

MÖVZU 14

D.İ.MENDELEYEV DÖVRİSİSTEMİNİN VI QURUPUN d-ELEMENTLƏRİ

Xrom Jr, molibden Mo və volfram W - d elementləridir. Jr - Mo - W sırasında ionlaşma enerjisi tədricən artır, yəni atomun elektron qatlarında elektron sıxlaşır, xüsusilə də Mo-dən W-a doğru getdikcə. Volframda lantanoid sıxlaşması olduğundan, onun atom və ion radiusu daha yaxındır. Ona görə də molibden və volfram xassəyə bir-birinə daha yaxındır, nəinki xroma.

Xrom üçün +3 oksidləşmə dərəcəsi daha xarakterdir (bu elektron təbəqəsində d^3 elektronların jütləşməsidir), +6 oksidləşmə dərəcəsi isə az xarakterdir. Başqa 4d və 5d elementlərində olduğu kimi, molibden və volfram üçün +6 oksidləşmə dərəcəsi daha xarakterikdir. Xrom və onun analoqları üçün 0, +1, +2, +4 və +5 oksidləşmə dərəcələri də məlumdur.

Xrom, molibden və avolfram üçün kordinasiya ədədi 4 və 6 - dır. Mo və W üçün kordinasiya ədədi 8 olan törəmələri də məlumdur. Bu yarımqrup elementlərinin oksidləşmə dərəcələri və kordinasiya ədədləri jədvəl 40-da verilmişdir.

Başqa d- elementləri kimi, Jr, Mo və W üçün aşağı oksidləşmə dərəcəli kation komplekslərə, yüksək oksidləşmə dərəcəli anion komplekslərə nisbətən daha xarakterdir.

Belə ki, Jr(II) üçün kation komplekslər, anjaq Jr(III) üçün həm kation, həm də anion komplekslər xarakterdir, onda Jr(VI) kimi Mo(VI) və W (VI) üçün yalnız tipik anion komplekslər məlumdur.

XROM YARIMQRUPU

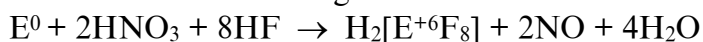
Xrom və volfram təbiətdə oksigenli, molibden isə kükürdlü birləşmələr şəklində tapılır. Minerallarından dəmir xromiti ($\text{Fe}(\text{JrO}_2)_2$), molibdeniti (MoS_2), şeyeliti JrWO_4 , volframiti ($\text{FeMn})\text{WO}_4$ göstərmək olar.

Torpaqda molibdenin izləri olduqda belə, o bitkinin normal inkişafına səbəb olur. Xüsusilə də paxlalılar fəsiləsi bitkilərində. Hava azotunun fiksasiya (müəyyən) edilməsi prosesində molibden birləşmələri katalizator kimi böyük rol oynayır.

Bəsit maddəşəklində xrom, molibden və volfram gümüşü-ağ rəngli parlaq metaldır. Adi şəraitdə davamlı Jr, Mo və W modifikasiyaları quruluşa həjmdəmərkəzləşmiş kubdur. Onlar haqqında məlumat aşağıda verilmişdir:

Jr - Mo - W sırasında ərimə temperaturunun və atomlaşma istiliyinin (sublimasiyanın) artması müşahidə olunur, bu isə metallarda d - elektronları hesabına kovalent rabitənin əmələ gəlməsi ilə izah olunur. Metallardan ən istiyə davamlısı volframdır. Onun atomlaşma istiliyi böyükdür. Metalların xassələrində qarışıqların böyük təsiri var. Belə ki, texniki xrom çətin əriyən, təmiz xrom isə plastiktir. Bu metallar adi nümunələrdən yüksək bərklikləri ilə fərqlənir (şüşəni jızır).

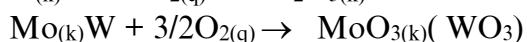
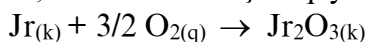
Başqa yarımqrupun d - elementləri kimi Jr - Mo - W sırası elementlərin sıra nömrəsi artdıqca kimyəvi aktivliyi azalır, yəni adi şəraitdə passiv metallardır. Belə ki, xrom duru xlorid və sulfat turşularından hidrogeni çıxardığı halda, volfram anjaq flüorid və sulfat turşularından hidrogeni çıxartdığı halda, volfram anjaq flüorid və nitrat turşusunun qarışığının qaynar məhlulunda həll olaraq, W(VI) müəyyən şəraitdə WF_6^{2-} , WF_7^- tipli anion flüor kompleksləri əmələ gətirir.



Molibden və volframın oksidləşdiricilərin iştirakı ilə qələvilərlə əritdikdə EO_4^{2-} tərkibli anion kompleks alınır.



Qatı nitrat və sulfat turşusu xromu passivləşdirir. Qızdırdıqda, xüsusilə də xırdalanmış Jr, Mo və W bir çox qeyri metalların təsirindən oksidləşir, məsələn oksigendə yanır:



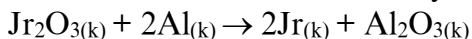
Bu zaman xrom 3 - oksid, MoO_3 və WO_3 əmələ gəlir.

Bu da xrom molibden və volfram üçün oksidləşmə dərəcələrinin davamlılığına uyğundur.

Xrom asan passivləşdiyi üçün ondan qoruyucu qalvanik pərdə kimi və korroziyaya qarşı davamlı poladların alınmasında istifadə olunur.

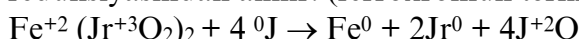
Molibden kimyəvi aparatların hazırlanmasında, volfram elektrotexnika sənayesində (lampaların tellərinin hazırlanmasında) tətbiq olunur. Molibden və volfram katalizator kimi də tətbiq olunur.

Təmiz xrom almünotermiya üsulu ilə alınır:



Molibden və volfram isə onların oksidlərini hidrogenlə reduksiya etdikdə alınır. Son zamanlar volfram almaq üçün ən geniş yayılmış üsul, qazfaza metodu ilə volframın halogenli törəmələrinin 1200°J - də hidrogenlə reduksiyasıdır.

Metallurgiyada xrom dəmirlə ərinti şəklində xromitlərin elektrik peçlərində karbona reduksiyasından alınır. (ferroxromun tərkibində 60 % *Jr* var).



