

Ռոբերտ Ադամյան

ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱ

ՆԱՏՈՐ 2

ԳԻՐՔ 2

ԱՆՅՈՒՄԱՅԻՆ ՏԱՐԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

ԵՐԵՎԱՆԻ ԳԵՏԱԿԱՆ
ՆԱԽԱԼՍԱՐԱՆ

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

ՌՈՔԵՐՏ ԱԴԱՄՅԱՆ

ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱ

ՀԱՏՈՐ 2

ԳԻՐՔ 2

ԱՆՑՈՒՄԱՅԻՆ ՏԱՐԻԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

ԵՐԵՎԱՆ

ԵՊՀ ՀՐԱՏԱՐԱԿԶՈՒԹՅՈՒՆ

2021

ՀՏԴ 546(075.8)

ԳՄԴ 24.1g73

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. Քամայան

Աղանյան Ռ. Խ.

Ա 192 Անօրգանական քիմիա (երկու հատորով): Հատոր 2, գիրք 2: Անցումային տարրերի քիմիան/Ռ. Խ. Աղանյան: -Եր.: ԵՊՀ հրատ., 2021, 324 էջ:

«Անօրգանական քիմիա» դասագրքի 2-րդ հատորի 2-րդ գիրքը, որն ընդգրկում է պարբերական համակարգի 5-րդ, 6-րդ, 7-րդ և 8-10-րդ խմբերի d տարրերն ու դրանց միացությունների քիմիան, լիովին համապատասխանում է Երևանի պետական համալսարանի «Անօրգանական քիմիա» առարկայի պետական ծրագրին:

Դասագիրքը նախատեսված է «Քիմիա», «Սննդի անվտանգություն», «Դեղագիտական քիմիա» մասնագիտությունների, ԵՊՀ կենսաբանության, աշխարհագրության և երկրաբանության ֆակուլտետների ուսանողների համար: Այն օգտակար կլինի նաև այլ բուհերի ուսանողներին, քիմիկոս գիտաշխատողներին, մագիստրոսներին, ասպիրանտներին և հանրակրթական դպրոցների ուսուցիչներին:

ՀՏԴ 546(075.8)
ԳՄԴ 24.1g73

ISBN 978-5-8084-2503-3

© ԵՊՀ հրատ., 2021

© Աղանյան Ռ. Խ., 2021

ԳԼՈՒԽ 6

ՀԻՆԳԵՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

6.1. ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

Հինգերորդ խմբի տարրերն են վանադիումը ($_{23}\text{V}$), նիոբիումը ($_{41}\text{Nb}$), տանտալը ($_{73}\text{Ta}$) և ճառագայթաակտիվ տարր դոբրինիումը ($_{105}\text{Db}$):

Վանադիումն ու տանտալը հիմնական վիճակում ունեն $ns^2(n-1)d^3$ էլեկտրոնային ուրվագիծ այն դեպքում, երբ նիոբիումն ունի $5s^14d^4$ ուրվագիծ, ինչը բացատրվում է $4d$ և $5s$ ենթամակարդակների էներգիաների արժեքների մոտիկությամբ: Այսպիսով, հինգերորդ խմբի տարրերն ունեն հինգ արժեքական էլեկտրոններ: Ատոմային համարի աճմանը զուգահեռ էլեկտրոնային թաղանթները խտանում են, ինչի մասին վկայում են առաջին իոնացման էներգիաների արժեքների աճը և $\text{V} - \text{Nb} - \text{Ta}$ շարքում ատոմային ու իոնային շառավիղների փոփոխության բնույթը (աղ. 6.1):

Աղյուսակ 6.1

Հինգերորդ խմբի տարրերի հատկությունները

Հատկությունը	V	Nb	Ta
Հիմնական վիճակում էլեկտրոնային ուրվագիծը	$[\text{Ar}]4s^23d^3$	$[\text{Kr}]5s^14d^4$	$[\text{Xe}]4f^{14}6s^25d^3$
Իոնացման էներգիան, կՋ/մոլ			
առաջին	651,3	652,2	728,5
երկրորդ	1418,3	1379,7	1563,1
երրորդ	2827,0	2412,1	2123
չորրորդ	4505,8	3695,4	3184
հինգերորդ	6300,5	4872,5	4342
Մետաղական շառավիղը*, նմ	0,134	0,145	0,146
Իոնային շառավիղը**, նմ			
M(II)	0,093	0,085	–
M(III)	0,078	0,084	0,081
M(IV)	0,073	0,083	0,080
M(V)	0,068	0,078	0,078
Էլեկտրաբացասականությունը			

ՉԼՈՒՄ 6. ՀԻՆՉԵՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

ըստ Պոլինգի,	1,63	1,60	1,50
ըստ Օլլրեդ-Ռոխսվի	1,45	1,23	1,33
Օքսիդացման աստիճանը***	(-3), (-1), 0, (2), +3, +4, +5	(-1), 0, (+2), (+3), +4, +5	(-1), 0, (+2), (+3), (+4), +5

* 12 կոորդինացման թվի համար

** 6 կոորդինացման թվի համար

*** Փակագծերում նշված են անկայուն օքսիդացման աստիճանները:

Ատոմների չափսերը փոխվում են ոչ միայն **վանադիումից նիոբիում** անցման ժամանակ շառավիղը աճում է, այնուհետև գործնականորեն չի փոխվում, ինչը լանթանոիդային սեղմման հետևանք է:

Այսպիսով, **նիոբիումն** ու **տանտալն** ունեն միատեսակ ատոմային ու իոնային շառավիղներ, էլեկտրաբացասականության մոտ արժեքներ ու նման քիմիական հատկություններ: Դրանց միացությունների լուծելիությունները աննշանորեն են տարբերվում, այդ պատճառով էլ այդ երկու տարրերի բաժանումը բավականին բարդ է: Դրան օժանդակում է նաև այն փաստը, որ այդ տարրերի միացությունները նմանակառույց են: Միևնույն ժամանակ այդ երկու տարրերի քիմիան զգալիորեն տարբերվում է **վանդիումի** քիմիայից: Բարձր օքսիդացման աստիճանում **նիոբիումն** ու **տանտալը** նման են **ցիրկոնիումին** ու **հաֆնիումին**, իսկ ցածրում՝ **մոլիբդենին** ու **վոլֆրամին**:

Ի տարբերություն **վանադիումի**, որը ջրային լուծույթում առկա է **[VO₄]** քառանիստիկ կամ **[VO₆]** ութանիստի ձևով, մեծ իոնային շառավիղ ունեցող **նիոբիումի** և **տանտալի** համար բնորոշ են բարձր (6-9) կոորդինացման թվերը:

Վանադիումի համար հայտնի են -3-ից մինչև +5 բոլոր օքսիդացման աստիճանները: Դրանցից թթվածնավոր միացություններում ավելի կայուն են +4 (թթվային միջավայրում) և +5 (հիմնային միջավայրում) օքսիդացման աստիճանները: Հալոգենիդային լիգանդները հաճախ կայունացնում են +2 և +3 օքսիդացման աստիճանները: Այսպես, վանադիումի հնգաքլորիդ ընդհանրապես գոյություն չունի, քառաքլորիդը 300 °C-ում փոխարկվում է եռքլորիդի, իսկ 500 °C-ում՝ երկքլորիդի, ինչը, պարզվում է, հնարավոր է թթվածնային միացություններում: 0 և -1 օքսիդացման աստիճանները իրականացվում են π – ակցեպտորային լիգանդների հետ կոմպլեքսներում, օրինակ՝ **կարբոնիլներում**:

Նիոբիումի և **տանտալի** համար ավելի կայուն է +5 օքսիդացման աստիճանը: Ցածր օքսիդացման աստիճանում նիոբիումի և տանտալի միացությունները **կլաստերներ** են, որոնց բաղադրությունները չեն համապատասխանում արժեքականության մասին պարզ պատկերացումներին: Օրինակ՝ գոյություն չունեն **նիոբիումի (II)** քլորիդ

կամ տանտալի (III) յոդիդ նյութերը, որոնք ստացվում են բարձրարժեք հալոգենիդների վերականգնմամբ, ունեն ավելի բարդ բաղադրություն և պարունակում են առանձին կլաստերային խմբավորումներ, որոնցից ավելի կայուն է $[M_6X_{12}]$ -ը: **3d** շարքի տարրերից **4d-** և **5d-** տարրերին անցման ժամանակ **d** օրբիտալների չափսերի մեծացումը հանգեցնում է **d – d** վերածածկման ամրացման, մետաղական կապում համարժեքական ներդրման աճի: Հատկապես դրանով են բացատրվում **V – Nb – Ta** շարքում հինգերորդ խմբի մետաղների կարծրության, հալման և եռման ջերմաստիճանների աճը, ինչպես նաև քիմիական ակտիվության թուլացումը:

Չնայած M^{n+}/M^0 էլեկտրոդային պոտենցյալների բացասական արժեքներին՝ բոլոր **երեք մետաղները** նոսր թթուներից (բացառություն՝ **HF**) դուրս չեն մղում ջրածին, իսկ նիոբիումը և հատկապես տանտալը դժվարությամբ են լուծվում օքսիդիչ թթուներում:

Տարրերի օքսիդացման աստիճանի աճին զուգահեռ ավելանում է համարժեքական կապի ներդրումը, որը հանգեցնում է օքսիդների՝ **հիմնայնությունից երկդիումության**, այնուհետև՝ **թթվայնության** անցման:

Օքսիդացման աստիճանի նվազմանը և հիմնայնության աճին զուգընթաց ավելանում են նաև միացությունների **վերականգնիչ** հատկությունները:

Ավելի ուժեղ վերականգնիչ է V^{2+} իոնը, որը ջրից դուրս է մղում ջրածին, իսկ մոլեկուլային ազոտը վերականգնում է մինչև ամոնիակ: Տեսականորեն նիոբիումի և տանտալի միացությունները պետք է հանդիսանային ավելի ուժեղ վերականգնիչներ, սակայն Nb^{2+} և Ta^{2+} իոնները առաջացնում են կլաստերներ՝ ձեռք բերելով բարձր կայունություն: Բարձր օքսիդացման աստիճաններում **վանադիումն** արդեն ցուցաբերում է օքսիդիչ հատկություններ, ինչն ավելի նկատելի է ուժեղ թթվային լուծույթներում:

Բարձր օքսիդացման աստիճանով միացությունների օքսիդիչ հատկությունները թուլանում են **վանադիումից տանտալ** անցման ժամանակ: Այսպես, ջրածինը անջատման պահին կարող է **վանադիումին** վերականգնել մինչև **+2** օքսիդացման աստիճան, **նիոբիումը**՝ մինչև **+3**, իսկ **տանտալի** միացությունները գործնականորեն ռեակցիայի մեջ չեն մտնում:

Խմբում վերևից ներքև բարձր օքսիդացման աստիճանով միացություններում աճում է կապի իոնայնությունը, ինչը վկայում են օքսիդների հալման ջերմաստիճանների բարձրացումը (V_2O_5 – 685 °C, Nb_2O_5 – 1490 °C և Ta_2O_5 – 1872 °C), հիդրատացված օքսիդների հիմնայնության բարձրացումը և ֆտորիդների հիդրոլիզվելու հատկությունների նվազումը:

**6.2. ՏԱՐԱԾՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲՆՈՒԹՅԱՆ ՄԵՋ:
ԻԶՈՏՈՊԱՅԻՆ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Քանի որ հինգերորդ խմբի տարրերն ունեն կենտ ատոմային համարներ, դրանց տարածվածությունը, համեմատած հարևան խմբերի հետ, մեծ է: Դրանք **ցրված** տարրեր են, այսինքն՝ հանդիպում են ոչ թե առանձին հանքատեսակների ձևով, այլ ուրիշ մետաղների հանքանյութերում որպես խառնուրդներ:

Վանադիումը հիմնականում խառնուրդների ձևով պարունակվում է տիտանամագնետիտային և մնացորդային երկաթային հանքանյութերում, ինչպես նաև բոքսիտներում, որոնցում այն Fe^{3+} -ի իոնային շառավղի (**0,064 նմ**) և V^{3+} -ի շառավղի (**0,065 նմ**) մոտիկության պատճառով իզոմորֆ տեղակալում է երկաթին և այլոմինին: Օդի թթվածնի ազդեցությամբ վանադիումը օքսիդանում է և VO_4^{3-} -ի ձևով տեղակալելով ֆոսֆորի իոնների մի մասին՝ անցնում է **ապատիտների** բաղադրության մեջ: Այնուամենայնիվ, հայտնի են նաև վանադիումի սեփական հանքատեսակները (աղ. 6.2), սակայն դրանք չունեն արդյունաբերական նշանակություն:

Աղյուսակ 6.2

Հինգերորդ խմբի տարրերի տարածվածությունը, իզոտոպային բաղադրությունը և բնական կարևոր միացությունները

Յ	Տարածվածությունը երկրի կեղևում	Իզոտոպների թիվը	Գլխավոր իզոտոպը, միջուկի տեսակը %	Բնական կարևոր միացությունները
V	$2 \cdot 10^{-2}$	2*	^{51}V , 4n+3 (99,75)	VS_4 (պատրոնիտ) $PbCl_2 \cdot 3Pb_3(VO_4)_2$ (վանադինիտ) $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (կարնոտիտ) $Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (տյուլյամունիտ)
Nb	$3 \cdot 10^{-5}$	1	^{93}Nb , 4n+1 (100)	$[(Fe, Mn) [Nb, Ta)O_3]_2$ (կոլումբիտ) $[(Ca, Sr, Ce, Na, K) [Nb, Ta, Ti)O_3]$ (լոպարիտ)
Ta	$2 \cdot 10^{-5}$	2	^{181}Ta , 4n+1 (99,998)	$(Fe, M) [Nb, Ta)O_3]_2$ (տանտալիտ)

* Վանադիումի 50 ճառագայտաակտիվ իզոտոպը համարում են կայուն, քանի որ դրա կիսատրոհման պարբերությունը $T^{1/2} = 10^{14}$ տարի:

Նիոբիումը և **տանտալը** երկաթի, կալցիումի, մանգանի, տիտանի և հազվագյուտ հողային տարրերի հետ առաջացրած բարդ օքսիդների ձևով մտնում են **պեգմատիտ-**

Ների (արտանետված հանքանյութեր) բաղադրության մեջ: Այսպես, **Ֆեռոկոլումբիտ** (FeNb_2O_6) միներալում երկաթի ատոմների մի մասը տեղակալված է մանգանով, իսկ նիոբիումի մի մասը՝ տանտալով: Միներալը, որում տանտալը գերազանցում է նիոբիումին, անվանում են **Ֆեռտանտալիտ** (FeTa_2O_6): Հաճախ հանդիպում է դրանց իզոմորֆ խառնուրդը՝ **մանգանակոլումբիտը** ($(\text{Fe, Mn), (Nb, Ta)}_2\text{O}_6$):

Հինգերորդ խմբի տարրերը կենտ են և դրա համար ունեն քիչ թվով կայուն իզոտոպներ (աղ. 5.2):

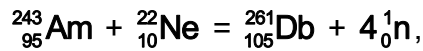
6.3. ՊԱՏՄԱԿԱՆ ՀԱՄԱՌՈՑ ՏԵՂԵԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Վանադիումը 1801 թ. հայտնաբերել է մեքսիկացի հանքագործ Ա. Մ. դել Ռիոն: Վերջինս գորշ կապարային հանքից ստացավ անհայտ մետաղի օքսիդ և աղ: Քանի որ այդ միացությունները ունեին տարբեր գույներ, Ա. Մ. դել Ռիոն մետաղն անվանեց **պանքրոմիում** (հունարեն՝ *pan* – տարբեր և *chrom* – գույն): Հետագայում նա ստացավ տարրի բարձրագույն օքսիդ և աղեր, որոնք ունեին կարմիր գույն, տարրին տվեց այլ անվանում՝ **էրիտրոմիում** (հունարեն *erythros* – կարմիր):

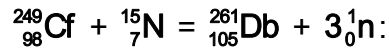
1830 թ. շվեդացի քիմիկոս Ն. Գ. Սեֆեստրենը երկաթի հանքում հայտնաբերեց նոր տարր, և ի պատիվ հին սկանդինավյան գեղեցկության աստված Վանադիսի՝ այն անվանեց **վանադիում**: Մեկ տարի անց գերմանացի Ֆ. Վելերը հաստատեց վանադիումի ու էրիտրոմիումի նույնությունը: Մետաղը՝ որպես պարզ նյութ, անգլիացի Գ. Ռոսկոն ստացել է 1869 թ.՝ VCl_2 -ը ջրածնով վերականգնելով:

Նիոբիումը 1801 թ. Կոլումբիայում գտնված հանքանյութում հայտնաբերել է անգլիացի քիմիկոս Չ. Գետչետը և անվանել **կոլումբիում**: 1802 թ. շվեդացի քիմիկոս Ա. Գ. Էկեբերգը Սկանդինավիայում գտնված հանքանյութից ստացավ նոր տարր, որը հատկություններով շատ նման էր կոլումբիումին: Այդ պատճառով սկզբնական շրջանում համարում էին նույն տարրը: Մաքուր վիճակում ստանալու դժվարության պատճառով, ի պատիվ հունական դիցաբանության հերոս, հավերժ տանջանքի ենթարկված («տիտանային տանջանք») Տանտալի, տարրն անվանվեց **տանտալ**: Կոլումբիումի ինքնուրույնությունը հաստատվել է միայն 1844 թ., երբ այն կրկին ստացավ գերմանացի հետազոտող Գ. Ռոզեն և անվանեց **նիոբիում**՝ ի պատիվ Տանտալի դուստր **Նիոբի**:

Հինգերորդ խմբի տարրերի նմանակ 105-րդ ծանր տարրը՝ դուբնիումը, 1967 թ. սինթեզվել է Դուբնայում՝ $^{243}_{95}\text{Am}$ իզոտոպը $^{22}_{10}\text{Ne}$ միջուկով ռմբակոծելով.



իսկ երեք տարի անց՝ ամերիկացի հետազոտողների կողմից Բերկլիում՝ ըստ հետևյալ ռեակցիայի.



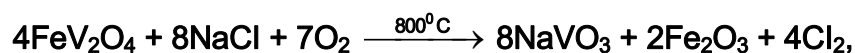
Դուբնիումի բոլոր նուկլիդները ճառագայթաակտիվ են և ունեն կիսատրոհման ոչ մեծ պարբերություն. ամենաերկարակյաց $^{261}_{105}\text{Db}$ իզոտոպի համար այն կազմում է 40 վրկ.: Այդ տարրը ստացվել է միկրոքանակներով և դրա ֆիզիկաքիմիական հատկությունները գործնականում ուսումնասիրված չեն:

6.4. ՀԻՆՉԵՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ԿԻՐԱՌՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Վանադիումի ստացման համար տարբեր եղանակներով հանքանյութերի մշակման հիմքը՝ որպես վերջնական արգասիք, V_2O_5 -ի ստացումն է, որից այնուհետև՝ վերականգնման միջոցով վանադիումի ստացումը:

Վանադիումի ստացման հիմնական աղբյուր է վանադիում պարունակող երկաթալին հանքանյութը: Դոմենյան գործընթացում վանադիումը հանքանյութից անցնում էր թուջի մեջ, իսկ այնուհետև՝ պողպատի հալման ժամանակ, հիմնականում շպինելի կառուցվածքով, վանադիումի (III) և երկաթի (II) խառը օքսիդների ձևով (FeV_2O_4)՝ խարամի մեջ: Հատկապես խարամներն են հումք հանդիսանում վանադիումի արտադրության համար:

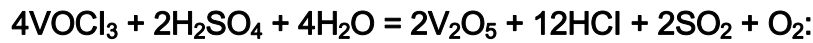
Խարամի և կերակրի աղի խառնուրդը օդում շիկացնում են.



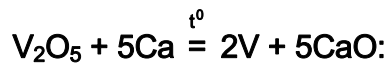
անջատված քլորը փոխազդում է խարամի հետ.



Ստացված հալը լուծազատում են ջրով, այնուհետև ծծմբական թթվի լուծույթով վանադիումը նստեցնում են V_2O_5 -ի ձևով.

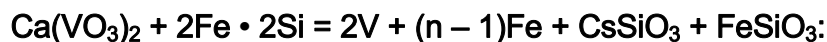


Մետաղական վանադիում ստանում են՝ կալցիումով կամ ալյումինով V_2O_5 -ը վերականգնելով.



Քանի որ յոդը մետաղական կալցիումը այրում է $400^{\circ}C$ -ում, ապա ռեակցիան հարուցելու համար ավելացվում է քիչ քանակությամբ յոդ: Այնուհետև ջերմանջատիչ ռեակցիան ընթանում է սեփական ջերմության հաշվին:

Պողպատի լեգիրացման համար երկաթ չպարունակող վանադիումի անհրաժեշտությունը չկա: Այդ դեպքում օգտագործվում է ավելի էժան վերականգնիչ՝ ֆեռոսիլիցիդ: Ֆեռովանադատի ստացման համար, բացի V_2O_5 -ից, հումք է ծառայում նաև կալցիումի վանադատը (V).

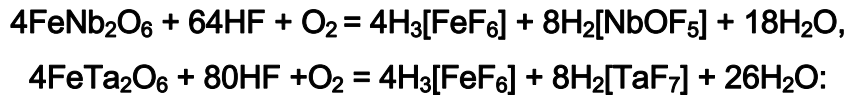


Մետաղի մաքրումը կատարվում է էլեկտրաքիմիական եղանակով: Էլեկտրոլիտ է $KCl + LiCl + VCl_2$ հալույթը: Օգտագործվում են երկաթե կաթոդ ու կեղտոտ վանադիումի անոդ: Մետաղի մաքրությունը հասնում է $90,8-99,9\%$ -ի: Ավելի քիչ տարածված եղանակ է վանադիումի եռքլորիդի վերականգնումը հալված մագնեզիումով: Ավելի մաքուր վանադիում ստացվում է երկյոդիդի ջերմային քայքայմամբ:

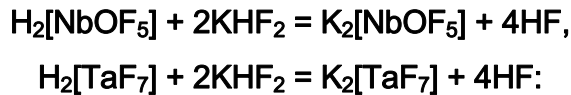
Քանի որ մշակման ենթարկվող հանքանյութում **նիոբիումի** և **տանտալի** բաժինը կազմում է ընդամենը տոկոսի հարյուրերորդական մասը, ապա այն հարստացնում են որևէ եղանակով (մագնիսական, քիմիական, ֆլոտացման կամ գրավիտացիոն): Հարստացված խտանյութը (տարբեր մետաղների նիոբատներ և տանտալատներ) քայքայում են տաք պլավիկյան թթվով, սողայով եռակալմամբ կամ քլորացմամբ:

Քանի որ այդ մետաղները օժտված են շատ մոտ հատկություններով, ապա գործընթացի ամենադժվար, աշխատատար մասը նիոբիումի և տանտալի միացությունների բաժանումն է:

Ջրաֆտորիդային եղանակը հիմնված է նիոբիումի և տանտալի տարբեր ֆտորիդային կոմպլեքսներ առաջացնելու հատկության վրա. լուծույթի տաքացման ժամանակ հեպտաֆտորնիոբատը հիդրոլիզվում է՝ փոխարկվելով օքսիֆտորիդային կոմպլեքսի.

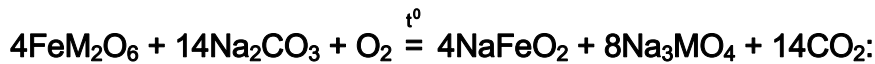


Երկաթի և ուրիշ խառնուրդներից բաժանելու համար լուծույթին ավելացնում են կալիումի հիդրոֆտորիդ: Այդ ժամանակ $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$ -ը անցնում է նստվածք, իսկ օքսոֆտորնիոբատը մնում է լուծույթում.



Բերված եղանակը ներկայումս տեղը զիջել է ավելի կատարելագործված մեթիլիզոբուրիլկետոնով կամ այլ լուծիչով լուծահանմանը:

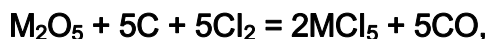
Նիոբիումտանտալային խտանյութը սոդայի կամ հիմքի հետ հալելիս առաջանում է նիոբատների և տանտալատների խառնուրդ.



Այդ նյութերը ջրում քիչ լուծելի են և հեշտ անջատվում են լուծույթ անցնող շատ խառնուրդներից: Երկաթի և մանգանի միացություններից նստվածքը մաքրում են աղաթթվով.

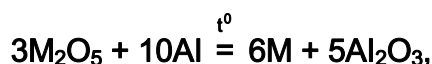
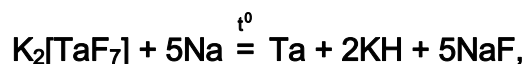


Նիոբիումի և տանտալի հանքանյութերի քլորացումը հանգեցնում է այդ մետաղների ցնդելի NbCl_5 -ի և TaCl_5 -ի առաջացմանը`



և կարող են ցնդեցումով հեշտ բաժանել խառնուրդներ պարունակող մետաղների քլորիդներից: Նիոբիումի և տանտալի քլորիդները բաժանվում են ֆոսֆորի օքսոքլորիդի հետ առաջացրած կոմպլեքսների ($\text{Nb, Ta} \text{Cl}_5 \cdot \text{POCl}_3$) մասնաթորումով:

Մետաղական նիոբիումը և տանտալը ստանում են մետաղաջերմային եղանակով կոմպլեքսային ֆտորիդների կամ օքսիդների վերականգնմամբ.



կարբիդով կամ ածխով օքսիդների վերականգնմամբ.

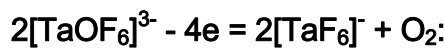


Այլումինաջերմային վերականգնման ժամանակ մետաղները այլումինի հետ առաջացնում են համահալվածք, որից այլումինը հեռացնում են վակուումում կրկնահալումով:

Նիոբիումը ստացվում է նաև $K_2[NbF_7]$ -ի, $NaCl$ -ի և KCl -ի խառնուրդի, իսկ տանտալը՝ $K_2[TaF_7]$ և Ta_2O_5 -ի խառնուրդի էլեկտրատարրալուծմամբ ($700\text{ }^\circ\text{C}$), օրինակ՝ $[TaF_2]^{3+}$ կատիոնի վերականգնման հետևանքով կաթոդի վրա անջատվում է տանտալ.



Անոդի վրա լիցքաթափվում են $[TaF_7]^{2-}$ -ի և Ta_2O_5 -ի փոխազդեցությունից առաջացած օքսիտորտանտալատները.



Անջատված թթվածինը փոխազդում է գրաֆիտե անոդի հետ՝ առաջացնելով ածխածնի մոնօքսիդ:

Մետաղների վերջնական մաքրումը իրականացվում է յոդիդային զտարկմամբ:

Արտադրվող վանադիումի մոտ **90 %**-ն օգտագործվում է լեգիրացված պողպատների ստացման համար: Վանադիումային պողպատները պարունակում են կարբիդներ, օրինակ՝ V_2C , V_8C_7 , որոնք, առաջացնելով մետաղի ամբողջ ծավալում տարածված մանր թելաբյուրեղներ, արտադրանքին տալիս են բարձր կարծրություն, մածուցիկություն, առաձգականություն և մաշակայունություն: Այդպիսի պողպատները օգտագործվում են զրահների, գործիքների, զսպանակների ու ռելսերի արտադրությունում: Ոսկու ու վանադիումի համահալվածքը կիրառվում է որպես դիմադրության ստանդարտ և օգտագործվում է պոտենցաչափերում:

Նիոբիումը օգտագործվում է որպես կարևոր լեգիրացնող հավելանյութ՝ որոշ հատուկ պողպատների և գունավոր մետաղների համահալվածքների համար: Յուրաքանչյուր տոննա պողպատի մեջ **200 գ** նիոբիում մտցնելը նկատելիորեն բարձրացնում է դրա կերամաշունչությունը, միևնույն ժամանակ չի հանգեցնում պլաստիկության կորստի: Նույնիսկ նիոբիումի չնչին քանակությունը խիստ բարձրացնում է մոլիբդենի, տիտանի և ցիրկոնիումի ամրությունը: **0,05 %** նիոբիում պարունակող այլումինը կորցնում է հիմքերի հետ փոխազդելու ունակությունը: Մինչև **900°C** նիոբիումը ուրանի հետ ռեակցիայի մեջ չի մտնում և այդ պատճառով կարող է օգտագործվել միջուկային էներգետիկայում ջերմատարրերի պաշտպանիչ թաղանթ պատրաստելու համար:

Տանտալի հիմնական կիրառման բնագավառը մետաղագործությունն է, որտեղ այն կիրառվում է որպես թթվածնազերծող: Բացի դրանից՝ այն օգտագործվում է որպես

քիմիապես կայուն մետաղ, դրանից (ինչպես նաև նիոբիումից) պատրաստում են քիմիական սարքավորումների կարևոր հանգույցները, ռեակտորներ, հալքանոթներ: Նուրբ թիթեղների և մետաղալարի ձևով այն անփոխարինելի նյութ է ոսկրային ու պլաստիկ վիրաբուժությունում (բացարձակապես չի գրգռում շփվող կենդանի հյուսվածքը):

6.5. ՀԻՆՉԵՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ԵՎ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Վանադիումի խմբի բոլոր մետաղները արտաքին տեսքով արծաթամոխրագույն (գույնով պողպատին հիշեցնող), բավականին բարձր հալման ու եռման ջերմաստիճաններով (աղ. 6.3) նյութեր են:

Աղյուսակ 6.3

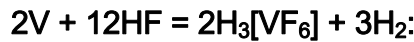
Հինգերորդ խմբի մետաղների հատկությունները

Հատկությունը	V	Nb	Ta
Հալման ջերմաստիճանը, °C	1920	2470	3000
Եռման ջերմաստիճանը, °C	3400	4760	5500
Հալման էնթալպիան, կՋ/մոլ	17,6	27,2	31,4
Գոլորշիացման էնթալպիան, կՋ/մոլ	458,6	696,6	753,1
Փոշեցրման էնթալպիան, կՋ/մոլ	514,2	725,9	782,0
Խտությունը, գ/սմ ³	6,11	8,57	16,65
Կարծրությունը՝ ըստ Մոոսի սանդղակի	6	~6	6
Էլեկտրական դիմադրությունը մկ • Օհմ • սմ	2, 4, 8	12,5	12,45
Յունգի մոդուլը, ԳՊա	127,6	104,9	185,7
Ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալը՝ E ⁰ (M ⁵⁺ /M ⁰)	-0,25	-0,65	-0,81
E ⁰ (M ⁵⁺ /M ³⁺)	0,68	0,04	-

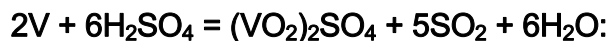
Բոլոր մետաղներն էլ բյուրեղանում են α-երկաթի կառուցվածքով:

Մետաղների մեջ **նիոբիումը** ունի գերհաղորդիչ վիճակի անցման ամենաբարձր ջերմաստիճանը (**9,2K**): Դրանք կռելի, կոփելի և պլաստիկ մետաղներ են: Ինչպես երևում է աղյուսակ 5.3-ից, **V – Ta** շարքում հալման ու եռման ջերմաստիճանները բարձրանում են: Հետաքրքիր է, որ գործնականորեն ատոմների միևնույն չափսերով և արտաքին էլեկտրոնային ամպի կառուցվածքով նիոբիումի ու տանտալի հալման ու եռման ջերմաստիճանները զգալիորեն տարբերվում են: Նույնը նկատվում է նաև դրանց բարդ միացություններում:

Հինգերորդ խմբի մետաղներից քիչ թե շատ քիմիապես ակտիվ է **վանադիումը**, սակայն դրա ակտիվությունը հարաբերական է: Այսպես, այն, բացառությամբ պլավիկյան թթվի, ոչ օքսիդիչ թթուներում չի լուծվում, իսկ պլավիկյան թթվում լուծվում է կայուն ֆտորիդային կոմպլեքսի առաջացմամբ.



