:

Ըստ երկդիմության ուժի՝ թարմ նստեցված երկդիմի $MO_2 \cdot xH_2O$ **հիդրոքսիդները** լուծվում են և՛ թթուներում, և՛ հիմքերում՝ առաջացնելով աղեր: Թթուների հետ փոխազդեցությունը հանգեցնում է հիդրոլիզված կատիոնային ձևի առաջացման: Փոքր շառավղի և մեծ լիցքի պատճառով Ti^{4+} իոնները նույնիսկ խիտ ծծբական թթվի առկայությամբ ջրային լուծույթում չեն կարող գոյություն ունենալ: Այդ պատճառով մետաղների (IV) հիդրոքսիդների և թթուների փոխազդեցության ժամանակ առաջանում են ոչ թե միջին աղեր, այլ համապատասխան **օքսո** և **հիդրոքսոածանցյալներ**, օրինակ՝ MOX_2 (X = Cl^-, Br^-, I^-, MO_3^-, $H_2PO_4^-$), $MOSO_4$ կամ դրանց բյուրեղահիդրատները ($TiOCl_2 \cdot 2H_2O$, $TiOSO_4 \cdot H_2O$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$ և այլն):

Տիտանի հիդրոքսիդի և ծծմբական թթվի փոխազդեցությունից առաջացած լուծույթի գոլորշիացումից անջատվում են $TiOSO_4 \cdot XH_2O$ (X = 0-2) բաղադրությամբ աղեր, որոնք անվանվում են **օքսոտիտանի** կամ **տիտանիլի աղեր**: Պինդ վիճակում այդ միացություններն առանձին օքսոիոններ չեն պարունակում, այլ կազմված են **շերտերից** կամ **շղթաներից**, որոնցում տիտանի ատոմները մեկը մյուսին միացած են **թթվածնային (օքսո)** կամրջակներով:

$TiOSO_4 \cdot H_2O$ հիդրատում վեց կոորդինացման թիվ ունեցող տիտանի ատոմները շրջապատված են թթվածնի կամրջակային ատոմներով, SO_4^{2-} անիոններով և ջրի մոլեկուլներով (ութանիստային շրջապատում), ընդ որում, տիտանի երեք ատոմներ կապված են միևնույն սուլֆատ իոնների հետ (նկ. 5.2):

Նկ. 5.2. Տիտանի օքսո- և հիդրոքսոսուլֆատները

Այդ նյութերի՝ ջրում լուծվելու ընթացքում **Ti – O – Ti** որոշ կապեր քանդվում են, և առաջանում են եռաչափ ու քառաչափ.

,

որոնց դիսոցման ժամանակ առաջանում են որոշ թվով երկչափեր և TiO^{2+} իոններ:

Այսպիսով, տիտանի **(IV)** ջրային լուծույթներում նույնիսկ ուժեղ թթվային միջավայրում առկա են օքսո- և հիդրոքսոկատիոններ: Տիտանի **(IV)** չհիդրոլիզված կատիոնային ձևը ստացվում է միայն ոչ ջրային միջավայրերում (օրինակ՝ SO_2Cl_2-ում): Այսպես, $Ti(SO_4)_2$-ը ստացվում է տիտանի քառաքլորիդի և SO_3-ի փոխազդեցությամբ.

$$TiCl_4 + 6SO_3 = Ti(SO_4)_2 + 2S_2O_5Cl_2,$$

Տիտանի սուլֆատը չափազանց խոնավածուծ սպիտակ նյութ է: Արգոնի միջավայրում 150^0C-ում այն քայքայվում է՝ անջատելով SO_3 և առաջացնելով $TiOSO_4$, իսկ 450^0C-ում փոխարկվում է TiO_2-ի.

$$Ti(SO_4)_2 \overset{t^0}{=} TiOSO_4 + SO_3,$$

$$Ti(SO_4)_2 \overset{t^0}{=} TiO_2 + 2SO_2 + O_2:$$

Տիտանի երկօքսիդը կալիումի պերսուլֆատի հետ հալելիս ստացվում է կոմպլեքսային աղ.

$$TiO_2 + 2K_2S_2O_7 \overset{t^0}{=} K[Ti(SO_4)_3] + K_2SO_4:$$

Տիտանի նիտրատը ($Ti(NO_3)_4$) ստացվում է սառեցված տիտանի անջուր քառաքլորիդի վրա նիտրոնիումի քլորիդով կամ ազոտական անհիդրիդով ազդելով.

$$TiCl_4 + 4NO_2ClO \xrightarrow{-80^0C} Ti(NO_3)_4 + 4Cl_2,$$

$$TiCl_4 + 4N_2O_5 \xrightarrow{-80^0C} Ti(NO_3)_4 + 4NO_2Cl:$$

Այն հեշտ հալվող ($t_{հալ} = 58^0C$) և խոնավության հետքերի առկայությամբ հիդրոլիզվող անգույն բյուրեղային նյութ է:

Օդում քայքայվում է՝ փոխարկվելով $TiO(NO_3)_2$-ի, որը տաքացնելիս առաջացնում է TiO_2.

$$2Ti(NO_3)_4 = 2TiO(NO_3)_2 + 4NO_2 + O_2,$$

$$2TiO(NO_3)_2 = 2TiO_2 + 4NO_2 + O_2:$$

Նման ձևով անջուր միջավայրում ստացվում է նաև տիտանի պերքլորատը ($Ti(ClO_4)_4$).

$$TiCl_4 + 4Cl_2O_6 = Ti(ClO_4)_4 + 4Cl_2 + 4O_2:$$

Տիտանի նիտրատը և **պերքլորատն** ունեն համանման մոլեկուլային կառուցվածք: Դրանցում տիտանի ատոմը տեղակայված է թթվածնի ատոմներից կազմված **ութգագաթանիի** կենտրոնում (նկ. 5.3): Այդ միացություններն օժտված են ցնդելիությամբ:

Նկ. 5.3. Տիտանի (IV) պերքլորատը. ա) մոլեկուլի կառուցվածքը, բ) կոորդինացման բազմանիստը

Այն դեպքում, երբ նշված աղերը ստացվում են անջուր միջավայրում, նատրիումի հիդրոֆոսֆատը տիտանիլի սուլֆատի ծծմբաթթվական լուծույթից անջատում է **տիտանի հիդրոֆոսֆատի** ($Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$) սպիտակ նստվածք.

$$TiOSO_4 + 2Na_2HPO_4 + 2H_2O = Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O + Na_2SO_4 + 2NaOH:$$

Այդ հիդրոֆոսֆատը ջրային լուծույթում եռացնելիս փոխարկվում է $TiO(PO_4)_2(H_2O)_2$ բաղադրությամբ **օքսոաղի**:

Նատրիումի տիտանիլի կրկնակի սիլիկատը ($Na_2TiOSiO_4$) բնության մեջ հանդիպում է **նատիսիտ** հանքանյութի տեսքով: Արհեստական եղանակով այն կարելի է ստանալ 450^0C-ում և 2 կբար ճնշման պայմաններում **ջրաջերմային** եղանակով:

Տիտանի կարբոնատը հայտնի չէ, սակայն ստացված է $[C(NH_2)_3]$ $[TiO(CO_3)_3]$ կոմպլեքսային աղը:

Ti – Zr – Hf շարքում, ատոմային համարի և կապի իոնայնության աճին զուգընթաց, հիդրօքսիդների հիմնայնությունը ու հիդրոլիզի հանդեպ աղերի կայունությունը զգալիորեն աճում են: **Ցիրկոնիումի** և **հաֆնիումի** աղերն ունեն մի շարք ընդհանուր հատկություններ, ինչպես նաև կառուցվածքային նմանություն: Այսպես, **$M(SO_4)_2$ սուլֆատները** և **$M(NO_3)_4$ նիտրատները**, որոնք ստացվում են նույն եղանակով, ինչ տիտանի համապատասխան միացությունները, թթվային լուծույթներում չեն հիդրոլիզվում: Այդպիսի լուծույթների գոլորշիացման ժամանակ բյուրեղանում են **բյուրեղահիդրատներ**, օրինակ՝ $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$: Այդ միացությունները սուլֆատային կամրջակային խմբերի շնորհիվ ունեն **շերտավոր** կառուցվածք:

Ցիրկոնիումի սուլֆատի քառահիդրատը 100^0C-ում կորցնում է ջուր՝ փոխարկվելով մոնոհիդրատի, իսկ լրիվ ջրազրկումը տեղի է ունենում 380^0C-ում: Նման գործընթացները հաֆնիումի աղի դեպքում տեղի են ունենում 215^0C և 440^0C-ում: Միջին սուլֆատների հետագա տաքացումը հանգեցնում է օքսոսուլֆատի, այնուհետև՝ օքսիդի առաջացման.

$$2Zr(SO_4)_2 \overset{t^0}{=} 2ZnOSO_4 + 2SO_2 + O_2,$$

$$2ZrOSO_4 \overset{t^0}{=} 2ZrO_2 + 2SO_2 + O_2:$$

Ցիրկոնիումի և **հաֆնիումի սուլֆատներն** ալկալիական մետաղների սուլֆատների հետ առաջացնում են **ԱՄ$[M(SO_4)_3]$** և **ԱՄ$[M(SO_4)_3]$** կոմպլեքսային միացություններ:

Անջուր $Zr(NO_3)_4$-ը և $ZnO(NO_3)_2$-ը մի շարք հատկություններով նման են տիտանի համապատասխան ածանցյալներին: Հայտնի են դրանց **բյուրեղահիդրատները**

