

MÖVZU 11

D.İ.MENDELEYEV DÖVRÜ SİSTEMİNİN 1V QRUP ELEMENTİ, KARBON

IV qrupun p-elementlərinə karbon J, silisium Si, germanium Ge, qalay Sn və qurğuşun Pb daxildir. Onların elektron konfigurasiyasından görünür ki, karbon və silisium tipik element, germanium, qalay və qurğuşun germanium ailəsinə təşkil edir.

J	$1s^2 2s^2 2p^2$
Si	$2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
Ge	$3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$
Sn	$4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$
Pb	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 6s^2 6p^2$

Verilən nəticələrdən belə görünür ki, karbon qrupun başqa p-elementlərindən yüksək ionlaşma enerjisi ilə fərqlənir. Karbon tipik qeyri metaldir. J-Si-Ge-Sn-Pb sırasında adətən ionlaşma enerjisi azaldığından qeyri metallik xassə isə artır.

Atomun və birləşmələrin bu sırada xassələrinin dəyişməsi ikinci dövrülüyün meydana çıxmasına səbəb olur.

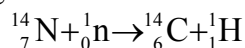
KARBON

Əksəriyyət qeyri-üzvi birləşmələrdə karbon +2, -4, +4 oksidləşmə dərəcəsi göstərir.

Başqa elementlərdən fərqli olaraq (hidrogendən başqa) karbon atomunda valentlik elektronlarının sayı valent orbitallarının sayına bərabərdir. Bu da J-J rabitəsinin davamlılığının əsas səbəblərindən biridir. Karbondan azota doğru getdikcə rabitə enerjisi kəskin azalır.

Təbiətdə karbonun iki stabil izotopu ^{12}J (98,892%) və ^{13}J (1,108%) məlumdur. Onun yer qabığına miqdarı 0,15 % (mol) təşkil edir.

Kosmik şüaların təsirindən yer atmosferində müəyyən miqdarda β -radioaktiv ^{14}J izotopu əmələ gəlir:

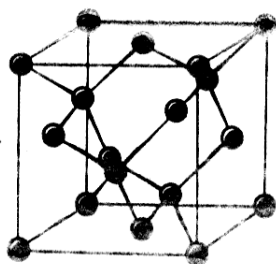


Bitki qalıqlarında ^{14}J izotopunun miqdarına görə, onların yaşı təyin olunur. Kütlə ədədi 10-16 qədər olan radioaktiv izotopları da alınmışdır. Yer qabığında karbon karbonatlı mineralların tərkibində (ən çox CaCO_3 və MgCO_3), daş kömürdə, neftdə və eyni zamanda qrafit və bəzi hallarda almaz şəklində tapılır. Karbon janlı və bitki aləminin əsas tərkib hissəsidir.

Yuxarıda baxdığımız 2-ci dövr elementlərin molekulyar quruluşu (F_2 , O_2 , N_2) bəsit maddələrdən fərqli olaraq, karbon elementi bəsit maddə halında polimer quruluşludur.

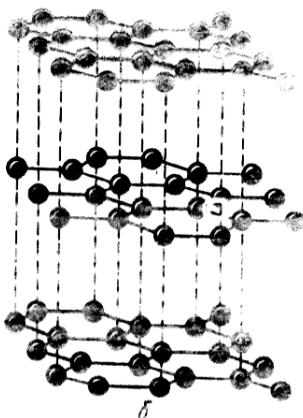
Orbitaların xarakter hibrid hallarına müvafiq olaraq karbon atomları (sp^3) vəziyyətdə koordinasiyalı, (sp^2) vəziyyətdə laylı və (sp) vəziyyətdə düzxətli polimer birləşmələr əmələ gətirir. Buna üç tip bəsit maddə müvafiqdir: almaz, qrafit və karbin.

