

MÖVZU 13

KALSİUM YARIMQRUP ELEMENTLƏRİ

Kalsium özündən əvvəlki elementlərdən atom radiusunun böyüklüyünə və ionlaşma potensialının qiymətinin aşağımasına görə fərqlənir. Elə buna görə də kalsium yarımqrup elementləri və onların analoqları xarici elektron təbəqəsində olan elektronları asanlıqla itirərək E^{2+} iona çevirilir. E^{2+} ionunun elektron konfiqurasifası s^2p^6 kimidir və ölçüsü böyükdür (yəni zəif polyarlaşır).

Yer qabığında kalsium 6, stronsiumun 4, bariumun 7 stabil izotopu var, bunlardan ən çox yayılanı ^{40}Ja (96,97 %), ^{88}Sr (82,56 %) və ^{138}Ba (71,66 %) izotoplardır. Radiumun davamlı izotopu alınmamışdır.

Yer qabığında kalsium ən çox yayılmış elementdir. Onun ən çox hissəsi silikatlar və dağ sūxurlarının (qraniit, qneys və s.) tərkibində olur. Bundan başqa çox təsadüf olunan mineralallarından əhəng daşını və təbaşiri, mineral halında kalsiti CaCO_3 göstərmək olar. Onun geniş yayılmış birləşməsi kalsitin kristallaşmış forması mərmərdir.

Geniş yayılan minerallardan anhidridi $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ göstərmək olar. Sənaye üçün ən lazımlı mineralları flörit - CaF_2 və apatitdir $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \text{X}_2$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$). Təbiətdə tərkibində ən çox kalsium birləşmələri saxlayan təbii sulardır ki, bu birləşmələr suya jodluq verir.

Stronsiumun və bariumun ən mühüm mineralları stronsit - SrCO_3 , selestin - SrSO_4 , viterit - BaCO_3 və baritdir (ağır şpat) BaSO_4 .

Bəsit maddə şəklində kalsium və onun analoqları gümüşü-ağ rəngli metallardır. Açıq havada dərhal oksidləşərək və üzəri sarı oksid təbəqəsi ilə örtüldüyündən onları qapalı qabda saxlayırlar. Kalsium nisbətən bərk, stronsium və barium isə ona nisbətən yumşaqdır. Bu xassəsinə görə barium qurğuşunu xatırladır.

Adı şəraitdə kalsium, stronsium və barium aktiv qeyri metallarala çox enerjili reaksiyaya girirlər (qeyri-metallardan azot, hidrogen, karbon, silisium və s.). Qələvi torpaq metallar az aktiv qeyri metallarla az da olsa qızdırıldıqda reaksiyaya girirlər. $\text{Ca} - \text{Sr} - \text{Ba}$ sırasında reaksiyaya girmə qabiliyyəti artır. Qızdırıldıqda qələvi – torpaq metallar başqa metallarla qarşılıqlı təsirdə olaraq ərintilər və müxtəlif tərkibli intermetallik birləşmələr əmələ gətirirlər.

Kalsium yarımqrup elementləri elektrokimyəvi aktivlik sırasında hidrogendən çox əvvəldə yerləşdiyi üçün, soyuqda belə su ilə qarşılıqlı təsirdə olur və suda (az və ya çox) həll olan əsaslar əmələ gətirirlər. Su ilə reaksiyaya girmə $\text{Ca} - \text{Sr} - \text{Ba}$ sırasında güylənir.

Kalsiumu və stronsiumu onların xloridlərinin ərintisinin elektrolizində alırlar. Təmiz bariumu və stronsiumu isə alüminotermiya üsulu ilə oksidlərindən alırlar.

Qələvi – torpaq metalları yüksək kimyəvi aktiv olduqlarından, onları kerosin içərisində ağızı lehimlənmiş (kalsium ağızı bağlı metal bankalarda saxlanır) qablarda saxlayırlar.

Oksidlərini laboratoriyada müvafiq karbonat yaxud nıratların termiki parçalanmasından alırlar.



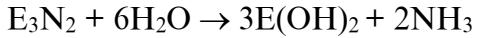
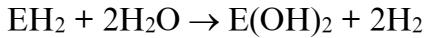
Kalsium, stronsium və barium adı şəraitdə aktiv qeyri – metallarla çox şiddətli qarşılıqlı qarşılıqlı təsirdə olur. Nisbətən az aktiv qeyri metallarla (hansı ki, azot, hidrogen, karbon, silisium və b. kimi) az və ya çox qızdırıldıqda qarşılıqlı təsirdə olurlar. Reaksiya çoxlu miqdarda istilik ayrılması ilə gedir. $\text{Ca} - \text{Sr} - \text{Ba}$ sırasında aktivlik artır. Qızdırıldıqda qələvi–torpaq metallar başqa metallarla qarşılıqlı təsirdə olub ərintilər əmələ gətirir ki, bu zaman müxtəlif tərkibli intermetallik birləşmələr əmələ gəlir.