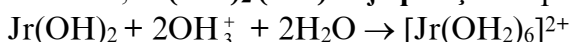
Həmçinin ferromolibden və ferrovolfram yüksək keyfiyyətli xüsusi polad istehsalında tətbiq olunur.

Xrom və onun analogları üçün 0 oksidləşmə dərəcəsi göstərənləri heksakarbonillərdir $\text{E}(\text{JO})_6$. Onlar rəngsiz, tez parçalanan (sublimasiya edən) bərk maddələrdir ($t_{\text{ər}}=150-170^\circ\text{C}$).

d-elementlərin karbonillərin maye yaxud kristallik maddələrdir, üzvi həlledijilərdə yaxşı həll

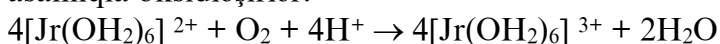
Xrom (II) birləşmələri. Xrom (II) üçün binar birləşmələrdən dihalogenidlər JrHal_2 , hidroksidlər $\text{Jr}(\text{OH})_2$ məlumdur. Xrom (II) oksidi (qara rəngli) almaq çox çətindir (onun varlığı çox şübhəlidir).

Xrom(II) binar birləşmələri, həmçinin $\text{Jr}(\text{OH})_2$ praktiki olaraq əsasi xassə göstərir. Məsələn, **$\text{Jr}(\text{OH})_2$ (sarı) anjaq turşu** ilə qarşılıqlı təsirdə olur:

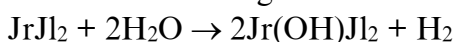


Bu zaman abı rəngli $[\text{Jr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ akvakompleksi alınır, hansı ki, o rəngi onun kristalhidratı məsələn, $\text{Jr}(\text{JlO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ da verir. Dihalogenidlər qaz halında amonyakı udaraq $[\text{Jr}(\text{NH}_3)_6]\text{Jl}_2$ tərkibli **ammiaqatlar** əmələ gətirir.

Xrom(III) duzlarının məhlulları qüvvətli reduksiyaediji olduğundan hava oksigeni ilə asanlıqla oksidləşirlər:



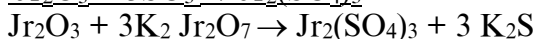
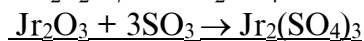
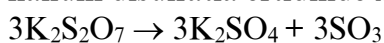
Oksidləşdiriji iştirak etdikdə hətta onlar suyu reduksiya edərək, tədriji onu parçalayır və bu zaman hidrogen alınır:



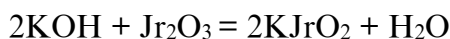
İkivalentli xrom birləşmələrini, onun üç valentli birləşmələrinin reduksiyasındanda alırlar. Məsələn, onların məhlullarını hidrogenlə reduksiya etməklə, yaxud H_2 mühitində qızdırmaqla. Dihalogenidli birləşmələrini ($600-700^\circ\text{C}$ temperaturda) qaz halında Hhal metallarla qarşılıqlı təsirindən almaq olur.

Xrom(III) birləşmələri. Xromun +3 oksidləşmə dərəcəli birləşmələri demək olar ki, davamlıdır.

Xrom(III) törəmələrinin paramaqnit xassəli olması, onun üç jütləşmiş elektronu olması ilə əlaqədardır. $\text{Jr}(\text{III})$ əksəriyyət birləşmələri rənglidir. Xrom(III) oksid Jr_2O_3 - tünd yaşıl rəngli tozdur, kristallik halda qara rəngli metal parıltılıdır. Xrom-oksidi(III) istiyə davamlıdır. ($t_{\text{ər}}=2265^\circ\text{C}$), kimyəvi jəhətdən inerti. Qələvilərdə, turşularda və suda həll olmur. Onun amfoterliyi müvafiq birləşmələrlə əritdikdə özünü göstərir. Belə ki, Jr_2O_3 kalium disulfatla əritdikdə xrom-sulfat(III) əmələ gətirir: Məsələn:

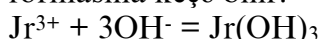


Xrom oksidi (III) qələvi və ya müvafiq əsasi oksidlərlə əritdikdə oksoxromatlar (III) əmələ gətirir və *xromitlər* adlanır:

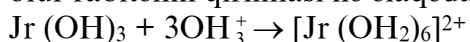


Dəmir Fe(II) ilə Jr(III) qarışıq oksidi, təbiətdə xromit və ya dəmir xromit FeJr_2O_4 şəklində tapılır.

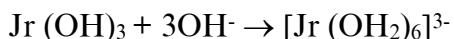
Məhluldan göy-boz rəngli $\text{Jr}(\text{OH})_3$ şəklində çökdürülür və dəyişən tərkibli $\text{Jr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ formasına keçə bilər:



Onun tərkibi və quruluşu alınma üsulundan asılıdır. $\text{Jr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ qaldıqda və xüsusilə qızdırıldıqda Jr-OH-Jr rabitəsi dəyişərək Jr-O-Jr çevirilir, bu zaman o öz aktivliyini itirir. Təzə alınmış $\text{Jr}(\text{OH})_3$ (yəni $\text{Jr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ amorf çöküntüdür) turşuda və qələvidə yaxşı həll olur rabitənin qırılması ilə əlaqədar olaraq laylı polimer rabitə qırılır:



əsasi



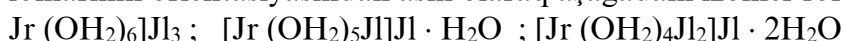
turşu

$[\text{Jr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ akvokompleksi bənövşəyi-göy rənglidir Jr(III) kristal hidratlar şəklində çıxır. Məsələn, bənövşəyi rəngli birləşmələrindən $\text{JrJl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{JrBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}^{+1}\text{Jr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (zəy) göstərmək olar.

Xrom zəyinin rənginə və rentgen quruluş analizinin nəticələrinə görə demək olar ki, onun quruluşu $[\text{M}(\text{OH}_2)_6] [\text{Jr}(\text{OH}_2)_6] (\text{SO}_4)_2$ kimidir Buna görə də xrom zəyi özünü ikiqat duzlar kimi göstərir. O, $\text{M}_2^+ \text{SO}_4$ və $\text{Jr}_2(\text{SO}_4)_3$ qarşılıqlı təsirindən alınır.