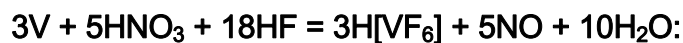
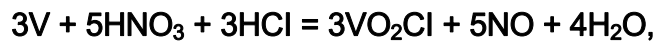
Տաքացման պայմաններում լուծվում է օքսիդիչ թթուներում.



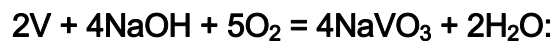
Արագ և ամբողջովին մինչև բարձրագույն օքսիդացման աստիճան վանադիումին օքսիդացնում են $HClO_4$, $HClO_3$, $HBrO_3$ և պերօքստերկծծմբական թթուները, օրինակ՝



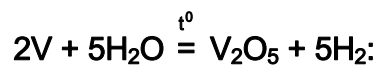
Վանադիումը լուծույթ անցկացնելու լավ ազդանյութեր են արքայաջուրը և պլավիկյան ու ազոտական թթուների խառնուրդը.



Օքսիդիչ միջավայրում ալկալիական մետաղների հիդրօքսիդները և կարբոնատները վանադիումը դանդաղորեն փոխարկում են վանադատների, օրինակ՝



Վանադիումի քիմիական ակտիվությունը զգալիորեն աճում է տաքացման ժամանակ. կարմիր շիկացման ջերմաստիճանում ջրով ինտենսիվորեն օքսիդանում է.

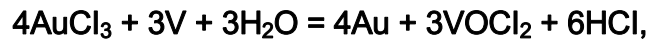


Վանադիումի փոշին տաքացման ժամանակ օդում կամ թթվածնի միջավայրում այրվում է՝ փոխարկվելով բարձրարժեք օքսիդի (V_2O_5): Ազոտի միջավայրում $1000^{\circ}C$ -ում առաջացնում է նիտրիդ (VN), $500-900^{\circ}C$ միջակայքում ջրածնի հետ առաջացնում է հիդրիդ (VH): Հայտնի են վանադիումի ֆոսֆիդները, կարբիդները, սիլիցիդները, բորիդները և սուլֆիդները: Դրանք ստացվում են բարձր ջերմաստիճանային պայմաններում պարզ նյութերի փոխազդեցությամբ:

Ավելի հեշտ է տեղի ունենում հալոգենների հետ ռեակցիան: Ֆտորի միջավայրում տաքացված վանադիումը փոխարկվում է VF_5 -ի, քլորի հետ ռեակցիան բերում է քառա-

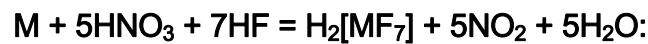
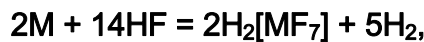
քլորիդի (VCl_4), բրոմի հետ՝ եռբրոմիդի (VBr_3), իսկ յոդի գոլորշիների հետ փոխազդեցությունը՝ VI_2 -ի (վանադիումի ավելցուկ):

Մետաղական վանադիումը դուրս է մղում ոսկուն, պլատինին, իրիդիումին իրենց աղերի լուծույթներից, իսկ Hg^{2+} -ին, Fe^{3+} -ին վերականգնում է մինչև Hg_2^{2+} , Fe^{2+} օքսիդանալով մինչև քառարժեք.

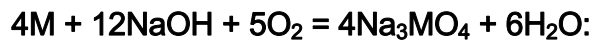


Նիոբիումը և հատկապես տանտալը ավելի մաշակայուն են, ինչը բացատրվում է դրանց մակերևույթի վրա օքսիդի պաշտպանիչ թաղանթի առկայությամբ:

Մետաղական նիոբիումն ու տանտալը ոչ օքսիդիչ (բացառությամբ HF -ի) ու օքսիդիչ թթուներում չեն լուծվում սենյակային պայմաններում և դանդաղորեն փոխազդում են պլավիկյան ու ազոտական թթուների խառնուրդների հետ.



Քիչ ավելի արագ փոխազդում են հիմքերի հալույթի հետ.



Նիոբիումի և տանտալի ձուլագանգվածները օդում մինչև կարմիր շիկացման ջերմաստիճան տաքացնելիս միայն խամրում են, և ռեակցիան կանգ է առնում: Փոշու ձևով դրանք $300^\circ C$ -ում թթվածնում այրվում են՝ փոխարկվելով բարձրագույն օքսիդների: Նիոբիումի փոշին ալկալիական մետաղների նիտրատների հալույթում բոցավառվում է.



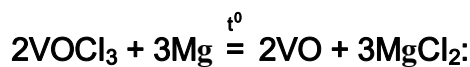
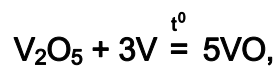
Հալոգենների հետ փոխազդեցությունը տեղի է ունենում բարձր ջերմաստիճաններում և միշտ առաջանում են հնգահալոգենիդներ: Բարձր ջերմաստիճաններում այդ մետաղները փոխազդում են նաև ծծմբի, ածխածնի, ազոտի, ծծմբաջրածնի և ամոնիակի հետ: Ջրածնի հետ ռեակցիան դարձելի է:

6.6. ՀԻՆՉԵՐՈՐԴ ԽՄՔԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԸ

Հինգերորդ խմբի տարրերը գտնվում են անցումային շարքի տարրերի առաջին կետում, ինչն էլ պայմանավորում է d-մակարդակի հարաբերական ցածր լրացվածությունը էլետրոններով և դրանից բխող «կոշտությունը», այսինքն՝ էլեկտրոնային ամպերի ցածր ձևափոխելիությունը: Դրա հետ կապված՝ թերմոդինամիկորեն ու կինետիկորեն ավելի կայուն են այդ տարրերի միացությունները «կոշտ» թթվածնի հետ (Նեկրասով-Գրինբերգ-Պիրսոնի «կոշտություն»-«կոշտություն» սկզբունքը):

Ավելի բազմազան է վանադիումի թթվածնային միացությունների քիմիան: Բացի ցածրարժեքից՝ մինչև բարձրարժեք օքսիդը այն առաջացնում է նաև միջանկյալ բաղադրություններով շատ ֆազեր:

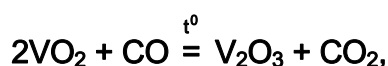
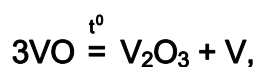
Վանադիումի երկարժեք օքսիդը (VO) ստացվում է 1700 °C-ում վանադիումի այլ օքսիդները ջրածնով կամ վանադիումով վերականգնելով VOF₃-ի կամ VOCl₃-ի գոլորշիները մագնեզիումի լարի վրայով անցկացնելով.

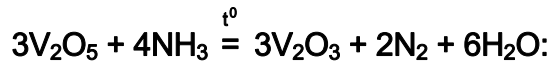
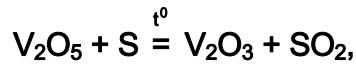


Այն մետաղական հաղորդականությամբ կարծր սև փոշի է: Ունի նատրիումի քլորիդի կառուցվածք և բնութագրվում է հոմոգենության լայն մարզով (VO_x, 0,86 ≤ x ≤ 1,25): Դրա մետաղական հաղորդականությունը բացատրվում է մասամբ լրացված d-օրբիտալների վերածածկմամբ, որը հանգեցնում է վանադիումի ատոմների միջև թույլ փոխազդեցության (O – V հեռավորությունը 0,289 նմ է): Վանադիումի (II) օքսիդը ցուցաբերում է հիմնային օքսիդների հատկություն. չի լուծվում հիմքերում, սակայն դանդաղորեն լուծվում է թթուներում: Օդում տաքացնելիս հեշտությամբ օքսիդանում է.

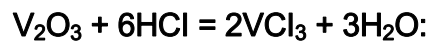


Վանադիումի եռարժեք օքսիդը (V₂O₃) կարելի է ստանալ մի քանի եղանակներով՝ VO անհամամասնացմամբ, VO₂-ը CO-ով վերականգնելով, V₂O₅-ը S-ի գոլորշիներում տաքացնելով, սակայն առավել հեշտորեն ստացվում է 450 °C-ում V₂O₅-ը ամոնիակով վերականգնելով.

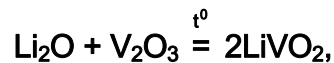




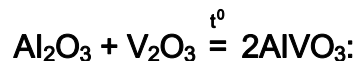
Վանադիումի (III) օքսիդը $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ -ի կառուցվածքով սև, դժվարահալ փոշի է: Այն բնութագրվում է նկատելի հոմոգենության մարզով: Քիմիական բնույթով V_2O_3 -ը ցուցաբերում է նկատելի հիմնային հատկությունների գերազանցմամբ երկդիմի հատկություններ: Լուծվում է թթուներում՝ առաջացնելով վանադիում (III) աղերի կանաչ լուծույթներ, օրինակ՝



Հիմքերում չի լուծվում: Տարբեր մետաղների օքսիդների հետ տաքացնելիս առաջացնում է վանադատներ (III), օրինակ՝



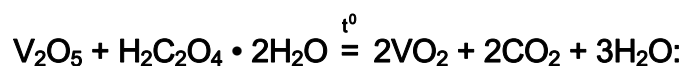
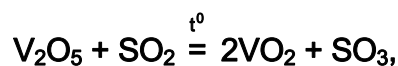
կամ խառը օքսիդներ, օրինակ՝



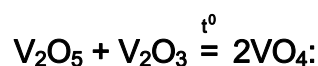
Օդում տաքացնելիս փոխարկվում է V_2O_5 -ի, ածխի հետ 1200°C -ում տաքացումը հանգեցնում է VC-ի առաջացման:

Վանադիումի (III) օքսիդը օգտագործվում է գունավոր ապակիների ստացման համար, ինչպես նաև որպես կատալիզատոր՝ առաջնային սպիրտների քայքայման ժամանակ:

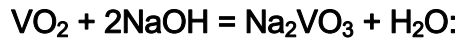
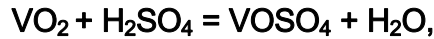
Վանադիումի (V) օքսիդի վերականգնումը ծծմբային գազով կամ թրթնջկաթթվով հանգեցնում է մուգ կապույտ, ռուբիլի կառուցվածքով, շատ նեղ հոմոգենության մարզով վանադիումի (IV) օքսիդի առաջացման:



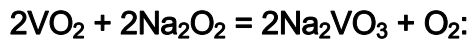
Այդ նյութի ստացման հարմար եղանակ է առանց օդի հոսքի 800°C -ում V_2O_3 -ի և V_2O_5 -ի հավասարամոլային խառնուրդի տաքացումը:



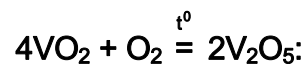
Վանադիումի (IV) օքսիդին նույնպես բնորոշ են երկդիմի հատկությունները. լուծվելով թթուներում՝ առաջացնում է վանադիլի աղեր, իսկ հիմքերի հետ՝ վանադատներ (IV).



Փոխազդում է Na_2O_2 -ի հետ.

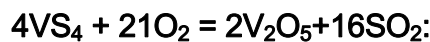


Օդում տաքացնելիս օքսիդանում է.



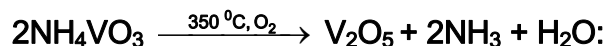
Վանադիումի օքսիդների մեջ ավելի հայտնի և կարևոր է **վանադիումական անհիդրիդը** (V_2O_5), որը վանադիումի քիմիական տեխնոլոգիայի հիմնական արգասիքն է:

Արդյունաբերության մեջ վանադիումի բարձրարժեք օքսիդը անմիջականորեն ստացվում է հանքային հումքի մշակման ժամանակ: Այսպես, եթե վանադիումը արտագատում են ծծումբ պարունակող **պատրոնիտ** հանքանյութից, ապա դրա թրծման ժամանակ միանգամից ստացվում է V_2O_5 .

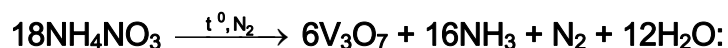


Վանադիում պարունակող այլ ելանյութերից V_2O_5 -ի ստացման եղանակը ներկայացված է վանադիումի ստացման բաժնում:

Լաբորատոր եղանակով V_2O_5 ստացվում է օդում ամոնիումի մետավանդատի քայքայմամբ.

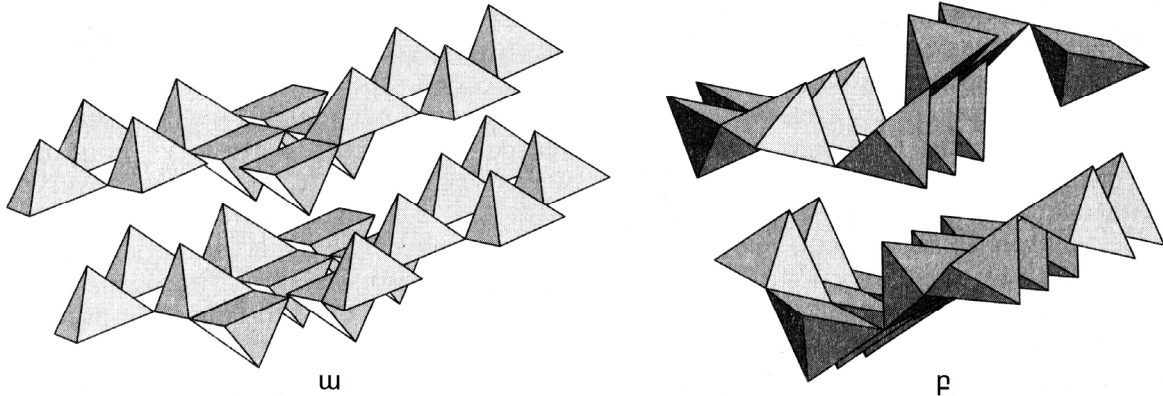


Գործընթացը NH_3 -ի անջատմամբ է սկսվում 200°C -ում, որը կարող է վերականգնել վանադիումի (V) օքսիդը: Հակառակ պարագայում ռեակցիան պետք է իրականացնել 350°C -ում օդում բաց հախճապակե թասիկում: Օդի մուտքի նվազեցման ժամանակ, կախված տաքացման գործելակարգից (ռեժիմ), կարող են ստացվել V_3O_7 և V_4O_9 օքսիդները: Չեզոք միջավայրում աղի քայքայման արգասիք է V_3O_7 -ը.



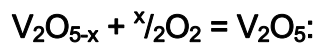
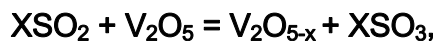
Վանադիումի բարձրարժեք օքսիդի կառուցվածքի հիմքում ընկած են իրար գուգահեռ զիգզագաձև շղթաներում փոփոխակի կողերով միացած $[\text{VO}_5]$ -ի աղավաղված

քառակուսի բուրգերը (նկ. 6.1, ա): Հայտնի է նաև փոփոխակայուն խառը դասավորությամբ զուգահեռ շղթաներից կազմված ձևափոխությունը (նկ. 6.1, բ):

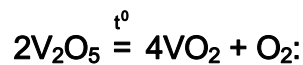


Նկ. 6.1. V₂O₅-ի կառուցվածքը.
ա) կայուն ձևափոխությունը, բ) փոփոխակայուն ձևափոխությունը

Վանադիումի (V) օքսիդը ջրում վատ լուծվող (սենյակային ջերմաստիճանում 100 գ հազեցած լուծույթը պարունակում է 0,07 գ օքսիդ), դեղնանարնջագույն թունավոր փոշի է: Ըստ թթվածնի՝ ունի ոչ մեծ անտարրաչափության մարզ, այսինքն՝ հակված է տաքացման ժամանակ դարձելիորեն կորցնել թթվածին: Ըստ երևույթին, հենց դրանով է պայմանավորված դրա կատալիտիկ ազդեցությունը SO₂-ը SO₃-ի օքսիդացման ռեակցիայում:

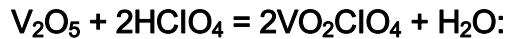


Վանադիումի (V) օքսիդի լրիվ քայքայումը տեղի է ունենում 700 °C-ում.

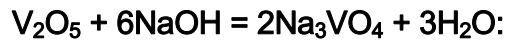
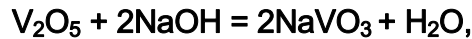


Այս ռեակցիայի վրա է հիմնված խոշոր բյուրեղային վանադիումի (IV) օքսիդի ստացումը:

Չնայած վանադիումի բարձրագույն օքսիդը երկդիմի է, սակայն թթվային հատկությունները գերակշռում են: Այդ պատճառով երբեմն անվանում են վանադիումական անհիդրիդ, չնայած համապատասխան թթուն ազատ վիճակում հայտնի չէ: Վանադիումի (V) օքսիդը հեշտությամբ լուծվում է թթուներում՝ առաջացնելով երկօքսովանադիումի (VO₂²⁺) իոններ, օրինակ՝



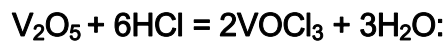
Ալկալիներով մշակման ժամանակ առաջացնում է տարբեր բաղադրություններով վանադատներ, օրինակ՝



Վանադիումի (V) օքսիդը ցուցաբերում է թույլ արտահայտված օքսիդիչ հատկություններ, օրինակ՝ ջրային լուծույթում տեղի է ունենում հետևյալ փոխազդեցությունը.



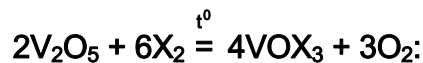
Հետաքրքիր է, որ տաքացված V_2O_5 -ը գազային քլորաջրածնով մշակելիս վերականգնում տեղի չի ունենում, այլ ստացվում է օքսիքլորիդ (VOCl_3).



Հակառակը, բրոմաջրածնական թթուն բացարձակ սպիրտի միջավայրում վանադիումի (V) օքսիդը վերականգնում է մինչև վանադիումի (III) բրոմիդ.

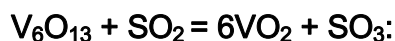
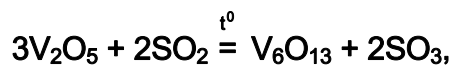


Ֆտորի և քլորի հետ 450°C -ում առաջացնում է VOX_3 բաղադրությամբ օքսիդալուզենիդներ.

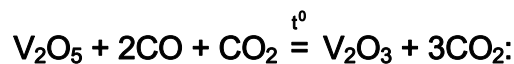


Ծծումբը վերականգնում է V_2O_5 -ը մինչև VO_2 (300°C) և մինչև V_2O_3 (480°C):

Վանադիումի (V) օքսիդը մինչև 500°C SO_2 -ի հետ չի ռեակցում, 500°C -ում հնգօքսիդը փոխարկվում է V_6O_{13} բաղադրությամբ օքսիդի, իսկ 650°C -ում VO_2 -ի.

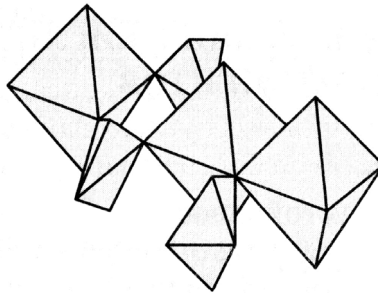


V_2O_5 -ը CO և CO_2 գազային խառնուրդում վերականգնվում է մինչև V_2O_3 .



Ածխածնի հետ V_2O_5 -ի փոխազդեցության արգասիքների բաղադրությունը կախված է պայմաններից՝ V_6O_{13} (600°C), V_6O_{13} -ի, VO_2 -ի և V_3O_5 -ի խառնուրդ (750°C) և V_2O_3 -ի ու VOC -ի խառնուրդ (800°C):

V_2O_5 -ի և VO_2 -ի միջև գոյություն ունեն V_nO_{2n+1} բաղադրությամբ մի շարք ֆազեր, որոնցից բավականին ուսումնասիրված են V_3O_7 -ը, V_4O_9 -ը և V_6O_{13} -ը, իսկ VO_2 -ի և V_2O_3 -ի միջև V_3O_5 և Մագնելի ֆազերը (V_4O_7 , V_5O_9 -ը, V_6O_{11} -ը, V_7O_{13} -ը և V_8O_{15} -ը, որոնք ունեն V_nO_{2n-1} ընդհանուր բանաձևը ($4 \leq n \leq 8$) և կառուցվածքով մոտ են ռութիլին: Դրանք առաջանում են $[VO_6]$ ութանիստով, որոնց մի մասը զուգակցված է կողերով (նկ. 6.2):



Նկ. 6.2. V_3O_7 -ի կառուցվածքը

Մագնելի ֆազերը պարամագնետիկների հատկություններով մուգ փոշիներ են:

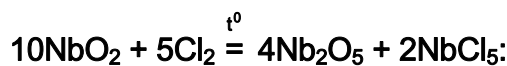
Վանադիումի (V) օքսիդը օգտագործվում է ուլտրամանուշակագույն ճառագայթները կլանող ապակիներ պատրաստելու համար, ինչպես նաև որպես կատալիզատոր՝ ծծմբական թթվի արտադրությունում, սպիրտների օքսիդացման, օլեֆինների ջրածնավորման, ինչպես նաև անիլինային սևի ստացման համար:

Նիոբիումը և տանտալը նույնպես առաջացնում են տարբեր օքսիդային ֆազեր, սակայն այդ համակարգերը, համեմատած վանադիում-թթվածին համակարգի հետ, ավելի քիչ են ուսումնասիրված:

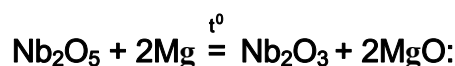
Նեոբիումի (V) օքսիդի վերականգնումը ջրածնով 1000°C -ում հանգեցնում է սև գույնի ռուտիլի կառուցվածքով NbO_2 -ի առաջացման:

Նիոբիումի (IV) օքսիդը ջրում, թթուներում և հիմքերում վատ է լուծվում, օժտված է վերականգնիչ հատկությամբ:

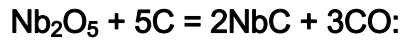
Բարձր ջերմաստիճաններում օդում փոխարկվում է Nb_2O_5 -ի: Փոխազդում է Cl_2 -ի հետ.



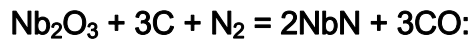
Նեոբիումի (III) օքսիդը ստացվում է Nb_2O_5 -ը թույլ տաքացման պայմաններում Mg -ով կամ 1250°C -ում ջրածնով վերականգնելով.



Այն ջրում, թթուներում (բացառությամբ HF-ի) և հիմքերում չլուծվող սևակապտագույն փոշի է: Օդում Nb_2O_5 -ն ածխի հետ ջրածնի միջավայրում 1200°C տաքացնելիս փոխարկվում է NbC -ի:



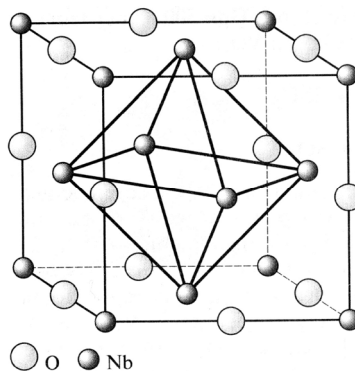
Եթե ածխի հետ տաքացումը իրականացվում է ազոտի միջավայրում, ապա ստացվում է NbN .



Նիոբիումի քառարժեք ու եռարժեք օքսիդների միջև գոյություն ունեն $\text{Nb}_{3n+1}\text{O}_{8n-2}$ ($5 \leq n \leq 8$) բաղադրություններով մի ամբողջ շարք ֆազեր:

Նիոբիումի (V) օքսիդը 1700°C -ում ջրածնով կամ նիոբիումով վերականգնելիս ստացվում է խորանարդային կառուցվածքով, մետաղական էլեկտրահաղորդականություն ունեցող, մոխրագույն NbO :

Նիոբիումի (II) օքսիդի կառուցվածքի յուրահատկությունն այն է, որ ունի կարգավորված թթվածնային թափուրություն (նկ. 6.3): Այդ միացությունում նիոբիումի ատոմները միավորված են ութանիստային կլաստերումներում, որոնցում $\text{Nb} - \text{Nb}$ հեռավորությունը ($0,293$ նմ) մոտենում է մետաղում նույնանման հեռավորությանը ($0,298$ նմ):

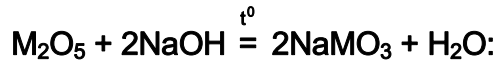


Նկ. 6.3. NbO օքսիդի կառուցվածքը

Տանտալը վանադիումի և նիոբիումի համեմատ ավելի քիչ է հակված ցածրարժեք օքսիդներ առաջացնելու, չնայած կան փորձագիտական տվյալներ TaO_2 , Ta_2O_3 , TaO և T_2O օքսիդների մասին:

Նիոբիումի և տանտալի բարձրարժեք օքսիդները ստացվում են նույն եղանակներով, ինչ վանադիումի բարձրարժեք օքսիդը: Դրանք դժվարահալ (համապատասխանաբար 1490°C և 1870°C), քիմիապես չեզոք սպիտակ փոշիներ են: Ի տարբերություն վանադիումի (V) օքսիդի՝ դրանք գործնականորեն օքսիդիչ հատկություններ չեն

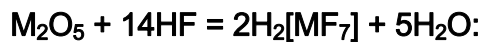
ցուցաբերում: Միայն երկար ժամանակ ջրածնի հոսքում շիկացնելիս Nb_2O_5 -ը վերականգնվում է NbO_2 -ի, տանտալի (V) օքսիդը ընդհանրապես ջրածնով չի վերականգնվում: Լուծելի վիճակի անցկացնելու համար դրանք հալեցնում են հիմքերի և կալիումի պիրոսուլֆատի հետ կամ մշակում են խիտ ալավիկյան թթվով: Ալկալիների հետ ռեակցիան հանգեցնում է նիոբատների և տանտալատների առաջացման, օրինակ՝



Պիրոսուլֆատի հետ հալեցնելիս ստացվում են ջրով հեշտ քայքայվող օքսադեր, օրինակ՝



Պլավիկյան թթվի հետ փոխազդեցության ժամանակ առաջանում են կոմպլեքսային ֆտորիդներ.



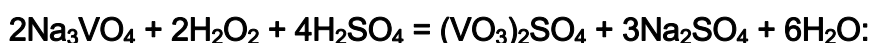
Ընդհանրացնելով ասվածը՝ կարելի է նկատել որ խմբում վերևից ներքև բարձրարժեք օքսիդների հալման ջերմաստիճանները աճում են, ինչը պայմանավորված է կապի իոնայնության աճով:

6.7. ՀԻՆՉԵՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Հինգերորդ խմբի բոլոր տարրերի համար հայտնի են պերօքսիդային միացություններ, որոնց կայունությունն աճում է վանադիումից տանտալ անցման ժամանակ: Դրանք հիմնականում մետաթթուների ու օրթթթուների ածանցյալներ են, և ստացվում են՝ թթվածնի ատոմների մի մասը կամ բոլորը O_2^{2-} պերօքսիդային խմբով փոխարինելով:

Ջրային լուծույթներում կայուն, վանադիումի (V) տարատեսակ օքսոմիացությունները պայմանավորում են բազմաթիվ տարբեր պերօքսովանադիումային իոնների գոյությունը:

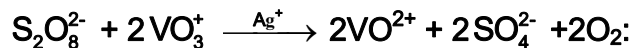
Վանադիումի (V) օքսիդի նստվածքի կամ վանադատների թթվեցրած լուծույթների վրա ջրածնի պերօքսիդ ավելացնելիս ստացվում է վառ կարմիր լուծույթ, ինչը պայմանավորված է VO_3^+ պերօքսոկատիոնի առաջացմամբ.



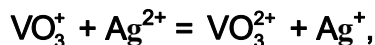
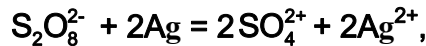
Ուժեղ թթվային միջավայրում տաքացնելիս տեղի է ունենում դրա վերականգնում մինչև վանադիլ կատիոնի.



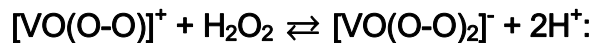
Նույն գործընթացը տեղի է ունենում ուժեղ օքսիդիչների (կոբալտ (III), քլոր, պերսուլֆատ) ազդեցությամբ: Պերսուլֆատի հետ ռեակցիան կատալիզվում է արծաթի իոններով.



Մեխանիզմը ներառում է արծաթի (II) իոնների առաջացումը, որոնք օքսիդացնում են VO_3^+ -ին մինչև VO_3^{2+} ռադիկալը, որն էլ հեշտորեն քայքայվում է՝ առաջացնելով VO^{2+} և թթվածին.

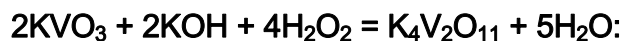


Զեզոքին մոտ միջավայրում ջրածնի պերօքսիդի ավելցուկում գոյություն ունեն դեղին $[\text{VO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})]^-$ երկպերօքս-անիոններ, որոնք գտնվում են մոնոպերօքս կոմպլեքսների հետ հավասարակշռության մեջ.



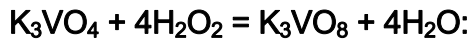
$\text{M}^{\text{I}}\text{H}_2\text{VO}_6$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{K}, \text{Rb}$) բաղադրությամբ նյութերը հավանաբար պարունակում են $[\text{VO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})]^{-}$ իոններ:

Պիրովանադատների պերօքսիդային ածանցյալները, օրինակ՝ $\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, որոնք ունեն $\text{K}_4[(\text{O}-\text{O})_2\text{OV}-\text{O}-\text{VO}(\text{O}-\text{O})_2]$ կառուցվածք, ստացվում են հիմնային միջավայրում պիրովանադատների, մետավանադատների կամ վանադիումի (V) օքսիդի և ջրածնի պերօքսիդի փոխազդեցությամբ.



Հիմնային միջավայրում նատրիումի մետավանադատի լուծույթին ջրածնի պերօքսիդի խիտ լուծույթի աստիճանական ավելացման ժամանակ լուծույթի գույնը հաջորդաբար փոխվում է դեղինի, կանաչի ու վերջապես մուգ կապույտի, ինչը պայմանավորված է համապատասխանաբար $[\text{VO}_2(\text{O}-\text{O})_2]^{3-}$, $[\text{VO}(\text{O}-\text{O})_3]^{3-}$ և $[\text{V}(\text{O}-\text{O})_4]^{3-}$ անիոնների առաջացմամբ: Պինդ վիճակում անջատված են միայն քառապերօքս վանադատներ, օրի-

նակ՝ K_3VO_8 , որը ստացվում է 30 %-անոց ջրածնի պերօքսիդին օրթովանադատի խիտ լուծույթ ավելացնելիս.



Տաքացնելիս այն քայքայվում է պայթյունով.

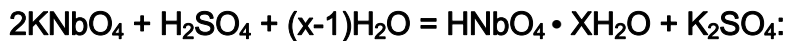


Վանադիումի պերօքսիդային թթուներ չեն ստացվում:

Նիոբիումի և տանտալի պերօքսոմիացությունների մասին տեղեկությունները շատ քիչ են: Հայտնի է, որ նիոբատների և տանտալատների լուծույթների վրա ջրածնի պերօքսիդով ազդելիս ստացվում անգույն պերօքսիդային միացություններ, օրինակ՝ $KNbO_4$.

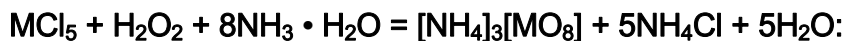


Նոսր ծծմբական թթուն պերօքսոնիոբատներին և պերօքսոտանտալատներին փոխարկում է պերօքսոթթուների, որոնք կարող են անջատվել դեղին $HNbO_4 \cdot xH_2O$ և անգույն $HTaO_4 \cdot xH_2O$ բյուրեղների տեսքով.



Ամենայն հավանականությամբ այդ թթուները պարունակում են $-OH-$ և $-O-O-$ կամրջակային խմբեր:

Թթվային միջավայրում գոյություն ունեն $[MO_2(H_2O)]^+$ բաղադրությամբ անգույն պերօքսոկատիոններ: Ջրածնի պերօքսիդի ավելցուկի և $pH > 8$ -ի դեպքում ջրային լուծույթից բյուրեղանում են քառապերօքսո միացություններ.