Metalların nisbi aktivlik sırasında kalsium və onun analoqları hidrogendən çox qabaqda yerləşir. Soyuqda belə onlar su ilə qarşılıqlı təsirdə olur, bu zaman hidroksid alınır. $\text{Ca} - \text{Sr} - \text{Ba}$ sırasında suda həll olma artır.

Kalsium yarımqrup elementlərinin binar birləşmələri yüksək temperaturda əriyir. Təkjə CaI_2 , CaBr_2 və CaCl_2 suda yaxşı ES , E(OH)_2 , E(SH)_2 , az və ya çox həll olunur. Duzlarından $\text{Ca(NO}_3)_2$, CaSiF_6 , CaSO_4 xüsusiylə də turş duzları $\text{E(HSO}_4)_2$, $\text{E(JO}_3)_2$ suda həll olur.

Ja(II) - Sr(II) - Ba(II) sırasında polyarlıq azaldığından eyni tipli birləşmələrin davamlılığı artır . Məsələn, JaBeF₄ - SiBeF₄ – BaBeF₄ sırasında da bunu demək olar. Beləki, BaBeF₄ 1080°C – yuxarı temperaturda parçalanmadan əriyir, lakin JaBeF₄ - 890 °C JaF₂ və BeF₂ parçalanır.

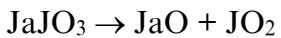
Kalsium və onun analoqlarının duzabənzər birləşmələri gah hidrolizə uğramır (EHal₂, E(NO₃)₂ ESiF₆ və b.), gah da qələvi mühit verir.



Ja(II) və onun analoqlarının kation komplekslərindən JaJl₂·6H₂O, ([Ja(OH)₆]Jl) göstərmək olar.. Susuz xloridlər, bromidlər və yodidlər NH₃ birləşərək EHAl₂·8NH₃ tərkibli amiakatlar əmələ gətirir. Ja–Sr–Ba sırasında amikatların davamlığı zəifləyir. Amiakatlar suyu parçalayır. Ja(II) , Sr(II) və Ba(II) duzları əsasi birləşmələrlə ya bərk məhlullar (KMnO₄-BaSO₄, KBF₄-BaSO₄), evtektik qarışıqlar (NaJl-BaJl₂, JaJl₂-BaJl₂) əmələ gətirir, ya da heç reaksiyaya girmir.

Ja və onun analoqları yüksək aktivliyə malik olduğundan çox sayılı peroksid birləşmələr əmələ gətirir, məsələn, peroksid - EO₂, superoksid - E(O₂)₂, persulfid- ES_n(n= 2-5), pekarbid - EJ₂. Ja(II) - Sr(II) - Ba(II) sırasında bu birləşmələrin davamlılığı artır.

Oksidləri müvafiq karbonatların və nitratların termiki parçalanmasında alınır:



Sənayedə isə təbii karbonatların termiki parçalanmasından alınır. Oksidləri su ilə enerçili surətdə qarşılıqlı təsirdə olur, az və ya çox həll olan əsaslar əmələ E(OH)₂ gətirir. Bu zaman çoxlu miqdarda istilik ayrılır.

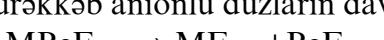
JaO-SrO-BaO sırasında hidratlaşma entolpiyası ΔH_{hidrat} artır.

Hidroksidləri E(OH)₂ qüvvətli əsasdır, qüvvətliliyinə görə I qrupun s-elementlərinə yaxındır.

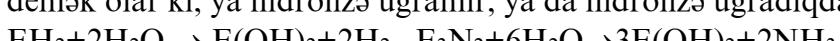
Be(OH)₂-Mg(OH)₂ Ja(OH)₂-Sr(OH)₂- Ba(OH)₂ sırasında hidroksidlərin əsasi xassələri həll olmaları və termiki davamlıqları artır.

Be(OH)₂ (barit suyu) laboratoriyada JO₂ varlığını açmaq üçün reaktivdir. Ja(OH)₂ (əhəng südү, sönmüş əhəng) ən ujuz həllolan əsas kimi tətbiq olunur.

Ja(II) – SrII)-Ba(II) sırasında eyni tip birləşmələrdə əsasi xassələrin güjlənməsi eyni mürəkkəb anionlu duzların davamlılığını sübut edir



Ja və onun analoqlarının duz və duzabənzər birləşmələri EHAl₂, E(NO₃)₂, ESiF₆ və s. demək olar ki, ya hidrolizə uğramır, ya da hidrolizə uğradıqda qələvi mühit verirlər.



s- və s²- elementlərinin duzları Ja(II) , Sr(II) və Ba(II) duzları ilə ya bərk məhlul (KMnO₄-BaSO₄, KBF₄-BaSO₄), ya da evtektik qarışıqlar (NaJl-BaJl₂, JaJl₂-BaJl₂) əmələ gətirirlər.