Xrom zəyi də Jr(III) başqa törəmələri kimi boya sənayesində və dəri aşılmasında tətbiq olunur.

Tərkibində altı molekul su olan bərk kristalhidratı $\text{JrJl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ su molekullarının və xlor ionlarının orientasiyasından asılı olaraq aşağıdakı izomer formada olurlar:



bənövşəyi - göy

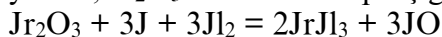
açıq - yaşıl

tünd - yaşıl

Bu izomer birləşmələrdə, kompleks birləşmənin xarici sferasında və daxili sfera ilə xarici sfera arasında su molekulları bərabər paylanmamışdır, bu jür komplekslər **hidratlar** adlanır.

$[\text{Jr}(\text{OH}_2)_6]\text{Jl}_3$ kompleksini içərisində qatı sulfat turşusu olan eksikatora saxlasaq o, suyunu itirmir, $[\text{Jr}(\text{OH}_2)_5\text{Jl}]\text{Jl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1molekulsuyunu, $[\text{Jr}(\text{OH}_2)_4\text{Jl}_2]\text{Jl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ isə 2 molekul suyunu itirir. Bu birləşmələrin 1 moluna AgNO_3 məhlulu ilə təsir etdikdə müvafiq olaraq 3, 2 və 1 mol gümüş xlorid çökür. Bu onun formulunun düzgünlüyünü daha dəqiq təsdiq edir

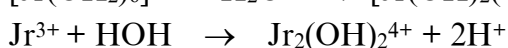
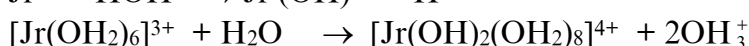
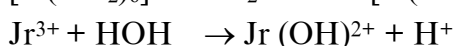
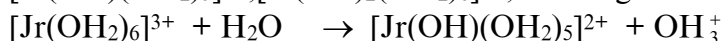
Xrom 3 - xlorid JrJl_3 (qırmızı-bənövşəyi rənglidir) közərdilmiş metal üzərindən xloru yaxud, Jr_2O_3 -ün kömürlə qarışığını qızdırmaqla alınır:



Buradan demək olar ki, susuz birləşmələr xassə və quruluşuna görə müvafiq kristalhidratlardan fərqlənir. Beləki, JrJl_3 polimerdir. $\text{JrJl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ isə adavari quruluşudur. JrJl_3 birləşməsi xassəyə suda $\text{JrJl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -dan həll olmasına görə fərqlənir. JrJl_3 suda çox zəif həll olur.

Analoci olaraq xloridli birləşmələr kimi $\text{Jr}_2(\text{SO}_4)_3$ (çəhrayı rəng) suda pis həll olur, $\text{Jr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ isə (bənövşəyi rəngli) yaxşı həll olur.

Jr(III) birləşmələri az və ya çox dərəcədə hidrolizə uğrayır. İstər halogenidlər, istərsə də sulfatlar və hətta nitratlar da hidrolizin birinci mərhələsində hidroksokva-kompleklər- $[\text{Jr}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$, $[\text{Jr}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_8]^{4+}$, əmələ gəl-məsini göstərmək olar .

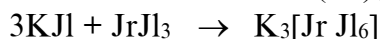


Jr(III) akvokompleksindən başqa, kation amin kompleksləri də $[Jr(NH_3)_6]^{3+}$ (bənövşəyi rəngli) məlumdur. Amiakatlar bərk halda davamlıdırlar. Sulu məhlulda isə tədriən parçalanırlar:



Ona görə də amiakatları ya susuz, yaxud da maye amonyak mühitində alırlar.

Xrom(III) anion komplekslərinin, törəmələri, yəni xromatlar(III) müxtəlifdirlər. Aşağıda onların alınma reaksiyalarının tənlikləri verilmişdir:



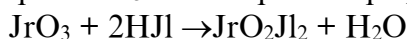
heksazloroxromat(III)(qırmızı-çəhayı)

Heksahidroksxromat (III) $[Jr(OH)_6]^{3-}$ ionu zümrüdü-yaşıl rənglidir. Hidroksxromatlar (III) anjaq bərk halda və qatı qələvi artığında davamlıdır.

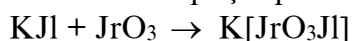
Heksaxloroxromat (III) ionu $[JrJl_3]^{3+}$ yaşıl rənglidir, $3KJl \cdot 2JrJl_3$ tərkibli ikinüvəli $[Jr_2Jl_9]^{3-}$ kompleksləri də məlumdur. Jr(VI) - Mo(VI) - W(VI) sırasında oxşar birləşmələrin davamlılığı müəyyən qədər artır. Xrom(VI) üçün ən davamlı birləşmələri oksidi JrO_3 və oksohologenidləridir. JrO_2Jl və JrO_2F_2 . Molibden(VI) və volfram(VI) üçün bundan başqa flüoridləri EF_6 (həmçinin $MoJl_6$, WJl_6 və WBr_6), oksohalo-genidləri $EOhal_4$, sulfidləri ES_3 xarakterdir.

Heksaflüoridxrom JrF_6 limonu-sarı rəngli davamsız birləşmədir. Xromun analoqları olan neksaflüoridlərdən MoF_6 rəngsiz mayedir. ($t_{ar} = 18^\circ J$, $t_{qay} = 34^\circ J$) və WF_6 - rəngsiz, nisbətən davamlı qazdır ($t_{ar} = 2^\circ J$, $t_{qay} = 170^\circ J$). Bəsit maddələrin qarşılıqlı təsirindən alınır. SF_6 -dan reaksiyaya girmə qabiliyyətinə görə fərqlənir, məsələn WF_6 çox asanlıqla suyu parçalayaraq oksohologenidlər və HF əmələ gətirir.