Almaz atom koordinasiyalı kubik qəfəslə kristallik maddədir .



a

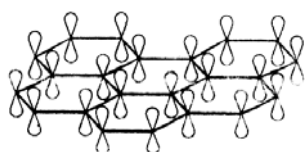
Almaz (a) və



b

qrafitin (b) quruluşu

Almazda hər karbon atomu dörd qonşu atomla eyniqiymətli möhkəm σ -rabitə əmələ gətirir. Bu da onun ifrat bərkliyə və adi şəraitdə elektron keçirijiliyinə malik olmaması ilə izah olunur ($\Delta E = 5,6$ eV). **Qrafit** heksaqonal quruluşlu, laylı kristallik maddədir. Karbon atomun-da orbitalların $J_{2\infty}$ makro-molekullarında sp^2 hibrid-ləşməsi altı üzvlü halqa-lardan fasiləsiz layların alın-masına uyğun gəlir. Bu halda sp^2 - hibrid halı delok-allaşmış π -rabitənin stabil-ləşməsinə səbəb olur, mak-romolekulun hər atomunda dördüncü elektron hesabına əmələ gəlir. Qrafitdə π -rabi-tənin delokallaşması bütün makromolekullarda gedir. J_∞ isə hər bir karbon atomu iki σ -və π -rabitəsi əmələ gətirir. Karbon atomlarının sp -hibridləşməsi atomların zəncirvari şəkildə birləşməsinə cavab verir: Bu onun elektrik keçirijiliyini müəyyən edir, o metal xassəli və metal parıltılıdır. Karbon laylarının kristal qəfəsdə birləşməsi molekullararası qüvvədən asılıdır. **Karbin** qara rəngli (sıxlığı $1,9-2$ q/sm³) tozdur, onun kristal qəfəsi düzxətli J_∞ zəncirlərindən ibarət olan heksaqonal qəfəslidir.

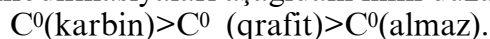


Ж_{2∞} графит тябягясиндя карбон атомунун п орбиталынын ориентасийасы

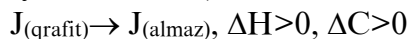
$-J \equiv J - J \equiv J - J \equiv$ (polin),
yaxud
 $=J = J = J = J =$
(polikumulen).

Karbində iki xətti quruluşun mövjudluğu fiziki və kimyəvi üsullarla sübuta yetirilmişdir (bəzi hallarda poliini ozonlaşdırdıqda oksalat, polikumulen isə karbonat turşusuna çevrilir). Karbin yarımkəçirijidir ($\Delta E = 1$ eV). Işığın təsirindən onun keçirijiliyi kəskin artır. İlk dəfə karbin 60-jı illərdə sintez olunmuşdur. Sonralar isə o, təbiətdə tapılmışdır.

Allotropik modifikasiyaları aşağıdakı kimi düzülür:



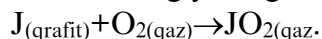
Aktivləşmə enerjisi yüksək olduğundan karbonun modifikasiyalarının bir-birinə çevrilməsi xüsusi şəraitdə baş verir. Beləki, almazın qrafitə çevrilməsi 1000-1500°C-də (vakuumda) baş verir. Əksinə qrafitin almaza çevrilməsi Le-Şatelye prinsipinə görə həjmin jüzi azalması və təzyiqin çox yüksəlməsilə ($6 \cdot 10^{-9} - 10 \cdot 10^{10}$ Pa qədər) gedir.



Temperaturun yüksəlməsi tarazlığın pozulmasına pis təsir edir, anjaq o prosesin sürətinin artması üçün vacibdir. Proses 2000°C temperaturda aparılır. Son zamanlar almazın aşağı təzyiqdə alınma üsulu öyrənilmişdir.

Üzvi birləşmələrin termiki parçalanmasından **qara qrafit**, yaxud kömür alınır. Texnikada nisbətən çox işlənən qara qrafitə misal **kömür**, **ağaj kömürü**, **his və sümük kömürünü** göstərmək olar. Karbonun bütün modifikasiyaları oda davamlıdır.

Adi temperaturda elementar karbon tam inertdir. Yüksək temperaturda o bir çox metallar və qeyri-metallarla bilavasitə birləşir. Karbon yüksək reduksiyaedici xassə göstərdiyindən metallurgiyada geniş istifadə olunur.