Ja və onun analoqlarının yüksək aktivlik göstərməsi, onların çoxsaylı peroksid EO₂, superoksid E(O₂)₂, persulfid ES_n (n=2÷5), perkarbid EJ₂ əmələ gətirməsindən görünür. Ja(II)-Sr(II)-Ba(II) sırasında bu birləşmələrin davamlılığı artır.

Yapışdırıcı materiallar. Kalsiumun təbii birləşmələri sənayedə *yapışdırıcı material* kimi geniş tətbiq olunur. Axırınçı özünü tozabənzər maddə kimi göstərir, su ilə qarışdıqda plastik kütlə əmələ gətirir. Soyutduqda bərk davamlı maddəyə çevrilir. Yapışdırıcı material inşaat məhlulu kimi (daşları, körpiji, başqa elementləri yapışdırmaq) istifadə olunur, beton, inşaat detalları və konstruksiyaları hazırlanmasında işlədirilir. Sement, gips materialları, əhəng və s. yapışdırıcı material sayılır.

Sementin kimyəvi tərkibi əsas etibarilə Ja və Al silikatlarıdır, yəni tərkibində Si və Al kimyəvi elementləri olur ki, onlar da qanuna uyğun heterozənjirli polimerlər (əsasən rabitə Si-O-Si və Al-O-Al arasında olur) əmələ gətirirlər. Tərkibində silikatlara və alüminiatlara görə sement silikatlı (**portlandsement**) və alüminatlı (**qlinozenli**) sementə ayrıılır. Silikat sementi (1400-1600°C) xırdalanmış əhəng daşının SiO₂ zəngin olan gilin

yandırılmasından alınır. Bu zaman Si-O-Si və Al-O-Al arasında rabitə tədrijən qırılır, nisbətən sadə tərkibli kalsium silikat və alüminat əmələ gəlir və JO_2 ayrılır. Çox xirdalanmış klinkersement su ilə birləşdikdə xəmirəoxşar kütlə alınır və o tədrijlə bərkiyir. Bu keçiddə (sementin bərkiməsi) mürəkkəb proses baş verir, yəni klinkerin tərkibində hidratlaşma və polikondensləşmə prosesi baş verir, bu zaman yüksək molekullu silikatlar və alümosilikatlar əmələ gəlir.

Gips materialı olan ölü gips, yaxud alebastrın hidrat tərkibi $2\text{JaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kimidir. Onu ($150-180^{\circ}\text{C}$)-də gipsin yandırılmasından alırlar. $2\text{JaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ özünə su birləşdirərək kütlə bərkiyir: $2[\text{JaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}] + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{JaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$

Bu səbəbdən də gipsdən müxtəlif tikinti materialları hazırlanmasında, plitələr, panellər, malalama işlərində istifadə olunur.

Tikinti materialı kimi qum, su və sönmüş əhəng qarışığından istifadə olunur. Bu zaman Ja(OH)_2 havada olan JO_2 udaraq JaJO_3 çevrilir: $\text{Ja(OH)}_2 + \text{JO}_2 \rightarrow \text{JaJO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

JaJO_3 -la yanaşı kalsium-silikatda (SiO_2 hesabına) əmələ gəlir.

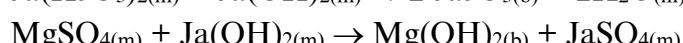
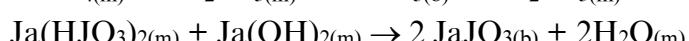
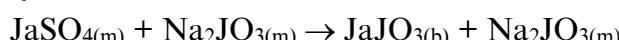
Suyun jodluğunu. Təbii jod suların tərkibində kalsium və maqnezium duzları var. Bunlar suya müvəqqəti və daimi jodluq verirlər. Müvəqqəti jodluğu Ja(II) və Mg(II) hidrokarbonatları, daimi jodluğu isə sulfat və xloridləri verir:

1 l suda milliqram – ekvivalent Ja^{+2} və Mg^{+2} ionları olan su jod su adlanır.

Suyun jodluğu fiziki və kimyəvi üsullarla oradan götürülür. Müvəqqəti jodluqlu suyu qaynatmaqla jodluğu aradan qaldırırlar. Bu zaman suda həll olmuş hidrokarbonat həll olmayan karbonata çevrilir:



Suyun yumşaldılması JO_3^{-2} və OH^- anionlarının kimyəvi reagnetlərlə çətin həll olan JaJO_3 və Mg(OH)_2 əmələ gəlməsi ilə nətijələnir. Buna görə də jod su əhəng südү və soda ilə işlənilir.



Jod suyun tərkibində Ja^{+2} və Mg^{2+} ionlarını çıxarmaq üçün natrium fosfat boraks və potaşdan da istifadə olunur.

Suyun jodluğunu aradan qaldırmaq üçün texnikada ən geniş yayılmış üsullardan biri ion – mübadilə üsuludur. Bu metoda görə bir neçə təbii və səni yüksək molekullu birləşmələrdən - ionitlardan istifadə olunur.