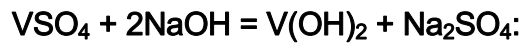


6.8. ՀԻՆԳԵՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՀԻՂՐՕՔՍԻԴՆԵՐԸ ԵՎ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՂԵՐԸ

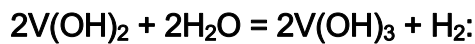
Խմբում վերևից ներքև կտրուկ աճում է բարձր օքսիդացման աստիճանով միացությունների կայունությունը: Նիոբիումի ու տանտալի ջրային լուծույթների քիմիան սահմանափակվում է միայն +5 օքսիդացման աստիճանով միացություններով, իսկ այն դեպքում, երբ վանադիումը առաջացնում է +2-ից մինչև +5 բոլոր օքսիդացման աստիճաններով միացություններ: Որպես կանոն, ջրային լուծույթներում վանադիումի (V) միացու-

թյունները կայուն են հիմնային միջավայրում, իսկ թթվայինում՝ վանադիումի (IV) միացությունները:

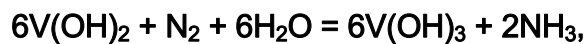
Վանադիումի (II) միացությունները: Վանադիումի երկարժեք աղերի լուծույթների վրա հիմքով ազդելիս առաջանում է **վանադիումի (II)** հիդրօքսիդի դարչնագույն նստվածք.



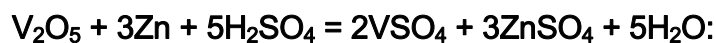
Այն ցուցաբերում է հիմնային հատկություններ և ջրով արագ օքսիդանում է.



Վանադիումի (II) հիդրօքսիդը ստանալու ու պահպանելու համար անհրաժեշտ է չեզոք կամ վերականգնիչ միջավայր: Այդ նյութը այնքան ուժեղ վերականգնիչ է, որ օդի ազոտին և հիդրօքսիլամինին վերականգնում է մինչև ամոնիակ.

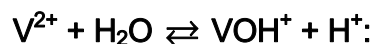


Վանադիումի բարձրարժեք միացությունների թթվեցրած լուծույթների ցինկի փոշով կամ էլեկտրական հոսանքով վերականգնումը հանգեցնում է $[\text{V(H}_2\text{O)}]^{2+}$ իոններ պարունակող մանուշակագույն լուծույթների առաջացման, օրինակ՝ հետևյալ ռեակցիայով.



Ծծմբաթթվական միջավայրից սպիրտով աղակման միջոցով կարելի է անջատել երկաթ արջասպին նմանակառույց **վանադիումի արջասպի** ($\text{VSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) մանուշակագույն բյուրեղներ:

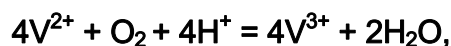
Ջրային լուծույթներում վանադիումի (II) աղերը թույլ հիդրոլիզվում են.

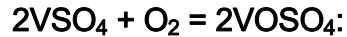


Ուժեղ օքսիդիչների ազդեցությամբ (օզոն, քլորատ, պերմանգանատ և այլն) վանադիումի (II) աղերը քանակապես փոխարկվում են վանադիում (V)-ի.

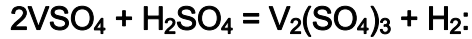


Վանադիումի (II) աղերը օդում թթվածնով հեշտությամբ օքսիդանում են մինչև վանադիում (III) և (IV).

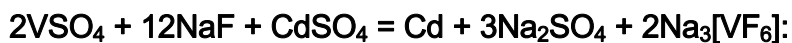




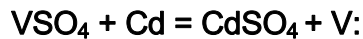
Վանադիումի (II) աղերի լուծույթները նույնիսկ թթվեցնելիս դանդաղ քայքայվում են՝ անջատելով ջրածին.



Վանադիումի (II) աղերի վերականգնիչ ակտիվությունն ուժեղանում է վանադիում (III)-ը կայուն ֆտորիդային կոմպլեքսում կապող ֆտորիդ իոնների առկայության ժամանակ: Այդպիսի պայմաններում վանադիումի (II) աղերն ի վիճակի են որոշ մետաղների աղերի լուծույթներից վերականգնել այդ մետաղները, օրինակ՝

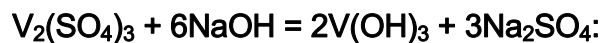


Հարկ է նշել, որ ֆտորիդ իոնների բացակայության դեպքում ռեակցիան ընթանում է հակառակ ուղղությամբ.



V^{2+} իոնների կայունությունը օքսիդացման հանդեպ ուժեղանում է դրանց հետ կոմպլեքսային միացություններ առաջացնող անիոնների առկայության ժամանակ: Մի քիչ ավելի կայուն են օքսիդացման հանդեպ **Տուտտոնի աղեր** անվանվող կրկնակի սուլֆատները՝ $\text{M}_2\text{V}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}$ և Cs): Դրանք սպիրտով աղարկվում են հավասարամոլ քանակությամբ վանադիումի ու ալկալիական մետաղների սուլֆատներ պարունակող լուծույթներից:

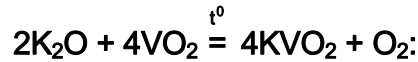
Վանադիումի (III) միացությունները: Վանադիում (III) հիդրօքսիդը փխրուն, կեղտոտ, կանաչ նստվածքի ձևով անջատվում է pH 4-5-ի դեպքում վանադիում (III) աղերն ու կոմպլեքսները հիմքերով, հիմնային կարբոնատներով ու ամոնիակով մշակելիս: $\text{V}(\text{OH})_3$ նույնպես կարելի է ստանալ վանադատ իոնների կատոդային վերականգնմամբ.



Վանադիումի (III) հիդրօքսիդը ցուցաբերում է հիմնային հատկություններ, այն աստիճանաբար փոխարկվում է դիասպորի ($\alpha\text{-AlOOH}$) կառուցվածքով օքսո ձևի (VOOH): Ուժեղ վերականգնիչ է, օդում հեշտությամբ օքսիդանում է՝ դառնալով դարչնագույն.



Վանադիումի (III) հիդրօքսիդը հիմքերում չի լուծվում, սակայն **վանդատը (III) (հիպովանդատ)**, օրինակ՝ KVO_2 , կարելի է ստանալ բարձր ջերմաստիճանում կալիումի օքսիդի ու վանադիումի (IV) օքսիդի փոխազդեցությամբ.

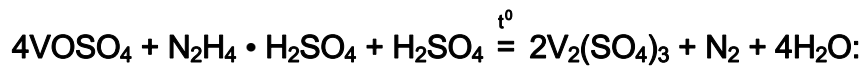


Հողալկալիական մետաղների եռարժեք **վանդատները**, օրինակ՝ CaV_2O_4 , ունեն շահնելի բյուրեղական վանդակը, այսինքն՝ **խառը օքսիդներ** են:

Վանադիումի (III) աղերը ստացվում են վանադիլի աղերի էլեկտրաքիմիական վերականգնմամբ, V_2O_3 -ի և թթուների փոխազդեցությամբ կամ թթվային միջավայրում վանադիումի տարբեր օքսիդացման աստիճանով միացությունների համամասնացմամբ, օրինակ՝

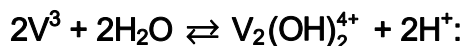
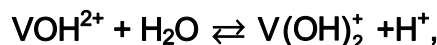
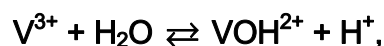


Սինթեզի հարմար եղանակ է տաքացման պայմաններում թթվային միջավայրում վանադիլի աղերի ու հիդրոլիզի փոխազդեցությունը.

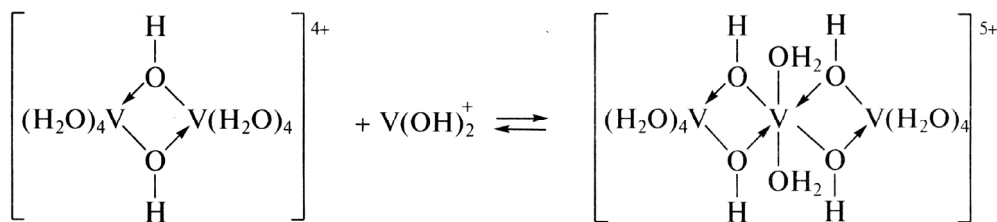


Ջրային լուծույթում առկա $[V(H_2O)_6]^{3+}$ իոնը, որը գոյություն ունի միայն ուժեղ թթվային միջավայրում, ունի մուգ կանաչ գույն: Վանադիում (III) աղերը ենթարկվում են հիդրոլիզի, որը ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգահեռ ուժեղանում է:

Վանադիումի (III) միացությունների հիդրոլիզը ավելի խորն է ընթանում, քան վանադիում (II) ածանցյալներինը.



Հետագա հիդրոլիզի արդյունքում (pH 3,2 - 3,5) երկու OH կամրջակային կապերով երկմիջուկային կոմպլեքսը փոխարկվում է բազմամիջուկային իոնների, օրինակ՝



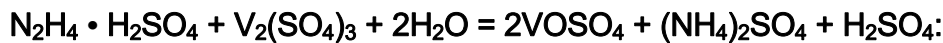
Վանադիումի (III) միացությունները ջրային լուծույթներում օքսիդացման հանդեպ անկայուն են, կլանում են թթվածին և դանդաղ փոխարկվում վանադիում (IV) ածանցյալների.



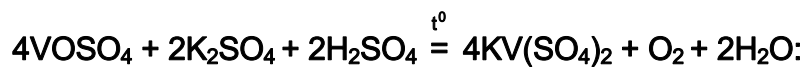
Ուժեղ օքսիդիչներով հիմնային միջավայրում օքսիդանում են մինչև վանադատ (V), օրինակ՝



Ավելի թույլ օքսիդիչները (սելենական և սելենային թթուներ, հիդրազին սուլֆատ և այլն) փոխարկում են դրանց վանադիլի միացությունների.



Վանադիումի եռլիցք V^{3+} կատիոնը այլ եռլիցք կատիոնների նման առաջացնում է կարմրամանուշակագույն շիբեր՝ $MV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ($M = NH_4, K, Rb$ և Cs): Վանադիումի ու կալիումի կրկնակի սուլֆատը ($KV(SO_4)_2$) կարելի է ստանալ՝ վանադիլի և կալիումի սուլֆատները խիտ ծծմբական թթվի հետ եռացնելով.



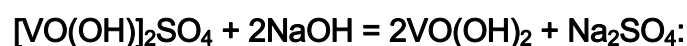
Այդ պայմաններում վանադիումի (IV) միացությունները անհամամասնացվում են V^{3+} -ի և V_2O_5 -ի, վերջինս փոխազդում է խիտ ծծմբական թթվի հետ՝ անջատելով թթվածին:

Վանադիումի (IV) միացությունները: V^{4+} իոնի բարձր լիցքը և փոքր շառավիղը ջրային լուծույթներում դրա գոյությունը դարձնում են անհնարին, այդ պատճառով վանադիումի (IV) միացություններն օքսոմիացություններ են:

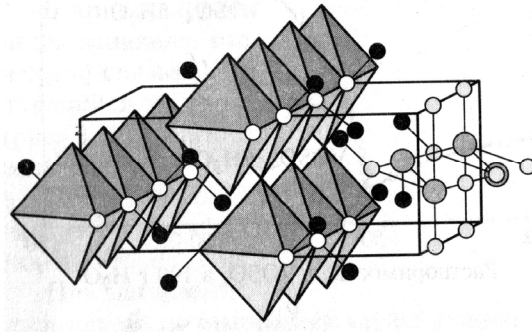
Վանադիլի աղերի ու հիմքերի փոխազդեցության ժամանակ (1:1) ստացվում է $VO(OH)^+$.



OH^- իոնի հետագա ավելացումը հանգեցնում է դարչնագույն $VO(OH)_2$ -ի նստվածքի առաջացման.



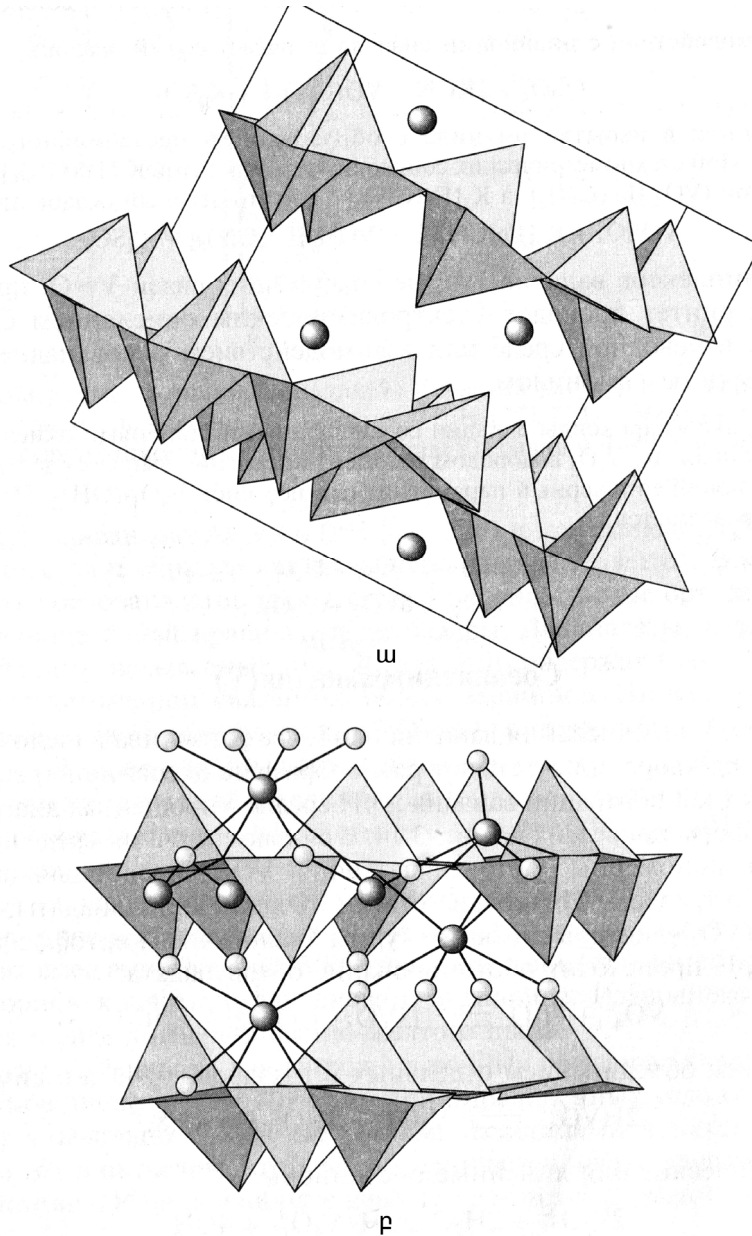
Բյուրեղական $VO(OH)_2$ -ը կազմված է շղթաներում իրար միացած $[VO_5]$ ութանիստերից (նկ. 6.4):

Նկ. 6.4. VO(OH)_2 -ի կառուցվածքը

Վանադիլի հիդրօքսիդը $200\text{ }^\circ\text{C}$ -ում փոխարկվում է կիսահիդրատի ($2\text{VO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), իսկ $300\text{ }^\circ\text{C}$ -ում՝ անջուր VO_2 -ի:

Վանադիումի օքսիհիդրօքսիդը երկդիմի հատկության շնորհիվ լուծվում է և՛ հիմքերում, և՛ թթուներում: Հիմնային միջավայրում կայուն են հեշտ օքսիդացող տարբեր բաղադրություններով դարչնագույն վանադատներ (IV) կամ վանադիտներ: Այսպես, բյուրեղական ձևով անջատված են մետավանադիտները (M_2VO_3), պիրովանադիտները ($\text{M}_2\text{V}_2\text{O}_5$), օրթովանադիտները (M_4VO_4) և տետրավանադիտները ($\text{M}_2\text{V}_4\text{O}_9$):

Տարբեր բաղադրություններով վանադիտները ստացվում են նաև վանադիումի երկօքսիդի ու ակտիվ մետաղների օքսիդների կամ հիդրօքսիդների հավելմամբ: Օրինակ՝ կալցիումի համար ստացված են CaV_3O_7 , CaV_2O_9 , CaVO_3 և CaV_2O_5 բաղադրություններով վանադիտներ: Դրանց կառուցվածքներում չկան առանձին վանադատ (IV) իոններ. դրանք կառուցված են շերտերում ընդհանուր կողերով միացած $[\text{VO}_5]$ քառակուսի բուրգերից (նկ. 6.5):



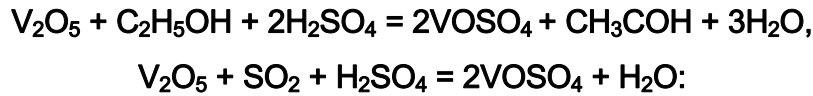
Նկ. 6.5. CaV_2O_7 և CaV_4O_9 վանադիտների կառուցվածքները

Կալցիումի ատոմները զբաղեցնում են շերտերի միջև դատարկությունները: Երկարժեք մետաղների MVO_3 բաղադրությամբ շատ վանադիտներ ունեն **պերովսկիտի** կառուցվածք:

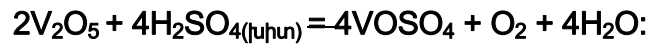
Թթվային միջավայրում առկա են **օքսովանադիլ (IV)** կամ **վանադիլ (VO_2^{2+})** իոններ, որոնք, որպես կանոն, գոյություն ունեն լուծույթին վառ կապույտ (պղնձարջասպի նման) գունավորող օքսկոնմալեքսների ($[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ կամ $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$) ձևով:

Վանադիլ իոնում առկա է $\text{V} = \text{O}$ կրկնակի կապ ($0,155\text{-}0,168$ նմ), որը բավականին կարճ է միակի կապից ($\sim 0,23$ նմ):

Վանադիումի (IV) միացություններից առավել շատ օգտագործվում է **վանադիլի սուլֆատը**, որը ստացվում է վանադիումի (V) օքսիդը թթվային լուծույթում սպիրտով, ծծմբային գազով և այլ վերականգնիչներով վերականգնելիս.



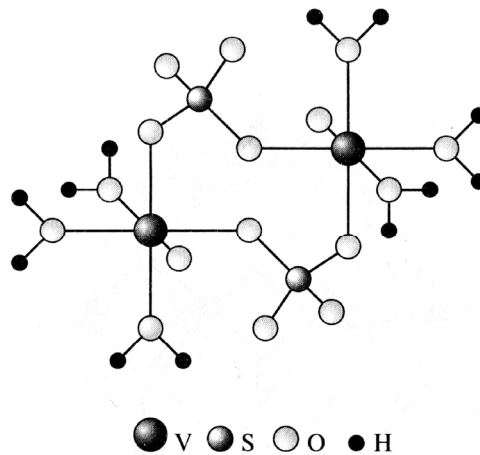
Վանադիլի սուլֆատը ստացվում է նաև երկար ժամանակ վանադիումի (V) օքսիդը ծծմբական թթվի հետ տաքացնելիս.



Այն կարող է ստացվել նաև ծծմբական թթվի միջավայրում վանադատները (V) հիդրազինի հետ տաքացնելով.

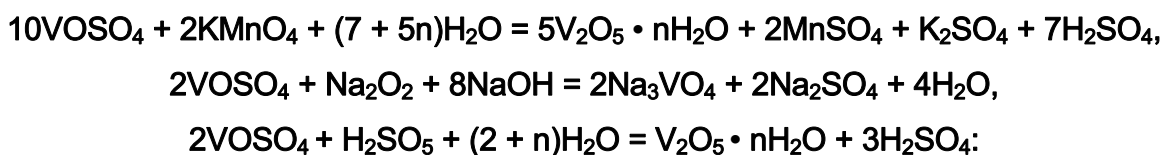


Վանադիլի աղերի բյուրեղահիդրատներում, օրինակ՝ $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, որն անջատվում է տաք ծծմբաթթվական լուծույթից, որպես կանոն, առկա են ութանիստի կամ քառակուսի բուրգի ձև ունեցող առանձնացված, $\text{V} = \text{O}$ մեկ կապ պարունակող վանադիլի իոնները (նկ. 6.6):

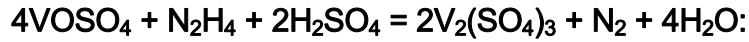


Նկ. 6.6. $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -ի կառուցվածքը

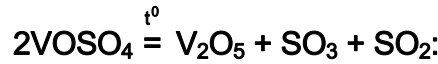
Վանադիլի աղերը թթվային, հիմնային և չեզոք միջավայրում օքսիդանում են կամ վանադիում (V) օքսիդի կամ վանադատների.



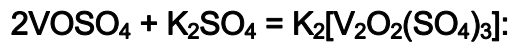
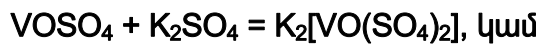
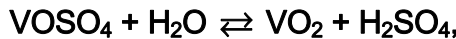
Միևնույն ժամանակ վերականգնիչների ազդեցությամբ փոխարկվում են վանադիումի ցածրարժեք միացությունների ածանցյալների, օրինակ՝



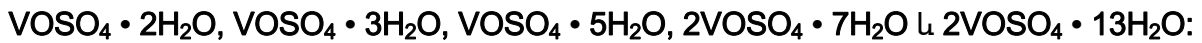
Վանադիլի սուլֆատը տաքացնելիս քայքայվում է.



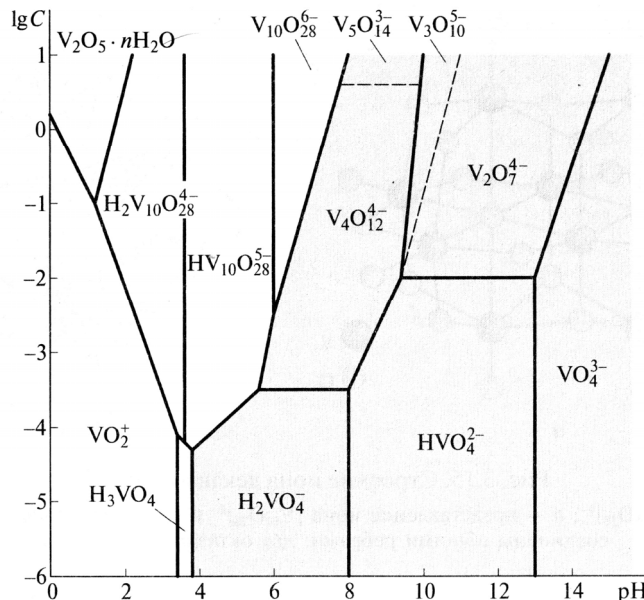
Ջրով հիդրոլիզվում է, իսկ ալկալիական մետաղների սուլֆատների հետ առաջացնում է կրկնակի սուլֆատներ.



Հայտնի են վանադիլի սուլֆատի հետևյալ հիդրատները.

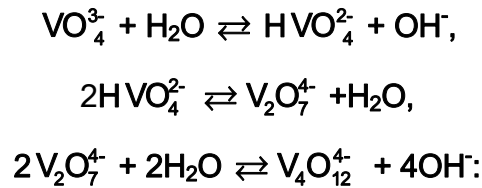


Վանադիումի (V) միացությունները: Վանադիումի բարձր օքսիդացման աստիճանը կայուն է հիմնային միջավայրում: Հիմնային լուծույթում առկա են տարատեսակ օքսանիոններ, որոնց բաղադրությունը կախված է վանադիումի կոնցենտրացիայից ու միջավայրի pH-ից: Տարբեր իոնային ձևերի պարզեցված տրամագիրը բերված է նկ. 6.7-ում:



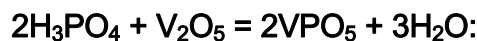
Նկ. 6.7. Ջրային լուծույթում վանադիումի (V) տարբեր ձևերի հարաբերության կախվածությունը pH-ից և վանադիումի կոնցենտրացիայից

Ուժեղ հիմնային (**pH 13**) միջավայրում գերակշռում են ուղղանկյուն քառանիստի կառուցվածքով մոնոմերային օրթովանադատ (VO_4^{3-}) իոնները: Դրանց համապատասխանում են պինդ օրթովանադատներ, օրինակ՝ Na_3VO_4 , $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ և այլն: Դրանք համապատասխան օրթոֆոսֆատներին նմանակառույց են: pH-ի իջեցման ժամանակ տեղի է ունենում օրթովանադատի պրոտոնացում և առանձին քառանիստների հաջորդական միացում նախ երկչափերի, այնուհետև՝ ցիկլիկ կամ գծային օքստանիոնի:



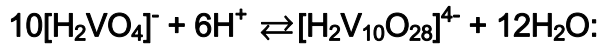
Դրանք մտնում են տարբեր մետավանադատների բաղադրության մեջ: Այսպես, կախված pH-ից նատրիումի վանադատի (V) ջրային լուծույթներից՝ կարելի է նստեցնել Ag_3VO_4 օրթովանադատ (pH 5,6-5,8) և AgVO_4 մետավանադատ (pH 4,5): Երկվանադատները, որոնց հաճախ ֆոսֆատների նման անվանում են **պիրովանադատներ**, պարունակում են ընդհանուր գագաթներով միացած երկու քառանիստերից կազմված VO_3^- իոններ: Ոչ մի անջուր մետավանադատում VO_3^- իոն հայտնաբերված չէ. դրանք պարունակում են թթվածնի ընդհանուր ատոմներով միացած $[\text{VO}_4]$ քառանիստերից կազմված երկար շղթաներ: **Քառամետավանադատներում** այդպիսի չորս քառանիստեր միավորվում են $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ ցիկլիկ իոնում: Հատկապես այդ իոններն են գերակշռում 0,01 մոլ/լ-ից բարձր վանադիում պարունակող վանադատների (V) ջրային լուծույթներում pH 8-10 ժամանակ:

Նման գործընթացներ ընթանում են նաև օրթոֆոսֆատների լուծույթներում: **Օրթոֆոսֆատների և օրթովանադատների** կառուցվածքների նմանությունն է վկայում քանակաչափական քանակությամբ վերցրված օրթոֆոսֆորական թթվի ու վանադիումական անհիդրիդի խառնուրդի տաքացման ժամանակ ստացվող VPO_5 խառը օքսիդի առաջացման փաստը.



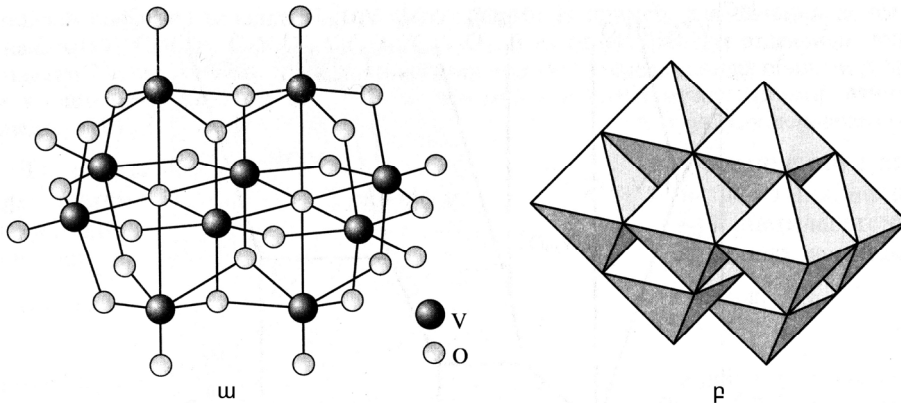
Ի տարբերություն ֆոսֆորի՝ ջրային լուծույթներում վանադիումին բնորոշ է վեց կոորդինացման թիվը: Այդ պատճառով որոշակի պայմանների առկայության դեպքում $[\text{VO}_4]$ քառանիստերը փոխարկվում են բազմամիջուկային օքստանիոնում իրար միա-

ցած ութանիստերի: Դրանցից բավականին հայտնի է pH 2-7 միջակայքում կայուն դեկավանադատը.



Այդ իոնը պարունակող լուծույթները վառ նարնջագույն են:

Ուսումնասիրված են տարբեր մետաղների դեկավանադատներ, որոնցից, օրինակ, պասկոիտը ($\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$) բնության մեջ հանդիպում է հանքատեսակի ձևով: $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ իոնը կազմված է ընդհանուր կողերով միացված տասը $[\text{VO}_6]$ ութանիստերից: Դրա ութանիստերի շերտին վերևից ու ներքևից համակցվում են ընդհանուր կողերով միակցած ևս երկու զույգ ութանիստեր: Արդյունքում առաջանում է ամփոփ բարձր սիմետրիկությամբ կառուցվածք (նկ. 6.8):



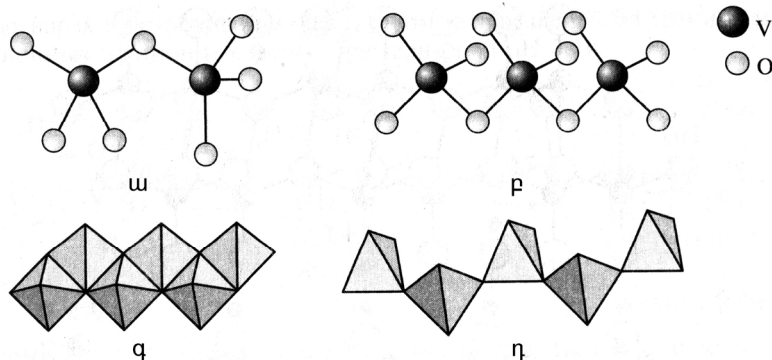
Նկ. 6.8. Դեկավանադատ իոնի կառուցվածքը.

$[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ -ի կառուցվածքը (ա), $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ իոնի ներկայացումը բազմանիստի ձևով (բ)

Դեկավանադատ իոնը և անցումային այլ մետաղների պոլիօքստանիոնները, որոնց կառուցվածքը բաղկացած է ընդհանուր կողերով կամ նիստերով միացած $[\text{MO}_6]$ ութանիստերից, անվանվում են իզոպոլիանիոններ, իսկ դրանցով առաջացած աղերը՝ իզոպոլի միացություններ:

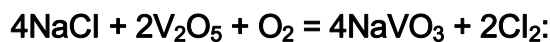
Վեց կոորդինացման թիվը բնորոշ է նաև մետավանադատների հիդրատներին, օրինակ $\text{KVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ կամ $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, որոնց կառուցվածքում հայտնաբերված են անվերջ շղթայում կողերով միացված, ուժեղ դեֆորմացված $[\text{VO}_6]$ ութանիստեր (նկ. 6.9): Վանադիումի (V) օքսիդը հիմքերի հետ հալեցման ժամանակ առաջացող եռավանդատներում (KV_3O_4) և հնգավանադատներում ($\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$) առկա են կա՛ն առանձին անիոններ, կա՛ն ընդհանուր կողերով ընդհանրացված ութանիստերի շերտեր (նկ. 6.9, ա և բ), կա՛ն բուրգեր: Որոշ անջուր մետավանադատներում պարունակվում են ընդհա-

նուր գագաթներով միացված քառանիստերի շղթաներ ներկայացնող $(VO_3)_n^{n-}$ իոններ (նկ. 6.9, գ):

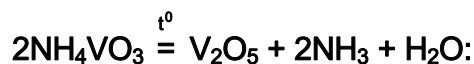
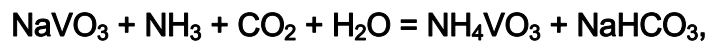


Նկ. 6.9. $Na_4V_2O_7$ -ում $V_2O_7^{4-}$ իոնի կառուցվածքը (ա), $Na_5V_3O_{10}$ -ում $V_3O_{15}^{5-}$ (բ), $KVO_3 \cdot H_2O$ պոլիմերային անիոնի (գ) և KVO_3 -ի (դ) կառուցվածքները

Նատրիումի մետավանադատ կարելի է ստանալ թթվածնի միջավայրում վանադիումի հնգօքսիդի և նատրիումի քլորիդի փոխազդեցությամբ.

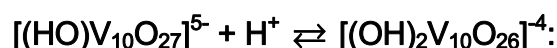
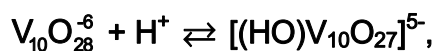


Ստացված աղը նատրիումի քլորիդի նման փոխազդում է ամոնիակի և ածխաթթու գազի հետ.