Karbonun oksidləşdiricilik xassəsi zəifdir. Almaz, qrafit və karbinin kristal quruluşu müxtəlif olduğundan, kimyəvi reaksiyalarda özlərini müxtəlif jür aparırlar. Qrafit üçün kristallik birləşmələr əmələ gətirmək xarakterdir, hansı ki, makromolekullarında $J_{2\infty}$ layları sərbəst radikal rolunu oynayır.

Qrafiti qələvi metalların buxarlarında, yaxud ərintisində qızdırdıqda (Js, Rb yaxud K) daxil olma birləşmələri, yəni qələvi metalların qrafitidləri əmələ gəlir ki, bunlarda da anion rolunu heksaqonal $J_{2\infty}$ torları oynayır.

Qələvi metalların qrafitidləri MJ_8 aktiv reaksiyaya girmə qabiliyyətli misə bənzər qırmızı rəngli maddələrdir. Havada öz-özünə alışıb yanır, suda isə partlayış verirlər.

Qrafit daxilolma birləşmələri başqa maddələrlə də (HNO_3 , H_2SO_4 , Jl_2 , $FeJl_3$ və b.) əmələ gətirir.

Qrafitdən elektrodlar, odadavamlı putalar, elektrik peçlərinin futerlənməsində, elektroliz vannaları və s. hazırlanmasında istifadə olunur. Nüvə reaktorlarında ondan neytronların hərəkətini yavaşdırmaq üçün istifadə olunur. Qrafitdən həmçinin sürtgü materialı kimi də istifadə edilir.

Yüksək bərkliyə malik olduğundan almaz sənayedə geniş tətbiq sahəsinə malikdir. Bərkliyinə görə o, buruq işlərində, naqillərin uzadılmasında istifadə olunur. Almazı jilaladıqda brilianta çevrilir.

Yüksək adsorbsiya qabiliyyətinə görə ağaj kömüründən və sümük kömüründən maddələri qarışıqlardan təmizləmək üçün tətbiq olunur. Hisdən istehsalatda qara rezin alınmasında, boyaların və turşuların hazırlanmasında istifadə olunur.

Amorf karbona tipik misal şüşəkarbon adlanan modifikasiyasını göstərmək olar. Onun daxilində almazın, qrafitin və karbinin ayrı-ayrı quruluş fraqmentləri (hissəcikləri) bir-birilə nizamsız bağlıdır.

Onu bəzi karbonlu maddələrin termiki parçalanmasından alırlar. Şüşəkarbon, karbonun o biri modifikasiyaları ilə müqayisədə unikal xassələrə malik olan yeni konstruksiya materialıdır. Şüşəkarbon oda davamlı (3700°C hələ bərk halda olur), sıxlığı az ($1,5 \text{ q/sm}^3$ qədər), yüksək mexaniki davamlılığa malik elektrik keçirən maddədir. Bir çox aqressiv mühitə qarşı davamlıdır (qələvi və duz ərintilərinə, turşulara, oksidləşdiricilərə və s.). Şüşəkarbondan alınan müxtəlif məmulatları (borular, silindrlər, stəkanlar və s.) karbon tərkibli maddələrin termiki parçalanmasından, yaxud şüşəkarbonun preslənməsindən alırlar. Şüşəkarbonun unikal xassələri imkan verir ki, onu atom energetikasında, elektrokimyəvi istehsalatlarda aqressiv mühitə davamlı olan aparaturların hazırlanmasında istifadə olunur. Şüşəkarbon lifləri aşağı sıxlığa, yüksək qırılma və yüksək istiliyədavamlılığına görə, kosmonavtikada və aviasiya sənayedə istifadə olunur.

Son zamanlar karbonun yeni modifikasiyası – *fulleren* alınıb. Fulleren qrafitin buxarlarının helium atmosferində yüksək təzyiq altında kondensləşməsindən alınıb.

Fulleren kimyəvi davamlıdır. Molekulunun sferik formasına görə $J_{60} - J_{70}$ fulleren bərkdir. Ondan, bərk sürtgü kimi istifadə oluna bilər. Fullerendən toksiki və radioaktiv maddələrin kənarlaşdırılmasında istifadə etmək olar.