($Zr(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$): Ցիրկոնիումի նիտրատի բյուրեղահիդրատը տաքացնելիս անջատում է ազոտական թթու և փոխարկվում **օքսոնիտրատի**.

$$2Zn(NO_3)_4 \cdot 5H_2O = 2ZrO(NO_3)_2 + 2HNO_3 + 3H_2O:$$

Հաֆնիումի համար հայտնի են **2** և **6** բյուրեղաջրերով $HfO(NO_3)_2$-ը և ցնդելի $Hf(NO_3)_4 \cdot N_2O_5$ ադուկտը:

Սուլֆատների և նիտրատների նոսր լուծույթներից բյուրեղանում են շերտավոր կամ պոլիմերային կառուցվածքով հիդրօքսոաղեր, օրինակ՝ $Zr_2(OH)_2(SO_4)_3(H_2O)_4$, $Zr(OH)_2SO_4$, $Zr(OH)_3NO_3$ և $Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$: Այդ նյութերում չկան ոչ միայն առանձին ZrO^{2+} իոններ, այլ նաև տիտանի նման միացություններին բնորոշ օքսոկամրջակներ: Ցիրկոնիումի և հաֆնիումի միացություններում կամրջակի դեր կատարում են **OH** հիդրօքսիլ խմբերը և թթվային մնացորդների անիոնները: Այսպես, **ցիրկոնիումի հիմնային սուլֆատը** (նկ. 5.4) նման է տիտանի համապատասխան աղին միայն տարրաչափությամբ:

Նկ. 5.4. Ցիրկոնիումի հիդրօքսոսուլֆատի կառուցվածքը

Ցիրկոնիումի և հաֆնիումի համար հայտնի են նաև քիչ լուծելի **հիդրոֆոսֆատները**, որոնք ստացվում են դրանց աղերի վրա ֆոսֆորական թթվի կամ ալկալիական մետաղների ֆոսֆատների խիտ լուծույթներով ազդելիս, օրինակ.

$$HfCl_4 + 2H_3PO_4 = Hf(HPO_4)_2 + 4HCl:$$

Թթու ֆոսֆատները կայուն են հիդրոլիզի հանդեպ և կոմպլեքսագոյացման շնորհիվ լուծվում են միայն պլավիկյան թթվում.

$$Hf(HPO_4)_2 + 7HF = H_3[HfF_7] + 2H_3PO_4:$$

Դրանք **400^{0}C**-ից բարձր ջերմաստիճանում տաքացնելիս փոխարկվում են պիրոֆոսֆատների.

$$Zr(HPO_4)_2 \overset{t^0}{=} ZrP_2O_7 + H_2O:$$

Պերքլորական թթվում լուծված ցիրկոնիումի հիդրօքսիդի լուծույթից բյուրեղանում է **$Zn(ClO_4) \cdot 8H_2O$** օքսոաղը, որը պարունակում է ցիկլիկ եռաչափեր:

Ցիրկոնիումի և հաֆնիումի աղերի չեզոքացումն ալկալիական մետաղների կարբոնատով հանգեցնում է փոփոխական բաղադրությամբ **հիդրօքսոկարբոնատների** նստվածքի առաջացման, որոնք կարբոնատ իոնների ավելցուկի դեպքում փոխարկվում են կոմպլեքսային միացության, օրինակ՝ **$K_6[Zr_2(OH)_2(CO_3)_6]$**:

Ցիրկոնիումի քառաքլորիդի վրա սառցային քացախաթթվով ազդելիս անջատվում է ցիրկոնիումի **քառաացետատ**, որը տաք ջրում հիդրոլիզվում է՝ առաջացնելով ցիրկոնիլի **հիդրօքսոացետատ** կամ **երկացետատ**.

$$ZnCl_4 + 4CH_3COOH = Zr(CH_3COO)_4 + 4HCl,$$

$$Zr(CH_3COO)_4 + H_2O \rightleftarrows Zr(OH)(CH_3COO)_3 + CH_3COOH,$$

$$Zr(CH_3COO)_4 + H_2O \rightleftarrows ZrO(CH_3COO)_2 + 2CH_3COOH:$$

Ցիրկոնիումի քառաացետատն օգտագործվում է հոտազերծիչներում:

4-րդ խմբի մետաղների՝ անիոնային ձև պարունակող քառարժեք միացությունները՝ **տիտանատները, ցիրկոնատները** և **հաֆնատները**, սովորաբար ստացվում են համապատասխան մետաղի օքսիդը հիմքերի կամ կարբոնատների հետ հալելով.

$$CaCO_3 + TiO_2 \overset{t^0}{=} CaTiO_3 + CO_2,$$

$$2KOH + 2ZrO_2 \overset{t^0}{=} K_2Zr_2O_5 + H_2O:$$

Պարզ բանաձևերին համապատասխանող տիտանատները բաժանվում են **օրթոտիտանատների** **($M^{II}_2TiO_4$)**, **մետատիտանատների** **($M^{II}TiO_3$)**, ինչպես նաև **երկտիտանատների** **($M^{II}Ti_2O_5$)**, **եռտիտանատների** և **քառատիտանատների**: Նույն ձևով են դասակարգվում նաև ցիրկոնատները և հաֆնատները: Ի տարբերություն սիլիկատների՝ այդ նյութերի նույնիսկ օրթո ձևը չի պարունակում առանձնացված իոններ: Թթվածնային միացություններում 4-րդ խմբի մետաղներին հատուկ է վեց կոորդինաց-

ման թիվը: Այդ նյութերի կառուցվածքում տիտանի, ցիրկոնիումի և հաֆնիումի ատոմները գտնվում են թթվածնի ատոմների կազմած ութանիստերի կենտրոնում:

Եթե M^{2+} և M^{4+} իոնների չափսերը մոտ են (օրինակ՝ Ti^{4+}-ի շառավիղը 0,064 նմ է, Mg^{2+}-ինը՝ 0,074 նմ, Co^{2+}-ինը՝ 0,078 նմ, Fe^{2+}-ինը՝ 0,080 նմ), ապա առաջանում է իլմենիտի ($FeTiO_3$) կառուցվածք, որի վեցանիստային դատարկ հատվածները զբաղեցված են կատիոններով. դրանց 2/3-ը լրացված է M^{2+}, իսկ 1/3-ը՝ M^{4+} իոններով:

Եթե M^{2+} իոնը զգալիորեն մեծ է M^{4+}-ից (Ti^{4+}-ի շառավիղը 0,064 նմ է, Zr^{4+}-ինը 0,082 նմ, Hf^{4+}-ինը՝ 0,082 նմ, Ca^{2+}-ինը՝ 0,104 նմ, Sr^{2+}-ինը՝ 0,120 նմ, Ba^{2+}-ինը՝ 0,138 նմ), ապա առաջանում է պերովսկիտի ($CaTiO_3$) կառուցվածքի նման կառուցվածք:

Երկարժեք մետաղների շատ օրթոտիտանատներ և օրթոցիրկոնատներ ($M^{II}MO_4$, M^{II} = Mg, Zn, Fe և այլն) ունեն **շպինելի** ($MgAl_2O_4$) կառուցվածքի նման կառուցվածք:

Ալկալիական մետաղների **տիտանատները, ցիրկոնատները** և հաֆնատները լուծվում են ջրում: Դրանց ջրային լուծույթներն անկայուն են և ժամանակի ընթացքում հիդրոլիզի հետևանքով քայքայվում են: Գործընթացն արագացնելու համար լուծույթով անցկացնում են ածխաթթու գազ.

$$K_2TiO_3 + (X + 1)H_2O + 2CO_2 = TiO_2 \cdot XH_2O + 2KHCO_3:$$

Երկարժեք և եռարժեք մետաղների միացությունները ջրում չեն լուծվում: Դրանք քայքայելու համար օգտագործում են թթու, օրինակ.

$$CaTiO_3 + 2H_2SO_4 = CaSO_4 + TiOSO_4 + 2H_2O:$$

Ալկալիական մետաղների տիտանատները ջրածնով վերականգնելիս ստացվում են մետաղական փայլով և էլեկտրահաղորդականությամբ օժտված մուգ կապտասև տիտանային բրոնզներ, օրինակ՝ Na_xTiO_2 (x = 0,20-0,25): Դրանք ունեն ռուտիլի կառուցվածքի նման կառուցվածք, որի դատարկ հատվածներում տեղակայված են ալկալիական մետաղներ:

Տիտանատներից, ցիրկոնատներից և հաֆնատներից մեծ հետաքրքրություն է ներկայացնում $BaTiO_3$-ը: Այդ աղը **սեգնետոէլեկտրիկ** է: Ինչպես երևում է նկ. 5.5-ից, այն ջերմաստիճանային լայն տիրույթում (120^0C-ում՝ առավելագույնս) օժտված է գերբարձր դիէլեկտրական թափանցելիությամբ:

Նկ. 5.5. $BaTiO_3$-ի դիէլեկտրական թափանցելիության կախվածությունը ջերմաստիճանից

Դրա սեգնետոէլեկտրական հատկությունը պայմանավորված է բյուրեղացանցում Ti^{4+} իոնների տեղաշարժվելու հնարավորությամբ: Այդպիսի տեղաշարժը հանգեցնում է ներքին դիպոլ մոմենտների առաջացման, որոնք ունակ են կողմնորոշվելու արտաքին դաշտում: Բարիումի տիտանատն օգտագործվում է մեծ տարողությամբ էլեկտրական կոնդենսատորների ստացման համար:

5.9. 4-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ՝ ՑԱԾՐ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԱՍՏԻՃԱՆՈՎ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴՆԵՐԸ ԵՎ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՂԵՐԸ

4-րդ խմբի տարրերի՝ ցածր օքսիդացման աստիճանով միացությունների կայունությունը **Ti – Zr – Hf** շարքում նվազում է, այդ պատճառով ավելի շատ ուսումնասիրված են տիտանի միացությունները:

Տիտանի (III) հիդրօքսիդը մուգ մանուշակագույն նստվածքի տեսքով ստացվում է տիտանի **(III)** աղերի և հիմքերի փոխազդեցության ժամանակ.

$$Ti_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2Ti(OH)_3 + 3Na_2SO_4:$$

Երկար պահելու հետևանքով այն փոխարկվում է $Ti_2O_3 \cdot xH_2O$-ի:

Հեշտությամբ լուծվում է թթուներում, սակայն չի լուծվում հիմքերում, այսինքն՝ հիմք է, չնայած պինդ ֆազային սինթեզով հնարավոր է ստանալ $MTiO_2$ (**M = Li** և **Na**) բաղադրությամբ **տիտանատներ (III)**.