Առաջարկվել է այս եղանակը օգտագործել սողայի ստացման համար, քանի որ այդ դեպքում, ի տարբերություն Սոլվեի եղանակի, հնարավոր է խուսափել աղային թափոնների առաջացումից:

pH-ի իջեցման ժամանակ դեկավանադատ իոնն աստիճանաբար պրոտոնացվում է: Այդ դեպքում վանադիումի հետ միացած թթվածնի որոշ ատոմներ փոխարկվում են OH խմբերի.



Այդ մասնիկներում հիդրօքսո խմբերի ավելացմանը զուգընթաց դրանց կայունությունն ու լիցքը ցածրանում են. առանձին դեկավանադատ իոններ սկսում են փոխազդել իրար հետ՝ առաջացնելով կողերով միացված $[VO_6]$ ութանիստերից կազմված ժա-

պավեններ: Յուրաքանչյուր այդպիսի ժապավենը կազմված է $[VO_6]$ ութանիստերի երկու շերտից: Շերտերի միջև տեղավորվում են $V - OH$ բարձր բևեռվածության հետևանքով թթվային դիսոցման բերող ջրի մոլեկուլներ.

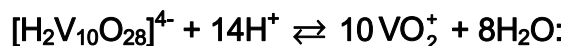


Առաջացած միացությունները պայմանականորեն անվանում են **վանադիումական** թթուներ, որոնք առաջացնում են կոլոիդ լուծույթներ, ինչը խանգարում է պինդ վիճակում դրանց անջատելուն:

Պինդ վիճակում իրարից հիդրատացման աստիճանով տարբերվող մի շարք ձևով հիդրատացված վանադիումի (V) օքսիդը կարելի է նստեցնել բավականին խիտ լուծույթներից: Ժամանակի ընթացքում նստվածքը ինքնաբերաբար լուծվում է՝ առաջացնելով զոլ (կոլոիդային լուծույթ): Վառ գունավորված կայուն զոլեր ստացվում են նաև հալված վանադիումի (V) օքսիդը ջրի մեջ լցնելով:

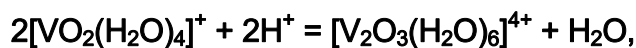
Վանադիումի (V) ցածր կոնցենտրացիաների մարզում [0,001 մոլ/լ-ից ցածր] ջրային լուծույթում օրթովանադատ իոնի պրոտոնացումը հանգեցնում է **օրթովանադիումական** ($H_3VO_4 \cdot 2H_2O$ կամ $VO(OH)_3(H_2O)_2$) թթվի առաջացման, որը կայուն է pH-ի շատ նեղ միջակայքում (մոտ pH 3,5)՝ կատիոնային ու անիոնային մարզերի սահմանում:

Ուժեղ թթվային միջավայրում ջրային լուծույթներում վանադիում (V)-ը գոյություն ունի երբեմն **վանադինի** իոն անվանվող միամիջուկային կատիոնային **երկօքսովանադիումի** (VO_2^+) ձևով.

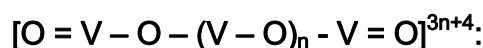


$[VO_2(H_2O)_4]^+$ իոններ պարունակող դեղին լուծույթները բավականին կայուն են:

Երկօքսովանադիումի իոնները խիտ ծծմբական ու քլորական թթուների միջավայրում առաջացնում են **դիմերներ**.

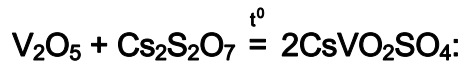


որոնք լուծույթին տալիս է մուգ կարմիր գույն: Ծծմբական թթվի 13-16 Մ-անոց լուծույթում դրանք պոլիմերվում են երկար շղթայում.



Ջրային լուծույթներից վանադինի պինդ աղեր չեն անջատվում. դրանք ստացվում են պինդ ֆազային եղանակով: Օրինակ՝ թթվածնի միջավայրում (վանադիումի վերա-

կանգնումը կանխելու համար) վանադիումի (V) օքսիդը ցեզիումի պիրոսուլֆատի հետ հալեցնելիս ստացվում են CsVO_2SO_4 -ի բյուրեղներ.



Ալկալիական մետաղի իոնների բացակայության ժամանակ ստացվում է $\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2$.

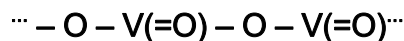


Երկու միացություններում էլ առկա են թթվածնի ատոմներով ու սուլֆատային կամրջակային խմբերով իրար միացված վանադիումի ատոմներից կազմված շղթաներ:

Ցեզիումի նիտրատի առկայությամբ ծխացող ազոտական թթվի ու վանադիումի փոխազդեցության ժամանակ առաջանում է $\text{Cs}[\text{VO}_2(\text{NO}_3)_2]$ աղը.



որում ցեզիումի ատոմներն առաջացնում են շղթաներ, իսկ մոնոդենտատային նիտրատային խմբերը լրացնում են մետաղի կոորդինացման թիվը մինչև 5.



Երկօքսովանադիում (V) անջուր **նիտրատը** ստացվում է՝ ացետոնիտրիլում վանադիումը ազոտի երկօքսիդով օքսիդացնելով.



Ռեակցիայի արգասիքը ջրով քայքայվող աղյուսակարմիր փոշի է:

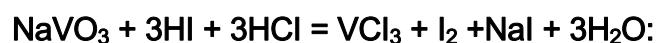
Ալկալիական մետաղների **վանադատները** լավ լուծվում են ջրում:

Վերականգնիչների ազդեցությամբ **վանադատների (V)** ջրային լուծույթներն ու հալույթները փոխարկվում են վանադիումի ցածրարժեք միացությունների: Ջրային լուծույթներում վերականգնումը իրականացնում են թթվային միջավայրում: pH~2-ի ժամանակ վերականգնումը հանգեցնում է VO^{2+} կատիոնի առաջացման.



Վանադատների (V) լուծույթները երկար ժամանակ եռացնելիս փոխարկվում են **վանադիումի (IV)** ածանցյալների, որի վկայությունը կապույտ գույնի առաջացումն է:

Թթվային լուծույթում յոդաջրածինը **վանադիում (V)**-ը փոխարկում է **վանադիումի (III)**.



Վանադատների լուծույթներ երկար ժամանակ եռացնելիս փոխարկվում են վանադիումի (IV) ածանցյալների, որի վկայությունն է գունավորման առաջացումը:

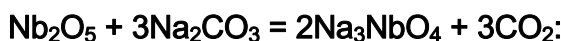
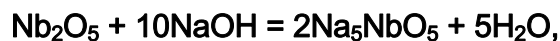
Ակտիվ մետաղները, ինչպիսիք են ցինկը, ալյումինը, մագնեզիումը և այլն, թթվային միջավայրում աստիճանաբար վանադատ իոնները վերականգնում են մինչև $V(IV)$, $V(III)$ և վերջապես $V(II)$ միացությունների: Այդ դեպքում անգույն լուծույթները (VO_4^{3-} կամ $V_4O_{12}^{4-}$ իոնները) աստիճանաբար անցնում են նարնջագույնի ($V_{10}O_{28}^{6-}$), կանաչի ($V_{10}O_{28}^{6-}$ -ի և VO^{2+} -ի խառնուրդ), կապույտի (VO^{2+}), կանաչի (V^{3+}) և մանուշակագույնի (V^{2+}):

Վանադատ իոնների ոչ լրիվ վերականգնումը հանգեցնում է տարբեր օքսիդացման աստիճաններով (օրինակ՝ +4 և +5, +3 և +4) վանադիում պարունակող բազմամիջուկային միացությունների առաջացման: Հեքսավանադատային անիոնը ($[HV_2^{+5}V_4^{+4}O_{15}]^{3-}$) կայուն է pH 7,5 – 8,7-ի պայմաններում: pH 4 – 6,4 միջակայքում գոյություն ունեն 6 դեկավանադատներ +4 և +5 խառը օքսիդացման աստիճաններով, որոնցում V^{+5} -ի 2-ից 7 ատոմները տեղակալված են V^{4+} ատոմներով: Դրանցից կայուն են միայն $HV_7^{+5}V_3^{+4}O_{26}]^{4-}$ և $HV_3^{+5}V_7^{+4}O_{24}]^{4-}$ իոնները: Խառը (IV և V) իզոպոլիանիոնները հաճախ ունեն գունդ հիշեցնող բարդ կառուցվածք:

Նիոբիումի և տանտալի միացությունները: Նիոբիումի և տանտալի միացությունների ջրային լուծույթների քիմիայի մասին ավելի քիչ է հայտնի:

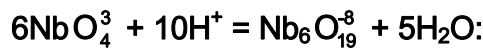
Նիոբիումի և տանտալի հնգահալոգենիդների ջրային լուծույթները հիմքով չեզոքացնելիս ստացվում են օքսիդների հիդրատացված ($M_2O_5 \cdot XH_2O$) դոնդողանման նստվածքներ, որոնց բաղադրությունը կախված է փորձի պայմաններից: Դրանց պահպանման կամ տաքացման ժամանակ ընթանում է օլյացիայի և օկսոլյացիայի գործընթաց, իսկ ջրազրկումը ավարտվում է M_2O_5 -ի առաջացմամբ:

Օքսիդները ալկալիների կամ կարբոնատների հետ հալեցնելիս ստացվում են տարբեր բաղադրություններով ($NaMO_3$, NaM_3O_8 , $Na_2M_4O_{11}$, Na_3MO_4 , Na_5MO_5 և $Na_2M_8O_{21}$) նիոբիատներ և տանտալատներ.

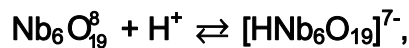


Նշված աղերում նիոբիումի և տանտալի ատոմները գտնվում են թթվածնային ութանիստի կենտրոնում: Օրինակ՝ նատրիումի կամ կալիումի մետանիոբիատները ($MNbO_3$) ունեն պերովսկիտի կառուցվածք: Նատրիումի օրթոնիոբիատում (Na_3NbO_4) $[NbO_6]$ ութանիստերը $Nb_4O_{16}^{12-}$ իոնում իրար հետ միացած են չորս ընդանուր կողերով,

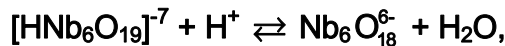
իսկ նրանց միջև դատարկություններում տեղավորված են նատրիումի իոնները: Հալվածքը ջրով լուծահանման ժամանակ նիոբիատներն ու տանտալատները անցնում են լուծույթ՝ առաջացնելով pH-ից կախված տարբեր օքստանիոններ և հիդրօքստանիոններ: Այսպես, ուժեղ հիմնային միջավայրում գերակշռում են վեց կոորդինացման թվով միամիջուկային $[\text{MO}_2(\text{OH})_4]^{3-}$ մասնիկները, որոնք միջավայրի թթվայնությունը իջեցնելիս անդարձելիորեն միավորվում են վեց $[\text{MO}_4]$ ութանիսերից կազմված $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ վեցամիջուկային իզոպոլիանիոնների մեջ.



Հաջորդաբար թթվեցումը (նիոբիումի համար մինչև pH 5, իսկ տանտալի համար pH 10) հանգեցնում է հիդրատացված օքսիդների նստեցման.



pH-ը 9-ի դեպքում.



pH-ը 4,5-ի դեպքում.



Տաքացման ժամանակ իզոպոլիանիոբիատներն ու իզոպոլիտանատալատները անցնում են մետա ձևի.



Նիոբիատների ծծմբաթթվական լուծույթներում 10^{-2} մոլ/լ կոնցենտրացիայի ժամանակ առկա են $[\text{NbO}(\text{SO}_4)_2]^-$ և $[\text{NbO}_2(\text{SO}_4)]^-$ կոմպլեքսները: Այդպիսով լուծույթների վրա ցինկով ազդելիս տեղի է ունենում նիոբիումի մասնակի վերականգնում մինչև +4, և առաջանում է կարմրադարչնագույն լուծույթ:

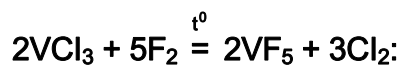
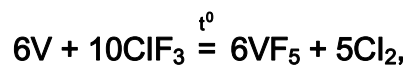
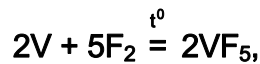
Նիոբիումի հնգարժեք միացությունների ծծմբաթթվական լուծույթների էլեկտրատարրալուծման ժամանակ տեղի է ունենում նիոբիումի վերականգնում մինչև ցածրարժեքների: Ստացված կարմրադարչնագույն լուծույթի վրա կալիումի սուլֆատով ազդելիս առաջանում են նիոբիումի սուլֆատային կոմպլեքսի ($[\text{K}_4(\text{H}_5\text{O}_2)][\text{Nb}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) բյուրեղներ: Այդ միացությունում նիոբիումի միջին օքսիդացման աստիճանը +3,67 է:

Տանտալատները այդ պայմաններում չեն վերականգնվում, ինչը թույլ է տալիս եզրակացնել, որ խմբում վերևից ներքև բարձր օքսիդացման աստիճանով միացությունների օքսիդիչ հատկությունները թուլանում են:

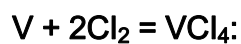
6.9. ՀԻՆՉԵՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՀԱՆՉԵՆԻՂՆԵՐԸ

5-րդ խմբի տարրերի **հալոգենիդների** բաղադրությունը միատեսակ չէ, այսպես, VX_5 բանաձևին համապատասխանում է միայն VF_5 ֆտորիդը, բարձրարժեք **քլորիդն** ունի VCl_4 բաղադրությունը, իսկ **բրոմիդը** և **յոդիդը՝** VX_3 այն դեպքում, երբ **նիոբիումի** և **տանտալի** համար հայտնի են բոլոր **բարձրարժեք** հալոգենիդները: **Վանադիումի** համար շատ թվով հնգահալոգենիդների ստացման անհնարիությունը բացատրվում է դրա ատոմի փոքր չափսերով. վանադիումով կոորդինացվող հալոգենի ատոմների թիվը $F - I$ շարքում նվազում է ծավալային (ստերիս) դժվարության պատճառով:

Հնգահալոգենիդներ: Հեշտ ցնդող անգույն VF_5 -ի բյուրեղները ստացվում են՝ տաքացված վանադիումի կամ դրա ցածրարժեք հալոգենիդների վրա ֆտորով կամ ClF_3 -ով ազդելով.



Վերջին երկու փոխազդեցությունների ժամանակ (եթե վանադիումը վերցված է ավելցուկով) հնարավոր է նաև VCl_4 -ի առաջացումը.

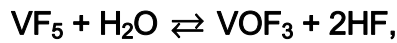


Վանադիումի հնգաֆտորիդի գոլորշիներում առկա են եռանկյուն երկբուրգի ձևով VF_5 -ի մոնոմերային մոլեկուլներ: Խտացված հնգաֆտորիդը կազմված է անվերջ շղթայուն ընդհանուր գազաթներով միավորված $[VF_6]$ ութանիստերից:

Սովորական ջերմաստիճանում դանդաղ հալվում է՝ վերածվելով նկատելի էլեկտրահաղորդականությամբ վառ դեղին հեղուկի: Ղա բացատրվում է մասնակի ինքնափոխանցմամբ.

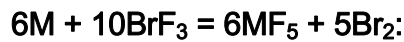


Վանադիումի հնգաֆտորիդը ուժեղ խոնավածուծ է. խոնավ օդում առաջացնում է օքսիֆտորիդ, իսկ հիմքով ազդելիս՝ վանադատներ.

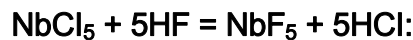


Դա ամենաուժեղ օքսիդիչներից մեկն է և լավ ֆտորացնող ազդանյութ է: Այն շատ օրգանական նյութերի օքսիդացնում է մինչև CF_4 , նույնիսկ սենյակային ջերմաստիճանում դանդաղ «ուտում» է ապակին:

Նիոբիումի և տանտալի բարձրարժեք ֆտորիդները նույնպես ստացվում են պարզ նյութերի անմիջական փոխազդեցությամբ, սակայն դրանք ավելի բարձր ելքով ստացվում են՝ այդ մետաղները ClF_3 -ով կամ BrF_3 -ով ֆտորացնելով.



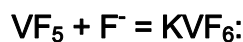
Նիոբիումի հնգաքլորիդը անջուր HF -ի ազդեցությամբ քանակապես փոխարկվում է բարձրարժեք ֆտորիդի.



Նիոբիումի և տանտալի ֆտորիդային ածանցյալները ատոմների փոքր չափսերի և ֆտորի d -օրբիտալների բացակայության պատճառով հատկություններով տարբերվում են դրանց մնացած հալոգենիդներից: Այդ մետաղների բարձրարժեք ֆտորիդները ուժեղ խոնավածուծ, օդում ճապաղող անգույն բյուրեղական նյութեր են, իրենց հատկություններով լրիվ նման են վանադիումի հնգաֆտորիդներին:

Վանադիումի խմբի բարձրարժեք ֆտորիդներին (ինչպես նաև մնացած բարձրարժեք հալոգենիդներին) բնորոշ է **լյուիսյան թթվայնությունը**, որը **V – Nb – Ta** շարքում և հալոգենի ատոմի էլեկտրաբացասականության աճման ժամանակ ուժեղանում է: Այսպիսով, հնգահալոգենիդների շարքում ամենաուժեղ Լյուիսի թթուն **տանտալ (V) ֆտորիդն** է: Դրա լուծույթը ֆտորաջրածնական թթվի հետ ամենաուժեղ գերթթուներից մեկն է և ցուցաբերում է կատալիտիկ հատկություն ցիկլոալկանների իզոմերացման ու ացետիլենային ածխաջրածինների պոլիմերացման ռեակցիաներում:

Լյուիսյան թթվության շնորհիվ հնգաֆտորիդները (ինչպես նաև մնացած բարձրարժեք հալոգենիդները) անիոնների հետ առաջացնում են կոմպլեքսային միացություններ, օրինակ՝



Ավելի կայուն են նիոբիումի ($K_2[NbF_5]$) և տանտալի ($K_2[TaF_7]$) կոմպլեքսային միացությունները, որոնց բնորոշ են բարձր կոորդինացման թվերը:

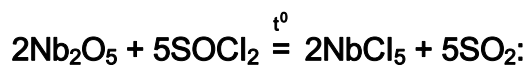
Ջրային լուծույթներում ֆտորիդային կոմպլեքսները ենթարկվում են հիդրոլիզի մինչև **օքսհալոգենիդների**: Հիդրոլիզի աստիճանը հինգերորդ խմբի մետաղների հիմնային հատկությունների ուժեղացման հետ, այսինքն՝ **վանադիումից տանտալ** անցման ժամանակ նվազում է: Այսպես, **ֆտորվանադատներն ու ֆտորնիոբիատները** արդեն պլավիկյան թթվի ջրային լուծույթում փոխարկվում են $[VOF_4]^-$ և $[NbOF_5]^{2-}$ **օքսանիոնների** կամ $[VF_4(OH)_2]^{2-}$ **հիդրօքսանիոնների**, իսկ **ֆտորտանտալատի** հիդրոլիզը դառնում է նկատելի միայն տաք ջրային լուծույթներում: Հատկապես դա է ընկած նիոբիումի ու տանտալի դասական եղանակով բաժանման հիմքում:

$H[M_2F_{11}] \cdot 4H_2O$ և $H[MF_6] \cdot H_2O$ բաղադրություններով **ֆտորնիոբիական և ֆտորտանտալական** թթուները կարելի է ստանալ պլավիկյան թթվում մետաղների բարձրարժեք օքսիդների լուծույթների գոլորշիացման ժամանակ:

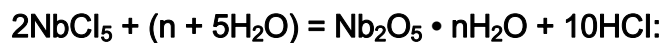
Մոլեկուլային կառուցվածքով **նիոբիումի** ու **տանտալի** մնացած բարձրարժեք հալոգենիդները ստացվում են տաքացման պայմաններում մետաղների հալոգենացմամբ կամ ածխի առկայությամբ բարձրարժեք օքսիդների հալոգենացմամբ.



Բարձրարժեք քլորիդների ստացման հարմար եղանակ է բարձրարժեք օքսիդների քլորացումը թիոնիլ քլորիդով, օրինակ՝

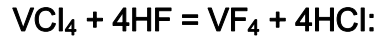


Բոլոր բարձրարժեք հալոգենիդները ցուցաբերում են **հալոգենահիդրիդների** հատկություն (հիդրոլիզի արգասիքները երկու թթուներ են՝ $M_2O_5 \cdot nH_2O$ և հալոգենաջրածնական), օրինակ՝



Քառահալոգենիդները: **Վանադիումի** քառահալոգենիդներից հայտնի են բոլորը՝ բացի յոդիդից:

Քառաֆտորիդը դեղնադարչնագույն փոշու ձևով ստացվում է՝ քառաքլորիդը անջուր HF-ով ֆտորացնելով.



Այն շատ խոնավածուծ է, ջրում առաջացնում է կապույտ լուծույթ.

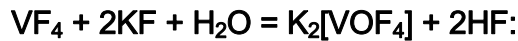


Անկայուն նյութ է և $100-120^\circ\text{C}$ -ում անհամամասնացվում է.

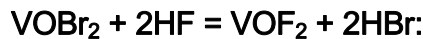


Պլավիկյան թթվում վանադիումի երկօքսիդի լուծույթի գոլորշիացման ժամանակ անջատվում են ուժեղ խոնավածուծ **հեքսաֆտորվանադիումական (IV) թթվի ($\text{H}_2[\text{VF}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)** մուգ կապույտ բյուրեղներ:

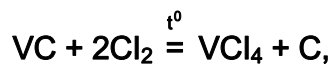
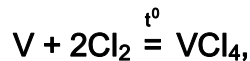
Վանադիումի քառաֆտորիդը որոշ ֆտորիդների ջրային լուծույթներով մշակելիս ստացվում են կոմպլեքսային **օքսֆտորիդներ**, օրինակ՝



Հայտնի է նաև **օքսիֆտորիդը**, որը ստացվում է՝ VOBr_2 -ը ֆտորաջրածնի հոսքում $600-700^\circ\text{C}$ -ում տաքացնելով.



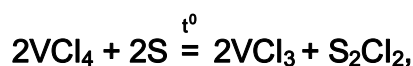
Վանադիումի քառաքլորիդը մածուցիկ, կարմրադարչնագույն լուծույթի ձևով ստացվում է տաքացման պայմաններում մետաղական վանադիումի, VCl_3 -ի, VC -ի, VN -ի քլորացմամբ կամ վանադիումական անհիդրիդի ու տիոնիլ քլորիդի, ծծմբի քլորիդների ու քառաքլոր ածխածնի գոլորշիների փոխազդեցությամբ.

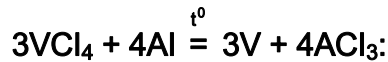


Ջրի հետ շփվելիս ակնթարթորեն հիդրոլիզվում է՝ առաջացնելով **վանադիլ քլորիդի** կապույտ լուծույթ.



Ջրածնով և ծծմբով վերականգնվում է մինչև VCl_3 , իսկ ալյումինով՝ մետաղական վանադիում.



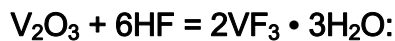


Վանադիումի (IV) բրոմիդն ունի քլորիդի հատկությունները, սակայն այն կայուն է -23°C -ից ցածր ջերմաստիճանում: Ի տարբերություն քառաֆտորիդի՝ VCl_4 և VBr_4 հալոգենիդները տաքացնելիս քայքայվում են ազատ հալոգենի և եռհալոգենիդի.



Եռհալոգենիդները: Վանադիումի եռհալոգենիդները շերտավոր կառուցվածքով նյութեր են: Բոլորը, բացի եռֆտորիդից, ստացվում են վանադիումի հալոգենացումով այն ջերմաստիճանների դեպքում, երբ բարձրարժեք հալոգենիդները ջերմապես անկայուն են:

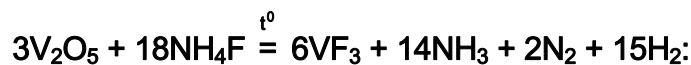
Սուլեկուլային կառուցվածքով վանադիումի եռֆտորիդը ջրային լուծույթից բյուրեղանում է մուգ կանաչ եռհիդրատի ($\text{VF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ձևով: Այն ստացվում է՝ վանադիումի (III) օքսիդը պլավիկյան թթվում լուծելով.



Առանց օդի հոսքի տաքացնելիս փոխարկվում է օքսոֆտորիդի.



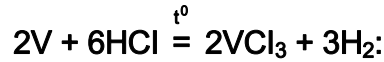
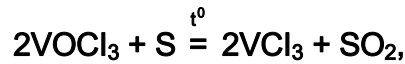
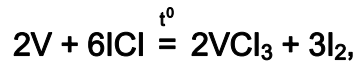
Անջուր վանադիումի (III) ֆտորիդ ստացվում է ամոնիումի հեքսաֆտոր վանադատի (III) ջերմային քայքայմամբ կամ վանադիումական անհիդրիդի և ավելցուկով պինդ ամոնիումի ֆտորիդի փոխազդեցությամբ.



Ֆտորվանադատներ (III), օրինակ՝ $\text{K}_3[\text{VF}_6]$, նույնպես կարելի է անջատել ջրային լուծույթներից:

Վանադիումի (III) քլորիդը մանուշակագույն խոնավածուծ նուրբ թեփուկների ձևով ստացվում է վանադիումի քառաքլորիդի ջերմային քայքայմամբ, մետաղական վանադիումի և ICl_3 -ի փոխազդեցությամբ, VOCl_3 -ի և S -ի խառնուրդի տաքացմամբ, ինչպես նաև գազային քլորաջրածնի ու մետաղական վանադիումի փոխազդեցությամբ.

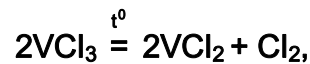




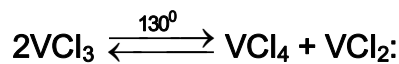
Այն լավ լուծվում է ջրում, ջրային լուծույթից բյուրեղանում է իրենց **քլորակվա-կոնալեքս** ($[VCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$) ներկայացնող $VCl_3 \cdot 6H_2O$ հիդրատի ձևով: Օդում տաքացնելիս նշված հիդրատը փոխարկվում է **օքսոքլորիդի** և V_2O_5 -ի խառնուրդի:



Անջուր **վանադիումի (III)** քլորիդը $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ում քայքայվում է.



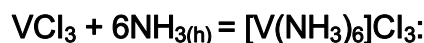
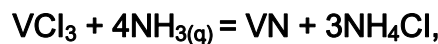
իսկ ազոտի միջավայրում տաքացնելիս անհամամասնացվում է.



Այն շատ խոնավածուծ է և ջրային գոլորշիներով քայքայվում է.

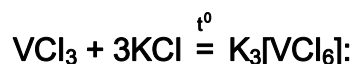


Հեղուկ կամ գազային ամոնիակի հետ փոխազդում է ըստ հետևյալ հավասարումների.

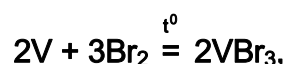


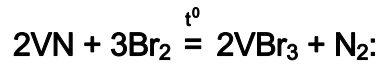
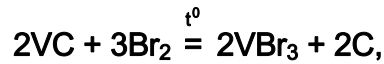
Ալկալիական մետաղների քլորիդների թթվեցրած լուծույթների հետ առաջացնում է կոնալեքսային աղեր ($Cs_2VCl_5 \cdot 4H_2O$, $Cs_3VCl_6 \cdot 4H_2O$):

Անջուր **հեքսաքլորվանադատներ (III)** ստացվում են՝ վանադիումի եռքլորիդը ալկալիական մետաղների քլորիդների հետ հալեցնելով, օրինակ՝



Վանադիումի (III) բրոմիդը օդում փոշիացվող սևականաչավուն բյուրեղների տեսքով ստացվում է տաքացման պայմաններում տարրերի անմիջական փոխազդեցությամբ, վանադիումի կարբիդի կամ նիտրիդի վրա չոր բրոմով ազդելով.

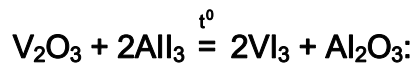
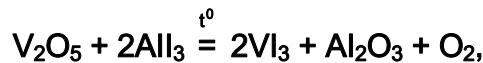
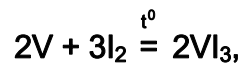




Կանաչ գույն ունեցող լուծույթներից բյուրեղանում են $\text{VBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ բյուրեղներ:

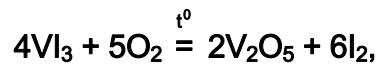
Անջուր VBr_3 -ը հեղուկ ամոնիակի հետ առաջացնում է բաց դարչնագույն ամիակատ ($[\text{V}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$):

Սևադարչնագույն վանադիումի (III) յոդիդը ստացվում է վակուումում, $150\text{-}280\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ում տարրերի անմիջական փոխազդեցությամբ, ինչպես նաև $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ում վակուումում V_2O_5 -ի կամ V_2O_3 -ի ու AlI_3 -ի հալույթի փոխազդեցությամբ.

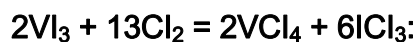


Բրոմիդի նման յոդիդը ուժեղ խոնավածուծ է, ջրում հեշտությամբ լուծվում է, լուծույթից անջատվում է հիդրատի ($\text{VI}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ձևով:

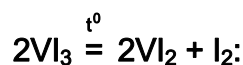
Եռյոդիդը $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ում օդում թթվածնով օքսիդանում է՝ անջատելով յոդ.



իսկ քլորի հետ փոխազդում է սենյակային ջերմաստիճանում.

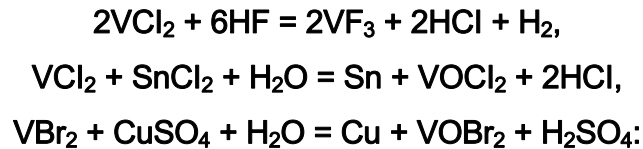


Քայքայվում է $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ում.

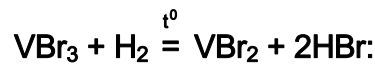


Երկհալոգենիդները: Վանադիումի երկհալոգենիդներում իոնայնության աստիճանը ավելի մեծ է, քան մնացած հալոգենիդներում, ինչը դրսևորվում է դրանց բարձր հալման ջերմաստիճանով և ցածր (աճում է ֆտորիդից յոդիդ) ցնդելիությամբ: Այսպես, վանադիումի երկֆտորիդը (VF_2) դեռևս $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ում ունի գոլորշիների ցածր ձնչում, այն դեպքում, երբ եռֆտորիդը ցնդում է $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ում, իսկ հնգաֆտորիդի գոլորշիների ձնչումը հասնում է մթնոլորտայինի արդեն $48\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ում:

Վանադիումի երկհալոգենիդները ջրում մանուշակագույն լուծույթ առաջացնող բյուրեղական նյութեր են: Դրանք ուժեղ վերականգնիչներ են.