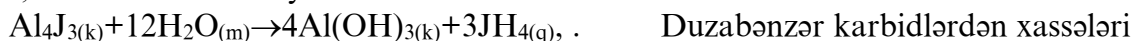
Karbonun mənfi oksidləşmə dərəcəli birləşmələri. Karbon elektromənfililiyi özündən zəif elementlərlə *karbidlər* verir. Əksəriyyət karbidlərdə karbon–4 oksidləşmə dərəcəsi göstərmir. Birləşmələri kimyəvi rabitə növünə görə kovalent, ion-kovalent və metallik karbidlərə ayırmaq olar.

Kovalent karbidlərdən SiJ və bor karbidi B_4J polimer maddələrdir. Onlar yüksək bərkliyi, istiyədavamlılığı və kimyəvi inertliyi ilə xarakterizə olunur. Ən sadə kovalent rabitəli karbid kimi JH_4 göstərmək olar. Onun molekul quruluşu tetraedrik formadadır.

Metan-rəngsiz, iysiz qazdır ($t_{\text{er}}=182,49^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{qay}}=-161,56^{\circ}\text{C}$), molekulunda valent və koordinasiya doymuşluğu, onun kimyəvi jəhətdən inert olduğunu göstərir. Ona turşu və qələvi təsir göstərmir. O, çox asanlıqla yanır, onun hava ilə qarışığı çox təhlükəlidir. Metan təbii qazın və bataqlıq qazının əsas tərkib hissəsidir (60-90%). Yer qabığında klatratlar şəklində olur. Külli miqdarda metan daş kömürün koklaşmasından əmələ gəlir. Metan qazından yüksək kalorili yanacaqalarının və su qazının istehsalında istifadə olunur.

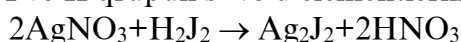
İon-kovalent karbidlər duzabənzər kristallik maddələrdir. Su ilə turşularla qarşılıqlı təsirdə olduqda karbohidrogen ayrılmasına imkan verir. Ona görə də karbidlərə karbohidrogenlərin törəmələri kimi baxmaq olar.

Be_2J ($t_{\text{er}}=2150^{\circ}\text{C}$) və Al_4J_3 ($t_{\text{er}}=2800^{\circ}\text{C}$) törəmələrinə – *metanidlər* kimi baxmaq olar. Bunlar istiyədavamlı kristallik maddələrdir. Rentgenquruluş analizi müəyyən edilmişdir ki, onların kristallarında karbon atomları öz aralarında birləşməmişlər. Metanidlər suyu parçalayır, bu zaman metan ayrılır:

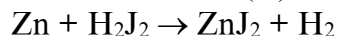
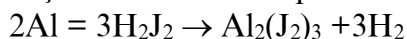


nisbətən yaxşı öyrənilənləri M_2C_2 , M_2C_2 və $M_2(C_2)_3$ tipli asetilidlərdir.

Asetilidlər I və II qrupun s- və d elementlərinə və həmçinin alüminium üçün xarakterdir.

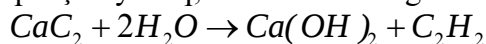


yaxud J_2H_2 birbaşa bəzi metallarla qızdırmasından alınır.



Böyük əhəmiyyət kəsb edən asetilid kalsiumu adətən JaO -lə kömürün elektrik peçlərində qızdırılmasından alırlar.

$CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO$, $\Delta H_{298}^0 = 462 \text{ kC}$, $\Delta S_{298}^0 = 228 \text{ kC}$ Asetilidlər az və ya çox dərəcədə suyu parçalayaraq, asetilen əmələ gətirirlər:

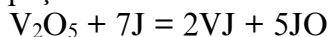


Bu reaksiyadan sənayedə asetilen almaq üçün istifadə olunur.