Xrom(VI) oksohologenidlərindən JrO_2hal_2 JrO_2F_2 ($t_{ar} = 300^\circ J$) qırmızı-qəhvəyi rəngli və s. JrO_2Jl_2 ($t_{ar} = -96,3^\circ J$) qırmızı-qonur rənglidir. Axırınji birləşmə (xromil - xlorid) mayedir, quru JrO_3 ilə HJl qazının qarşılıqlı təsirindən alınır:



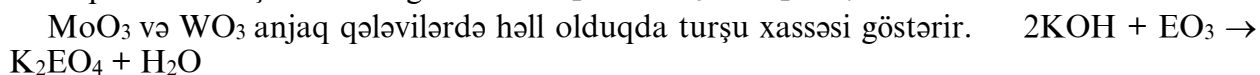
Trioksoxlorxromatlar (VI) - narıncı rəngli, kristallik maddədir. Onları JrO_3 qələvi metalların xloridləri ilə qarşılıqlı təsirindən alırlar:



Trioksohalogenxromatlar (VI) suda yavaş-yavaş (tədriən) hidroliz edir. Mo(VI) və W(VI) uyğun gələn birləşmələr isə davamlıdır. EO_3 kristallik maddədirlər: JrO_3 - tünd qırmızı, MoO_3 - ağ və WO_3 - sarı rənglidir. MoO_3 - laylı, WO_3 isə kordinasion qəfəslilə EO_6 oktaedrik quruluşludur. JrO_3 isə zəncirvari quruluşa malik olub JrO_4 tipli tetraedr əmələ gətirir.

JrO_3 qızdırdıqda ($t_{ar} = 1970^\circ C$) oksigen ayrılmaqla asanlıqla parçalanır, MoO_3 ($t_{ar} = 801^\circ C$, $t_{qay} = 1155^\circ C$) və WO_3 ($t_{ar} = 1470^\circ C$) qaz fazada parçalanmadan əriyir. JrO_3 isə çox güclü oksidləşdiricidir. O, bir çox oksidləşdirici maddələrlə qarşılıqlı təsirdə olduqda partlayış baş verir. JrO_3 - zəhərlidir.

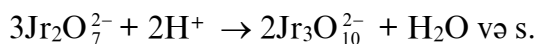
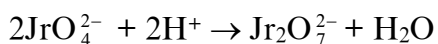
Xromtrioksid MoO_3 və WO_3 - dən fərqli olaraq turşu anhidrididir o suda asan həll olaraq xromat turşusu əmələ gətirir: $H_2O + JrO_3 \rightarrow H_2JrO_4$



Hidrogen tetraoksoxromat turşusu H_2JrO_4 sərbəst halda alınmır və xromat turşusu adlanır. Sulu məhlulda qüvvətli turşudur.

Mo(VI) və W(VI) mürəkkəb tərkibli və mürəkkəb quruluşlu külli miqdarda oksoanion törəmələri məlumdur. Az da olsa məsələn bixromat $K_2Jr_2O_7$, trixromat $K_2Jr_3O_{10}$, tetraxromat $K_2Jr_4O_{13}$ məlumdur.

Polixromatlar turşu ilə xromatların təsirindən alınır. Belə ki, əgər qatı kaliumxromat məhlulu turşu ilə qarşılıqlı təsirdə olarsa, əvvəljə onun rəngi qırmızı-narıncı rəngi dixromatlar əmələ gəlməsi hesabına tündləşərək trixromatlara çevrilir.



Soyuq mühitdə məhlulu qatı sulfat turşusu ilə turşulaşırsaq tünd qırmızı rəngli xromtrioksidin kristalları alınacaq:

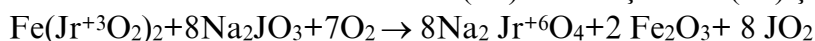


Əgər polixromat məhlulları qələvilərlə qarşılıqlı təsirdə olarsa, onda proses geriye dönər və nəticədə yenidən xromatlar alınır. Xromatların bixromatlara və əksinə keçməsi prosesini aşağıdakı reaksiya tənliyi ilə göstərmək olar:

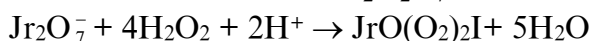


Həll olmayan xromatlar Ba^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ duzlarıdır.

Oksoxromatlardan (VI) ən böyük əhəmiyyət kəsb edən Na^+ və K^+ duzlarıdır. Onları Jr_2O_3 yaxud da dəmir xromitdən müvafiq karbonatlarla 1000-1300°C-də havada közərtməklə alırlar. Bu zaman Jr(III) oksidləşərək Jr(VI) çevrilir:

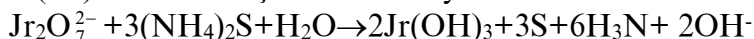


Na_2JrO_4 -ə turşuların təsirindən $\text{Na}_2\text{Jr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ alınır. KJl köməyi ilə $\text{Na}_2\text{Jr}_2\text{O}_7$ təsir etdikdə az həll olan $\text{K}_2\text{Jr}_2\text{O}_7$ alınır.

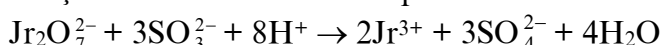


$\text{JrO}(\text{O}_2)_2\text{I}$ sulu məhlulda davamsızdır, efirdə nisbətən davamlıdır, parçalanaraq oksigen çıxarır və Jr(III) akvokomplekslərinə çevrilir.

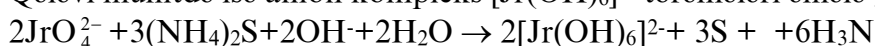
Jr(VI) birləşmələri qüvvətli oksidləşdiricilərdirlər, oksidləşmə-reduksiya prosesi zamanı Jr(III) törəməsinə çevrilirlər. Neytral mühitdə isə xrom-hidroksidi (III) əmələ gətirirlər:



Turş mühitdə isə kation komplekslərin törəmələrini əmələ gətirir:



Qələvi mühitdə isə anion kompleks $[\text{Jr}(\text{OH})_6]^{3-}$ törəmələri əmələ gətirirlər:



Xrom(VI) birləşmələrinin oksidləşdiricilik xassəsinə görə sintez və kimyəvi analizdə istifadə olunur.

Mo(VI) və W(VI) birləşmələrinin oksidləşdiricilik xassəsi, onların qüvvətli reduksiyaedicilərlə qarşılıqlı təsiri zamanı özünü biruzə verir, (məsələn, hidrogenlə çıxdığı anda).

Xrom və onun analoqları içərisindən, tətbiq sahəsinə görə əsas yeri xrom birləşmələri tutur. Məsələn, Jr_2O_3 boyaların hazırlanmasında, həm də katalizator kimi, JrO_3 isə məmulatların xromlaşmasında və xrom alınmasında istifadə olunur.