Երկհալոգենիդների ստացման ընդհանուր եղանակ է տաքացման պայմաններում եռհալոգենիդների վերականգնումը ջրածնով, օրինակ՝



Երկբրոմիդը և **երկյոդիդը** կարելի է ստանալ պարզ նյութերի փոխազդեցությամբ և եռհալոգենիդների քայքայմամբ, իսկ **երկքլորիդը**՝ 1000°C -ում վանադիումի ու քլորաջրածնի փոխազդեցությամբ:

Բոլոր երկհալոգենիդները ջրային լուծույթներից բյուրեղացման ժամանակ առաջացնում են **բյուրեղահիդրատներ** ($\text{VF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{VCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{VBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ և $\text{VI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$):

Ցնդելիության ու ջերմային անկայության շնորհիվ վանադիումի երկյոդիդը օգտագործվում է մաքուր վանադիում ստանալու համար:

Նիոբիումի և **տանտալի** քառահալոգենիդները ու ցածրարժեք հալոգենիդները ստացվում են նույն եղանակներով, ինչ վանադիումի նմանատիպ միացությունները, և ունեն նույն հատկությունները, սակայն, ի տարբերություն վանադիումի միացությունների, դրանք պարունակում են մետաղ-մետաղ կապ, այսինքն՝ **կլաստերներ** են:

$[\text{NbCl}_6]$ -ի միակցված կողերով ութանիստերի երկար միաչափ շղթաներից կազմված քառահալոգենիդներում մետաղի ատոմները զույգ-զույգ տեղաշարժված են ութանիստի կենտրոնից դեպի միմյանց՝ առաջացնելով $[\text{Nb}_2\text{Cl}_8]$ երկչափանի խմբավորումներ $\text{Nb} - \text{Nb} \text{ d}_6 - \text{d}_6$ կապերով, ինչի առաջացման մասին է վկայում միացության դիամագնիսականությունը: $[\text{NbCl}_6]$ ութանիստերը միմյանց հետ լրացուցիչ կապված են հալոգենիդային կամրջակներով (նկ. 6.10, ա):

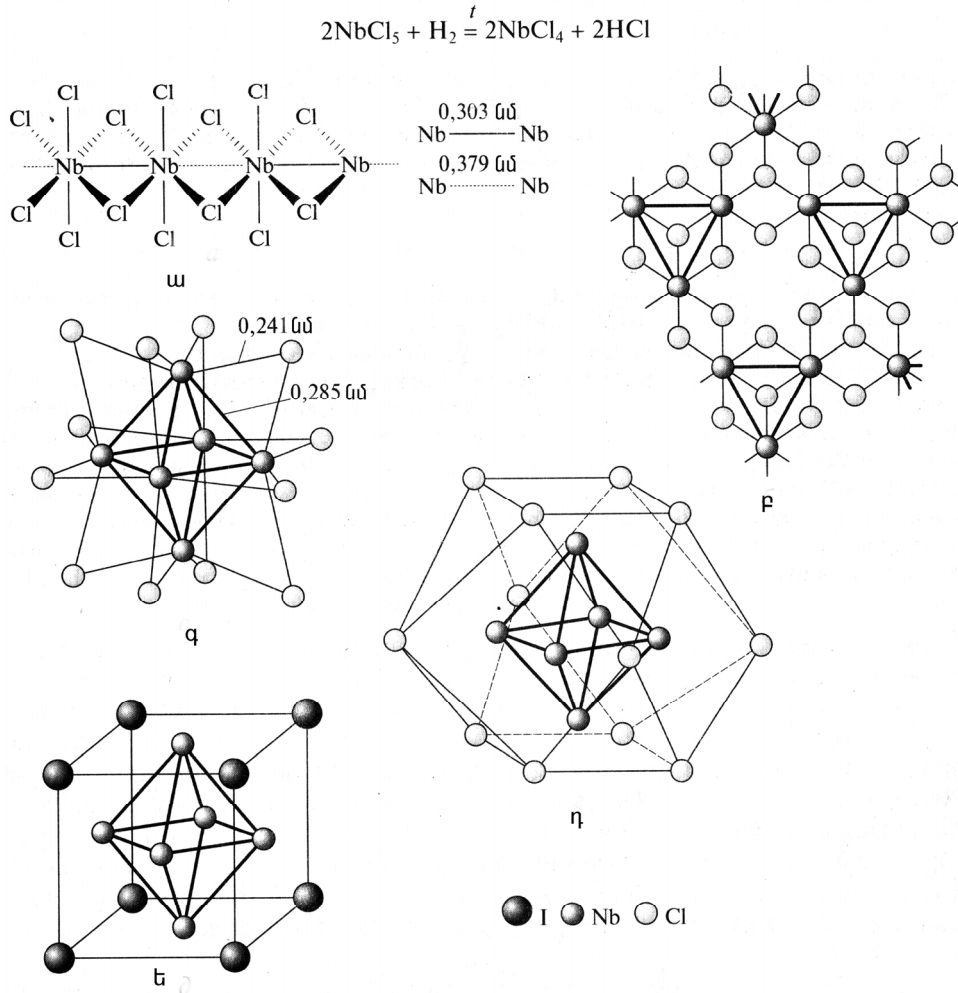
Քառահալոգենիդներն ուժեղ խոնավածուծ փոշիներ են, ջրով քայքայվում են՝ առաջացնելով ենթադրաբար $[\text{M}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n]^{4+}$ իոններ:

Տաքացման ժամանակ քառաքլորիդները անհամամասնացվում են.



Նատրիումով կամ ալյումինով հնգահալոգենիդների վերականգնումից ստացված **նիոբիումի** և **տանտալի** ցածրարժեք հալոգենիդների բաղադրությունը չի համապատասխանում արժեքականության պարզ պատկերացումներին: Պայմանականորեն եռհալոգենիդներ անվանվող նյութի կառուցվածքում հալոգենի ատոմներն առաջացնում

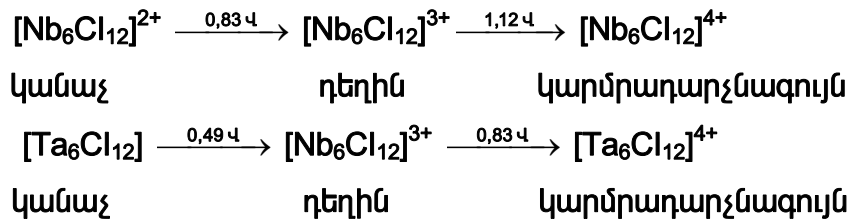
են վեցանիստային շատ խիտ դասավորություն, որում ութանիստային դատարկության կեսը լրացնում են մետաղի ատոմները: Դա համապատասխանում է M_3X_8 բաղադրությանը ($M = Nb$ և Ta , $X =$ հալոգեն): Մետաղի M ատոմները մետաղ-մետաղ կապով միացած են եռանկյունում (նկ. 6.10, բ):



Նկ. 6.10. Նիոբիումի կլաստերային հալոգենիդները.
ա – $NbCl_4$ քառահալոգենիդում $[NbCl_6]$ ութանիստերը, բ – Nb_3Cl_8 ,
գ և դ – $[Nb_6Cl_{12}]^{n+}$ և ե – Nb_6I_{11}

Ավելի խորը վերականգնման ժամանակ առաջանում է $[M_6X_{12}]^{n+}$ կլաստերներ պարունակող նյութ: Դրանում մետաղի ատոմներն ամուր կապված են ութանիստում, իսկ յուրաքանչյուր կողի վրա գտնվում է հալոգենի կամրջակային ատոմը (նկ. 6.10, գ և դ): Առանձին ութանիստերը միացած են իրար հալոգենի ընդհանուր ատոմով: Կախված այդպիսի կապերի թվից՝ առաջանում են տարբեր բաղադրությամբ հալոգենիդներ, օրինակ՝ M_6X_{13} կամ $[M_6X_{12}]X$ (համապատասխանում է $MX_{2,5}$), M_6X_{14} կամ $[M_6X_{12}]X_2$ (համապատասխանում է $MX_{2,33}$):

Նիոբիումի յոդիդում (Nb_6I_{11} , համապատասխանում է $NbI_{1,83}$) նիոբիումի ատոմների ութանիստը գտնվում է յոդի ատոմներով առաջացած խորանարդի կենտրոնում (նկ. 6.10, ե): Այդ նյութերից շատերը չեն քայքայվում ջրով, չնայած լավ լուծվում են դրանում, ընդ որում՝ կլաստերային իոններն անցնում են լուծույթ առանց փոփոխության: Այսպես Ta_6Cl_{14} -ը բյուրեղանում է $Ta_6Cl_{14} \cdot 8H_2O$ բյուրեղահիդրատի ձևով: Դրա ջրային լուծույթից արծաթի իոնների լուծույթները նստեցնում են միայն կլաստեր չմտնող քլորի ատոմները: Այդ միացությունը յոդով օքսիդացնելիս ստացվում է դեղին $[Ta_6Cl_{12}]Cl_3$, իսկ ավելի ուժեղ օքսիդիչով (քլոր, H_2O_2 և այլն) ազդելիս՝ $[Ta_6Cl_{12}]^{4+}$ իոններ պարունակող կարմրադարչնագույն լուծույթ: Իր հերթին այդ միացությունները կարող են վերականգնվել առանց փոխելու բաղադրությունները:



6.10. Հինգերորդ և ՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՕՔՍՈՎԱԼՈՎԵՆԻԴՆԵՐԸ

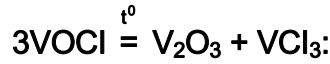
Հինգերորդ խմբի տարրերն առաջացնում են **օքսիհալոգենիդներ**, որոնց կարելի է դիտարկել որպես օքսիդի մոլեկուլում թթվածնի ատոմների որոշ մասը հալոգենի ատոմներով տեղակալման արգասիքներ: Ավելի հայտնի են օքսոքլորիդները (աղ. 6.4):

Աղյուակ 6.4

Վանադիումի օքսոքլորիդները

Օքսիդացման աստիճանը	Միացությունը	Գույնը	t ^o _հ	Ստացման եղանակը
+3	VOCl	դարչնագույն	600	$V_2O_3 + VCl_3 = 3VOCl$
+4	VOCl ₂	կանաչ	300	$2VOCl_3 + Zn = 2VOCl_2 + ZnCl_2$ $V_2O_5 + 3VCl_3 + VOCl_3 = 6VOCl_2$
+5	VOCl ₃	դեղին	-77	$V_2O_5 + 3SOCl_2 = 2VOCl_3 + 3SO_2$ $2V_2O_3 + 6Cl_2 = 4VOCl_3 + O_2$ $2VCl_3 + O_2 = 2VOCl_3$
+5	VO ₂ Cl	կարմրա- նարնջագույն	150	$VOCl_3 + Cl_2O = VO_2Cl + 2Cl_2$ $2VOCl_3 + 2O_3 = 2VO_2Cl + 2O_2 + 2Cl_2$

Վանադիում (III) օքսոքլորիդը (VOCl) քիմիապես չեզոք է, ջրում չի լուծվում, չի փոխազդում թթուների ու հիմքերի հետ, քայքայվում է միայն օքսիդիչ թթուներ ազդեցությամբ: Պատճառը բյուրեղացանցի բարձր էներգիան է: 600 °C-ից բարձր ջերմաստիճանում փոխարկվում է եռարժեք օքսիդի և քլորիդի.

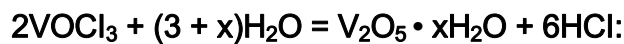


Վանադիումի (IV) օքսոքլորիդը կամ վանադիլ քլորիդը (VOCl₂) ջրում լուծելիս առաջացնում է մուգ կապույտ լուծույթ, որից կարելի է անջատել բյուրեղահիդրատ (V₂O₃Cl₂ • 4H₂O):

Մոտ 300 °C-ում անհամասնացվում է.



Վանադիումի բարձրարժեք օքսոքլորիդը (VOCl₃) սուր հոտով դեղին թափանցիկ հեղուկ է: Կայուն է միայն չոր մթնոլորտում, իսկ ջրային գոլորշու առկայության դեպքում հիդրոլիզվում է.



Կախված լուծույթի կոնցենտրացիայից՝ առաջացնում է տարբեր իզոպոլիվանադատներ ու օքսովանադիումի (V) աղեր: Օքսիդացման աստիճանի աճմանը զուգահեռ օքսոքլորիդների հիդրոլիզվելու հակումը մեծանում է:

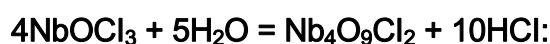
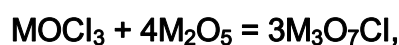
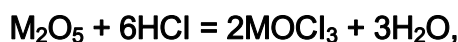
Ալկալիական մետաղների քլորիդների հետ վանադիումի (V) օքսոքլորիդն առաջացնում է օքսոքլորվանադատներ (V), օրինակ՝



այդ միացությունները տաքացնելիս վերականգնվում են.



Նիոբիումի և տանտալի համար նույնպես ստացվում են բազմաթիվ օքսոքլորիդներ.



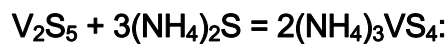
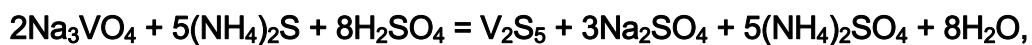
6.11. ՀԻՆՉԵՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐԻԵՐԻ ՍՈՒՖԻԴՆԵՐԸ ԵՎ ԹԻՈՎՆԵՐԸ

Վանադատների (V) թթվեցրած լուծույթով ծծմբաջրածին անցկանելիս սուլֆիդների նստվածքներ չեն առաջանում, այլ տեղի է ունենում վանադիումի աստիճանական վերականգնում մինչև վանադիլի միացությունների.

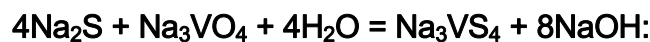


Ռեակցիան սառը պայմաններում ընթանում է դանդաղ, իսկ տաքացնելիս՝ արագ:

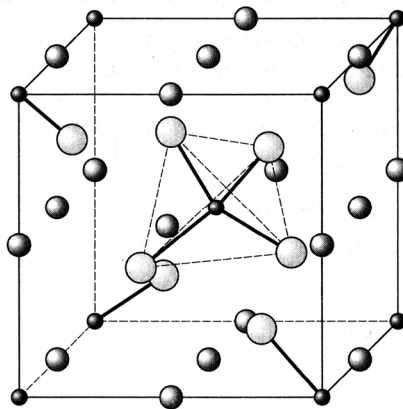
Ամոնիումի սուլֆիդը թույլ թթվային միջավայրում նստեցնում է գորշ V_2S_5 , որը դանդաղորեն լուծվում է ազդանյութի ավելցուկում.



Թիովանադատի (V)-ի առաջացմամբ պայմանավորված՝ հիմնային միջավայրում լուծույթը գունավորվում է կարմրամանուշակագույնի.



Թիովանադատ իոնը հավասարակողմ քառանիստ է: V – S հեռավորությունը 0,216 նմ է, ինչը վկայում է ուժեղ π -կապակցման առկայության (նկ. 6.11) մասին.

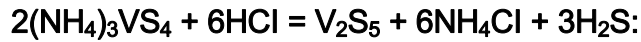


Նկ. 6.11. Ti_3VS_4 թիովանադատի կառուցվածքը

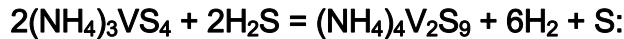
Ալկալիական մետաղների թիովանադատներն (M_3VS_4) ընդհանրապես ստացվում են՝ զոդված սրվակում վանադիումի (V) սուլֆիդը համապատասխան մետաղի սուլֆիդի հետ հալեցնելով, օրինակ՝



Թիովանադատներն օգտագործվում են ծծումբ պարունակող վանադիումի շատ միացությունների ստացման համար: Թիովանադատներն աղաթթվով թթվեցնելիս քայքայվում են, և նստում է գորշ V_2S_5 :



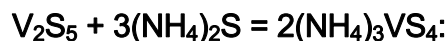
Թիովանադներից բացի՝ հայտնի են նաև **պոլիթիովանադատներ**, օրինակ՝ $(NH_4)_4V_2S_9$, որը ստացվում է հետևյալ փոխազդեցությամբ.



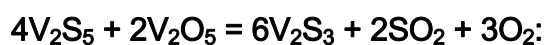
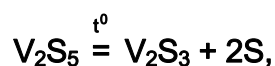
Վանադիումի **բարձրարժեք սուլֆիդի** ստացման հարմար եղանակ է ամոնիումի թիովանադատի ջերմային քայքայումը, իսկ վերջինս ստացվում է ամոնիումի հիդրոսուլֆիդում վանադատների լուծույթը ծծմբաջրածնով հագեցնելով, օրինակ՝



Վանադիումի (V) սուլֆիդը քայքայվում է օքսիդիչ թթուներով, հիմքերով ու կարբոնատներով, լուծվում է սուլֆիդների լուծույթներում.

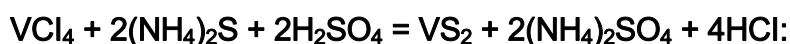


Չեզոք միջավայրում կամ V_2O_5 -ի հետ տաքացնելիս հեշտությամբ փոխարկվում է V_2S_3 -ի.



Վանադիում-ծծումբ համակարգում ֆազային տրանագրի վրա գտնվել է մոտ 20 ֆազ՝ սկսած ցածրարժեք սուլֆիդից (V_3S), վերջացրած ծծումբով ամենահարուստ քառասուլֆիդով (պատրոնիտ հանքանյութ՝ VS_4): Դրանցից շատերը չունեն քանակաչափական բաղադրություն: Բոլոր այդ նյութերը ստացվում են պարզ նյութերի բարձր ջերմաստիճանային շիկացմամբ: Դրանք թթուների հանդեպ կայուն, սակայն հիմքերի խիտ լուծույթներում ու հալույթում լուծվող մոխրագույն կամ սև փոշիներ են:

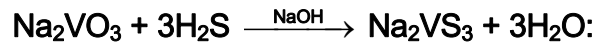
Հայտնի է վանադիումի **քառարժեք սուլֆիդը**, որը ստացվում է $(NH_4)_2S$ -ում վանադիումի (IV) աղերի լուծույթների վրա H_2SO_4 -ով ազդելով.



Վանադիումի (IV) սուլֆիդը դարչնագույն, կարծր նյութ է, որը թթուներում վատ է լուծվում, սակայն լավ լուծվում է հիմքերում.



Վանադատների (IV) վրա հիմնային միջավայրում ծծմբաջրածնով ազդելիս ստացվում են թիովանադատներ (IV).

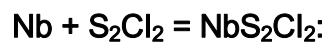


Թիովանադատների (IV) թթվեցումը հանգեցնում է ծծմբի փոփոխական բաղադրություններով վանադիումի ցածրարժեք սուլֆիդների նստվածքների առաջացման:

Նիոբիումի ու տանտալի փոշիները ծծմբի հետ տաքացնելիս, կախված պայմաններից, կարող են առաջանալ նիկելի արսենիդի կառուցվածքով մոնոսուլֆիդներ (**MS**), ոչ քանակաչափական բաղադրությամբ երկսուլֆիդներ (**MS₂**) ու պոլիսուլֆիդներ (**MS₃**): Ստացվում են նաև մի շարք միջանկյալ ֆազեր: Նշված բոլոր սուլֆիդները 300 °C-ից բարձր տաքացնելիս օքսիդանում են միջև հնգօքսիդ:

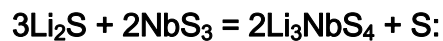
Նիոբիումի և տանտալի բարձրարժեք սուլֆիդները հայտնի չեն:

Մետաղների փոշիները ծծմբի քլորիդների հետ տաքացնելիս կարելի է ստանալ **սուլֆոքլորիդներ**, օրինակ՝



Դրանցից շատերը օդում և ոչ օքսիդիչ թթուների լուծույթներում կայուն են:

Սինթեզված են նաև բազմաթիվ **թիոնիոբիատներ** և **թիոտանտալատներ**: Փոքր իոնային շառավղող իոնների հետ առաջանում են պարզագույն օրթոթիոաղեր, օրինակ՝



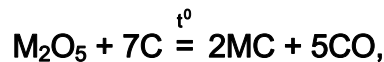
6.12. ԵՐԿՏԱՐՐ ԱՅԼ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Հինգերորդ խմբի տարրերի և ջրածնի փոխազդեցությունից ստացված **հիդրիդները** փոփոխական բաղադրությամբ փխրուն մոխրագույն կամ սև փոշիներ են: Ջրածնի լուծելիությունը վանադիումի խբի մետաղներում բավականին բարձր է, օրինակ՝ վանադիումը սենյակային ջերմաստիճանում արդեն սկսում է կլանել ջրածին՝ սկզբում առաջացնելով **պինդ լուծույթներ**, այնուհետև՝ **մոնոհիդրիդ (VH)**: Մոնոհիդրիդը օդում կայուն

սև փոշի է, սակայն 1000 °C-ում քայքայվում է բաղադրիչ մասերի, ինչը օգտագործվում է վանադիումի փոշի ստանալու համար:

Բարձր ճնշման տակ մետաղների ջրածնավորումը հանգեցնում է $VH_{1,77}$ և ֆյուրիտի կառուցվածքով նիոբիումի և տանտալի MH_2 բաղադրությամբ երկհիդրիդների առաջացման: Դրանք բոլորը հեշտությամբ քայքայվում են ջրածնի անջատմամբ:

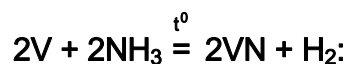
Հինգերորդ խմբի մետաղների բարձրարժեք օքսիդները ածխածնով կամ ածխածնի մոնօքսիդով վերականգնելիս ստացվում են ոչ օքսիդիչ թթուների հանդեպ կայուն, կարծրությամբ ավնաստին չզիջող MC և MC_2 բաղադրություններով կարբիդներ:



Դրանք դժվարահալ նյութեր են, օրինակ՝ TaC -ն հալվում է 3800 °C-ում: Կարբիդներից ավելի մեծ նշանակություն ունի VC -ն տարբեր նյութերի վրա (ներառյալ ածխածինը) նուրբ թաղանթներ առաջացնելու հատկության շնորհիվ: Դրա 0,5 մմ հաստությամբ շերտը նույնիսկ բարձր ջերմաստիճաններում պաշտպանում է կերամաշուրջում: Այդպիսի ծածկույթները օգտագործվում են հիթիմներում ու տուրբիններում, ինչպես նաև պողպատի կարծրությունը բարձրացնելու համար նստեցնում են կտրող գործիքների աշխատանքային մակերևույթին:

Հայտնի են նաև ցածրագույն կարբիդներ, օրինակ՝ M_2C և M_6C_5 :

Վանադիումի նիտրիդներից (NV և V_2N) ավելի կարևոր է գալիտի ($CuCaS_2$) կառուցվածքով VN -ը: Այն գորշ-մանուշակագույն փոշու ձևով ստացվում է պարզ նյութերի, ինչպես նաև շիկացած վանադիումի և ամոնիակի փոխազդեցությամբ:



VN նիտրիդը քիմիապես կայուն է, լուծվում է միայն եռացող ազոտական թթվում ու հիմքերի լուծույթներում (ամոնիակի անջատմամբ):

Նիոբիումի և տանտալի նիտրիդները (MN , M_2N և M_3N), որոնք ստացվում են պարզ նյութերի, հիդրիդների, օքսիդների ու քլորիդների և ազոտի կամ ամոնիակի փոխազդեցությամբ, պատկանում են ներդրման ֆազերին, այդ պատճառով ունեն հոմոգենության լայն մարզ: Քանակաչափական բաղադրությանն ավելի մոտ են MN նիտրիդները: Օդում տաքացնելիս դրանք օքսոնիտրիդների առաջացման փուլով փոխարկվում են

բարձրարժեք օքսիդների: Դրանք օժտված են էլեկտրոնային հաղորդականությամբ ու գերահաղորդականությամբ:

Հինգերորդ խմբի մետաղների համար հայտնի են նաև տարբեր բաղադրություններով սիլիցիդներ, ֆոսֆիդներ ու բորիդներ (M_3Si , MSi , MP , MP_2 , MB_2 , M_3B_4 և այլն): Դրանք ստացվում են բարձր ջերմաստիճաններում տարրերի անմիջական փոխազդեցությամբ:

6.13. ՀԻՆԳԵՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

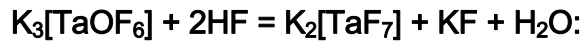
Ինչպես մյուս անցումային տարրերը, այնպես էլ 5-րդ խմբի մետաղները, ընդունակ են առաջացնելու ԿՄ-ներ: Սակայն ջուր պարունակող համակարգերում **+5** օքսիդացման աստիճանում կոմպլեքսագոյացումը ուղեկցվում է տարբեր բաղադրությամբ իզոպոլի միացությունների փոխարկմամբ: Իսկ **+4**, **+3** և **+2** օքսիդացման աստիճանով տարրերի համար ԿՄ-ների առաջացումը բարդանում է միաժամանակ ընթացքող օքսիդացման հետևանքով:

Վանադիումի (V), նիոբիումի (V) և տանտալի (V) կոմպլեքսագոյացումը բարդանում է նաև թթվածնի հետ շատ ամուր արժեքական կապի առկայությամբ. դա 5-րդ խմբի տարրերի «քիմիական դոմինանտությունն» է (գերիշխող հատկանիշ): Մասնավորապես, MO_2^+ կատիոնները և MO_4^{3-} (կամ MO_3) անիոնները պոլիմերային իզոպոլիմիացությունների մեջ միացնող **M–O** կապերի կայունությունը հակազդում է ջրային միջավայրում «սովորական» լիգանդների՝ SO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, Cl^- , NO_3^- և այլնի հետ կոմպլեքսագոյացմանը: Սակայն հայտնի են $[VO_2(C_2O_4)_2]^{3-}$ բաղադրությամբ անիոնային ԿՄ-ներ, որոնց մեջ, ինչպես և VO_2NO_3 տիպի աղերի մեջ, վանադիում (V)-ը գտնվում է վանադին իոնի տեսքով, որն ունի ցիս- կառուցվածք (նման կառուցվածք ունի հավասարաէլեկտրոնային MoO_2^{2+} իոնը):

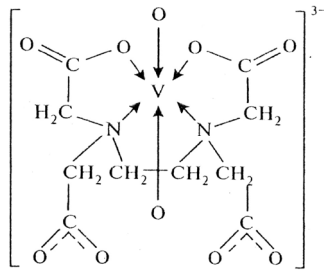
Միայն F^- իոններ պարունակող խիտ լուծույթների կամ հալույթների ազդեցությամբ է հնարավոր վանադիումի (V), նիոբիումի (V) ու տանտալի (V) թթվածնային միացությունները փոխարկել կոմպլեքսային **ֆտորիդների** կամ **օքսոֆտորիդների**:

Ֆտորիդներում կամ օքսոֆտորիդներում **M – O** կապը **M – F** կապով (լրիվ կամ մասնակի) փոխարինելը հնարավոր է O^{2-} և F^- իոնների շառավիղների, ինչպես նաև թթվածնի ու ֆտորի էլեկտրաբացասականության արժեքների մոտիկության հետևանքով:

քով, օրինակ՝ տանտալի (V) օքսոֆտորիդից կոորդինացման ոլորտից թթվածնի լրիվ դուրսնդումը տեղի է ունենում պլավիկյան (HF) թթվի ազդեցության դեպքում.

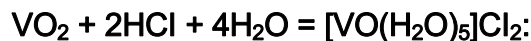


Գոյություն ունեն նաև վանադիումի (V) կոմպլեքսային միացությունները պոլիդեն-տատային լիգանդների հետ, օրինակ՝ թթվային միջավայրում էթիլեներկամինքառաքա-ցախաթթվի (H₄(էԵՔԱ)) հետ փոխազդեցության ժամանակ առաջանում է խելատային կառուցվածքով [VO₂(էԵՔԱ)]³⁻ կոմպլեքսոնատը.

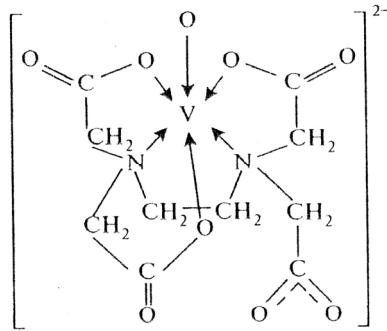


Ըստ երևույթին, խելատային երևույթը (էֆեկտ) փոխարինում է այն էներգետիկ կորուստներին, որոնք առաջանում են օքսոանիոնային վանադատներին մեջ V – O կապը վանադիում (V) – կոմպլեքսոնատ իոն կապով փոխարինվելիս: Այնուհանդերձ [VO₂(էԵՔԱ)]³⁻ կոմպլեքսոնատում պահպանվում է VO₂⁺ վանադին իոնի խմբավորումը: Այսպիսով, նույնիսկ H₄(էԵՔԱ)-ի պես հզոր հեքսադենտատային կոմպլեքսոնը ի վիճակի չէ վանադիումի (V) շրջապատից դուրս մղել թթվածնի բոլոր ատոմները:

5-րդ խմբի տարրերը +5-ից ցածր օքսիդացման աստիճաններում նույնպես առաջացնում են տարբեր բաղադրություններով ու կայունություններով ԿՄ-ներ: Այսպես վանադիում (IV)-ի համար հայտնի են ԿՄ-ներ, որոնցում վանադիումը սովորաբար գտնվում է վանադիլ իոնի (VO²⁺) ձևով, այլ ոչ թե V⁴⁺ կատիոնի: Միայն պինդ ֆազային եղանակով ստացված հալոգենիդային կոմպլեքսներում վանադիլի թթվածինը լիովին տեղակալված է հալոգենով՝ առաջացնելով (ԱՄ)₂[VF₆], (ԱՄ)₂[VCl₆] բաղադրությամբ ԿՄ-ներ: Սովորական պայմաններում, օրինակ՝ ջրային լուծույթներում, VO²⁺ խմբավորումը լիովին կայուն է և չի քանդվում ոչ մի լիգանդով.

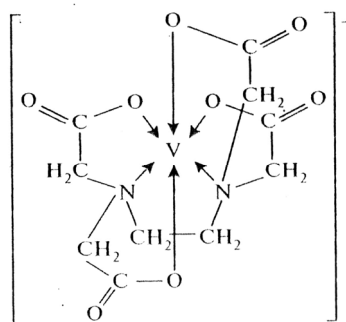


Միևնույն ժամանակ ջրի մոլեկուլները վանադիումի կոմպլեքսային պենտաակվա իոնում [VO(H₂O)₅]²⁺ հեշտությամբ տեղակալվում են տարբեր լիգանդներով, մասնավորապես այս կամ այն դենտատության կոմպլեքսոնատ իոններով: Ենթադրվում է, որ H₄(էԵՔԱ)-ի հետ կայուն խելատային կոմպլեքսում վանադիում (IV)-ը կոորդինացնում է կոմպլեքսոնի 6 դոնորային ատոմներից միայն 5-ը.