Տիտանի (III) հիդրօքսիդը հանդես է բերում ուժեղ վերականգնիչ հատկություններ, օրինակ՝ վերականգնում է նիտրատ իոնը՝ փոխարկելով ամոնիակի.

$$8Ti(OH)_3 + NaNO_3 + 6H_2O = 8Ti(OH)_4 + NH_3 + NaOH:$$

Օդում հեշտությամբ օքսիդանում է.

$$4Ti(OH)_3 + O_2 + 2H_2O = 4Ti(OH)_4,$$

միաժամանակ կարող է ընթանալ նաև հետևյալ փոխազդեցությունը.

$$2Ti(OH)_3 + O_2 + 2H_2O = 2Ti(OH)_4 + H_2O_2:$$

Շառավղի աճի և օքսիդացման աստիճանի փոքրացման ժամանակ Ti – O կապի իոնային բնույթի ուժեղացման հաշվին $Ti(OH)_3$-ի հիմնային հատկությունն ավելի ուժեղ է, քան $Ti(OH)_4$-ինը:

Տիտանի եռարժեք աղերը ստացվում են տիտանիլի աղերի լուծույթները ցինկով, երկաթով կամ էլեկտրաքիմիական եղանակով վերականգնելով, օրինակ.

$$2TiOSO_4 + Fe + 2H_2SO_4 = Ti_2(SO_4)_3 + FeSO_4 + 2H_2O,$$

կամ մետաղական տիտանը ոչ օքսիդիչ թթուներում լուծելով:

Անջուր $Ti_2(SO_4)_2$-ը ունի կանաչ գույն, իսկ ջրային լուծույթներում Ti^{3+}-ի աղերը պարունակում են չհիդրոլիզված $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ ակվաիոններ և մանուշակագույն են:

$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ իոնները մտնում են մի շարք պինդ բյուրեղահիդրատների բաղադրության մեջ, օրինակ՝ տիտանային շիբերի ($[M(H_2O)]^+ \cdot [Ti(H_2O)_6](SO_4)_2$, որտեղ M = Rb, Cs):

Տիտանի թթու սուլֆատը ($Ti_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 8H_2O$) անջատվում է 50 %-անոց ծծմբական թթվում տիտանիլի սուլֆատի էլեկտրոլիզի (կապարե կատոդ) ժամանակ ստացված մանուշակագույն լուծույթից:

Տիտանի (III) ֆոսֆատները ($TiPO_4$ և TiP_3O_9) ստացվում են պինդ ֆազային սինթեզով.

$$Ti_2O_3 + P_2O_5 = 2TiPO_4,$$
$$Ti_2O_3 + 3P_2O_5 = 2TiP_3O_9:$$

Հիդրօքսիդի նման տիտանի (III) աղերն ունեն վերականգնիչ հատկություններ, օրինակ.

$$5Ti_2(SO_4)_3 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 10TiOSO_4 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4:$$

Տիտանի երկքլորիդի ջրային լուծույթի վրա հիմքով ազդելիս նստում է **սև տիտանի (II) հիդրոքսիդը**.

$$TiCl_2 + 2NaOH = Ti(OH)_2 + 2NaCl:$$

Ուժեղ վերականգնիչ հատկության (**E** (Ti^{3+}/Ti^{2+}) **= -1,2 Վ**) շնորհիվ տիտանի հիդրոքսիդը քայքայում է ջուրը՝ անջատելով ջրածին.

$$2Ti(OH)_2 + 2H_2O = 2Ti(OH)_3 + H_2:$$

Ցիրկոնիումի և հաֆնիումի՝ ցածր օքսիդացման աստիճանով հիդրոքսիդները և թթվածնային թթուների աղերն անկայուն են:

5.10. 4-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԸ

4-րդ խմբի տարրերի հալոգենիդներից կարևոր են **քառահալոգենիդները** (MX_4): Դրանք օժտված են իրենց **հալոգենանհիդրիդներին**, այսինքն՝ ոչ մետաղների հալոգենիդներին մոտեցնող յուրահատուկ հատկություններով: Դրանցից շատերն ունեն հալոգենանհիդրիդներին բնորոշ մոլեկուլային կառուցվածք (աղյուսակ 5.5), իսկ խոր հիդրոլիզի ժամանակ առաջացնում են երկու թթու:

Ti – Zr – Hf շարքում միանման քառահալոգենիդների հալման և եռման ջերմաստիճանները աճում են, ինչը պայմանավորված է միջմոլեկուլային փոխազդեցության ուժեղացմամբ: Պայմանավորված կապի իոնայնության աստիճանի մեծացմամբ՝ ավելի բարձր ջերմաստիճանում հալվում են ֆտորիդները:

Աղյուսակ 5.5

4-րդ խմբի մետաղների քառահալոգենիդների հատկությունները

Միացությունը	Գույնը	$T_{հալ}$, ^0C	$T_{եռ}$, ^0C	Բյուրեղացանցը	Կոորդինացման թիվը
TiF_4	անգույն	284	ցնդում է	մոլեկուլային	4
$TiCl_4$	–	-24	136	–	4
$TiBr_4$	նարնջագույն	38	233	–	4
TiJ_4	դարչնագույն	153	377	–	4
ZrF_4	անգույն	932	ցնդում է	ութանիստերից կազմված հիմնակմախք	8

$ZrCl_4$	–	437	–	ութանիստերից կազմված շղթաներ	6
$ZrBr_4$	–	450	–	–	6
ZrI_4	դեղին	500	–	–	6
HfF_4	անգույն	1025	–	ութանիստերից կազմված հիմնակմախք	8
$HfCl_4$	–	432	–	ութանիստերից կազմված շղթաներ	6
$HfBr_4$	–	435	–	–	6
HfI_4	դեղին	449	–	–	6

Ինչպես երևում է աղյուսակից, 4-րդ խմբի մետաղների քառահալոգենիդները **հեղուկներ** կամ **հեշտ ցնդող պինդ նյութեր** են, ընդ որում, դրանց գոլորշիները կազմված են քառանիստային մոլեկուլներից (նկ. 5.6):

Նկ. 5.6. Տիտանի (IV) հալոգենիդների կառուցվածքները.
ա) $TiCl_4$-ի մոլեկուլը, բ) TiI_4-ի բյուրեղային կառուցվածքում կրկնակի շերտը

4-րդ խմբի տարրերի **քառաֆտորիդները** ստացվում են համապատասխան անջուր քառաքլորիդների վրա գազային ֆտորաջրածնով ազդելով և պարզ նյութերի անմիջական փոխազդեցությամբ: **Ցիրկոնիումի** և **հաֆնիումի** քառաֆտորիդները կարելի է ստանալ նաև համապատասխան մետաղի և կալցիումի ֆտորիդների խառնուրդի վրա ֆտորաջրածնով ազդելով և ազոտի միջավայրում ամոնիումի հեքսաֆտորցիրկոնատի ու ամոնիումի հեքսաֆտորհաֆնատի քայքայումով.

$$M + 2F_2 \overset{t^o}{=} MF_4 \ (M = Ti, Zr, Hf),$$

$$MCl_4 + 4HF \overset{t^0}{=} MF_4 + 4HCl \ (M = Ti, Zr, Hf),$$

$$M + 2CaF_2 + 4HCl \overset{t^0}{=} MF_4 + 2CaCl_2 + 2H_2,$$

$$(NH_4)_2[MF_6] \overset{t^0}{=} MF_4 + 2NH_3 + 2HF:$$

Տիտանի քառաֆտորիդը 7,938 գ/սմ^3 տեսակարար կշռով, օդում ճապաղվող, ցնդող **սպիտակ փոշի** է: Այն **[TiF_6]** ութանիստերից կազմված պոլիմեր է, իսկ պինդ **ցիրկոնիումի** և **հաֆնիումի քառաֆտորիդները**, որոնք համապատասխանաբար **4,43 գ/սմ^3** և **7,13 գ/սմ^3** տեսակարար կշռով անգույն բյուրեղային նյութեր են, կառուցված են քառակուսային անտիհատվածակողմերից:

Տիտանի քառաֆտորիդը հեշտությամբ հիդրոլիզվում է: Ընդհանրապես քառահալոգենիդների հիդրոլիզը սենյակային ջերմաստիճանում մինչև վերջ չի ընթանում և, որպես կանոն, ավարտվում է **MOX_2** բաղադրությամբ օքսոաղի առաջացմամբ.