Metallik karbidləri IV-VIII qrupun d-elementləri əmələ gətirir Metallik karbidlər həddindən artıq müxtəlifdirlər. Orta tərkibli karbidlərə də (TiJ , InJ , HfJ , VJ , NbJ , TaJ), M_2J (Mo_2J , W_2J), M_3J (Mn_3J , Fe_3J , Ja_3J) təsadüf edilir. Bu karbidlər metallik xassə göstərirlər, yəni, metal parlaqlığı, yüksək elektrik keçirijiliyi göstərirlər. Temperatur artdıqca müxtəlif metallarla bərk məhlullar əmələ gətirmələri asanlaşır. MJ (TiJ , VJ , NbJ) və M_2J , W_2J) tərkibli karbidlər müstəsna dərəcədə istiyədavamlılığa və yüksək ərimə temperaturuna ($2000-3500^\circ C$) malik olduğundan, yüksək korroziyaya davamlılığı ilə xarakterizə olunur.

M_3J (Mn_3J , Fe_3J , Ja_3J) tərkibli karbidlər termiki və kimyəvi jəhətdən az davamlıdır. Beləki, onlar duru turşuları parçalayaraq karbohidrogen qarışığı əmələ gətirirlər.

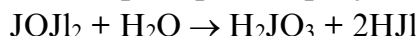
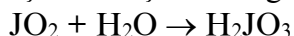
Karbidləri almaq üçün yüksək temperaturda metal tozu, yaxud onların oksidlərini kömürlə elektrik peçlərində əridirlər.



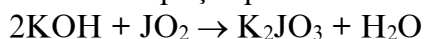
Çuqun və poladın tərkibinə metal karbidləri daxil olduqda, onlara bərklik, uzunömürlülük və başqa qiymətli xassələr verir. Volfram, titan və tantal karbidləri əsasında yüksək bərkliyə və yüksək ərimə temperaturuna malik ərintilərin istehsalında tətbiq olunur. Bu jür ərintilər metallurgiyada toz üsulu ilə hazırlanır (tərkib hissələri qızdırmaqla preslənilir), kobalt və nikeldən sementləyişi (yapışdırışı) material kimi istifadə olunur. 20% HfJ və 80% TaJ tərkibli ərintilər ən yüksək istiliyə davamlı maddədir ($t_{\text{er}}=4400^\circ S$).

Karbon IV birləşmələri. Karbonun +4 oksidləşmə dərəcəsi göstərən birləşmələri elektromənfiliyi ondan yüksək olan elementlərlə əmələ gətirdiyi birləşmələrdir.

Karbon (IV) birləşmələri kimyəvi təbiətə turşu xassələridir. Onlardan bəziləri çox asanlıqla su ilə birləşərək turşu əmələ gətirirlər:



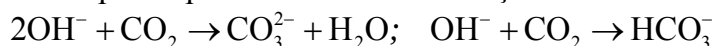
Onlar qələvilərlə də qarşılıqlı təsirdə olaraq duzlar əmələ gətirirlər:



Karbon dioksid JO_2 molekulu xətti quruluşludur ($d_{JO} = 0,1162 \text{ nm}$, $\mu=0$).

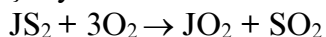
Karbon dioksidi ($t_{\text{süb}}=-78,5^\circ C$, $t_{\text{qay}}=-56,5^\circ C$, $P=5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) texnikada adətən $JaJO_3$ termiki parçalanmasından, laboratoriyada isə $JaJO_3$ xlorid turşusu ilə qarşılıqlı təsirindən alırlar.

JO_2 suda həll olması o qədər də yüksək deyil, 1 l suda $15^\circ C$ 1,7 l JO_2 həll olur). Həll olan JO_2 bir hissəsi su ilə qarşılıqlı təsirdə olub karbonat turşusu H_2JO_3 əmələ gətirir. Karbon dioksid qələvi məhlulu tərəfindən asanlıqla udularaq müvafiq karbonatlar əmələ gətirir, JO_2 miqdarı artıq olduqda hidrokarbonatlara çevrilir:



Karbon oksiddən soda istehsalında, yanğın söndürmə işlərində, mineral suların hazırlanmasında, müxtəlif sintezlərdə inert mühit yaratmaq üçün istifadə edilir.