Այսպիսով, նույնիսկ պոլիդենտատային լիգանդների հետ կոմպլեքսագոյացումը թույլ չի տալիս դուրս մղել վանադիլային խմբի թթվածինը և փոխարինել թթվածնի այն դոնորային ատոմով, որը մնում է չկապված **H₄(էԵՔԱ)** ացետոխմբում:

V³⁺ և **V²⁺** իոնները նույնպես ընդունակ են կոմպլեքսագոյացման, ընդ որում, քանի որ **V³⁺** իոնի վրա դրական լիցքի խտությունը ամենամեծն է, և համապատասխանաբար առավել ուժեղ է արտահայտված լիգանդի էլեկտրաստատիկ փոխազդեցությունը կենտրոնական ատոմի հետ, **V³⁺**-ը վանադիումի կատիոնային ձևերից (**VO₂⁺**, **VO²⁺**, **V³⁺** և **V²⁺**) ամենաուժեղ կոմպլեքսագոյացողն է: Հատկապես իոնային փոխազդեցությունը առավել հաճախ կարևոր դեր ունի թույլ ու միջին դաշտերի լիգանդներով առաջացած կոմպլեքսների կայունության մեջ: Դա վերաբերում է նաև պոլիդենտատային լիգանդների հետ **V³⁺**-ի կոմպլեքսներին: Վանադիում (III)-ը, ի տարբերություն վանադիում (V)-ի և (IV)-ի, կոորդինացնելով **H₄(էԵՔԱ)** վեցադենտատային լիգանդը, օգտագործում է դրա բոլոր դոնորային հնարավորությունները՝ առաջացնելով **[V(էԵՔԱ)]⁻** ութանիստային կոմպլեքս:



V³⁺-ի կոմպլեքսոնատի կայունությունը էապես բարձր է, քան **V⁴⁺** և **V⁵⁺** կոմպլեքսոնատներինը: Չնայած **V³⁺**-ը ուժեղ վերականգնիչ է, **+3** օքսիդացման աստիճանը դրա առաջացրած ամուր կոմպլեքսներում կայունանում է, և այս ձևով պաշտպանված վանադիում (III)-ի հետ կարելի է աշխատել նույնիսկ ջրային միջավայրում առանց վանադիումի օքսիդացման աստիճանի էական փոփոխության:

Վանադիում (III)-ի կոմպլեքս միացությունները համեմատաբար լավ են ուսումնասիրված: Օրինակ՝ նկարագրված են $(\text{U})_3[\text{VC}_2\text{O}_4]_3$, $\text{K}_3[\text{V}(\text{CN})_6]$, $(\text{U})_3[\text{V}(\text{NCS})_6]$, $(\text{U})_3[\text{VF}_6]$ և այլն: Ստացված են $\text{MV}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$ և TI) բաղադրությամբ մանուշակագույն շիբեր, որոնք բավականին մեծ խտությունների ժամանակ կայուն են օդի թթվածնի ազդեցության հանդեպ:

Վանադիում (II)-ի համար ջրային լուծույթներից պինդ վիճակում անջատված են $(\text{U})_2\text{SO}_4 \cdot \text{VSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ բաղադրությամբ մանուշակագույն կրկնակի աղեր, որոնք համեմատաբար դժվարալուծ են և օքսիդացման հանդեպ ավելի կայուն են, քան $\text{VSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -ը: Ենթադրվում է, որ ջրային լուծույթներում գոյություն ունեն V^{2+} -ի ացետիլացետոնատներ, սակայն պինդ վիճակում դրանց անջատման փորձերը հանգեցնում են V^{2+} -ի օքսիդացմանը V^{3+} -ի: Օքսիդավերականգնման տեսանկյունից (V^{2+} -ի փոքր լիցք, մեծ շառավիղ) միանգամայն կայուն են հիդրոլիզի հանդեպ:

Նիոբիում (IV)-ի և տանտալ (IV)-ի կոմպլեքսները քիչ են ուսումնասիրված դրանց օքսիդավերականգնման անկայունության պատճառով:

6.14. ՀԻՆՉԵՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԿԵՆՍԱՔԱՆԱԿԱՆ ԴԵՐՈՆ

5-րդ խմբի տարրերի կենսաբանական դերը քիչ է ուսումնասիրված: Միայն վանադիումն է պատկանում կենսածին տարրերի թվին, այն որոշակի դեր է կատարում բույսերում ազոտի պարունակության կարգավորման մեջ: Վանադիումը կուտակվում է նաև կենդանիների օրգանիզմներում, հատկապես որոշ ծովային օրգանիզմներում: Մարդու մարմնում վանադիումի մեծ մասը (հասուն առողջ մարդու մոտ 10-25 մգ) գտնվում է ոսկորներում, ատամներում ու ճարպային հյուսվածքներում: Ենթադրվում է, որ վանադիումը կարող է բջիջների աճի հետ ունենալ որոշակի կապ, ինչպես նաև հյուսվածքների դիֆերենցման ու վերականգնման հետ:

Քանի որ վանադիումը սպիտակուցների հետ առաջացնում է անլուծելի միացություններ, դրա շատ միացություններ թունավոր են:

Նիոբիումի և տանտալի կենսաբանական դերը լիովին որոշված չէ, բայց հայտնի է, որ մետաղական նիոբիումն ու տանտալը չեն գրգռում մկանային հյուսվածքները: Դա թույլ է տալիս այդ մետաղները բժշկության մեջ օգտագործել ոսկրային պրոթեզավորման մեջ որպես հումք:

ԳԼՈՒԽ 7

ՎԵՑԵՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

7.1. ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

Պարբերական համակարգի 6-րդ խմբի տարրերն են քրոմը ${}_{27}\text{Cr}$, մոլիբդենը ${}_{42}\text{Mo}$, վոլֆրամը ${}_{74}\text{W}$ և ճառագայթաակտիվ մետաղ սիբորգիումը ${}_{106}\text{Sg}$:

Սիբորգիումը շատ քիչ քանակությամբ արհեստականորեն ստացված տարր է, այն գործնականորեն ուսումնասիրված չէ, այդ պատճառով դրա քիմիան չի քննարկվի:

Ելնելով d ենթամակարդակի լրացման օրինաչափություններից՝ պետք է ենթադրել, որ 6-րդ խմբի տարրերը ունեն արժեքական էլեկտրոնների $ns^2(n-1)d^4$ ուրվագիծ, սակայն այն իրականացվում է միայն վոլֆրամի դեպքում (աղ. 7.1):

Աղույակ 7.1

Վեցերորդ խմբի տարրերի հատկությունները

Հատկությունը	Cr	Mo	W
Էլեկտրոնային ուրվագիծ	$[\text{Ar}]4s^13d^5$	$[\text{Kr}]5s^14d^5$	$[\text{Xe}]6s^25d^4$
Իոնացման էներգիան, Կջ/մոլ			
առաջին	653,20	684,08	769,95
երկրորդ	1592,0	1563,1	1707,8
երրորդ	2991,0	2614,7	2316
չորրորդ	4 737,4	4476,9	3377
հինգերորդ	6705,7	5258,4	4631
վեցերորդ	8741,5	6638,2	5886
Մետաղական շառավիղը, նմ	0,127	0,139	0,140
Իոնային շառավիղը, նմ			
M(VI)	0,044	0,064	0,072
M(V)	0,049	0,077	—
M(IV)	0,069	0,079	0,079

ՉՆՏԵՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐԻԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

M(III)	0,070	0,081	–
M(II)	0,087	–	–
Էլեկտրաբացասականությունը՝ ըստ Պոլինգի,	1,66	2,16	2,36
ըստ Օլլերդ- Դոխովի	1,56	1,30	1,40
Օքսիդացման աստիճանը	(-4), (-2), (-1), (+2), +3, (+4), (+5), +6	(-2), (-1), (+2), +3, (+4), (+5), +6	(-2), (-1), (+2), (+3), (+4), +5, +6

Քրոմի և մոլիբդենի ատոմներում կիսով չափ լրացված ենթամակարդակի կայունացումը և զույգավորման ապակայունացնող էներգիայի բացակայությունը հանգեցնում են նրան, որ էներգիայի շահույթը ավելին է, քան այն էներգիան, որը պետք է ծախսեր **s** – էլեկտրոններից մեկը **d** – ենթամակարդակի անցկացնելու համար: Դա նպաստում է էլեկտրոնի «ցատկին» և քրոմի ու մոլիբդենի ատոմների $ns^1(n - 1)d^5$ էլեկտրոնային ուրվագծի ստեղծմանը: Ատոմների և իոնների շառավիղները (աղ. 4.1) աճում են քրոմից մոլիբդենին անցնելիս և գործնականորեն չեն փոխվում հետագայում վոլֆրամին անցնելիս: Մոլիբդենի և վոլֆրամի մոտ արժեքների մոտիկությունը լանթանոիդային սեղմման հետևանքն է:

Քրոմից վոլֆրամ անցնելիս իոնացման առաջին էներգիաների արժեքները մեծանում են:

Տարբեր միացություններում **6**-րդ խմբի տարրերը ցուցաբերում են **-4**-ից **+6** օքսիդացման աստիճաններ (աղ. 7.2):

Աղուսյակ 7.2

Վեցերորդ խմբի տարրերի օքսիդացման աստիճանը, էլեկտրոնային ուրվագիծը, կորդինացման թվերը և միացությունների երկրաչափությունը

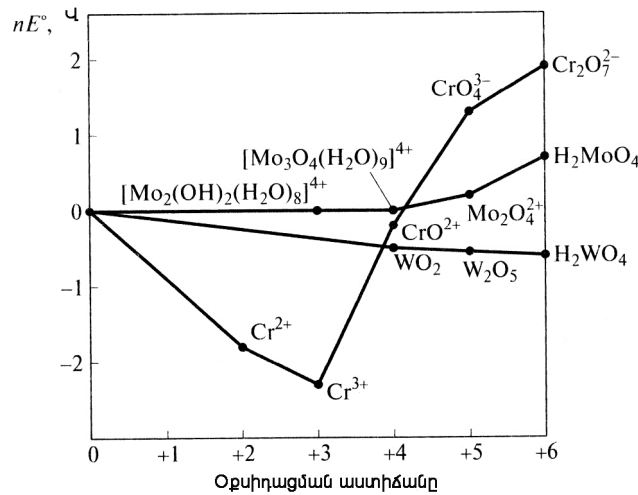
Օքսիդացման աստիճանը	Էլեկտրոնային ուրվագիծը	Կորդինացման թիվը	Երկրաչափությունը	Իոնների և միացությունների օրինակներ	
				Քրոմի	մոլիբդենի վոլֆրամի
-4	d^{10}	4	Քառանիստ	$Na_4[Cr(CO)_4]$	–
-2	d^8	5	Եռանկյուն երկբուրգ	$Na_2[Cr(CO)_5]$	$Na_2[M(CO)_5]$
-1	d^7	6	Ութանիստ	$Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$	$Na_2[M_2(CO)_{10}]$
0	d^6	6	Ութանիստ	$Cr(CO)_6$	$M(CO)_6$
+2	d^4	4	Հարթ քառակուսի	$Cr(acac)_2$	–
		5	Քառակուսային	–	$[Mo_2Cl_8]^{4-}$

		6	Բուրգ	–	–
		6	Ութանիստ	–	–
+3	d^3	4	Քառանիստ	$[CrCl_4]^-$	$[Mo_2(HPO_4)_4]^{2-}$
		6	Ութանիստ	$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$	$[M_2Cl_9]^{3-}$
+4	d^2	6	Ութանիստ	$K_2[CrF_6]$	$[MCl_6]^{2-}$
		8	Տասներկուանիստ	–	$[M(CN)_6]^{4-}$
+5	d^1	6	Ութանիստ	$K_2[CrOCl_5]$	$[MF_6]^-$
+6	d^0	4	Քառանիստ	CrO_4^{2-}	MO_4^{2-}
		6	Ութանիստ	CrF_6	$[MO_6]^*$
		8	Տասներկուանիստ	–	$[MF_8]^{2-}$

* իզոպոլիմիացություններում

Ինչպես մնացած անցումային խմբերի մետաղների, այնպես էլ քրոմի խմբի մետաղների համար բարձր օքսիդացման աստիճանով միացությունների կայունությունը և կոորդինացման թիվը աճում է քրոմից վոլֆրամ: Քրոմը մնացած d մետաղների նման ցածր օքսիդացման աստիճաններում ունի 6 կոորդինացման թիվը, օրինակ՝ $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cr(OH)_4(H_2O)_2]^-$: Օքսիդացման աստիճանի մեծացման հետ մետաղի իոնային շառավիղը անխուսափելիորեն նվազում է, հատկապես ավելի բարձր օքսիդացման աստիճաններում թթվածնային միացություններում քրոմն ունի քառանկյունանիստ շրջապատ: Հաջորդաբար երկքրոմատների, եռքրոմատների, քառաքրոմատների, և վերջապես հիդրատացված քրոմային անհիդրիդի բերող քրոմատ իոնների պոլիկոնդեսացման գործընթացը միայն ընդհանուր գազաթերով միացված $[CrO_4]$ քառանիստերի շղթաների երկարության հաջորդական աճ է: Հակառակը՝ մոլիբդենի և վոլֆրամի համար քառանիստային անիոնները կայուն են միայն հիմնային միջավայրում, իսկ թթվեցման ժամանակ դրանց կոորդինացման թիվը աճում է մինչև վեց: Առաջացող մետաղ-թթվածին $[MO_6]$ ութանիստերը ընդհանուր կողերի և գազաթների միջոցով կոնդեսացվում են, քրոմի քիմիայում նմանը չունեցող, բարդ իզոպոլիանիոնների: Օքսիդացման աստիճանի աճման հետ ուժեղանում են թթվային և օքսիդիչ հատկությունները: Այսպես՝ $Cr(OH)_2$ -ը ցուցաբերում է միայն հիմնային հատկություն, $Cr(OH)_3$ -ը՝ երկդիմի, իսկ H_2CrO_4 -ը՝ թթվային:

Քրոմի (II) միացությունները օդում ակնթարթորեն օքսիդացող ուժեղ վերականգնիչներ են (նկ. 7.1):



Նկ. 7.1. Վեցերորդ խմբի տարրերի համար Ֆրոստի տրամագիրը

Դրանց վերականգնիչ ակտիվությունը ($E^0(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,41\text{V}$) համեմատելի է վանադիումի միացությունների հետ ($E^0(\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}) = -0,26\text{V}$):

Մոլիբդենի և վոլֆրամի ցածր օքսիդացման աստիճաններով միացություններում պարունակվում է մետաղ-մետաղ կապ, այսինքն՝ կլաստերներ են: Այսպես, մոլիբդենի երկքլորիդը (MoCl_2) պարունակում է $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]$ խմբավորումներ, դրա կառուցվածքը նկարագրվում է $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$ բանաձևով: Կլաստերային իոնի բաղադրության մեջ մտնող լիգանդները ավելի ամուր են կապված, քան արտաքինները, այդ պատճառով արծաթի նիտրատի սպիրտային լուծույթով ազդելիս հաջողվում է նստեցնել միայն քլորի բոլոր ատոմների մեկ երրորդը: Մետաղ-մետաղ կապը հայտնաբերվել է նաև քրոմ (II)-ի որոշ միացություններում, օրինակ՝ կարբօքսիլատներում:

Ինչպես երևում է նկար 7.1-ից, թթվային միջավայրում +6 օքսիդացման աստիճանը թերմոդինամիկորեն կայուն է վոլֆրամի համար, իսկ +3-ը՝ քրոմի համար: Մոլիբդենը զբաղեցնում է միջանկյալ դիրք:

Ի տարբերություն մոլիբդենի և վոլֆրամի բարձրարժեք միացությունների՝ քրոմ (VI)-ի միացությունները ուժեղ օքսիդիչներ են ($E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33\text{V}$): Աղաթթվային լուծույթներից քրոմատ իոններն անջատման պահին ջրածնով կարող են վերականգնվել մինչև Cr^{2+} իոնների, մոլիբդատները՝ մինչև մոլիբդեն (III) միացությունների, իսկ վոլֆրամատները՝ մինչև վոլֆրամ (V) միացությունների:

Խմբի ուրիշ տարրերի հետ համեմատած՝ քրոմի ատոմի բարձր բևեռացնող ազդեցությունը և ցած բևեռականացումը, որոնք պայմանավորում են նրա ցածր օքսիդացման աստիճանների հակումը, կապված են ոչ թե քրոմի ատոմի «փափկության», այլ «կոշ-

տության» և փոքր չափերի հետ (ոչ միայն ամենափոքրը 6-րդ խմբում, այլև փոքրերից մեկը 3d – անցումային շարքում):

Բարձր օքսիդացման աստիճանում գտնվող տարրերի միացություններում **M – O** կապի համարժեքությունը խմբում քրոմից վոլֆրամ նվազում է, ինչը հանգեցնում է օքսիդացման հիդրօքսիդների հալման ջերմաստիճանի բարձրացման և հիդրոլիզի հանդեպ կայունության:

7.2. ՏԱՐԱԾՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆ: ԻՋՈՏՈՊԱՅԻՆ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Վեցերորդ խմբի տարրերը զույգ են, այդ պատճառով դրանց ատոմային միջուկները ավելի կայուն են և ավելի տարածված են, քան հարևան 5-րդ և 7-րդ խմբի կենտ տարրերը: Բնության մեջ ավելի տարածված է **քրոմը**: Դրա պարունակությունը երկրի կեղևում կազմում է **0,012 զանգ. %**: Քրոմի սեփական հանքատեսակներից գլխավոր արդյունաբերական նշանակություն ունի **քրոմային երկնաքարը** կամ **քրոմիտը** (FeCr_2O_4): Այն հանդիպում է երկրի կեղևի խորը շերտերում և միշտ պարունակում է միայն քրոմ (III):

Բացի արդյունաբերական նշանակություն ունեցող քրոմիտից՝ հայտնի են նաև ավելի հազվադեպ հանդիպող կրոկոիտ (PbCrO_4) (որտեղ քրոմի օքսիդացման աստիճանը +6 է) և **քրոմային օքրա** (Cr_2O_3) հանքատեսակները:

Կրոկոիտը կուտակվում է միայն քարոլորտի (լիտոսֆերա) ամենավերին շերտերում, այդ պատճառով կարելի է ենթադրել, որ կրոկոիտում **քրոմ (VI)**-ը երկրորդական ծագման է, օրինակ՝ առաջացել է մթնոլորտային թթվածնի ազդեցությամբ քրոմ (III)-ից:

Մոլիբդենը ($3 \cdot 10^{-4}$ զանգ. %) և **վոլֆրամը** ($1 \cdot 10^{-4}$ զանգ. %) պատկանում են հազվագյուտ և ցրված մետաղներին: Բնական պայմաններում օքսիդացման արգասիքներ են **վոլֆենիտը** (PbMoO_4) և **պովելիտը** (CaMoO_4):

Վոլֆրամին բնորոշ է բնական միացություններում +6 օքսիդացման աստիճանը: Դրա հիմնական հանքատեսակներն են **վոլֆրամիտը** ($(\text{Fe, Mn})\text{WO}_4$) և **շելիտը** (CaWO_4), սակայն դրանցում վոլֆրամի պարունակությունը ծայրահեղ ցածր է՝ **0,5 զանգ. %**:

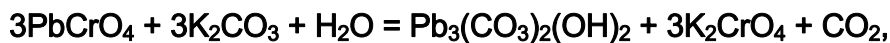
Մոլիբդենի հանքատեսակներից կարևոր նշանակություն ունի **մոլիբդենիտը** (MoS_2), որովհետև այն չի պարունակում այլ մետաղների նկատելի քանակներ:

Ինչպես և պետք էր սպասել, ամենաթեթև տարրի՝ քրոմի գլխավոր՝ $^{52}\text{Cr}(83,79\%)$ իզոտոպը (քրոմն ունի 4 կայուն իզոտոպ), ըստ զանգվածի՝ **4n** տեսակի է: **Մոլիբդենի**

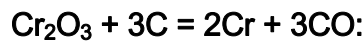
(ունի 7 կայուն իզոտոպ) գլխավոր իզոտոպը (^{98}Mo) ըստ զանգվածի $4n + 2$ տեսակի է, սակայն դրա բաժինը իզոտոպների խառնուրդում մեծ չէ (24,13%): **Վոլֆրամի** (ունի 5 կայուն իզոտոպ) գլխավոր իզոտոպը (^{184}W 30,67%) $4n$ տեսակի է, իսկ դրան տարածվածությամբ մոտ իզոտոպները՝ (^{186}W 28,6% և ^{182}W 26,3%) $4n + 2$: Այսպիսի **Mo**-ի և **W**-ի ատոմական զանգվածների ամբողջական թվերին մոտ լինելը կապված է ոչ թե զանգվածի արատի հետ, այլ այդ տարրերի իզոտոպների մեծ թվի հետ:

7.3. ՊԱՏՄԱԿԱՆ ՀԱՄԱՌՈՑ ԱԿՆԱՐԿ

Քրոմը հայտնաբերվել է 1797 թ. ֆրանսիացի քիմիկոս Լ. Լեկլենոնի կողմից: Նա լավ մանրացված **կրոկոիտ** հանքանյութը պոտաշի հետ եռացնելիս ստացել է դեղին լուծույթ:



Դրանից Լեկլենոնը վերաբյուրեղացրեց ռուբինակարմրագույն աղ, որից անջատեց օքսիդ, այնուհետև օքսիդը ածխի հետ բարձր ջերմաստիճանում տաքացնելով՝ ստացավ նոր մետաղ:



Իր միացությունների գույների բազմազանության պատճառով նոր տարրը անվանվեց **քրոմ** (հուներեն «քրոմա-գույն»):

1778 թ. շվեդ քիմիկոս Կ. Շեելեն, **մոլիբդենիտ** հանքանյութի փոշին ազոտական թթվով բազմակի անգամ մշակելով, ստացավ **մոլիբդենական թթու**: Շուտով այդ թթվի անհիդրիդի (ստացվում է թթվի տաքացումով) ածխով վերականգնումից հաջողվեց ստանալ նաև մետաղական **մոլիբդեն**: Տարրի անվանումը ծագել է հունական մոլուբդաս (կապար) բառից: Հին ժամանակներում մագաղաթի վրա գրելու համար օգտագործվում էր կապարի ձողիկներ, մոլիբդենիտը նույնպես կապարի նման մագաղաթի (թղթի) վրա թողնում է մոխրասևագույն հետք: Հետագայում պարզվեց, որ այդ հանքանյութում կապար չկա:

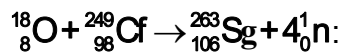
Դեռևս XIV-XV դարերում անագ գտահալող վարպետները նկատել են, որ հանքանյութերից մեկը ածխի առկայությամբ շիկացման ժամանակ անագը խարամ անցնելու պատճառով կորում է:

Հանքանյութը անվանում էին «վոլֆրամ» (վոլֆ Ռահմ՝ «գայլի փրփուր»): Ասում էին, որ **վոլֆրամը** «գողանում է անագը և ուտում, ինչպես գայլը՝ ոչխարին»: Արդեն հայտնի է, որ «գայլը» կասիտերիտից անագի գտահալմանը խանգարող վոլֆրամիտ հանքանյութի խառնուրդն է:

Վոլֆրամի մեկ այլ հանքանյութը (CaWO_4)՝ «ծանր քար» (տունգստեն), շատ լավ հայտնի էր Ամերիկայում ու Շվեդիայում: 1781 թ. շվեդ քիմիկոս Կ. Շեելեն տունգստենից (հետագայում անվանվեց շեելիտ) անջատեց WO_3 օքսիդը:

Երկու տարի անց իսպանացի քիմիկոս եղբայրներ դե Էլույարները WO_3 անջատեցին վոլֆրամիտից և առաջին անգամ ածուխով WO_3 -ի վերականգնումից ստացան մետաղը: «Վոլֆրամը» տարրի միջազգային անվանումն է, սակայն Ամերիկայում և մի շարք եվրոպական երկրներում պահպանվում է դրա մյուս անվանումը՝ «տունգստեն»:

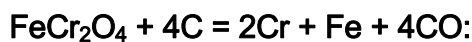
Սիբորգիումը առաջին անգամ ստացվել է 1974 թ. ամերիկացի գիտնականների կողմից: Սինթեզվել է մի քանի ատոմ, սինթեզը իրականացվել է հետևյալ ռեակցիայով.



Ամենաերկարակյաց իզոտոպի (${}^{265}\text{Sg}$) կիսատրոհման պարբերությունը 27,3 վրկ է: Տարրն անվանումը ստացել է ամերիկացի ֆիզիկոս և քիմիկոս Գ. Սիբորգի պատվին:

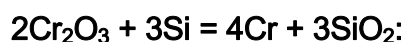
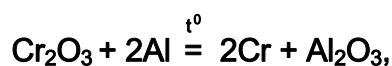
7.4. ՎԵՑԵՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՍՏՍՑՈՒՄԸ ԵՎ ԿԻՐԱՌՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Արդյունաբերության մեջ **քրոմ** ստանում են բնական քրոմային երկաթաքարից (քրոմիտ): Շատ արդյունաբերական նպատակներով անհրաժեշտ չէ քրոմիտի բաղադրության մեջ մտնող երկաթը և քրոմը բաժանել, դրա համար քրոմիտը էլեկտրական վառարաններում վերականգնում են ածուխով.

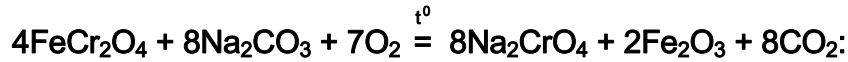


Ստացված համահալվածքը, որը հայտնի է **ֆերոքրոմ** անունով, օգտագործվում է չժանգոտող պողպատի արտադրությունում:

Մաքուր քրոմ ստացվում է քրոմի (III) օքսիդը այլումինով կամ սիլիցիումով վերականգնելով.



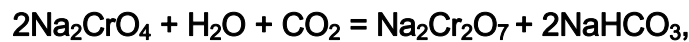
Քրոմի (III) օքսիդ ստանալու համար քրոմային երկաթաքարը հիմնային միջավայրում հալույթում օքսիդացնում են. այդ ժամանակ երկաթը անցնում է ջրում անլուծելի վիճակի (Fe_2O_3), իսկ քրոմը՝ լավ լուծելի քրոմիտի.



Գործընթացի 2-րդ փուլում ստացած հալույթը մշակում են ծծմբական թթվով, քրոմատը փոխարկվում է երկքրոմատի, իսկ երկաթը հիդրատացված օքսիդի ձևով մնում է նստվածքում.



Հաճախ ծծմբական թթվի փոխարեն օգտագործվում է ածխաթթու գազ, գործընթացը իրականացվում է 7-15 մթ. ճնշման տակ՝ ավտոկլավներում.



Սովորական ճնշման տակ հավասարակշռությունը թեքվում է դեպի ձախ:

Քրոմատի փոխարկումը երկքրոմատի նպատակահարմար է նրանով, որ որպես կանոն, երկքրոմատները ավելի լավ են բյուրեղանում, քան քրոմատները:

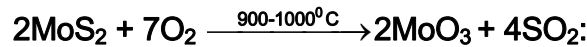
Նշված գործընթացի ժամանակ երբեմն ավելացնում են KCl , որպեսզի ստանան ոչ թե բյուրեղական $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, այլ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ինչն արվում է այն պատճառով, որ կալիումի երկքրոմատը ավելի դժվարալույծ է, քան նատրիումի երկքրոմատը, և առաջանում են հեշտ ֆիլտրվող բյուրեղներ, ինչը իր հերթին հանգեցնում է ավելի մաքուր քրոմի ստացման: Կարող է հարց առաջանալ՝ հնարավոր չէ հենց առաջին փուլում օգտագործել կալիումի միացություն, օրինակ՝ պոտաշ: Պարզվում է, որ դա տնտեսապես ձեռնտու չէ, քանի որ պոտաշն ավելի թանկ է, քան սոդան և կալիումի քլորիդը:

Գործընթացի հաջորդ փուլում երկքրոմատը վերականգնում են ածուխով կամ ծծմբով.

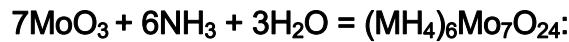


Ավելի մաքուր քրոմ արդյունաբերությունում ստանում են քրոմի սուլֆատի կամ ամոնիումքրոմային շիբի խիտ լուծույթների էլեկտրոլիզով: Քրոմը 99%-ից բարձր մաքրությամբ անջատվում է չժանգոտվող պողպատե կամ ալյումինե կատոդի վրա: Մետաղի լրիվ մաքրումը ազոտի կամ թթվածնի խառնուրդից կատարվում է մետաղը ջրածնի միջավայրում 1500°C պահելով: Էլեկտրոլիտային եղանակը թույլ է տալիս ստանալ քրոմի նուրբ թաղանթներ, որը օգտագործվում է գալվանապլաստիկայում:

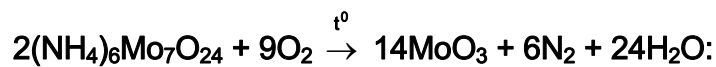
Մոլիբդենը ստանալու համար հարստացված մոլիբդենային հանքը (մինչև 70% MoS_2) թրծում են.



Ստացված MoO_3 -ը ռեակցիայի ջերմաստիճանում թորահանում են և հետագա մաքրման համար լուծում ամոնիակի ջրային լուծույթում.

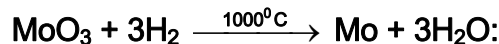


Վերաբյուրեղացված պարամոլիբդատը թթվածնի առկայությամբ քայքայում են, ստացվում է բարձր մաքրությամբ MoO_3 .



Թթվածնի բացակայության դեպքում ստացվում են մոլիբդենի ավելի ցածր օքսիդացման աստիճանով միացություններ:

Փոշի վիճակում մետաղը ստանում են բարձր ջերմաստիճանում՝ ջրածնով վերականգնելով.

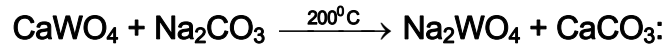


Փոշին մամլում են և չեզոք միջավայրում աղեղային վառարանում հալում կամ փոշեմետաղագործական եղանակով դարձնում են ձուլազանգված:

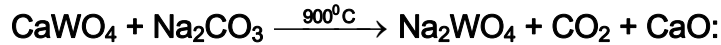
Փոշեմետաղագործության էությունն այն է, որ արտադրանքը ստացվում է նուրբ փոշիներից սառը մամլման միջոցով ձևավորման և հետագա բարձր ջերմաստիճանային եղանակով: Մետաղի փոշիներից արտադրանքի պատրաստման գործընթացը ներառում է խառնուրդի պատրաստումը, արտադրանքի կամ դարսվածքի ձևավորումն ու դրանց թրծումը: Ձևավորումը իրականացվում է բարձր ճնշման տակ (300 - 1000 ՄՊա) սառը մամլման եղանակով մետաղական հատուկ ձևանոթների մեջ: Թրծումը կատարվում է տվյալ մետաղի հալման ջերմաստիճանի 70-90%-ին համապատասխանող ջերմաստիճանում: Օքսիդացումից խուսափելու համար թրծումը կատարում են չեզոք միջավայրում և կրկնակի մամլում են պողպատյա մամլանոթներում: Նախնական թրծումից հետո (1000-1200°C) դարսվածքները ջրածնի միջավայրում տաքացնում են 2200-2400°C: Այդ դեպքում մակերևութային առանձին բյուրեղիկները հալվում են և ձուլվում իրար հետ՝ առաջացնելով ամբողջական ձուլվածք, որը ենթարկվում է կոփման:

Վոլֆրամի ստացման համար ելանյութ է WO_3 -ը, որի ստացման համար նախօրոք հարստացված հանքանյութը (CaWO_4 կամ FeWO_4) ենթարկում են հիմնային կամ թթվային մշակման:

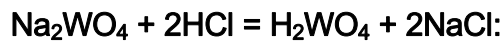
Հիմնային մշակումը կատարվում է ավտոկլավներում սոդայի լուծույթով.



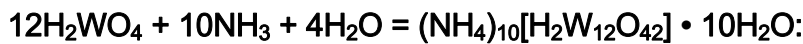
Հավասարակշռությունը թեքվում է դեպի աջ՝ ի հաշիվ սոդայի եռակի ավելցուկի օգտագործման և կալցիումի կարբոնատի առաջացման: Հիմնային մշակման երկրորդ եղանակով վոլֆրամային խտանյութը 800-900°C-ում եռակալում են սոդայի հետ.



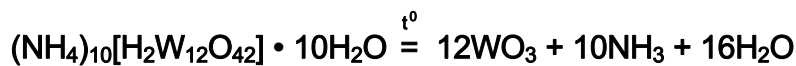
Ինչպես երևում է բերված հավասարումներից, երկու դեպքում էլ վերջնական արգասիքը նատրիումի վոլֆրամատն է, որը ջրով լուծազատումից հետո ստացված լուծույթից նստեցնում են վոլֆրամական թթու.



Հետագա մաքրումը կատարվում է ամոնիումի պարավոլֆրամատի ձևով՝ նստեցումով.

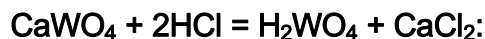


Այնուհետև ջերմատարրալուծումը (600-800°C) հանգեցնում է բարձր մաքրության վոլֆրամական անհիդրիտի առաջացման.

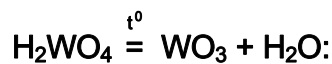


(ինչպես մոլիբդենի դեպքում, անհրաժեշտ է թթվածնի առկայություն):

Շեշիտի թթվային մշակումը նույնպես հանգեցնում է վոլֆրամային թթվի ստացման.

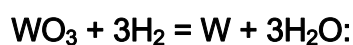


Անջատված նստվածքը ֆիլտրում են և ջրազրկում.



Ստացված օքսիդը, որը կիրառվում է վոլֆրամի արտադրության համար, նույնպես փոխարկում են պարավոլֆրամատի և դրա քայքայմամբ ստանում են մաքուր WO_3 :

Առաջացած WO_3 -ը վերականգնում են ջրածնով.