FƏSİL 8. D.İ.Mendeleyev dövrü sisteminin VIII qrupunun d-elementləri

VIII qrupa doqquz d-elementi daxildir, onlar da üç yarımqrupa – dəmir yarımqrupuna (dəmir Fe, rutenium Ru, osmium Os), kobalt yarımqrupuna (kobalt Jo, rodium Rh, iridium İr) və nikel yarımqrupuna (nikel Ni, palladium Pd, platin Pt) ayrılır.

(n-1)d – orbitalları elektronlarla doluqda dövrlərdə elektronlar qonşu d-orbitalına keçir. Beləki, nikeldə Jo və Fe kimi Ju oxşayır. Bundan əlavə, lantanoid sıxlaşması olduğu üçün Ru-Os, On-İr və Pd-Pt diadalarında xüsusi yaxınlıq müşahidə olunur. Buna görə də 5-jı və 6-jı dövrün bu elementləri bir ailədə birləşir və platin metalları adlanır.

Dəmir üçün +2 və +3 oksidləşmə dərəcəsi xarakterikdir, bundan başqa onun -2,0, +4, +6 və +8 oksidləşmə dərəcəli törəmələri də məlumdur. Ru (IV) və Os (VIII) üçün davamlı birləşmələrin olması xarakterdir.

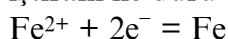
Dəmir təbiətdə ən çox yayılmış elementdir. O, bir çox mineralların tərkibində olan dəmir filizləri şəklində tapılır. Bunlardan ən mühümü qonur-dəmir daşı (əsasən limonit mineralı $\text{HfFeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), qırmızı dəmir daşı (əsas mineral hematit Fe_2O_3), maqnitli dəmir daşı (maqnetit Fe_3O_4) siderit FeJO_3 mineralı və başqalarıdır. Dəmir təbii suların tərkibində də olur. Sərbəst dəmir nadir hallarda kosmik fəzədə (meteroitlərdə) yaxud torpaqda tapılır.

Dəmir hemoqlobinin əsas tərkib hissəsidir.

Rutenium və osmium isə platin və palladium ilə birlikdə polimetal filizləri, həmçinin iridium və platinlə sərbəst ərintilər şəklində tapılır.

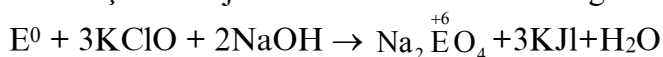
Bəsit maddə şəklində Fe və Ru gümüşü-ağ parıltılı, Os isə göyümtül-ağ rəngli metaldır. Osmium bütün metalların hamısından ağır və çox bərkdir.

Dəmirin bir neçə modifikasiyası var. Həjmdə mərkəzləşmiş α -Fe 769°C-yə qədər temperaturda yaşayır, 769°C-də α -Fe β -Fe çevrilir, onun ferromaqnit xassəsi yox olur və piromaqnit xassəsi göstərir, anjaq onun kristal quruluşu dəyişmir, 910°C polimorf çevrilmə baş verir, bu zaman kristalın quruluşu dəyişərək γ -Fe çevrilir, metal isə paramaqnit olaraq qalır. 1400°C-də o, yenidən polimorf çevrilməyə məruz qalır və həjmdə mərkəzləşmiş kubik sinqoniyada kristallaşan δ -Fe əmələ gətirir, yəni o da dəmirin ərimə temperaturuna qədər (1539°C) davamlıdır. Rutenium və osmium isə heksaqonal kristal qəfəslidir. Dəmir oksigen iştirakı ilə duru turşularla asan qarşılıqlı təsirdə olaraq Fe(II) törəmələrini əmələ gətirir.



Qatı HNO_3 və H_2SO_4 onu passivləşdirir. Adi şəraitdə dəmir qələvilərdə həll olmur. Rutenium və osmium (5 və 6 dövrün əksəriyyət d-elementləri) kimyəvi cəhətdən az aktivdirlər. Adi şəraitdə kompakt metallarla, hətta aktiv qeyri-metallarla qarşılıqlı təsirdə olmurlar, anjaq xırdalanmış osmium oksigenin və qatı HNO_3 təsirindən tədrijən OsO_4 qədər oksidləşir, rutenium 450°C yuxarı temperaturda oksigenin təsirindən çox yavaş oksidləşərək RuO_2 verir, daha yüksək temperaturda isə uçuju RuO_4 verir.

Kompakt halda götürülmüş rutenium və aşağı oksidləşmə dərəcəli osmium turşulara və turşu qarışıqlarına qarşı davamlıdırlar. Onlar oksoqlorat (1) məhlullarını oksidləşdiriji iştirakı ilə qələvilərlə əritdikdə parçalayır, yəni həmin şəraitdə d-elementlərin yüksək oksidləşmə dərəcəli okso anionlarını əmələ gətirirlər.



Osmium və onun ruteniumla (iridiumla) əmələ gətirdiyi ərintilər yüksək bərkliyə və korroziyaya qarşı davamlı maddələr olduğundan, bunlar dəqiq ölçülü cihazların hazırlanmasında və mürəkkəblə yazan avtoqələmlərə perolar hazırlanmasında tətbiq olunur. Osmium, rutenium və dəmir ammoniyakın sintezində (şək. 160 bax) yüksək effektiv katalizator kimi, istifadə olunur. Rutenium və osmium isə uzun zənjirli karbohidrogenlərin alınmasında istifadə olunur.

DƏMİR YARIMQRUP ELEMENTLƏRİNİN BİRLƏŞMƏLƏRİ

Metal və metala oxşar birləşmələr. Başqa d-elementləri kimi dəmir də az aktiv (passiv) qeyri-metallarla metal tipli birləşmələr əmələ gətirir. Beləki, o karbonla Fe_3C tərkibli karbid (sementit), bərk məhlullar, evtektik qarışıqlar (dəmir karbonla, dəmir sementitlə və b) verir. Dəmirin karbonla birləşmə əmələ gətirməsi və onların xassələri dəmir karbon ərintilərinin quruluşunu, tərkibini və xassələrini öyrənməkdə böyük əhəmiyyət kəsb edir. Fe-C əmələ gətirdiyi birləşmələrin kristallaşma şəraitindən və ərintinin tərkibindən asılı olaraq komponentlərin nisbəti və quruluşu dəyişir, bundan asılı olaraq alınan ərintilərin fiziki-kimyəvi xassələri də dəyişir.