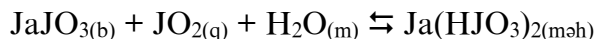
Karbon disulfid JS_2 (karbonsulfid) adi şəraitdə rəngsiz uçuju mayedir ($t_{\text{er}}=-111,9^\circ C$, $t_{\text{qay}}=-46,2^\circ C$). Onu kükürd buxarları ilə közərmiş kömürün qarşılıqlı təsirindən alırlar. Karbon sulfid endotermik birləşmədir ($\Delta H_f^0 = +122 \text{ kJ/mol}$), asan oksidləşir, azja qızdırdıqda havada alışıb yanır:



JS_2 suda həll olmur, lakin ($150^\circ C$ -də) qızdırdıqda JO_2 və H_2S hidroliz edir. Karbon sulfid üzvi həlledijiləri, fosforu, kükürdü, yodu həll etmək üçün ən yaxşı həlledijidir. JS_2 əsasən

viskoz ipəklərin istehsalında və kənd təsərrüfatı ziyanvericilərinə qarşı mübarizədə də tətbiq olunur. Karbon sulfid (JOS kimi) zəhərlidir.

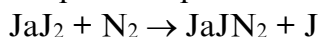
Karbonatlar JO_2 və su iştirakı ilə karbonatlarla reaksiyaya girib hidrokarbonatlar əmələ gətirir:



Hidrokarbonatlar həllolmalarına görə karbonatlar-dan fərqlənir.

H_2JO_3 yalnız sulu mühitdə məlumdur. O, karbon qazının su ilə birləşməsindən alınır. Karbonat turşusu orta qüvvətli ($K_1=2 \cdot 10^{-4}$, $K_2=500 \cdot 10^{-11}$) turşudur.

Nitridokarbonatlardan ən böyük əhəmiyyəti olanı kalsium sianamiddir JaJN_2 . Onu kalsiumkarbidi azotla qızdırmaqla alırlar:



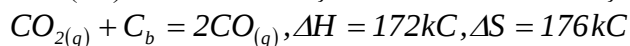
Kalsium-sianamid gübrə kimi, həmçinin ammoniyak və karbonun azotlu törəmələrini almaq üçün də tətbiq olunur.

Göstərilən birləşmələrdən ən böyük əhəmiyyət kəsb edən sidik jövhəridir $\text{JO}(\text{NH}_2)_2$ (karbamid). O, ağ rəngli kristallik maddədir ($t_{\text{er}}=132,7^\circ\text{C}$). Onu 130°C -də 100 atm. təzyiqdə ammoniyakın suda məhlulu ilə JO_2 qarşılıqlı təsirindən alırlar:

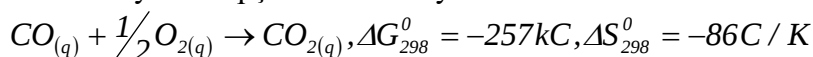


Sidik jövhəri gübrə kimi və donuzların yemlənməsi üçün tətbiq olunur. O, plastik kütlələrin və dərman preparatlarının (veronal, luminal və s.) alınmasında əsas məhsul kimi işlədilir.

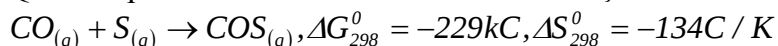
Karbon (II) oksid oksigen az olan mühitdə yandıqda və eyni zamanda karbon(IV)oksid közərmiş kömür üzərindən keçdikdə alınır:



Adi şəraitdə karbon (II) oksid kimyəvi inertdir. Qızdırıldıqda reduksiyaediji xassə göstərir, buna görə metallurgiyada ondan geniş istifadə olunur. 700°C karbon(II) oksid mavi alovla yanaraq çoxlu istilik ayrılır.

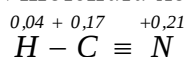


Qızdırdıqda JO kükürdün təsirindən oksidləşir:



Şüalandırdıqda yaxud katalizator iştirakı ilə JO xlorla qarşılıqlı təsirindən oksoxlorid COCl_2 alınır.

Hidrogen sianid HJN molekulu xətti quruluşludur ($d_{\text{JH}}=0,106\text{ nm}$, $d_{\text{JN}}=0,116\text{ nm}$):



Onun tautamer forması var (hidrogen izosianid)