Օքսիդի վերականգնման ժամանակ մետաղական վոլֆրամը նույնպես ստացվում է փոշու տեսքով, որը մամլում են և 1400°C-ում եռակալում ջրածնի միջավայրում: Այնու-

հետև **դարսվածքը** տաքացնում են մինչև 3000°C դրա միջով էլեկտրական հոսանք անցկացնելով: Այս ձևով ստացված վոլֆրամի դարսվածքը ձեռք է բերում թիթեղավորման հատկություն (պլաստիկություն), և դրանից կարող են շիկացման լամպերի համար ձգել վոլֆրամի լարեր: Մեծ բյուրեղներով վոլֆրամի ծուլազանգված ստանում են **էլեկտրա-ճառագայթային** եղանակով՝ վակուումում $3000-3500^{\circ}\text{C}$ -ում հալելով:

Քրոմը մետաղագործության մեջ օգտագործվում է կերամաշտրայան հանդեպ կայունությամբ օժտված չժանգոտող պողպատի արտադրությունում: Քրոմով լեգիրացնում են զսպանակների, առանցքակալների և զսպանների արտադրությունում օգտագործվող պողպատը: Ամենատարածված չժանգոտող պողպատը պարունակում է **18%** քրոմ և **8%** նիկել, իսկ ածխածնի պարունակությունը մեծ չէ **0,1%-ից**: Չժանգոտող պողպատից պատրաստում են սուզանավերի իրաններ, մետաղակղմիներ, ինչպես նաև խոհանոցային իրեր: Բավականին քրոմ է օգտագործվում գեղազարդային (դեկորատիվ) ծածկույթները պատելիս: Պաշտպանիչ գեղազարդային քրոմապատման են ենթարկում մեքենաների մասերը և գործիքները: Անդրադարձիչ հատկությամբ քրոմային ծածկույթները զիջում են միայն արծաթին և ալյումինին, այդ պատճառով էլ դրանք լայնորեն օգտագործվում են հայելիների և լուսարձակների արտադրությունում: Նիկելային համահալվածքները, որոնք պարունակում են 20% քրոմ (նիքրոմ) օգտագործում են տաքացնող տարրերի արտադրությունում: Նիկելի և մոլիբդենի հետ մեկտեղ քրոմը մտնում է մետաղախեցիների բաղադրության մեջ (ատամների պրոթեզավորման նյութ):

Մոլիբդենը մետաղածուլության մեջ նույնպես օգտագործվում է կարծր և մաշակայուն, քիմիապես կայուն ու ջերմադիմացկուն կառուցվածքային համահալվածքների, նաև զրահային պողպատների ստացման համար՝ որպես լեգիրացնող հավելում: Որոշ ապակիների (անվանվում է մոլիբդենային ապակի) և մոլիբդենի ջերմային ընդարձակման գործակիցները մոտ են, այդ պատճառով էլեկտրավակուումային սարքավորումներում մոլիբդենից պատրաստում են ներանցիչներ և հզոր լույսի աղբյուրների անոթներ: Համեմատաբար ցածր (2,6 բարն) ջերմային նեյտրոնների կլանման կտրվածքի շնորհիվ մոլիբդենը օգտագործվում է միջուկային ռեակտորներում որպես կառուցվածքային նյութ: Մոլիբդենային լարը, ժապավենները և ձողիկները ծառայում են որպես տաքացնող տարրեր: Տիտանով, ցիրկոնիումով, նիոբիումով և վոլֆրամով լեգիրացված մոլիբդենը օգտագործվում է հրթիռային և օդազնացության տեխնիկայում:

Վոլֆրամը շիկացման լամպերի թելիկների և պարույրների ու ռենտգենյան խողովակների կատոդների համար լավագույն նյութն է: Այն օգտագործվում է նաև հրթիռային տեխնիկայում և մեքենաշինության մեջ օգտագործվող մաշակայուն, ջերմադի-

ՉՆՈՒՄ 7. ՎԵՑԵՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

մացկուն համահավվածքների ստացման համար: Այն օգտագործվում է նաև մաշակայուն, ջերմադիմացկուն համահավվածքների ուրացման համար հրթիռային տեխնիկայում և մեքենաշինության մեջ: Վոլֆրամային համահավվածքները, մաշակայունությունը և ջերմադիմացկունությունը շահավետ համատեղվում են ոչ միայն խոնավ օդում, այլ նաև շատ ագրեսիվ միջավայրում: Օրինակ՝ նիկելին 10% վոլֆրամի ավելացումը նպաստում է դրա մաշակայունության մեծացմանը 12 անգամով: Վոլֆրամային թերմոզույգերը թույլ են տալիս ջերմաստիճանը չափել մինչև 3000°C:

7.5. ՎԵՑԵՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ԵՎ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Վեցերորդ խմբի մետաղները ծավալակենտրոնացած խորհանարդային կառուցվածք ունեցող, բաց մոխրագույն և կարծր մետաղներ են (աղ. 7.3):

Աղյուսակ 7.3

Վեցերորդ խմբի պարզ նյութերի հատկությունները

Հատկությունը	Cr	Mo	W
Հալման ջերմաստիճանը, °C	1860	2620	3410
Եռման ջերմաստիճանը, °C	2680	4630	5700
Հալման էնթալպիան, կՋ/մոլ	15,3	27,6	35,2
Գոլորշիացման էնթալպիան, կՋ/մոլ	348,8	594,1	799,1
Փոշեցրման էնթալպիան, կՋ/մոլ	396,6	658,1	849,1
Խտությունը, գ/սմ	7,23	10,22	19,30
Կարծրությունը	5	5,5	4,5
Էլեկտրական դիմադրությունը,* մկՕհմ/սմ	12,7	5,2	5,7
Յունգի մոդուլը, ԳՊա	279	325	411
Ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալը,** E ⁰ (M ³⁺ /M ⁰), Վ	-0,74	-0,20	-0,11

* 20°C-ի ժամանակ

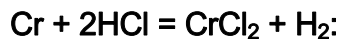
** pH-ը 20°C-ի ժամանակ

Cr – Mo – W շարքում խտությունը (վոլֆրամը պատկանում է ամենածանր և դժվարահալ մետաղների շարքին), հալման և եռման ջերմաստիճանները աճում են: Բոլոր

մետաղները **պարամագնետիկ են**, լավ հաղորդում են էլեկտրական հոսանք, ունեն բարձր **կարծրություն** (քերծում են ապակին): Մաքուր մետաղները **թիթեղավորվող են**, սակայն նույնիսկ չնչին քանակությամբ ազոտի ու թթվածնի խառնուրդի պարունակության դեպքում դառնում են **փխրուն** և **ջարդվող**: Խմբում թիթեղավորվելու հատկությունը վերևից ներքև մի քիչ ընկնում է: Բյուրեղային ցանցի ամրության բարձրացումը քրոմվոլֆրամ շարքում բացատրվում է կիսալրացված ($n - 1$)d օրբիտալների փոխազդեցության հաշվին քիմիական կապում համարժեքային բաղադրիչի ավելացմամբ:

Սենյակային ջերմաստիճանում օդում բոլոր երեք մետաղները կայուն են: Քրոմապատված իրերը օդում չեն խունանում, քանի որ օքսիդի նուրբ և թափանցիկ թաղանթը հուսալիորեն պաշտպանում է օքսիդացումից:

Ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալի ցածր արժեքը (աղ. 7.3) ցույց է տալիս, որ մետաղական **քրոմը** ջրի մեջ մտցնելիս լուծույթ անցնող Cr^{2+} և Cr^{3+} կատիոնների ու մետաղի միջև ստեղծվում է հավասարակշռություն: Նաև ակնհայտ է, որ մետաղական քրոմը կարող է լուծվել ոչ օքսիդիչ հանքային թթուներում, այսպես, առանց օդի հոսքի քրոմը հեշտությամբ լուծվում է աղաթթվում՝ առաջացնելով կապույտ լուծույթ.



Օդում քրոմի (II) իոնների քրոմ (III)-ի օքսիդացման պատճառով լուծույթի գույնը փոխվում է կապույտից **կանաչի**.

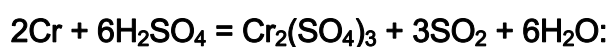


Հետաքրքիր է, որ շատ մաքուր քրոմը նոսր ծծմբական թթվի հետ չի փոխազդում:

Սենյակային ջերմաստիճանում քրոմը օքսիդիչ թթուների (HNO_3 և H_2SO_4) և արքայջրի հետ չի փոխազդում:

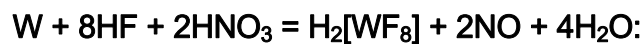
Խիտ ազոտական թթվում պահելիս քրոմը պասիվանում է, այսինքն՝ կորցնում է նոսր թթուների հետ փոխազդելու հատկությունը: Պասիվացման պատճառը մետաղի մակերևույթի վերափոխումն է (մակերևույթը պատվում է նուրբ, բայց կայուն օքսիդի շերտով, որը հուսալիորեն պաշտպանում է մետաղը հետագա օքսիդացումից):

Տաքացման պայմաններում խիտ ծծմբական թթուն քրոմին օքսիդացնում է մինչև եռարժեքի.

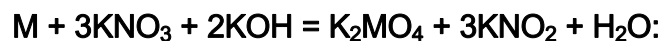


Չնայած որ **մոլիբդենը** և **վոլֆրամը** լարվածության շարքում գտնվում են ջրածնից ձախ, սակայն դրանց օքսիդավերականգնման պոտենցիալը ավելի ցածր է, քան քրոմի

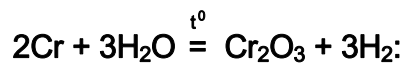
նման համակարգինը, հետևաբար լուծույթ անցնելու **Mo**-ի և **W**-ի թերմոդինամիկական հակումը արտահայտվում է ավելի թույլ, քան մետաղական քրոմինը: Բացի դրանից՝ գործում են նաև Mo^{3+} և W^{3+} իոնների լուծույթ անցնելուն արգելակող կինետիկական պատճառներ: Ենթադրվում է, որ այդ անցումը դանդաղեցնող հիմնական պատճառը **Mo**-ի և **W**-ի մակերևույթին գտնվող գերկայուն օքսիդային թաղանթն է: Այս ամենով որոշում են թթուների հանդեպ այդ մետաղների չեզոքությունը. **HCl**-ը և **H₂SO₄**-ը գործնականորեն չեն ազդում դրանց վրա: Սակայն ազոտական և պլավիկյան թթուների (կամ աղաթթվի) խառնուրդը մետաղական **Mo**-ը և **W**-ը արագ փոխարկում է լուծելի վիճակի, օրինակ՝



Երեք մետաղներն էլ կայուն են հիմնային լուծույթներում, սակայն օքսիդիչի (**KNO₃**, **KClO₃** և այլն) առկայության դեպքում լուծվում են հիմքերի հալույթում.



Կարմիր շիկացման ջերմաստիճանում վեցերորդ խմբի մետաղները փոշի վիճակում փոխազդում են ջրային գոլորշու հետ՝ համապատասխանաբար առաջացնելով **Cr₂O₃**, **MoO₂** և **WO₂**.



Տաքացման պայմաններում փոխազդում են ոչ մետաղների հետ, ընդ որում՝ այդ դեպքում պահպանում է ընդհանուր հակումը. շատ դեպքերում քրոմը օքսիդանում է մինչև **+3**, իսկ մոլիբդենը և վոլֆրամը՝ մինչև **+6**: Այսպես, մետաղների փոշիները թթվածնի միջավայրում **800°C**-ում բռնկվում են՝ այրվելով մինչև **Cr₂O₃**, **MoO₃** և **WO₃**: Ֆտորի միջավայրում քրոմը փոխարկվում է **CrF₃**-ի, իսկ մոլիբդենը և վոլֆրամը՝ **MoF₅**-ի և **WF₆**-ի: Քլորացման ժամանակ համապատասխանաբար առաջանում են **CrCl₃**, **MoCl₅** և **WCl₆**:

Քրոմը ծծումբով օքսիդանում է մինչև սուլֆիդների խառնուրդի, որում ծծմբի ավելցուկի դեպքում գերակշռում է **Cr₂S₃**-ը, իսկ մոլիբդենը և վոլֆրամը՝ մինչև երկսուլֆիդի (**MS₂**): Ազոտի և ածխածնի հետ վեցերորդ խմբի մետաղները առաջացնում են բարձր կարծրությամբ և ջերմակայուն նիտրիդներ (**M₂N**, **M₅N₂**, **MN₆** և այլ) ու կարբիդներ (**M₂C**, **MC**-ի և այլն):

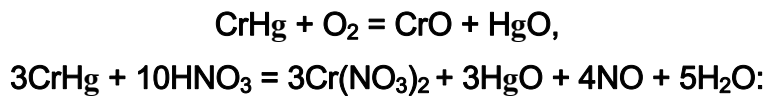
Տարբեր մետաղների հետ քրոմը, մոլիբդենը և վոլֆրամը առաջացնում են քրոմային մոլիբդենային և վոլֆրամային պողպատների և համահալվածքների յուրահատուկ հատկությունները պայմանավորող միջմետաղամիացություններ:

7.6. ՎԵՑԵՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԹՅՎԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

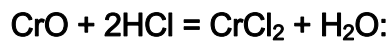
Վեցերորդ խմբի տարրերի համար հայտնի են երկտարր թթվածնային միացություններ՝ +6 (CrO_3 , MoO_3 և WO_3) +4 (CrO_2 , MoO_2 և WO_2), +3 (միայն Cr_2O_3) և +2, ինչպես նաև հոմոլոգիական շարքի առաջացնող խառը օքսիդացման աստիճաններով օքսիդներ:

MO բաղադրությամբ օքսիդը ստացված է միայն **քրոմի** համար:

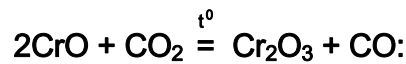
Քրոմի (II) օքսիդը սև գույնի, ջրում չլուծվող փոշու ձևով ստացվում է քրոմի ամալգամը (CrHg_2 կամ CrHg) թթվածնով կամ ազոտական թթվով օքսիդացնելով.



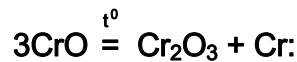
Քրոմի (II) օքսիդը ցուցաբերում է հիմնային հատկություն և թթուների ազդեցությամբ դանդաղ անցնում է լուծույթ.



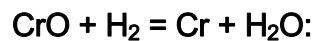
Քրոմի այլ երկարժեք միացությունների նման այն ուժեղ վերականգնիչ է: Օդում տրորելիս կամ տաքացնելիս բռնկվում է՝ այրվելով մինչև քրոմ (III) օքսիդի, իսկ սպիտակ շիկացման ջերմաստիճանում նույնիսկ ի վիճակի է CO_2 -ից պոկել թթվածին.



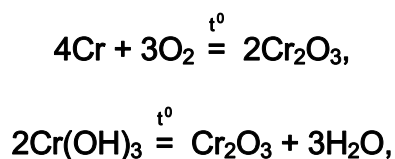
Չեզոք միջավայրում կամ վակուումում տաքացնելիս անհամամասնացվում է.

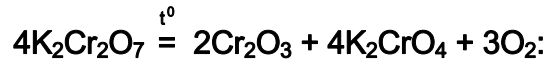
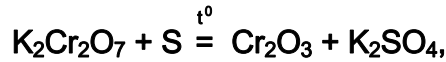
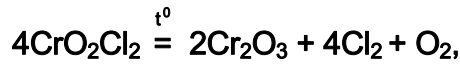


Ջրածինը 1000°C -ում վերականգնում է մետաղի.

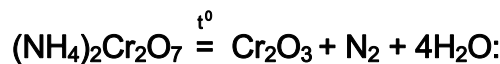


Քրոմի (III) օքսիդը ստացվում է՝ բարակ շերտատված մետաղը այրելով, եռարժեք հիմքի ջրազրկմամբ, քրոմական անհիդրիդը կամ քրոմիլ քլորիդը տաքացնելով, երկքրոմատները ծծմբի կամ ածխի հետ հալեցնելով, ինչպես նաև երկքրոմատների քայքայմամբ.





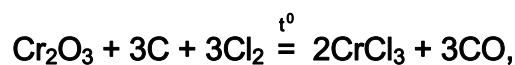
Քրոմի (III) օքսիդի ստացման հարմար եղանակ է ամոնիումի երկքրոմատի ջերմային քայքայումը.



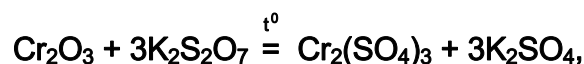
Եթե քայքայման ջերմաստիճանը պահվի հաստատուն (250°C), ապա որպես արգասիք կստացվի սև CrO_2 , որը 410°C -ում փոխարկվում է Cr_2O_3 -ի:

Քրոմի եռարժեք օքսիդը կամ քրոմային օքրան կարծր, կեղտոտ կանաչ գույնի դժվարահալ ($t_{\text{հալ}}=2275^\circ\text{C}$), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ի կառուցվածքով փոշի է: Հետաքրքիր է, որ դրա գույնը կախված է մասնիկների չափսերից. հալույթից ստացված մեծ բյուրեղները գործնականորեն սև են, իսկ գազային ֆազից առաջացած մանրագույն փոշին ունի կարմիր գույն: Տաքացնելիս քրոմի (III) օքսիդը դառնում է դարչնագույն, իսկ սառչելիս կանաչ գույնը վերականգնվում է:

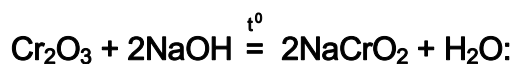
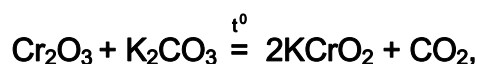
Քրոմի (III) օքսիդը քրոմի ամենակայուն միացությունն է, այն երկդիմի է, սակայն բյուրեղական ցանցի մեծ էներգիայի շնորհիվ չի լուծվում ոչ միայն ջրում, այլ նաև թթուների և հիմքերի լուծույթներում: Առանց օքսիդացման աստիճանը փոխելու այն լուծելի վիճակի են անցկացնում ածխի խառնուրդի հետ քլորացումով.



պիրոսուլֆատի հետ հալելով.

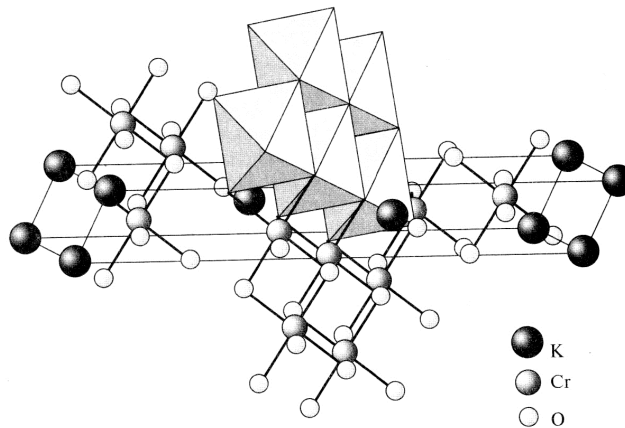


ինչպես նաև կարբոնատների, հիմքերի և մետաղների օքսիդների հետ հալեցնելով.



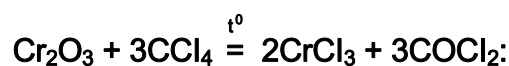
Շատ երկարժեք մետաղների օքսիդների հետ հալեցնելիս ստացվում են շպինելի կառուցվածքով գունավոր միացություններ ($M^{II}Cr_2O_4$): Դրանցում M (II) ատոմները գտնվում են թթվածնի ատոմների քառանկյունային, իսկ Cr (III) ատոմները՝ ութանիստային շրջափակման մեջ:

Ստացված քրոմիտները կամ օկտոքրոմատները (III) բարդ կամ խառը օքսիդներ են: Ալկալիական մետաղների քրոմիտները ($MCrO_2$) կազմված են ընդհանուր կողերով հիմնակմախքում միավորած $[CrO_6]$ ութանիստերից, որոնց դատարկություններում տեղավորված են ալկալիական մետաղի իոնները (նկ. 7.2):

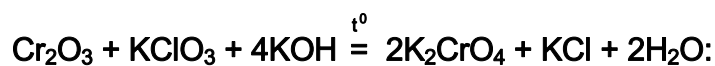
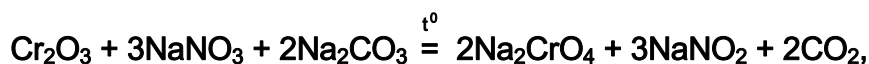


Նկ. 7.2. $KCrO_2$ քրոմիտի կառուցվածքը
(թթվածնի ատոմները տեղավորված են ութանիստերի գազաթներում)

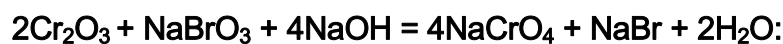
Կարմիր շիկացման ջերմաստիճանում քրոմի (III) օքսիդը ռեակցիոն է քառաքլոր ածխածնի գոլորշիների հետ.



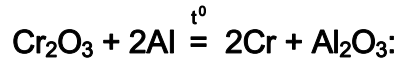
Օքսիդիչների (Na_2O_2 , Cl_2 , KNO_3 , $KClO_3$ և այլն) առկայությամբ ալկալիական մետաղների կարբոնատների կամ հիմքերի հետ հալեցնելիս քրոմ (III) օքսիդը փոխարկվում է քրոմատի.



Cr_2O_3 -ի ջրային կախույթը բրոմատի հիմնային լուծույթում եռացնելիս նույնպես նկատվում է քրոմատի ձևով քրոմի անցումը լուծույթ.

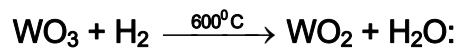
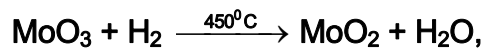


Cr_2O_3 -ը մինչև քրոմ վերականգնելու եղանակը այլումինաջերմայինն է, քանի որ ջրածնով և շնով գազով վերականգնման ժամանակ նույնիսկ 1000°C -ում հավասարակշռությունը թեքվում է ձախ.

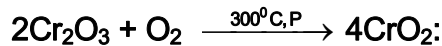


Մանրադիսպերս Cr_2O_3 -ը օգտագործվում է որպես հղկող և փայլեցնող նյութ (ԳՕԻ-ի մածուկ), կանաչ գունանյութ, օրգանական սինթեզում կատալիզատոր: Cr_2O_3 -ը կորունդի հիմնական հավելանյութ հալույթից է ռուբինի բյուրեղ ստանալու ժամանակ:

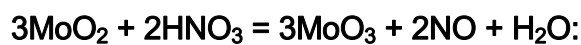
Վեցերորդ խմբի տարրերի **երկօքսիդները (MO_2)**, որպես կանոն, ստացվում են որպես միջանկյալ արգասիք՝ թթվածնի բացակայության պայմաններում դրանց թթվածնավոր միացությունների քայքայման կամ բարձրաժեք օքսիդների մասնակի վերականգնման ժամանակ.



Քրոմի (IV) օքսիդը ստացվում է նաև քրոմի եռարժեք օքսիդը բարձր ճնշման տակ թթվածնի հոսքում տաքացնելով.



Քառարժեք օքսիդները ունեն ռուբիլի կառուցվածք, դրանք ջրի և հիմքերի հանդեպ չեզոք են, բայց օքսիդիչ թթուները դրանց փոխարկում են բարձրարժեք օքսիդացման աստիճանով միացությունների, օրինակ՝



Քրոմի (IV) սև օքսիդը օժտված է մետաղական հաղորդականությամբ ու ֆեռոմագնիսական հատկությամբ և օգտագործվում է համակարգիչների մարտկոցների արտադրությունում:

Երկօքսիդների կայունությունը աճում է $\text{CrO}_2 - \text{MoO}_2 - \text{WO}_2$ շարքում, այսպես եթե CrO_2 -ը 400°C -ից քայքայվում է Cr_2O_3 -ի առաջացմամբ.



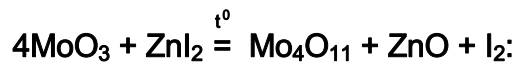
ապա մոլիբդենի երկօքսիդը 1000°C -ում անհամասնացվում է,



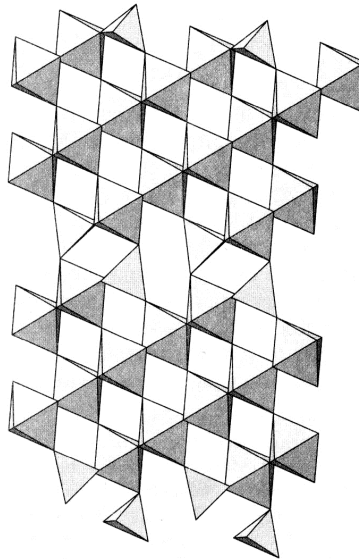
իսկ վոլֆրամի երկօքսիդը առանց քայքայման հալվում է 1270°C -ում:

Մոլիբդենի և վոլֆրամի երկօքսիդները դարչնագույն են:

Կախված ջերմաստիճանից և տաքացման տևողությունից՝ մոլիբդենի և վոլֆրամի բարձրարժեք օքսիդների վերականգնման ժամանակ MO_3 և MO_2 բաղադրությունների միջև գոյանում են $\text{M}_n\text{O}_{3n-1}$ և $\text{M}_n\text{O}_{3n-2}$ հոմոլոգիական շարքեր առաջացնող միջանկյալ ֆազեր (Mo_4O_{11} , Mo_5O_{14} , Mo_8O_{23} , Mo_9O_{26} , $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$, $\text{W}_{24}\text{O}_{70}$, $\text{W}_{25}\text{O}_{73}$ և $\text{W}_{40}\text{O}_{118}$): Դրանք օդում կայուն կապույտ կամ մանուշակագույն փոշիներ են, օրինակ՝ Mo_4O_{11} , որը ստացվում է MoO_3 -ը 750°C -ում ZnI_2 -ով վերականգնելով.



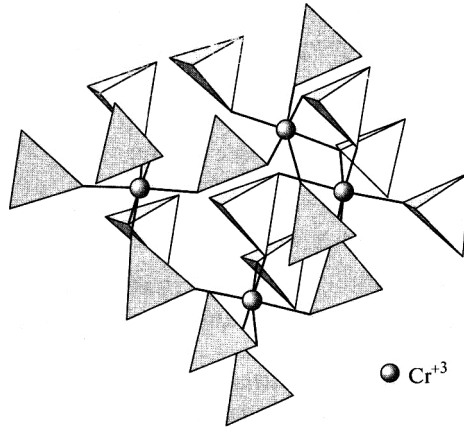
Այդ խառը օքսիդում կառուցվածքային միավորներ են գազաթներով և կողմերով միացված $[\text{MoO}_6]$ ութանիստերը և $[\text{MoO}_4]$ քառանիստերը (նկ. 7.3):



Նկ. 7.3. Mo_4O_{11} -ի կառուցվածքը

Mo_4O_{11} -ում մոլիբդենի ատոմների $\frac{3}{4}$ -ն ունի 6 կոորդինացման թիվ, իսկ $\frac{1}{4}$ -ը՝ 4:

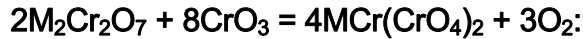
Քրոմի համար նույնպես հայտնի են մետաղի տարբեր օքսիդացման աստիճաններ (+3 և +6) պարունակող մի քանի օքսիդներ: Այդպիսի միացությունները ձևականորեն կարելի է դիտարկել որպես քրոմ (III)-ի քրոմատներ: Այսպես՝ Cr_5O_{12} -ը կամ $(\text{Cr}^{+3+})_2(\text{Cr}^{+6}\text{O}_4)_3$ -ը կազմված են ընդհանուր գազաթներով միացած $[\text{Cr}^{+6}\text{O}_4]$ քառանիստերից և $[\text{Cr}^{+3}\text{O}_6]$ ութանիստերից (նկ. 7.4).



Նկ. 7.4. Քրոմի (III) քրոմատի կառուցվածքը (թթվածնի ատոմները գտնվում են քառանիստերի գագաթներում, իսկ քրոմի ատոմները՝ դրանց կենտրոնում)

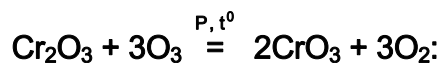
Հայտնի է նաև ավելի բարդ բյուրեղային կառուցվածքով քրոմի խառը օքսիդը $((Cr^{+3})_2(Cr^{+6}O_4)_2(Cr_4^{+6}O_{13}))$ ՝ քրոմի (III) քրոմատ-քառաքրոմատը:

Քրոմային անհիդրիդը ամոնիումի կամ ալկալիական մետաղների երկքրոմատների հետ տաքացնելիս ստացվում են $M Cr(CrO_4)_2$ բաղադրությամբ երկքրոմատներ.

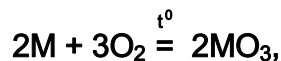


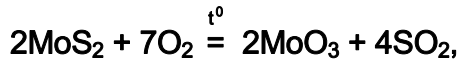
Բարձրարժեք օքսիդները: Վեցերորդ խմբի բոլոր տարրերն էլ առաջացնում են +6 օքսիդացման աստիճանով օքսիդներ:

Քրոմի (VI) օքսիդը կամ քրոմական անհիդրիդը (CrO_3) մուգ կարմիր բյուրեղների ձևով ստացվում է քրոմատների կամ երկքրոմատների և ծծմբական թթվի խիտ լուծույթների փոխազդեցությամբ, քրոմի (III) օքսիդը կատալիզատորի (արծաթի, ցինկի, կադմիումի և կապարի օքսիդների հիման վրա) առկայությամբ բարձր ճնշման տակ (12 մթն) $460^\circ C$ -ում օգոնով օքսիդացնելով.



Սոլիբդենի և վոլֆրամի բարձրարժեք օքսիդները ստացվում են մետաղները օդում կամ թթվածնի միջավայրում այրելով, երկսուլֆիդների կամ երկօքսիդների օքսիդացմամբ, ինչպես նաև ամոնիումի մոլիբդատների և վոլֆրամատների շիկացմամբ.





Ամոնիակով եռօքսիդների մասնակի վերականգնումից խուսափելու համար վերջին ռեակցիան իրականացվում է թթվածնի հոսքում:

Քրոմի խմբի եռօքսիդները բյուրեղային նյութեր են (աղ. 7.4), սակայն դրանք կառուցվածքով տարբերվում են:

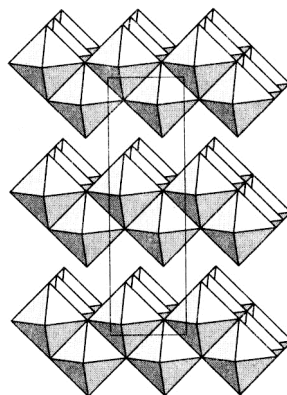
Աղյուսակ 7.4

Վեցերորդ խմբի բարձրարժեք օքսիդների հատկությունները

Օքսիդ	$t_{\text{հալ}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{եռ}}, ^\circ\text{C}$	Խտությունը, $\text{գ}/\text{սմ}^3$	Առաջացման Գիբսի էներգիան, $\text{ԿՉ}/\text{մոլ}$	Կառուցվածքը	Գույնը
CrO_3	197 ^x	—	8,70	-586	շեղանկյունային	մուգ կարմիր
MoO_3	795	1155	4,69	-678	—	սպիտակ
WO_3	1473	1850	7,28	-774	մոնոկլինային	դեղին

* քայքայումով

Քրոմի եռօքսիդը կազմված է շղթայում գազաթներով միացած $[\text{CrO}_4]$ քառանիստերից: MoO_3 -ը և WO_3 -ը երկուսն էլ կազմված են $[\text{MO}_6]$ ութանիստերից, բայց նմանակառույց չեն: MoO_3 -ը ունի շերտավոր կառուցվածք, որում $\text{Mo}-\text{O}$ կապի ոչ համարժեքության պատճառով ուժեղ աղավաղված ութանիստերը միացած են կողերով և գազաթներով (նկ. 7.5):



Նկ. 7.5. MoO_3 -ի կառուցվածքը

Վոլֆրամի եռօքսիդը կազմված է բոլոր գազաթներով միացած $[WO_6]$ ութանիստերից: Այդպիսի կառուցվածքային տեսակը ստացել է « ReO_3 -ի կառուցվածքային տեսակ» անվանումը (նման կառուցվածքով ուսումնասիրված առաջին նյութն է): Հայտնի են WO_3 -ի մի քանի ձևափոխություններ, որոնցում վոլֆրամի ատոմը տեղաշարժված է ութանիստի կենտրոնից, որի հետևանքով առաջացած շեղվածությունը հանգեցնում է համաչափության ցածրացման:

Եռօքսիդների շարքում առաջացման Գիսբսի էներգիան նվազում է, իսկ հալման և եռման ջերմաստիճանները՝ աճում, ինչը կապված է քիմիական կապում իոնային բաղադրիչի ներդրման մեծացման հետ:

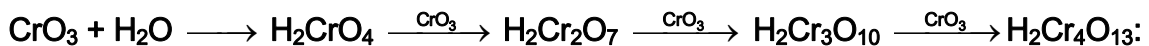
Քրոմական անհիդրիդի ջերմային կայունությունը ամենայն հավանականությամբ կախված է դրա ստացման եղանակից ու մաքրությունից, դրա քայքայումը տեղի է ունենում $200-550^{\circ}C$ միջակայքում և ավարտվում է Cr_2O_3 -ի առաջացմամբ.