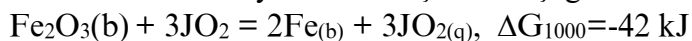
Dəmirin karbonla əmələ gətirdiyi ərintilərin tərkibində karbonun miqdarı 2% qədər olduqda polad, 2-4% qədər olduqda çuqun, 0,3% az olduqda yumşaq polad (yumşaq dəmir) adlanır.

Poladı termiki emal etdikdə, birləşmənin nisbətində və ərintinin quruluşunda dəyişiklik baş verir. Belə ki, poladı uzun müddət soyutduqda (istirahət) yumşaq olur. Tez soyutduqda isə (tabladiqda) polad yüksək gərqliyə və kövrəkliyə malik olur.

Dəmirin karbonla ərintilərinə legirləyiji komponentlər (Jr, Mn, Ni, Ti, W, Mo, Ju, Si, B, V, Zr və b.) əlavə etdikdə onların fiziki-kimyəvi xassələri kəskin dəyişir. Bu zaman legirləyiji elementlər dəmirlə, karbonla və onların birləşmələri ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq, yeni metallik və metala oxşar birləşmələr əmələ gətirir. Beləki, dəmir tozu JO mühitində (150-200°C) və yüksək təzyiqdə ($1 \cdot 10^7$ - $2 \cdot 10^7$ Pa).

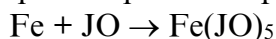
Nəticədə bütün poladın kompleks şəkildə mexaniki və fiziki-kimyəvi xassələri dəyişir.

Məlumdur ki, çuqun domna peçlərində dəmir filizlərinin reduksiyasından alınır. Dəmir filizlərinin reduksiyası ümumi şəkildə aşağıdakı tənliklə göstərilir:



Axırınjı halda çuqunu emal etdikdə (bessemer və marten üsulu ilə və vakuumba əritməklə) polad və texniki dəmir alınır. Çuqunun polada çevrilməsi onun tərkibində olan karbonun və zərərli qarışıqların (kükürd, fosfor) əritməklə oksidləşməsi ilə başa çatır. Təmiz halda dəmir, onun duzlarının məhlullarını elektroliz etməklə və ya bəzi birləşmələrinin termiki parçalanmasından alınır.

Adətən manqan, xrom elementləri kimi dəmir yarımqrup elementləri və onların analoqları yalnız donor- akseptor qarşılıqlı təsir hesabına birləşmələr əmələ gətirirlər. Beləki, ($1 \cdot 10^7 - 2 \cdot 10^7 \text{ Pa}$) təzyiqdə sarı rəngli ($150-200^\circ\text{C}$ -temperaturda) dəmir tozunu JO ilə qızdırdıqda dəmir pentakarbonil $\text{Fe}(\text{JO})_5$ əmələ gətirir:



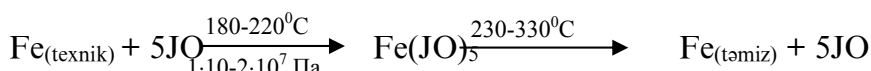
Dəmir pentakarbonil $\text{Fe}(\text{JO})_5$ – sarı rəngli ($t_{\text{ər}} = -20^\circ\text{C}$, $t_{\text{qay}} = 103^\circ\text{C}$) uçuju mayedir, suda həll olmur. Benzol və efirdə həll olur.

Pentakarbonilin $\text{Ru}(\text{JO})_5$ ($t_{\text{ər}} = -220^\circ\text{C}$) və osmium rutenium $\text{Os}(\text{JO})_5$ ($t_{\text{ər}} = -15^\circ\text{C}$) molekul quruluşu analoci quruluşludur və adi şəraitdə rəngsiz mayedirlər.

Dəmir və onun analoqlarının da mürəkkəb tərkibli karbonilləri alınmışdır. Belə ki, $\text{Fe}(\text{JO})_5$ ultrabənövşəyi şüalarla şüalandırıldıqda JO tərkibdən ayrılır və tünd-sarı rəngli ennea karbonil $\text{Fe}_2(\text{JO})_9$ ($t_{\text{ər}} = 100^\circ\text{C}$) kristalları əmələ gəlir.

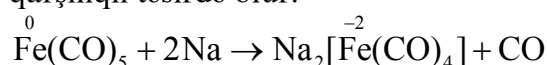
Bundan əlavə $\text{Fe}_3(\text{JO})_{12}$ tərkibli dodekarbonilləri də məlumdur. Adi şəraitdə bunlardan $\text{Fe}_3(\text{JO})_{12}$ yaşıl ($t_{\text{ər}} = 100^\circ\text{C}$), $\text{Ru}_3(\text{JO})_{12}$ narıncı və $\text{Os}_3(\text{JO})_{12}$ ($t_{\text{ər}} = 224^\circ\text{C}$) sarı rəngli bərk maddələrdir.

Qızdırdıqda karbonillər parçalanır ki, bundan da kimyəvi təmiz metalların alınmasında istifadə olunur. Dəmirpentakarbonilin $\text{Fe}(\text{JO})_5$ alınması və parçalanması prosesi aşağıdakı sxem üzrə gedir:

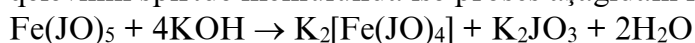


Prosesin birinji mərhələsində tərkibində dəmir olan xammal JO ilə qarşılıqlı təsirdə olub $\text{Fe}(\text{JO})_5$ əmələ gətirir, bu zaman dəmir başqa metalların qarışığından təmizlənir. İkinci mərhələdə isə karbonilin termiki parçalanmasından təmiz dəmir və JO alınır ki, ondan sonrakı proseslərdə istifadə olunur.