$$MX_4 + H_2O \rightleftarrows MOX_2 + 2HX:$$

Դա բացատրվում է հիդրոլիզի հետևանքով **HX** հալոգենաջրածնական թթվի առաջացման պատճառով լուծույթի **pH**-ի կտրուկ նվազմամբ, ինչը կայունացնում է **օքսո-** և **հիդրոքսոկատիոնները**:

Ցիրկոնիումի ու **հաֆնիումի քառաֆտորիդները** քիչ են ենթարկվում հիդրոլիզի, ինչով պայմանավորված՝ կարող են ստացվել համապատասխան երկօքսիդների և պլավիկյան թթվի փոխազդեցությամբ: Ջրային լուծույթներից դրանք անջատվում են **եռհիդրատի** տեսքով.

$$MO_2 + 4HF + H_2O = MF_4 \cdot 3H_2O:$$

Արագ տաքացման ժամանակ եռհիդրատները հիդրոլիզվում են՝ առաջացնելով **MOF_2**.

$$MF_4 \cdot 3H_2O \overset{t^0}{=} MOF_2 + 2HF + 2H_2O:$$

Քառաֆտորիդներից տիտանի քառաֆտորիդը փոխազդում է **$POCl_3$**-ի և **$SiHCl_3$**-ի հետ.

$$3TiF_4 + 4POCl_3 = 3TiCl_4 + 4POF_3,$$

$$3TiF_4 + 4SiHCl_3 = 3TiCl_4 + 4SiHF_3:$$

Տրված փոխազդեցությունները կարող են օգտագործվել որպես տիտանի անջուր քառահալոգենիդի ստացման եղանակ:

Քառաքլորիդների ստացման նպատակահարմար եղանակ է համապատասխան մետաղի երկօքսիդի և թթվածինը կապելու համար անհրաժեշտ ածխածնի խառնուրդի **800^{0}C**-ում քլորացումը.

$$MO_2 + 2C + 2Cl_2 \overset{t^0}{=} MCl_4 + 2CO:$$

Որպես քլորացնող ազդանյութ օգտագործվում են նաև **S_2Cl_2, $SOCl_2$** և **CCl_4**:

Բացի ներկայացված եղանակից՝ քառաքլորիդներ կարելի է ստանալ նաև տաքացման պայմաններում համապատասխան մետաղի կամ կարբիդի քլորացումով.

$$M + 2Cl_2 \overset{t^0}{=} MCl_4,$$

$$MC + 2Cl_2 \overset{t^0}{=} MCl_4 + C:$$

Տիտանի քառաքլորիդը 1,76 գ/սմ^3 տեսակարար կշռով, օդում ծխացող անգույն հեղուկ է, իսկ **ցիրկոնիումի** և **հաֆնիումի քառաքլորիդները** համապատասխանաբար **4,43 գ/սմ^3** և **7,13 գ/սմ^3** տեսակարար կշիռներով անգույն բյուրեղային նյութեր են:

Անջուր քառաքլորիդները հեշտությամբ հիդրոլիզվում են, օրինակ՝ եթե **TiCl**-ը լցվի ջրի մեջ, ապա կանջատվի մեծ քանակությամբ ջերմություն. տաքացումն ուղեկցվում է թշշոցով և **$TiCl_4$**-ի ու հիդրոլիզի արգասիքների գոլորշիացումով: Հիդրոլիզի հետևանքով առաջանում է երկու թթուների (աղաթթու և տիտանական թթու) մանրագույն կաթիլներից կազմված կայուն **օդակախույթ** (մառախուղ), ինչը թույլ է տալիս տիտանի քառաքլորիդն օգտագործել զինվորական գործում՝ արհեստական ծխե վարագույրներ ստեղծելու համար.

$$TiCl_4 + (2 + X)H_2O = TiO_2 \cdot XH_2O + 4HCl:$$

$TiCl_4$-ի հիդրոլիզի գործընթացը կարելի է պատկերացնել հետևյալ կերպ. **$TiCl_4$**-ում **4** կոորդինացման թիվ ունեցող **Ti^{4+}**-ը, ընկնելով ջրի մեջ, ընդլայնում է իր կոորդինացման ոլորտը՝ ձեռք բերելով **5** կամ **6** կոորդիանցման թիվ և առաջացնելով երկհիդրատ (**$TiCl_4 \cdot 2H_2O$**): Թափանցելով կոմպլեքսի ներքին ոլորտ՝ հիդրատային ջուրը դառնում է ուժեղ թթու.

$$[TiCl_4 \cdot 2H_2O] = H_2[TiCl_4(OH)_2]:$$

Բնական է, որ լրացուցիչ լիգանդների (H_2O-ի մոլեկուլ) կոորդինացումը թուլացնում է **Ti – Cl** կապը, այդ պատճառով նոսր լուծույթներում հնարավոր է հաջորդաբար հիդրոքսիլ իոնների փոխարկվող ջրի մոլեկուլներով քլորի ատոմների տեղակալումը.

$$[TiCl_4(OH)_2]^{2-} + xH_2O = [TiCl_{4-x}(OH)_{2+x}]^{2-} + xH^+ + xCl^-:$$

Եթե **TiCl**-ը ընկնում է աղաթթվի ջրային լուծույթ, ապա սկզբում առաջացած $[TiCl_{4-x}(OH)_{2+x}]^{2-}$ կոմպլեքսի ներքին ոլորտում տեղի է ունենում հիդրոքսիլ իոնների փոխանակում քլորի իոններով, ընդ որում, **HCl**-ի կոնցենտրացիայի աճին զուգընթաց, քլորի իոնների թիվը հասնում է վեցի, և առաջանում է հեքսաքլորտիտանական թթու ($H_2[TiCl_6]$):

Ջրում $ZrCl_4$-ի լուծման ժամանակ առաջանում է քառաչափ $[Zr_4(OH)_8(H_2O_6]^{8+}$ իոններ պարունակող $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, որը կայուն է նույնիսկ խիտ **HCl**-ի միջավայրում:

4-րդ խմբի տարրերի **քառաբրոմիդները** ստացվում են նույն եղանակներով, ինչ քառաքլորիդները, ինչպես նաև տաքացման պայմաններում համապատասխան մետաղի անջուր քառաքլորիդների վրա բրոմաջրով ազդելով.

$$TiCl_4 + 4HBr \overset{t^0}{=} TiBr_4 + 4HCl:$$

Դրանք համապատասխանաբար **3,25 գ/սմ³**, **4,20 գ/սմ³** և **5,09 գ/սմ³** տեսակարար կշիռներով, հեշտ ցնդող բյուրեղային նյութեր են:

Քառաբրոմիդներն ունեն քառաքլորիդների հատկություններին նման հատկություններ:

Քառայոդիդները ստացվում են նույն եղանակներով, ինչ քառաբրոմիդները, սակայն դրանց ստացման նպատակահարմար եղանակ է համապատասխան մետաղի օքսիդի և ալյումինի յոդիդի փոխազդեցությունը.

$$3MO_2 + 4AlI_3 \overset{t^0}{=} 3MI_4 + 2Al_2O_3:$$

Քառայոդիդները համապատասխանաբար **4,40 գ/սմ³**, **4,48 գ/սմ³** և **5,6 գ/սմ³** տեսակարար կշիռներով, հեշտ ցնդող բյուրեղային նյութեր են և ունեն նույն հատկությունները, ինչ համապատասխան մետաղի քառահալոգենիդները:

Քառահալոգենիդները, հատկապես՝ **քլորիդները** և **բրոմիդները**, ի հաշիվ ազատ **π** փխրեցնող օրբիտալների, հանդես են գալիս, ինչպես Լյուիսի թթուները: Լուծվելով ալկալիական մետաղների հալոգենիդների լուծույթում և հալույթում՝ առաջացնում են

կոմպլեքսային միացություններ՝ $M^{I}_{2}[TiCl_6]$, $M^{I}_{2}[MF_6]$, $M^{I}_{3}[MF_7]$ և $M^{II}_{2}[MF_8]$, որտեղ M = Zr, M^{I} = NH_4, K, Rb և Cs, իսկ M^{II}_{2} = Mg, Ca, Ni և այլն:

Հեքսաֆտորցիրկոնատները և **հեքսաֆտորհաֆնատները** կայուն են տաքացման հանդեպ և քիչ են ենթարկվում հիդրոլիզի: Դրանք լավ լուծվում են ջրում, ընդ որում, հեքսաֆտորհաֆնատի լուծելիությունը մեկուկես անգամ մեծ է հեքսաֆտորցիրկոնատինից: Այս հանգամանքն օգտագործվում է կոտորակային բյուրեղացման եղանակով ցիրկոնիումի և հաֆնիումի բաժանման համար:

Որպես համապատասխան մետաղի ստացման և մաքրման ելային ազդանյութ՝ տիտանի խմբի տարրերի անջուր հալոգենիդներն ունեն գործնական նշանակություն: Այսպես, յոդիդային զտարկման գործընթացում 4-րդ խմբի բոլոր տարրերի քառայոդիդներն օգտագործվում են համապատասխան մետաղի ստացման ժամանակ: Բացի դրանից՝ դրանք օգտագործվում են որպես միջանկյալ արգասիք շատ անօրգանական և օրգանական միացությունների ստացման համար և որպես կատալիզատորներ հիդրման, օքսիդացման, պոլիմերացման և այլ գործընթացներում:

4-րդ խմբի տարրերի ցածրարժեք հալոգենիդներից ավելի կայուն են տիտանի հալոգենիդները:

Տիտանի եռֆտորիդը (TiF_3) ստացվում է մետաղական տիտանը ֆտորաջրածնական թթվում լուծելով, ինչպես նաև տիտանի քառաֆտորիդը մագնեզիումով կամ պղնձով վերականգնելով.

$$2Ti + 6HF \overset{t^0}{=} 2TiF_3 + 3H_2,$$

$$2TiF_4 + Mg \overset{t^0}{=} 2TiF_3 + MgF_2:$$

Տիտանի եռֆտորիդն օդում կայուն մանուշակագույն փոշի է: Ալկալիական մետաղների ֆտորիդների հետ առաջացնում է $M_2[TiF_5]$ և $M_3[TiF_6]$ բաղադրություններով կոմպլեքսային ֆտորիդներ: Բարձր ջերմաստիճանում անհամամասնանում է.

$$4TiF_3 \xrightarrow{950^0C} 3TiF_4 + Ti:$$

Տիտանի եռքլորիդը ստացվում է բարձր ջերմաստիճանում քառաքլորիդի՝ տարբեր վերականգնիչներով վերականգնումով.

$$2TiCl_4 + H_2 \overset{t^0}{=} 2TiCl_3 + 2HCl,$$

$$2TiCl_4 + 2LiBH_4 \overset{t^0}{=} 2TiCl_3 + 2LiCl + 2BH_3 + H_2:$$

Տիտանի քառաքլորիդը մետաղական պղնձով սովորական պայմաններում վերականգնելիս ստացվում է սև կրկնակի աղ.

$$TiCl_4 + Cu = TiCl_3 \cdot CuCl:$$

Հիդրատացված տիտանի եռքլորիդ կարելի է ստանալ հեքսաքլորտիտանական թթու պարունակող տիտանի քառաքլորիդի աղաթթվային լուծույթի վրա ցինկով ազդելով.

$$2H_2[TiCl_6] + Zn = 2TiCl_3 + ZnCl_2 + 4HCl:$$

Լուծույթն արագ ստանում է $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ ակվաիոններ պարունակող տիտանի (III) աղերին բնորոշ կարմրամանուշակագույն գունավորում:

Տիտանի եռքլորիդը երկու ձևափոխություններով (α-$TiCl_3$՝ մանուշակագույն, β-$TiCl_3$՝ դարչնագույն) հանդես եկող բյուրեղային նյութ է: Այդ երկու ձևափոխությունների փոխադարձ անցումը տեղի է ունենում 300^0C-ում, իսկ ավելի բարձր ջերմաստիճանում (450^0C) տիտանի եռքլորիդն անհամամասնանում է.

$$2TiCl_3 \overset{t^0}{=} TiCl_4 + TiCl_2:$$

Տիտանի եռքլորիդը, ինչպես տիտանի մյուս եռհալոգենիդները, օդում աստիճանաբար օքսիդանում է.

$$4TiCl_3 + O_2 + 2H_2O = 4TiOCl_2 + 4HCl:$$

Ջրային լուծույթում այն կայուն է միայն չեզոք միջավայրում: Խտացման ժամանակ բյուրեղանում է դրա հեքսահիդրատը ($TiCl_3 \cdot 6H_2O$), որը հայտնի է երկու իզոմերով՝ մանուշակագույն ($[Ti(OH_2)_6]Cl_3$) և կանաչ ($[Ti(OH_2)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$):

Տիտանի եռքլորիդը և ալկալիական մետաղի քլորիդը (օրինակ՝ CsCl) միաժամանակ խիտ աղաթթվում լուծելիս ստացվում է $Cs_2TiCl_5 \cdot 4H_2O$ կոմպլեքսային աղը, որն ունի հետևյալ կառուցվածքը $Cs[TiCl_2(H_2O)_4] \cdot Cl_3$:

Տիտանի եռքլորիդի ջրային լուծույթները պահում են ջրածնի կամ CO_2-ի միջավայրում: Դրանք օգտագործվում են ծավալային անալիզում՝ որպես վերականգնիչ:

Ոսկու եռքլորիդը տիտանի եռքլորիդով վերականգնելիս ստացվում է տիտանի հիդրատացված երկօքսիդ, որը մակակլանում է կոլոիդային ոսկին՝ ձեռք բերելով մանուշակագույն գունավորում.

$$3TiCl_3 + AuCl_3 = 3TiCl_4 + Au,$$

$$3TiCl_4 + 6H_2O = 3TiO_2 + 12HCl:$$

Տիտանի եռբրոմիդը ստացվում է նույն եղանակներով, ինչ եռքլորիդը, իսկ **եռյոդիդը** ($TiI_3 \cdot 6H_2O$) մանուշակագույն բյուրեղների տեսքով անջատվում է յոդաջրածնական թթվում TiI_4-ի էլեկտրոլիտային վերականգնման (տիտանի էլեկտրոդներ) ժամանակ ստացված լուծույթի գոլորշիացումից:

Եռբրոմիդը և **եռյոդիդն** ունեն եռքլորիդի հատկություններին նման հատկություններ:

Ցիրկոնիումի և **հաֆնիումի** եռհալոգենիդները ստացվում են քառահալոգենիդների՝ բարձր ջերմաստիճանում վերականգնումով: Դրանք ջրում չեն լուծվում և, ի տարբերություն տիտանի եռհալոգենիդների, ոչ միայն օդում հեշտությամբ օքսիդանում են, այլ նաև վերականգնում են ջուրը՝ անջատելով ջրածին, օրինակ.

$$3ZrBr_3 + (4 + x)H_2O = 3ZrO_2 \cdot xH_2O + 6HBr + H_2:$$

Եռհալոգենիդների վերականգնիչ հատկությունները խմբում վերևից ներքև աճում են:

4-րդ խմբի տարրերի **երկհալոգենիդները** ստացվում են տաքացման պայմաններում քառահալոգենիդները համապատասխան մետաղով կամ ջրածնով վերականգնելով, ինչպես նաև եռհալոգենիդների անհամամասնացումով.

$$3TiCl_4 + Ti \overset{t^0}{=} 4TiCl_3,$$

$$2ZrBr_3 \overset{t^0}{\rightleftarrows} ZrBr_2 + ZrBr_4,$$

$$2HfI_3 \overset{t^0}{\rightleftarrows} HfI_2 + HfI_4:$$

Երկհալոգենիդները սև բյուրեղային նյութեր են: Ունեն ավելի ուժեղ վերականգնիչ հատկություններ, քան եռհալոգենիդները.

$$TiCl_2 + HgCl_2 = TiCl_4 + Hg_2Cl_2:$$

Տաքացնելիս անհամամասնանում են.

$$2MI_2 \overset{t^0}{=} MI_4 + M,$$

$$3ZrCl_2 \overset{t^0}{=} 2ZrCl + ZrCl_4:$$

Հայտնի են նաև 4-րդ խմբի տարրերի երկհալոգենիդների կոմպլեքսային միացությունները, օրինակ՝ $Rb[TiCl_3]$-ը, որը ստացվում է տիտանի երկքլորիդը ռուբիդիումի քլորիդի հետ հալելիս.

$$TiCl_2 + RbCl \overset{t^0}{=} Rb[TiCl_3]:$$

Ցիրկոնիումի և **հաֆնիումի մոնոքլորիդները** ստացվում են վակուումացված տանտալային խողովակում քառաքլորիդները համապատասխան մետաղով վերականգնելով, օրինակ.

$$ZrCl_4 + 3Zr \xrightarrow{800^0C} 4ZrCl:$$

Դրանք թերմոդինամիկորեն կայուն միացություններ են, վակուումում մինչև 900^0C չեմ քայքայվում, օժտված են բարձր էլեկտրահաղորդականությամբ: Այդ միացությունները ձևականորեն կարելի է դիտարկել որպես մետաղների՝ +1 օքսիդացման աստիճանով ածանցյալներ: Դրանք ունեն մետաղի և հալոգենի շերտեր պարունակող **գրաֆիտանման շերտավոր** կառուցվածք (նկ. 5.7, ա):

Ջրածնի հոսքում տաքացնելիս ցիրկոնիումի մոնոքլորիդը փոխարկվում է ցիրկոնիումի **երկքլորիդի** և **հիդրիդի** խառնուրդի.

$$2ZrCl + H_2 \xrightarrow{600^0C} ZrH_2 + ZzCl_2:$$

Եթե ցիրկոնիումի մոնոքլորիդի և ջրածնի փոխազդեցությունն ընթանա կալիումի քլորիդի առկայությամբ, ապա կառաջանա քլորի կամրջակային կապերով ցիրկոնիումի ատոմին միացած Zr_3Cl_2 ութանիստային կլաստերներ պարունակող, $K_2Zr_7Cl_{18}$ կլաստերային բաղադրությամբ քլորցիրկոնատ (նկ. 5.7, բ).

$$16ZrCl + 2KCl + 9H_2 = K_2Zr_7Cl_{18} + 9ZrH_2:$$

Ցիրկոնիումի քառահալոգենիդների՝ ցիրկոնիումի փոշով բարձրջերմաստիճանային վերականգնման ժամանակ ստացված արգասիքներին վերագրվում էր ZrX_2 (X = Cl, Br և I) բանաձևը, սակայն հետագայում պարզվեց, որ այդ միացությունները Zr_6X_{12} ութանիստային կլաստերներ են, որոնց կենտրոններում գտնվում են Zr_6 կլաստերը կայունացնող խառնուրդներ: Այսինքն՝ միացության բանաձևն ունի $[Zr_6Cl_{12}Z]$ (Z = H, B, C, N, Mn, Cr և այլն) տեսքը:

Ցիրկոնիումի ատոմներն անմիջականորեն միացած են իրար՝ առաջացնելով ութանիստ, միաժամանակ՝ նաև քլորի կամրջակային ատոմներին (նկ. 5.7, գ):

Նկ. 5.7. Ցիրկոնիումի կլաստերային հալոգենիդները
ա) ZrCl, բ) $Zr_6Cl_{12}Z$, գ) $K_2Zr_7Cl_{18}$

5.11. 4-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԱՅԼ ԵՐԿՏԱՐՐ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Տիտանի խմբի տարրերի **հիդրիդները** ստացվում են մետաղների անմիջական հիդրումով, ինչպես նաև տաքացման պայմաններում երկօքսիդները կալցիումի հիդրիդով վերականգնելով.

$$M + H_2 \overset{t^0}{=} MH_2,$$

$$MO_2 + 2CaH_2 \overset{t^0}{=} MH_2 + 2CaO + H_2:$$

Հետաքրքիր է, որ **տիտանի հիդրիդ** անջատվում է նաև մետաղի վրա երկար ժամանակ խիտ աղաթթվով ազդելիս.

$$4Ti + 6HCl = 2TiCl_3 + 2TiH_2 + H_2:$$

Մետաղների և ջրածնի փոխազդեցությունն ընթանում է ջերմության անջատմամբ և դարձելի է:

4-րդ խմբի տարրերի հիդրիդները CsF_2-ի կառուցվածքով, հոմոգենության մեծ մարզով (MH_{2-x}, $0 < X \leq 0,7$) մետաղանման նյութեր են: Վակուումում հիդրիդների ջերմային մշակման ժամանակ 800^0C-ից բարձր ջերմաստիճանում ջրածինը հեռանում է, ինչի հիման վրա դրանք օգտագործվում են փոշու տեսքով մաքուր մետաղների, ինչպես նաև մետաղների նուրբ թաղանթների ստացման համար:

Տիտանի հիդրիդն օգտագործվում է որպես նեյտրոնների դանդաղեցուցիչ: Այն որոշ օրգանական նյութերի հիդրման արդյունարար կատալիզատոր է:

4-րդ խմբի տարրերի՝ MS և MS_2 բաղադրություններով **սուլֆիդները** նույնպես ստացվում են տաքացման պայմաններում տարրերի անմիջական փոխազդեցությամբ, ինչպես նաև քառահալոգենիդների գոլորշիների և ծծմբաջրածնի փոխազդեցությամբ.

$$M + S = MS,$$

$$MX_4 + 2H_2S = MS_2 + 4HX:$$

Անդարձելի հիդրոլիզի պատճառով դրանց սինթեզը հնարավոր չէ իրականացնել ջրային լուծույթներում.

$$TiOSO_4 + (NH_4)_2S + H_2O = TiO_2 \bullet H_2O + H_2S + (NH_4)_2SO_4:$$

Հայտնի են նաև MS_3, M_2S_3, Ti_4S_5, Ti_2S և Ti_8S_3 բաղադրություններով սուլֆիդները:

Սև TiS_3-ը ստացվում է 600^0C-ում պարզ նյութերի փոխազդեցությամբ.

$$Ti + 3S = TiS_3:$$

Մոնոսուլֆիդները բյուրեղանում են NiAs-ի տիպի բյուրեղացանցով, իսկ երկսուլֆիդներն ունեն CdI_2-ի կառուցվածքի նման շերտավոր կառուցվածք (նկ. 5.8), ինչը պայմանավորված է M – S կապի համարժեքականության բարձր բաժնով:

Ti – Zr – Hf սարքում M – S կապի իոնայնության աստիճանն աճում է, ինչը հանգեցնում է միացությունների մետաղական բնույթի նվազման և աղանման բնույթի աճի՝. TiS_2-ը օժտված է մետաղական հաղորդականությամբ, ZrS_2-ը կիսահաղորդիչ է, իսկ HfS_2-ը՝ դիէլեկտրիկ:

Նկ. 5.8. Տիտանի սուլֆիդները. ա) TiS_2, բ) TiS_3

MS_2 բյուրեղային երկսուլֆիդները կայուն են օդի և ջրի հանդեպ:

Տաքացնելիս այրվում են՝ առաջացնելով MO_2, իսկ քլորացնելիս փոխարկվում են քառաքլորիդի.

$$MS_2 + 3O_2 \overset{t^0}{=} MO_2 + 2SO_2,$$

$$MS_2 + 4Cl_2 \overset{t^0}{=} MCl_4 + 2SCl_2:$$

Տաք օքսիդիչ թթուների լուծույթներում և հիմքերի հալույթում քայքայվում են, օրինակ.

$$3TiS_2 + 10HNO_3 \overset{t^0}{=} 3TiO(NO_3)_2 + 6S + 4NO + 5H_2O,$$

$$TiS_2 + 6KOH \overset{t^0}{=} K_2TiO_3 + 2K_2S + 3H_2O:$$

Ակտիվ մետաղների սուլֆիդների հետ հալույթում առաջացնում են կրկնակի սուլֆիդներ, օրինակ.

$$ZrS_2 + BaS = BaZrS_3:$$

4-րդ խմբի տարրերի **նիտրիդները (MN), կարբիդները (MC)** և **բորիդները (MB)** սինթեզվում են պարզ նյութերը **1200-2200^{0}C**-ում վակուումում կամ ազնիվ գազի միջավայրում տաքացնելով.

$$M + X \overset{t^0}{=} MX \ (X = C, N \text{ և } B):$$

Գազ ֆազից **MX** թաղանթ կարելի է նստեցնել վերականգնիչ միջավայրում քառահալոգենիդների և ածխածին ու ազոտ պարունակող գազերի փոխազդեցությամբ.

$$MCl_4 + C_{n+1}Hm + H_2 \overset{t^0}{=} MC + 4HCl + CnH_{m-2},$$

$$2M + 2NH_3 \overset{t^0}{=} 2MN + 3H_2:$$

Երկբորիդներն առաջանում են **MO_2** բաղադրությամբ օքսիդների և **B_2O_3**-ի խառնուրդի մետաղաջերմային վերականգնման ժամանակ, օրինակ.

$$TiO_2 + B_2O_3 + 5Mg \overset{t^0}{=} TiB_2 + 5MgO:$$

Նիտրիդները (MN), կարբիդները (MC) և **բորիդները (MB)** բյուրեղանում են **NaCl**-ի կառուցվածքային տեսակի բյուրեղացանցով: Դրանք բարձր էլեկտրահաղորդականությամբ օժտված շատ կարծր և դժվարահալ նյութեր են (աղյուսակ 5.6):

Աղյուսակ 5.6

Տիտանի խմբի տարրերի կարբիդների, նիտրիդների և բորիդների հատկությունները

Միացությունը	Խտությունը, գ/սմ^3	Կարծրությունն ըստ Մոոսի սանդղակի	Հալման ջերմաստիճանը, ^{0}C
TiC	4,94	9	3067
ZrC	6,57	8-9	3420
HfC	12,67	9	3928
TiN	5,43	8-9	2877
ZrN	7,30	8	2980
HfN	11,70		3310
TiB_2	4,5	9,5-10	2980
ZrB_2	6,10	8	3040
HfB_2	10,87		3250

Սովորական պայմաններում այդ նյութերը քիմիապես չեզոք են: Տաքացնելիս լուծվում են հիմքերում և արքայաջրում.

$$2ZrN + 4KOH + 2H_2O = 2K_2ZrO_3 + 2NH_3 + H_2,$$

$$TiC + 6HCl + 2HNO_3 = H_2[TiCl_6] + CO_2 + 2NO_2 + 2H_2O:$$

Բարձր ջերմաստիճանում կարբիդները փոխազդում են ազոտի և ջրածնի խառնուրդի հետ՝ փոխարկվելով նիտրիդի, օրինակ.

$$2TiC + N_2 + H_2 \overset{t^0}{=} 2TiN + C_2H_2:$$

Բորիդների յուրահատկություն է **B – B** կապի առկայությունը: Բորի ավելացմանը զուգընթաց առաջանում են բորի ատոմներից կազմված **շղթաներ (TiB)**, **հարթ ցանցեր (TiB_2)** և եռաչափ **հիմնակմախքներ (Ti_2B_5)**: Բորի ատոմների միջև կապը համարժեքային է, սակայն համարժեքային էլեկտրոնների մի մասը տեղայնացված չէ և մետաղական կապում ուժեղացնում է մետաղական բաղադրիչը: Կապի այդպիսի բնույթը պայմանավորում է հալման անսովոր բարձր ջերմաստիճանը, մետաղական փայլը, բարձր կարծրությունը, ջերմահաղորդականությունը և էլեկտրահաղորդականությունը: Այսպես, օրինակ, **TiB_2**-ի էլեկտրահաղորդականությունը (նկ. 5.9) գրեթե 10 անգամ մեծ է մաքուր տիտանի էլեկտրահաղորդականությունից:

Նկ. 5.9. Տիտանի TiB_2 բորիդի կառուցվածքը

Բորիդները կայուն են թթուների, աղերի հալույթների և բարձրջերմաստիճանային օքսիդացման հանդեպ:

Բարձր կարծրությունը պայմանավորում է **նիտրիդների, կարբիդների** և **բորիդների** կիրառությունը կտրող և մաշակայուն մասերի արտադրության մեջ: Կարծրության և բարձր ջերմակայունության համատեղումը թույլ է տալիս դրանք օգտագործել որպես կառուցվածքային նյութեր հրթիռային շարժիչների համար:

Տիտանի նիտրիդը (ոսկեդեղին) օգտագործվում է ոսկու փոխարեն՝ ծածկույթներ ստանալու համար:

Տիտանի կարբիդն օգտագործվում է որպես պողպատի թթվածնազերծիչ: **20 % HfC** և **80 % TaC** պարունակող համահալվածքն ամենադժվարահալ (**3990^{0}C**) նյութերից մեկն է:

4-րդ խմբի տարրերն առաջացնում են իրենց հատկություններով կարբիդներին մոտ սիլիցիդներ (**MSi** և **MSi_2**) և նիտրիդներին նման ֆոսֆիդներ (**MP** և **MP_2**): Ֆոսֆիդները միայն պլավիկյան և ազոտական թթուների խառնուրդում լուծվող կարծր նյութեր են.

$$3TiP + 18HF + 9HNO_3 = 3H_2[TiF_6] + 3H_3PO_4 + 9NO + 6H_2O:$$

Հայտնի է նաև տիտանի ազիդը, որը մետաղական իրի հպվելիս պայթող նարնջագույն բյուրեղային նյութ է: Ստացվում է հետևյալ ռեակցիայով.

$$TiF_4 + 4(CH_3)_3SiN \xrightarrow{CH_3CN} Ti(N_3)_4 + 4(CH_3)_3SiF_6:$$

5.12. 4-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Լինելով անցումային տարրեր՝ **Ti**-ը, **Zr**-ը և **Hf**-ը ունեն դոնորաակցեպտորային կապերի կամ մոլեկուլային օրբիտալների առաջացման համար պիտանի ազատ **d** օրբիտալներ: Կոմպլեքսային միացություններում 4-րդ խմբի տարրերից **տիտանն** ունի **4** կամ **6** կոորդինացման թիվ, իսկ **ցիրկոնիումը** և **հաֆնիումը**՝ ավելի բարձր (**6,7** և **8**):

Ti – Hf շարքում, պայմանավորված իոնային շառավղի փոփոխմամբ, ամենակայունը **տիտանի** կոմպլեքսային միացություններն են:

Ամենից լավ ուսումնասիրված են **ցիրկոնիումի** և **հաֆնիումի** խառնուրդների բաժանման համար վաղուց օգտագործվող այս տարրերի ֆտորիդային կոմպլեքսները: Օրինակ՝ հայտնի են ցիրկոնիումի և հաֆնիումի ալկալիական մետաղների **ֆտորիդների** հետ առաջացրած հետևյալ բաղադրություններով ֆտորիդային կոմպլեքսները՝ **$(AM)_4[MF_8]$, $(AM)_3[MF_7]$** և այլն:

4-րդ խմբի տարրերը կոմպլեքսային միացություններ են առաջացնում ոչ միայն **հալոգենիդ**, այլ նաև **սուլֆատ, նիտրատ, ռոդանիդ, օքսալատ** և այլ իոնների հետ:

Լավ ուսումնասիրված են և գործնականում կիրառվում են **պոլիդենտանտային** լիգանդներով՝ **կոմպլեքսոններով** և **կարբոնային թթուներով**, կոմպլեքսային միացությունները:

Վերջին ժամանակներում սկսել են կիրառվել ցնդելիությամբ և թերմոդինամիկական կայունությամբ օժտված **ցիրկոնիումի (IV)** խելատային կոմպլեքսները **երկդենտանտային** լիգանդների՝ **β-երկկետոնների** հետ:

Կոորդինացիոն հագեցվածության շնորհիվ կոմպլեքսն ունի մոլեկուլային կառուցվածք և արդեն **100-200^{0}C**-ում ցնդում է: Պայմանավորված այդ հատկությամբ՝ այն օգտագործվում է խորանարդային **ZrO_2**-ի թաղանթներ ստանալու այն մակերևույթներին, որոնք ագրեսիվ միջավայրերի և բարձր ջերմաստիճանների հետևանքով առաջացող կերամաշումից պաշտպանվելու կարիք ունեն:

Տիտանը **+3** և **+2** օքսիդացման աստիճաններում նույնպես առաջացնում է կոմպլեքսային միացություններ, օրինակ՝ **$K_2[Ti(CN)_4]$, $K[TiF_4]$, $Na_3[TiF_6]$, $K_3[TiCl_6]$** և այլն:

4-րդ խմբի մյուս տարրերը ցածր օքսիդացման աստիճաններում անկայուն են, այդ պատճառով դրանց կոմպլեքսային միացությունները քիչ են ուսումնասիրված:

5.13. 4-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ԴԵՐԸ

Տիտանը և **ցիրկոնիումը** (համեմատաբար ավելի քիչ) բավականին մեծ քանակությամբ հանդիպում են երկրակեղևում և հողում, որի հետևանքով, չնայած բնության մեջ դրանց միացությունների փոքր շարժունակությանը, դրանք միշտ հայտնվում են բուսական և կենդանական (այդ թվում՝ մարդու) օրգանիզմներում: Սակայն դրանց կենսաբանական դերը մինչև այժմ պարզված չէ, մինչդեռ որոշ հեղինակներ **տիտանը** դասում են կենսածին մետաղների շարքին՝ նշելով դրա խթանիչ դերը կենսագործունեության գործընթացներում:

Մարդու և կաթնասունների օրգանիզմներում 4-րդ խմբի տարրերի պակասի բացասական հետևանքների փաստը հաստատված չէ: Կան տեղեկություններ խմորիչների և միկրոօրգանիզմների զարգացման վրա **ցիրկոնիումի** խթանիչ և միաժամանակ բարձրակարգ բույսերի արմատային համակարգի վրա ճնշող ազդեցության մասին:

Քանի որ մետաղական **տիտանը** և **ցիրկոնիումը** ֆիզիոլոգիական պայմաններում իներտ են, ուստի օգտագործվում են ատամնաբուժության և վնասվածքաբանության մեջ՝ պրոթեզավորման համար: Մետաղական տիտանը կենսաբանորեն ամենաիներտ մետաղն է:

Ենթախմբի տարրերը և դրանց միացությունների մեծ մասը մարսողական կամ շնչառական համակարգ ընկնելիս թունավոր չեն կամ քիչ թունավոր են: Բացառություն են տիտանի ցնդող բարձրարժեք հալոգենիդները, որոնց՝ օրգանիզմ թափանցելու դեպքում հիդրոլիզի հետևանքով կարող են տեղի ունենալ **pH**-ի նվազում և թունավոր հալոգենաջրածինների առաջացում:

Բժշկական պրակտիկայում տիտանի **(IV)** օքսիդն օգտագործվում է բերանի խոռոչի և շրթունքների բորբոքման ժամանակ:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. **Ахметов Н. С.,** Общая и неорганическая химия, М.: Выше. шк., 2001.
2. **Блюменталь У. Б.,** Химия циркония, М.: Изд.-во иностр. лит., 1963.
3. **Борисенко Л. Ф.,** Скандий, М.: «Наука», 1984.
4. **Васильева В. И.,** Минералогия ртути, Новосибирск: Издательство Сибирского отделения, РАН, 2004.
5. **Зайцев В. Я.,** Металлургия свинца и цинка, М.: «Металлургия», 1985.
6. **Ионова Г. В.,** Закономерности изменения свойства лантанидов и актинидов, М.: «Наука», 1990.
7. **Карапетянц М. Х., Дракин С. И.,** Общая и неорганическая химия, М.: «Химия», 1992.
8. **Комиссарова Л. Н.,** Скандий, М.: УРСС, 2002.
9. **Котляр Ю. А.,** Металлургия благородных металлов, М.: Академия средств массовой информации, 2002.
10. **Коттон Ф., Уилкинсон Дж.,** Современная неорганическая химия: В 3т., М.: «Мир», 1969.
11. **Кудрявцев А. А.,** Составление химических уравнений, М.: Выше. шк., 1979.
12. **Некрасов Г. Б.,** Общей химии: В 2т., М.: «Химия», 1974.
13. **Неницеску К.,** Общая химия, М.: «Мир», 1968.
14. Неорганическая химия: В 2т. /**Ю. Д. Третянов, М. И. Мартиненко, А. Н. Григорев, А. Ю. Цивадзе**, М.: «Академия», 2007.
15. Неорганическая химия: В 3т. /**Ю. Д. Третянов, А. А. Дрозов, В. П. Зломанов, Г. Х. Мазо, Ф. М. Спиридонов**, М.: «Академия», 2007.
16. **Патрушев В. В.,** Химия и металлургия серебра, Красноярск: Государственный университет уветных металлов и золота, 2004.
17. **Пирсон У.,** Кристаллохимия и физика металлов и сплавов, М.: «Мир», 1977.
18. **Подгайнова В. Н.,** Медь, М.: «Наука», 1990.
19. **Реми Г.,** Курс неорганической химии. В 2т., М.: «Иностранная литература», 1963.
20. **Рипан Р., Четяну И.,** Неорганическая химия: В 2т., М.: «Мир», 1971.
21. Синтезы неорганических соединений: В 3т., М.: «Мир», 1966.
22. **Тарасов А. В.,** Металлургия титана, М.: «Мир», 1969.

23. Химическая энциклопедия: В 5т., М.: «Российская энциклопедия», 1988-1999.

24. Химия справочное руководство, Перевод с немецкого **Гаврюченкова и др.,** М.: «Химия», 1975.