Metal karbonilləri ya tam yaxud qismən oksidləşir və reduksiya olunur, anjaq JO koordinasiya molekulu saxlanılır. $\text{Fe}(\text{JO})_5$ maye ammoniyak mühitində natrium metalı ilə qarşılıqlı təsirdə olur:

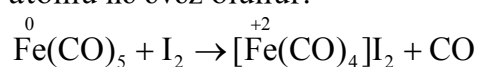


qələvinin spirtə məhlulunda isə proses aşağıdakı kimi gedir:

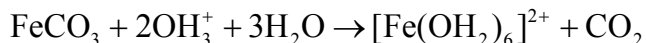
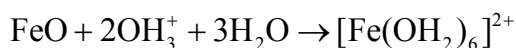


$\text{Me}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ tipli birləşmələr duzlardır. Onlar asanlıqla hidroliz olunaraq hidrokarbonil $\text{H}_2\text{Fe}(\text{JO})_4$ əmələ gətirir. $[\text{Fe}(\text{JO})_4]^{2-}$ ionuna izvbhby -2 oksidləşmə dərəcəli törəməsi kimi baxmaq olar. Dəmirin -1 oksidləşmə dərəcəli törəmələri kimi $[\text{Fe}_2(\text{JO})_8]^{2-}$ ionunu göstərmək olar. Rutenium və osmium üçün aşağıdakı birləşmələr də $\text{H}_2\text{Ru}(\text{JO})_4$, $\text{H}_2\text{Os}(\text{JO})_4$ məlumdur.

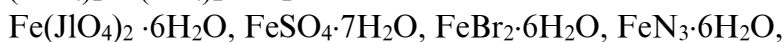
$\text{Fe}(\text{JO})_5$ halogenlə oksidləşdikdə onun tərkibində olan JO qruplarından biri iki halogen atomu ilə əvəz olunur:



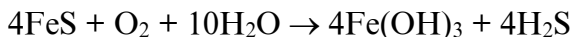
Dəmir (II) birləşmələri. Sulu mühitdə açıq-yaşıl rəngli $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ kation kompleksləri də mövjudur. $\text{Fe}(\text{II})$ duzlarını suda həll etdikdə, yaxud dəmirin, dəmir-oksidin FeO (qara), dəmir hidroksidin $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (ağ), dəmir sulfidin FeS (qara), dəmir karbonatın FeJO_3 (ağ) duru turşularla qarşılıqlı təsirindən heksaakvokomplekslər alınır, məsələn:



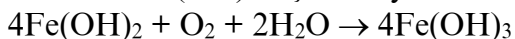
Fe(II) demək olar ki, bütün anionlarla duzlar əmələ gətirir. Onların sulu məhlullarını buxarlandırdıqda yaşıl rəngli (Mor duzu) tərkibli kristalhidratlar əmələ gətirir.



Bərk FeJO_3 və FeS nəm havada oksigenin təsirindən tədriji oksidləşir:



Qələvi mühitdə oksidləşmə daha asan gedir. Belə ki, açıq-yaşıl rəngli $\text{Fe}(\text{OH})_2$ alındığı andan və $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -ə çevrildiyindən rəng tündləşir:

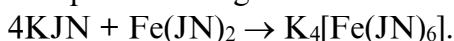


Dəmir (II) anion kompleks törəmələri – ferratlar (II) əksəriyyəti az davamlıdır və iqiqat duzları xatırladır. Onlara misal olaraq $\text{M}_2^{+1}[\text{FeCl}_4]$ və $\text{M}_2^{+1}[\text{Fe}(\text{CNS}_4)]$ göstərmək olar. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ qatı qələvi məhlulunda qaynatdıqda (reduksiyaediji atmosferdə) heksahidroksferratları (II) yaşıl rəngli $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{OH})_6]$ əmələ gətirir. Heksahidroksferratlar (II) suda tam dağılır.

Fe(II) nisbətən davamlı və asanlıqla əmələ gələn $[\text{Fe}(\text{JN})_6]^{4-}$ ($K_d=8 \cdot 10^{36}$) tərkibli sianid kompleksləri də məlumdur:



Dəmir sianiddə (II) $\text{Fe}(\text{JN})_2$, d-elementlərin başqa sianidləri kimi suda həll olmur, kompleks əmələ gəlməsi onun əsasi sianidlərdə həll olması hesabına baş verir:

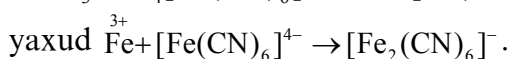
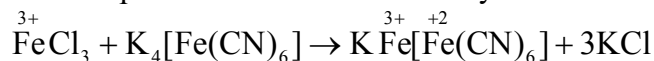


Qüvvətli turşuların heksasianoferatlara (II) təsirindən $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{JN})_6]$ tərkibli ağ rəngli kiçik kristallar alınır, diamaqnit xassəli tozdur, suda yaxşı həll olur, qüvvətli turşudur (dəmir sianid turşusu).

Sianoferatlardan (II) ən geniş tətbiq olunanı $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{JN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Heksasianoferat (II) kalium ət kombinatlarında qan tullantılarının (çox zaman qandan) potaş və dəmir yonqarları ilə əridilməsindən alırlar, buradan da ona «sarı qan duzu» adı verilmişdir. Hal-hazırda $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{JN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ almaq üçün xammal kimi daş kömürün quru distilləsindən alınan sianid birləşmələrindən istifadə olunur.

d-elementlərin heksasianoferatları (II), məsələn $\text{Ju}_2[\text{Fe}(\text{JN})_6]$, $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{JN})_6]$ koordinasiya quruluşudurlar. Onların kristallarında Fe atomları müvafiq d-elementlərilə JN qrupu vasitəsilə birləşirlər. Bunun üçün onlar özlərini **qarşıq sianid** kimi aparırlar. Onlardan çoxu rənglidir və suda pis həll olurlar.

Sarı qan duzundan analitik kimyada Fe^{3+} ionunun təyininə istifadə olunur:



Bu zaman tünd-göy rəngli $\text{K}[\text{Fe}_2(\text{JN})_6]$ birləşməsi əmələ gəlir və bu birləşmə **Berlin abısı** adlanır.

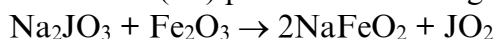
Fe (III) birləşmələri Dəmir oksid (III) Fe_2O_3 (tünd-qırmızıdan qaraya qədər) üç allotropik formada olur, quruluşu Al_2O_3 oxşayır. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit) kristalında kozund kimi atomlar oktaedrik tetraedrik koordinasiyalıdır. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ paramaqnit, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ferromaqnit xassəlidir.

Dəmir hidroksid (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ qırmızı qəhvəyi rəngli çöküntü şəklində alınır, dəyişən tərkibli $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Onu susuzlaşdırdıqda aralıq məhsul kimi yüksək molekulu HfFeO_2 tərkibli okso- və hidroksobirləşmələr (dəmirin bir sıra mineralları) əmələ gətirir və sonda Fe_2O_3 alınır.

Təbii qarışıqları olan Fe_2O_3 sarı (oxra), qırmızı (mumiya) və qəhvəyi (umbra) boyalara pigment kimi, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ maqnitli lentlərə işçi təbəqə kimi əlavə edilir.

Fe_2O_3 və $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ turşularla qarşılıqlı təsirdə olduqda əsasi xassə göstərərək açıq-bənövşəyi rəngli akvokomplekslər - $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ əmələ gətirir. Turş məhlullardan, məsələn: $\text{FeI}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}^{+1}\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (dəmir zəyi) və s. tərkibli kristalhidratlar şəklində çıxarılır. Sonda $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ qırmızı-qəhvəyi rəngli həlməşik çöküntü şəklində çökdürülür.

Fe (III) anion kompleksləri davamlıdır və Fe (III) birləşmələrinə nisbətən asan alınır. Belə ki, təzə alınmış $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) nəzərəcarpajaq dərəcədə qatı qələvi məhlullarında həll olaraq $\text{M}_3^{+1}[\text{Fe}(\text{OH})_6]$ tipli heksahidroksferratlar (III) əmələ gətirir. Fe_2O_3 yaxud $\text{Fe}(\text{OH})_3$ qələvilərlə yaxud qələvi metalların karbonatları ilə əritdikdə $\text{M}^{+1}\text{FeO}_2$ tipli oksoferrat (III) polimerləri əmələ gətirirlər ki, bunlar da ferritlər adlanır.



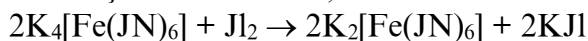
s-elementlərin okso- və hidroksferratları (III) (sarı yaxud qırmızı rəngli) suyun təsirindən dağılaraq $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ əmələ gətirir.

Dəmirin qarışıq oksidi olan qara rəngli maqnetitə Fe_3O_4 – oksometaferrat (III) dəmirin (II) $\text{H}(\text{FeO}_2)_2$ birləşməsi kimi baxılır.

Maqnetit kristalında Fe(II) atomları oktaedrik Fe (III) atomları isə oktaedrik və tetraedrik, Fe (III) atomları isə oktaedrik və tetraedrik vəziyyətdə oksigen atomunun əhatəsində yerləşir. Ferritlər və başqa d-elementlərin ferritləri də anoloci quruluşudur. Maqnetit və ferritlər $\text{M}(\text{FeO}_2)_2$ (M=Mn, Jo, Ni, Ju) ferromaqnitdir. Bunlar elektrotexnikada səslə maqnit lentlərinin istehsalında tətbiq olunur.

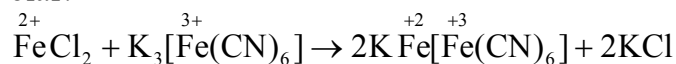
Fe (III) $\text{M}_3^{+1}[\text{FeF}_6]$, $\text{M}_3^{+1}[\text{FeCl}_2]$, $\text{M}_3^{+1}[\text{Fe}(\text{CNS})_6]$ tipli və başqa ferratları da turşu xassəsi göstərir.

Fe (III) anion komplekslərindən yalnız heksasianoferrat (III)- $[\text{Fe}(\text{JN})_6]^{2-}$ ionu olduqca davamlıdır ($\beta_6=8 \cdot 10^{43}$). Onun törəmələri heksasianoferratların (II) oksidləşməsindən alınır, məsələn:

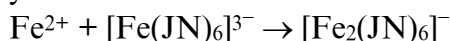


Sianoferratlardan (III) ən əhəmiyyətli $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{JN})_6]$ (qırmızı qan duzudur). Bu duz çox zaman Fe^{2+} ionu üçün reaktiv kimi istifadə olunur, o dəmir (II), duzları ilə göy rəngli heksasianoferrat (III) (trunbul abısı) verir.

Oksometaferrata (III) qarışıq oksidi kimi, yəni qara rəngli maqnetit Fe_3O_4 baxmaq olar:



yaxud



Tədqiqatlar göstərir ki, trunbul və berlin abısı $\text{KF}[\text{Fe}(\text{JN})_6]$ tam identikdir. Onların kristalları yarımnüvə $[\text{Fe}_2(\text{JN})_6]^{-}$ və K^{+} ionları əmələ gətirir.

Fe (III) oksidləşdiriji xassə göstərən birləşmələrindən yodid və sianidləri davamsızdır. Onları almaq istədikdə məhlulda aşağıdakı oksidləşməreduksiya prosesi gedir, məsələn:



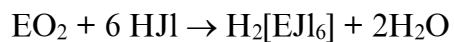
Bu səbəbdən də Fe (III) duzlarından Fe_2S_3 çökdürmək mümkün olmur. Fe (III) duzlarının məhlullarına H_2S yaxud sulfidlər əlavə etdikdə FeS və kolloid kükürddən ibarət çöküntü alınır.

Fe (IV), Ru (IV), Os (IV) birləşmələri. Rutenium və osmium adətən +4 oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Onlar üçün oksidlər halogenid və ümumi formulu $\text{M}_2^{+1}[\text{EX}_6]$ olan, məsələn qatı xlorid turşusunu oksidləşdirirlər.

$\text{M}_2^{+1}[\text{ECl}_6]$, $\text{M}_2^{+1}[\text{EBr}_6]$, $\text{M}_2^{+1}[\text{EBr}_3\text{Cl}_3]$ tərkibli çox saylı anion kompleksləri də məlumdur.

Rutenium (IV) və osmium (IV) oksidləri və hidroksidləri əsasən turşu xassəlidirlər. Dioksidləri EO_2 (qara rəngli) suda həllolmur, anjaq hidrogen halogenid turşularında həll

olurlar:



Dəmir üçün +4 oksidləşmə dərəcəsi göstərən $\text{M}_2^{+2}\text{FeO}_4$ tipli oksoferratlar (IV) məlumdur. Bu qara və tünd-boz rəngli tozdur, otaq temperaturunda və nəm havada davamlıdır. Onlar quruluşja müvafiq oksotitanatlarla (IV) izotipdir. Oksoferratlar (IV) qüvvətli oksidləşdiricilərdir. Oksoferratlar (IV) oksoferratları (III) qızdırmaqla oksigen mühitində oksidləşməsindən alınır.