25. **Чистяков Ю. В.,** Основы бионеорганической химии, М.: «Химия», 2007.

26. **Шека И. А.,** Химия гафния, Киев: «Наука Думка», 1972.

27. Энциклопедия школьника. Неорганическая химия, М.: «Советская энциклопедия», 1975.

28. **Robert C. Barber et al,** Discovery of the element with atomic number 112 (IUPAC Technical Report) (angl.) // Pure and Applied Chemistry. – 2009. –Vol. 81, no. 7. – P. 1331-1343. –ASAP.

29. **Oganessian Yu. Ts. et al,** Experimental of the ^{249}Bk + ^{48}Ca reaction including decay properties and exsitation function for isotopes of element 117, and discovery of the new isotope 277Mt/Phys. Rev. C 87, doi:10.1103/PhysRevC.87.054621.

30. **Oganessian Yu. Ts. et al,** Experiments on the synthesis of neutron-deficient kurchatovium isotopes in reactions induced by ^{50}Ti Ions//Nuclear Physics A. – 1975. – T. 38, N 6.- C. 492-501.

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Առաջաբան 3
Գլուխ 1. Անցումային տարրերի քիմիայի ներածություն
1.1. Անցումային տարրերի քիմիայի առանձնահատկությունները 5
1.2. Պարզ նյութեր 22
1.3. Համահալվածքներ: Պինդ լուծույթներ: Միջմետաղամիացություններ 23
1.4. Թթվածնային միացություններ: Անտարրաչափություն 25
1.5. Ձրային լուծույթների քիմիան 29
Գլուխ 2. 11-րդ խմբի տարրերի քիմիան
2.1. Ընդհանուր բնութագիրը 32
2.2. Համառոտ պատմական ակնարկ 34
2.3. Տարածվածությունը: Իզոտոպային բաղադրությունները: Ստացումը և կիրառությունը 35
2.4. Պարզ նյութերի ֆիզիկական հատկությունները 44
2.5. Պարզ նյութերի քիմիական հատկությունները 46
2.6. 11-րդ խմբի տարրերի օքսիդները 55
2.7. 11-րդ խմբի տարրերի հիդրօքսիդները և թթվածնային թթուների աղերը 63
2.8. 11-րդ խմբի տարրերի հալոգենիդները 86
2.9. 11-րդ խմբի տարրերի քալկոգենիդները 107
2.10. 11-րդ խմբի տարրերի այլ անթթվածնային թթուների աղերը 114
2.11. 11-րդ խմբի տարրերի կոմպլեքսային միացությունները 119
2.12. Արծաթային լուսանկարչության հիմնական գործընթացները 126
2.13. Պղնձի խմբի տարրերի կենսաբանական դերը 129
Գլուխ 3. 12-րդ խմբի տարրերի քիմիան
3.1. Ընդհանուր բնութագիրը 134
3.2. Համառոտ պատմական ակնարկ 136
3.3. Տարածվածությունը: Իզոտոպային բաղադրությունները 138
3.4. 12-րդ խմբի տարրերի ստացումը և կիրառությունը 139
3.5. Պարզ նյութերի ֆիզիկական և քիմիական հատկությունները 143
3.6. 12-րդ խմբի տարրերի թթվածնային միացությունները 149
3.7. 12-րդ խմբի տարրերի հիդրօքսիդները և թթվածնային աղերը 154
3.8. 12-րդ խմբի տարրերի՝ ազոտ պարունակող միացությունները 172
3.9. 12-րդ խմբի տարրերի հալոգենիդները 182

3.10. 12-րդ խմբի տարրերի +1 օքսիդացման աստիճանով հալոգենիդները 194
3.11. 12-րդ խմբի տարրերի քալկոգենիդները 199
3.12. 12-րդ խմբի տարրերի այլ երկտարր միացությունները 207
3.13. 12-րդ խմբի տարրերի կոմպլեքսային միացությունները 209
3.14. Ցինկի խմբի տարրերի կենսաբանական դերը 212
Գլուխ 4. Պարբերական համակարգի 3-րդ խումբ
4.1. Սկանդիում և հազվագյուտ հողային տարրեր: Ակտինիում և ակտինոիդներ..... 217
4.2. Տարածվածությունը բնության մեջ: Իզոտոպային բաղադրությունները 223
4.3. Համառոտ պատմական ակնարկ 226
4.4. Պարզ նյութերի ստացումը և կիրառությունը 227
4.5. ՀՀՏ-ների բաժանման սկզբունքները 231
4.6. 3-րդ խմբի d տարրերը 235
4.7. Սկանդիումի օքսիդը, հիդրօքսիդը և թթվածնային թթուների աղերը 238
4.8. Սկանդիումի հալոգենիդները 243
4.9. Սկանդիումի այլ երկտարր միացությունները 245
4.10. Իտրիումի քիմիան 246
4.11. Իտրիումի օքսիդը, հիդրօքսիդը և թթվածնային թթուների աղերը 248
4.12. Իտրիումի հալոգենիդները 251
4.13. Իտրիումի այլ երկտարր միցացությունները 254
4.14. Լանթանի քիմիան 256
4.15. Ֆիզիկական և քիմիական հատկությունները 257
4.16. Լանթանի օքսիդը, հիդրօքսիդը և թթվածնային թթուների աղերը 258
4.17. Լանթանի հալոգենիդները 263
4.18. Լանթանի այլ երկտարր միացությունները 267
4.19. ՀՀՏ-ների ֆիզիկական հատկությունները 271
4.20. ՀՀՏ-ների քիմիական հատկությունները 274
4.21. ՀՀՏ-ների օքսիդները, հիդրօքսիդները և թթվածնային թթուների աղերը 276
4.22. ՀՀՏ-ների հալոգենիդները 289
4.23. ՀՀՏ-ների այլ երկտարր միացությունները 294
4.24. ՀՀՏ-ների՝ +4 օքսիդացման աստիճանով միացությունների քիմիան 298
4.25. ՀՀՏ-ների կոմպլեքսային միացությունները 302
4.26. ՀՀՏ-ների կենսաբանական դերը 305
4.27. Ակտինիում և ակտինոիդներ: Ընդհանուր բնութագիրը 306
4.28. Տարածվածությունը բնության մեջ: Իզոտոպային բաղադրությունները 311

4.29. Համառոտ պատմական ակնարկ: Արհեստական եղանակով սինթեզված ակտինոիդներ 313
4.30. Պարզ նյութերի հատկությունները 314
4.31. Ակտինիում 316
4.32. Թորիում 320
4.33. Պրոտակտինիում 327
4.34. Ուրան: Ուրանային հանքերի մշակումը 330
4.35. Ուրանի իզոտոպները և դրանց բաժանումը 331
4.36. Ուրանի ֆիզիկական և քիմիական հատկությունները 333
4.37. Ուրանի օքսիդները 335
4.38. Ուրանի (VI) միացությունները 338
4.39. Ուրանի ցածրարժեք միացությունները 343
4.40. Ուրանի իզոտոպների միջուկային հատկությունները և հետուրանային տարրերի սինթեզը 345
4.41. Հետուրանային տարրերի քիմիան 350
4.42. Ակտինոիդների կոմպլեքսային միացությունները 354
4.43. Ակտինիումի և ակտինոիդների կենսաբանական դերը 355
Գլուխ 5. 4-րդ խմբի տարրերի քիմիան
5.1. Ընդհանուր բնութագիրը 356
5.2. Տարածվածությունը բնության մեջ: Իզոտոպային բաղադրությունները 359
5.3. Համառոտ պատմական ակնարկ 360
5.4. 4-րդ խմբի տարրերի ստացումը և կիրառությունը 361
5.5. Պարզ նյութերի ֆիզիկական և քիմիական հատկությունները 366
5.6. 4-րդ խմբի տարրերի թթվածնային միացությունները 369
5.7. 4-րդ խմբի տարրերի պերօքսիդային միացությունները 373
5.8. 4-րդ խմբի տարրերի հիդրօքսիդները և թթվածնային թթուների աղերը 375
5.9. 4-րդ խմբի տարրերի՝ ցածր օքսիդացման աստիճանով հիդրօքսիդները և թթվածնային թթուների աղերը 385
5.10. 4-րդ խմբի տարրերի հալոգենիդները 387
5.11. 4-րդ խմբի տարրերի այլ երկտարր միացությունները 396
5.12. 4-րդ խմբի տարրերի կոմպլեքսային միացությունները 401
5.13. 4-րդ խմբի տարրերի կենսաբանական դերը 402
Գրականության ցանկ 403

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

ՌՈԲԵՐՏ ԽԱՉԻԿԻ ԱԴԱՄՅԱՆ

ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱ

ՀԱՏՈՐ 2

ԳԻՐՔ 1

ԱՆՑՈՒՄԱՅԻՆ ՏԱՐՐԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

Համակարգչային ձևավորումը՝ Կ. Չալաբյանի
Կազմի ձևավորումը՝ Ա. Պատվականյանի
Հրատ. սրբագրումը՝ Մ. Կեսոյանի

Տպագրված է «ՎԱՌՄ» ՍՊԸ-ում:
Ք. Երևան, Տիգրան Մեծի 48, 43

Ստորագրված է տպագրության՝ 05.02.2020:
Չափսը՝ 60x84 $^{1}/_{16}$: Տպ. մամուլը՝ 25.5:
Տպաքանակը՝ 100:

ԵՊՀ հրատարակչություն
ք. Երևան, 0025, Ալեք Մանուկյան 1
www.publishing.am