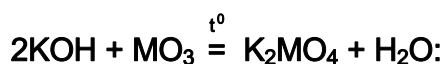
Ի տարբերություն CrO_3 -ի՝ MoO_3 -ը և WO_3 -ը ջերմապես ավելի կայուն են և ցնդում (սուբլիմվում) են կոնգրուենտ, այսինքն՝ գոլորշու բաղադրությունը համընկնում է պինդ ֆազի բաղադրությանը:

Վեցերորդ խմբի տարրերի բարձրարժեք օքսիդներն ունեն գերակշռելի թթվային բնույթ, որը ավելի արտահայտված է քրոմի (VI) օքսիդի մոտ: Թթվային հատկության նվազումը CrO_3 – MoO_3 – WO_3 շարքում կարելի է բացատրել այդտեղ M-O համարժեքային կապի կարգի նվազմամբ:

Քրոմի (VI) օքսիդը լավ լուծվում է ջրում ($20^{\circ}C$ -ում 100 գ. ջրում 62,5գ. CrO_3), ջրային լուծույթը ցուցաբերում է թթվային հատկություն, այն պարունակում է քրոմական և երկքրոմական թթուներ: Իհարկե, պետք է նշել, որ ինչքան խիտ է CrO_3 -ի լուծույթը, այնքան ավելին է կոնդենսացված թթուների պարունակությունը դրանում.



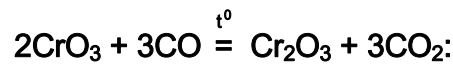
Մոլիբդենի և վոլֆրամի բարձրարժեք օքսիդները ջրում ավելի վատ են լուծվում: Դրանց թթվային բնույթը երևում է հիմքերի հետ փոխազդեցությունից.



Ի տարբերություն MoO_3 -ի և WO_3 -ի՝ քրոմի օքսիդը ուժեղ օքսիդիչ է: Այն այրում է սպիրտը.



օքսիդացնում է ածուխը և ածխածնի ենթօքսիդը.



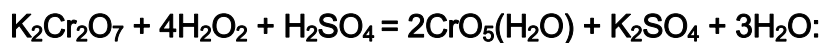
Թղթի վրա լցնելիս երբեմն այն այրվում է:

Մոլիբդենի և վոլֆրամի եռօքսիդները թույլ օքսիդիչներ են և տաքացման պայմաններում վերականգնվում են միայն ուժեղ վերականգնիչներով, օրինակ՝ ջրածնով: Կախված ռեակցիայի պայմաններից (ջերմաստիճան)՝ առաջանում են այդ տարրերի ցածրարժեք օքսիդներ կամ մետաղներ:

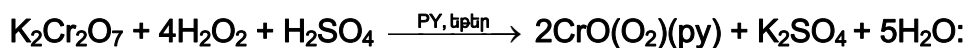
7.7. ՊԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Վեցերորդ բոլոր տարրերի համար հայտնի են **պերօքսիդային** միացություններ:

Դեռևս XIX դարում հայտնի էր, որ կալիումի երկքրոմատի թթվեցրած նոսր լուծույթի (**pH(2-4)**) վրա ջրածնի պերօքսիդով ազդելիս, պայմանավորված $\text{Cr}(\text{O})_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ կառուցվածք ունեցող (նկ. 7.6, ա) անկայուն $\text{CrO}_5(\text{H}_2\text{O})$ բաղադրությամբ **քրոմի պերօքսիդի** ստացմամբ, առաջանում է կապույտ գույն.



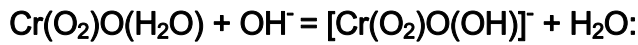
Ինքնուրույն վիճակում քրոմի պերօքսիդը անջատել չի հաջողվել, սակայն դրա կայունությունը կարելի է բարձրացնել եթերով լուծահանելով կամ անիլին, պիրիդին և երկպիրիդին ավելացնելով, ընդ որում՝ այդ դեպքում տեղի է ունենում ջրի մոլեկուլի փոխանակում դոնորային լիգանդով (նկ. 7.6, բ և գ).



Ըստ երևույթին, լուծահանման ժամանակ քրոմի պերօքսիդի կայուն ձևը եթերատն ($\text{CrO}_5 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$) է, որը կառուցվածքով նման է պիրիդինի հետ կոմպլեքսին ($\text{C}_3\text{H}_5\text{N})\text{CrO}_5$:

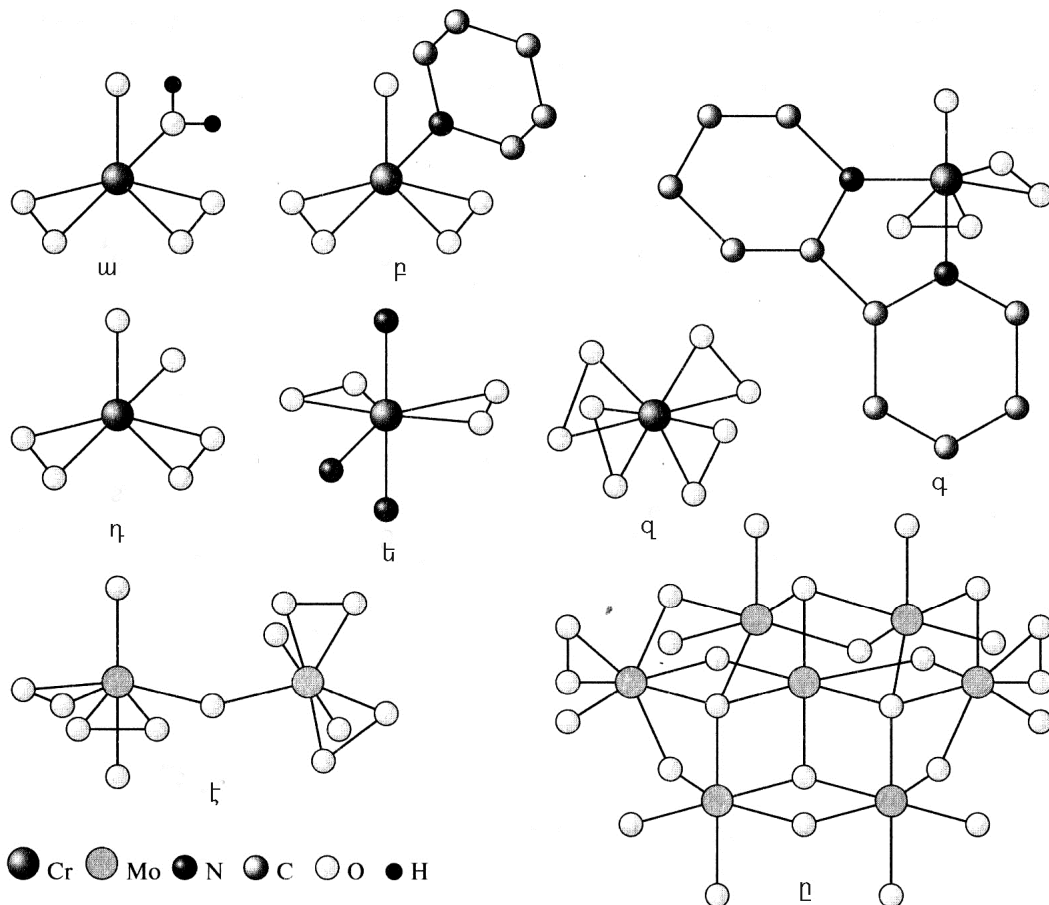
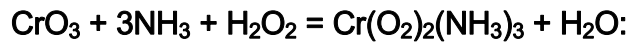
Թույլ թթվային (**pH 4-7**) կամ չեզոք միջավայրում կալիումի երկքրոմատի և ջրածնի պերօքսիդի փոխազդեցությունը հանգեցնում է մանուշակագույն գունավորման, որը պայմանավորված է $[\text{Cr}(\text{O}_2)_2\text{O}(\text{OH})]^-$ իոններով (նկ. 7.6, դ): Ձևականորեն դրանց կարելի ներկայացնել որպես քրոմի պերօքսիդում ջրի մոլեկուլի դեպրոտոնացման արդյունք:

Դա հաստատվել է քրոմի պերօքսիդի եթերային լուծույթի վրա քիչ քանակով ամոնիակ կամ հիմք ավելացնելիս նման գույնի առաջացումով.



Ինքնուրույն վիճակում այդպիսի իոններ պարունակող նյութ կարելի է ստանալ ամոնիումային աղի ձևով եթե քացախաթթվով թթվեցրած ամոնիումի երկքրոմատի սառեցված լուծույթին ջրածնի պերօքսիդի խիտ լուծույթ ավելացնելով:

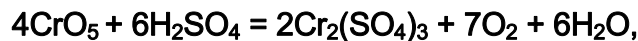
Քրոմի պերօքսիդի եթերային լուծույթի վրա ամոնիակի ավելցուկով ազդելու ժամանակ տեղի է ունենում քրոմի վերականգնում մինչև +4 և առաջանում է երկպերօքսկոմպլեքս ($\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_3$) պարունակող դարչնականաչագույն լուծույթ (նկ. 7.6, ե): Նույնպիսի միացություն է ստացվում նաև քրոմական անհիդրիդի վրա ամոնիակով և ջրածնի պերօքսիդի խիտ լուծույթ ավելացնելիս.



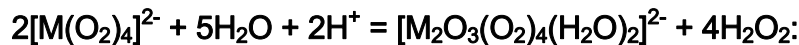
Նկ. 7.6. Քրոմի (ա-զ) և մոլիբդենի(է-ը) պերօքսիդային միացությունները
 ա) $\text{Cr}(\text{O}_2)\text{O}(\text{H}_2\text{O})$, բ) $\text{Cr}(\text{O}_2)_2\text{Opyq}$, գ) $\text{Cr}(\text{O}_2)_2\text{O}(\text{երկրպ})$, դ) $[\text{Cr}(\text{O}_2)_2\text{O}(\text{OH})]^-$,
 ե) $\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_3$, զ) $[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]^{3-}$, է) $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ և
 ը) $[\text{Mo}_7\text{O}_{22}(\text{O}_2)_2]^{6-}$ (ջրածնի ատոմները չեն ցուցադրված)

Ուժեղ հիմնային միջավայրում առաջանում է թթվածնային տասներկուանիստի տեսքով $[\text{Cr}^{+5}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ (նկ. 7.5, գ) քառապերօքսոքրոմատ պարունակող կարմրադարչնագույն լուծույթ: Դրանք մտնում են պինդ աղերի, օրինակ՝ K_3CrO_8 -ի, բաղադրության մեջ: Նշված միացությունը սինգլետային թթվածնի աղբյուր է:

Քրոմի բոլոր նշված պերօքսիդային միացությունները ջրային լուծույթներում անկայուն են և քայքայվում են՝ անջատելով թթվածին և թթվային միջավայրում առաջացնելով $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, իսկ հիմնային միջավայրում՝ $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ իոններ:



Սուլֆոքատների և վոլֆրամատների լուծույթների վրա ջրածնի պերօքսիդով ազդելիս (pH 7-9) տեղի է ունենում թթվածնի ատոմների տեղակալում պերօքսիդային խմբերով, և առաջանում են $[\text{M}(\text{O}_2)_4]^{2-}$ քառապերօքսո կոմպլեքսներ պարունակող կարմիր (մոլիբդենի դեպքում) կամ դեղին (վոլֆրամի դեպքում) լուծույթներ: Դրանք հեշտորեն քայքայվող են և պայթունավտանգ են պինդ վիճակում: Դրանց ջրային լուծույթները տաքացնելիս (pH 8,6 - 11,8) անջատվում է բավականին քնակությամբ սինգլետային թթվածին, քայքայվում են նաև ուժեղ հիմնային միջավայրում՝ նորից անջատելով թթվածին: Թթվեցնելիս հիդրոլիզվում են՝ փոխարկվելով կամրջակային երկպերօքսո անիոնի (նկ. 7.6, է).



Իզոպոլիմոլիբդատների և իզոպոլիվոլֆրամատների լուծույթների վրա ջրածնի պերօքսիդով ազդելիս ստացվում են տարատեսակ իզոպոլիպերօքսո անիոններ, օրինակ՝ հայտնի է $[\text{Mo}_7\text{O}_{22}(\text{O}_2)_6]^{6-}$ իզոպոլիանիոնը, որում թթվածնի երկու ատոմը փոխանակված են պերօքսիդային խմբավորումներով (նկ. 7.6, ը):

7.8. ՀԻԴՐՕՔՍԻԴՆԵՐԸ ԵՎ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՂԵՐԸ

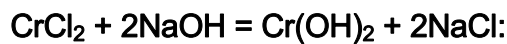
Քրոմի միացությունները հաճախ հատկություններով տարբերվում են խմբի ծանր մետաղների նման միացություններից (վերջիններս հակում ունեն ցածր օքսիդացման աստիճաններում՝ առաջացնելու կլաստերներ, իսկ բարձր օքսիդացման աստիճաններում՝ իզոպոլի և հետերոպոլի-անիոններ): Օքսիդացման աստիճանի աճի հետ հիդրօքսիդների հիմնային հատկությունները աստիճանաբար փոխվում են հիմնայինից թթվա-

յինի, միացությունների վերականգնիչ հատկությունները նվազում են, իսկ օքսիդիչ հատկությունները՝ աճում:

M^{2+} իոններ պարունակող միացություններ բնորոշ են միայն քրոմին, որը, ուժեղ պահելով արժեքական էլեկտրոնները, կարող է գոյություն ունենալ Cr^{2+} կատիոնի տեսքով: Մոլիբդենը և վոլֆրամը $+2$ օքսիդացման աստիճանում առաջացնում են կլաստերներ, օրինակ՝ $[M_6X_8]^{4+}$:

Քրոմի (II) հիդրօքսիդը ինքնուրույն վիճակում ստանալը բարդ է, քանի որ հիմնային միջավայրում քրոմի (II)-ի վերականգնիչ հատկությունը շատ բարձր է:

Քրոմի (II) հիդրօքսիդը ստացվում է չեզոք միջավայրում ամոնիակով կամ հիմքով քրոմի (II) աղերի վրա ազդելով.



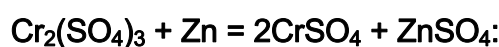
$Cr(OH)_2$ -ը օժտված է ուժեղ արտահայտված վերականգնիչ հատկությամբ, այն բենզոական անհիդրիդին վերականգնում է մինչև բենզիլսպիրտի, իսկ CO -ին՝ մինչև մեթան.



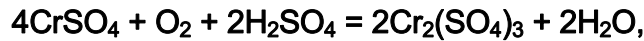
Ցածր արդյունարար լիցքը և Cr^{2+} իոնի մեծ շառավիղը (0,096 նմ) պայմանավորում են $Cr(OH)_2$ -ի հիմնային բնույթը, Cr^{2+} -ի աղերի քիչ հիդրոլիզվելու հակումը և թույլ արտահայտված կոմպլեքսագոյացման հատկությունը: Այդ յուրահատկությունները վկայում են քրոմի (II) միացություններում քիմիական կապում իոնային բնույթի գերակշռության մասին:

Քանի որ քրոմի (II) հիդրօքսիդը երկդիմություն չի ցուցաբերում, այն լուծվում է միայն թթուներում և առաջացնում է աղերի մի շարք, որոնցում քրոմը կատարում է կատիոնի դեր:

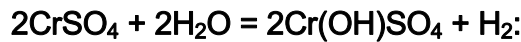
Քրոմի (II) աղերի լուծույթները ստացվում են ոչ օքսիդիչ թթուների և մետաղական քրոմի փոխազդեցությամբ կամ քրոմի ավելի բարձր օքսիդացման աստիճանով միացությունների վերականգնմամբ, օրինակ՝ քրոմի եռարժեք սուլֆատը կարելի է փոխարկել երկարժեքի թթվային միջավայրում ցինկով վերականգնելով.



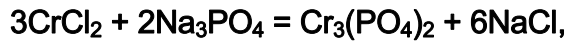
Վերականգնումը պետք է իրականացնել այնպիսի պայմաններում, որը կբացառի երկարժեք քրոմի օքսիդացումը եռարժեքի.



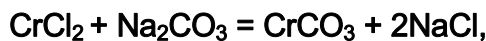
չնայած առանց թթվածնի առկայության այն կարող է օքսիդանալ ջրով.



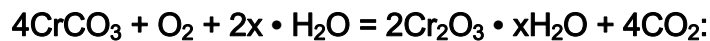
Քրոմի (II) աղերի վրա նատրիումի օրթոֆոսֆատով ազդելիս ստացվում է միջին ֆոսֆատի կապույտ նստվածք.



իսկ ալկալիական մետաղների կարբոնատով ազդելիս՝ սպիտականոխրագույն CrCO_3 .



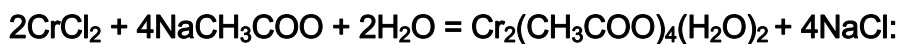
խոնավ օդում այն ակնթարթորեն օքսիդանում է (սկզբում դառնում է կարմիր, հետո կեղտոտ կանաչ) և փոխարկվում Cr (III) հիդրօքսիդի.



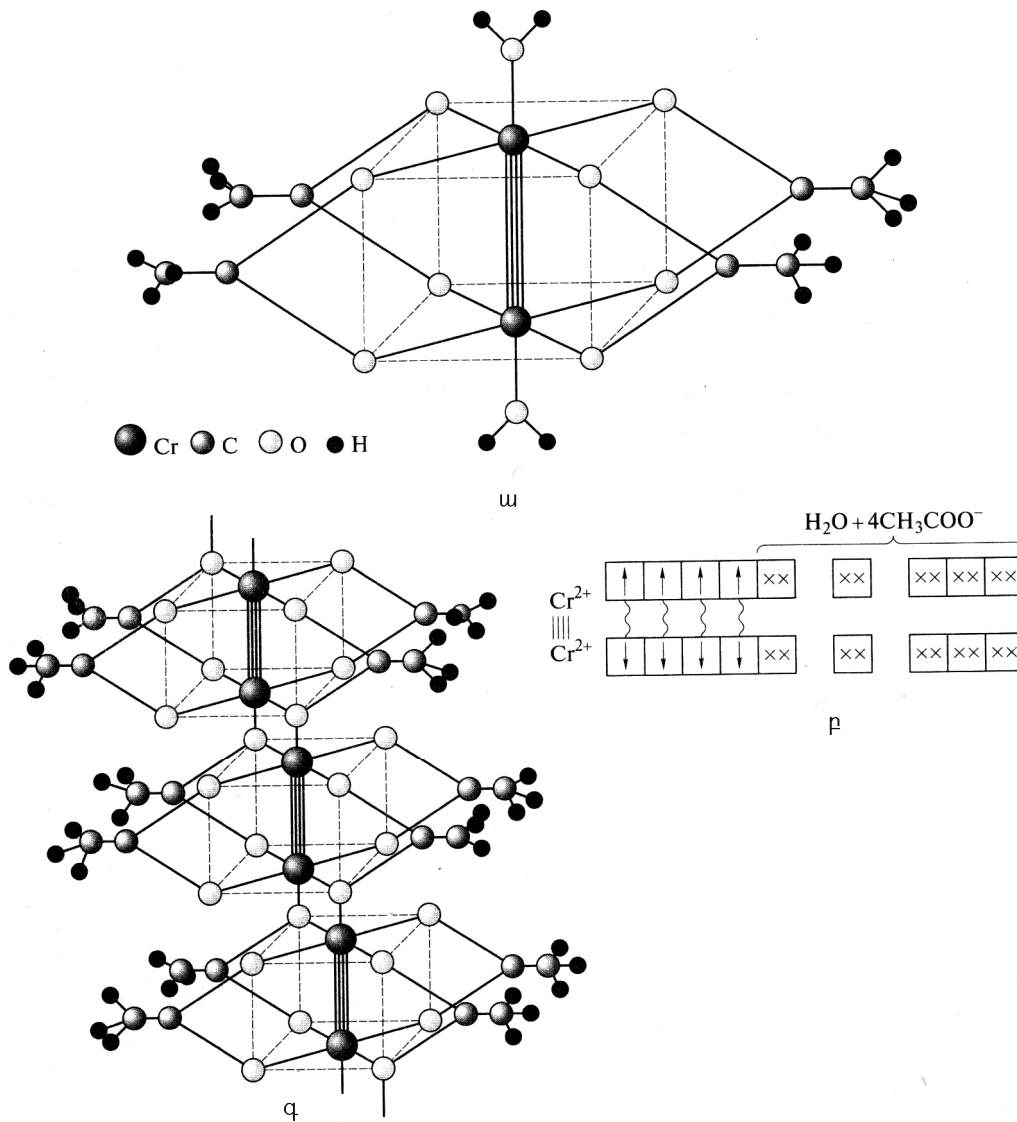
Ածխաթթու գազ անցկացնելիս կարբոնատը անցնում է լուծույթ՝ փոխարկելով հիդրոկարբոնատի ($\text{Cr}(\text{HCO}_3)_2$):

Քրոմի (II) նիտրատը գոյություն ունի միայն նոսր ջրային լուծույթներում: Հայտնի է նաև օրթոսիլիկատը (Cr_2SiO_4):

Ի տարբերություն 3d շարքի սկզբի մետաղների՝ քրոմի (II)-ի համար հայտնի են մի քանի կլաստերային միացություններ: Դրանցից պարզագույնը $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ բաղադրությամբ քրոմի ացետատն է, որը կարմիր գույնի նստվածքի տեսքով ստացվում է քրոմի (II) քլորիդի լուծույթի վրա նատրիումի ացետատի խիտ լուծույթով ազդելիս.



Քրոմի երկարժեք հիդրատացված ացետատի կարմիր գույնի հակասությունը $\text{Cr}(\text{II})$ -ի պարզ աղերի կապույտ գույնին արտացոլում է դրա երկմիջուկային կառուցվածքը (նկ. 7.7, ա):



Նկ. 7.7 Քրոմի (II) ացետատի կառուցվածքը (ա), արժեքային կապերի եղանակով Cr–Cr կապի առաջացումը (բ) և անջուր ացետատի կառուցվածքը (գ)

Քրոմի երկու ատոմների միջև կապերի առկայությունը ցույց է տալիս այդ միացության դիամագնիսականությունը. դրանում չկան չզույգավորված էլեկտրոններ: Քանի որ յուրաքանչյուր Cr^{2+} իոն պարունակում է չորս չզույգված էլեկտրոն, այդպիսի ատոմների միջև փոխազդեցության ժամանակ առաջացող կապը ունի չորսի հավասար բազմապատկություն: Հատկապես այդ պատճառով ացետատում Cr–Cr հեռավորությունը (0,230 նմ) պարզվում է ավելի կարճ է, քան մետաղական քրոմում (0,256 նմ): Քրոմի ատոմները իրար հետ միացած են նաև երկդենտատային չորս կամրջակային ացետատային խմբերով: Քրոմի յուրաքանչյուր ատոմի կոորդինացման ոլորտը լրացնում է ջրի մոլեկուլը: Ըստ արժեքային կապերի եղանակի՝ Cr–Cr քառաբազմապատիկ կապը առա-

ջանում է համատեղ երկու ատոմներին պատկանող երկու իոնների **3d** չզույգավորված չորս զույգ էլեկտրոնների միացման արդյունքում (նկ. 7.7, բ): Cr^{2+} իոնների դատարկ օրբիտալները ացետատային խմբերի և ջրի մոլեկուլների համար հինգ համարժեքային կապեր առաջացնելու ակցեպտորներ են: Առաջացող մասնիկում բոլոր էլեկտրոնները զույգավորված են, այսինքն՝ այն դիամագնիսային է:

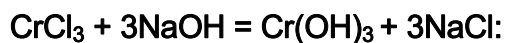
Վակուումում մինչև 120°C քրոմի ացետատի տաքացման ժամանակ այն կորցնում է ջուրը և փոխարկվում դարչնագույն փոշու, որում $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ կլաստերները միացած են իրար հետ հարևան ացետատային խմբերի թթվածնի ատոմների հետ քրոմի ատոմի լրացուցիչ փոխազդեցությամբ (նկ. 7.7, գ):

Կլաստերային կառուցվածքի շնորհիվ քրոմի (II) ացետատը օքսիդացման հանդեպ ավելի կայուն է, քան քրոմի երկարժեք հասարակ աղերը, և որոշ ժամանակ չոր օդում կարող է գոյություն ունենալ: Որպես ելային նյութ՝ քրոմի (II) ացետատը օգտագործվում է +2 օքսիդացման աստիճանով քրոմի այլ միացությունների սինթեզի համար:

Վոլֆրամի (II) երկմիջուկ ացետատ գոյություն չունի, իսկ Cr (II) ացետատի կառուցվածքային նմանակ **Mo (II) երկմիջուկային ացետատը** ելային ազդանյութ է մոլիբդենի երկմիջուկային կոմպլեքսների սինթեզի համար:

Վեցերորդ խմբի տարրերի համար +3 օքսիդացման աստիճանը ավելի բնորոշ է քրոմի համար: **Մոլիբդենի (III) միացությունները** ուժեղ վերականգնիչներ են և ավելի վատ են ուսումնասիրված, իսկ **վոլֆրամի (III) միացություններ** գործնականորեն հայտնի չեն:

Քանի որ Cr_2O_3 -ը ջրի հետ չի փոխազդում, ապա **քրոմի (III) հիդրօքսիդը** ստանում են ոչ թե Cr_2O_3 -ի հիդրատացմամբ, այլ անուղակի ճանապարհով. քրոմի (III) աղերի վրա ավելացվում է հաշվարկային քանակով ամոնիակի կամ հիմքի լուծույթ (pH 4,8 - 8,5).



Անջատվող մոխրականաչ նստվածքը սովորաբար ներկայացվում է $\text{Cr}(\text{OH})_3$ բանաձևով, չնայած այն հիդրատացված է և ունի փոփոխական բաղադրություն ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$): Դա բարդ բազմամիջուկային պոլիմեր է, որում լիգանդի դեր կատարում են OH^- -ը և H_2O -ը, իսկ կամրջակային խմբերի՝ **օլովային** և **օքսոօլովային** խմբերը:

Քրոմի (III) հիդրօքսիդի բաղադրությունը և կառուցվածքը կախված են դրա ստացման պայմաններից: Ծերացման և հատկապես տաքացման ժամանակ օլովային խմբերը օքսոօլովային փոխանակման հետևանքով կորցնում են ակտիվությունը:

Թարմ նստեցված $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ -ն **երկդիմի** է, այն լուծվում է և թթուներում.



և հիմքերում.



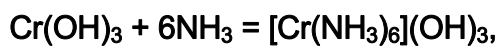
Հիմքերի մեջ լուծման ժամանակ ստացված փիրուզականաչ լուծույթները պարունակում են $[\text{Cr(OH)}_6]^{3-}$ անիոններ: Ժամանակի ընթացքում լուծույթից բյուրեղանում է **հիդրօքսոկոմպլեքս**, օրինակ՝ նատրիումի հիդրօքսոքրոմատ (III) $[\text{Na}_3\text{Cr(OH)}_6]$: Քրոմի (III) հիդրօքսիդի մոտ հիմնային հատկությունը ավելի ուժեղ է արտահայտված, քան թթվայինը, այդ պատճառով հիդրօքսոքրոմատների նոսր լուծույթները եռացնելիս ամբողջովին հիդրոլիզվում են, դրանցից նստում է քրոմի (III) հիդրօքսիդ: Դրանով է արտահայտվում դրանց տարբերությունը այլումինատներից: Սակայն ավելի հարմար է քրոմատների (III) լուծույթները քայքայել դրանցով ածխաթթու գազ կամ ծծմբաջրածին անցկացնելով.



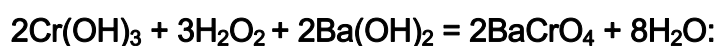
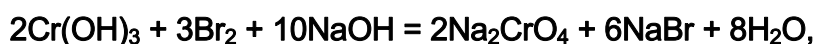
Ընդ որում՝ այդ ժամանակ աստիճանաբար թթվեցման ժամանակ առաջանում է լավ ձևավորված բյուրեղական հիմքի նստվածք:

Նատրիումի հիդրօքսիդի 50%-անոց լուծույթում **քրոմի (III)** հիդրօքսիդի հազեցած տաք լուծույթի դանդաղ սառեցման ժամանակ ստացվում են $\text{Na}_4[\text{Cr(OH)}_6](\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ բաղադրությամբ թիթեղաձև կանաչ բյուրեղներ:

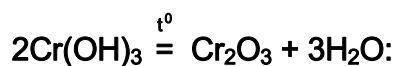
Քրոմի (III) հիդրօքսիդը կոմպլեքսագոյացման հաշվին որոշ չափով լուծվում է նաև հեղուկ ամոնիակում՝ առաջացնելով հեքսամոնիում քրոմի (III) հիդրօքսիդ, իսկ ամոնիումի որևէ աղի առկայության ժամանակ՝ հեքսամոնիում քրոմի (III) համապատասխան աղը.



Հիմնային միջավայրում տարբեր օքսիդիչներով օքսիդանում է մինչև քրոմատի.



Տաքացման արդյունքում փոխարկվում է Cr_2O_3 -ի.



Քրոմի (III) թթվածնավոր աղերը սինթեզվում են ինչպես քրոմի (III) ածանցյալներից, օրինակ՝ հիդրօքսիդի վրա թթվով ազդելիս, այնպես էլ քրոմի (VI) ածանցյալների վրա տարբեր վերականգնիչներով ազդելով: Կախված քրոմի ատոմի շրջապատից՝ աղերի գույնը փոխվում է տարբեր երանգներով կանաչից մանուշակագույն: Հատուկ պայմաններում կարելի է ստանալ նաև անջուր աղեր:

Քրոմի (III) նիտրատը ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), որը ստացվում է ազոտական թթվում հիդրօքսիդը լուծելով, հատվածակողմային (պրիզմայաձև) կարմրամանուշակագույն բյուրեղային նյութ է: Եռացնելիս քրոմի (III) նիտրատի լուծույթը դառնում է կանաչ, սակայն սառչելիս նորից նախկին գույնը վերականգնվում է:

Անջուր քրոմի (III) նիտրատը ստացվում է քրոմի հեքսակարբոնիլի և ազոտական անհիդրիդի փոխազդեցությամբ.



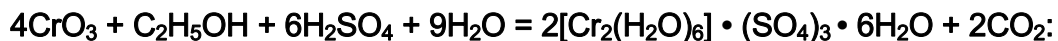
Հայտնի են նաև քրոմի (III) հիմնային նիտրատները ($\text{Cr}(\text{OH})\text{NO}_3$)₂ և $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{NO}_3$), որոնք ստացվում են կանաչ, ոչ բյուրեղային փոշու ձևով:

Քրոմի եռարժեք աղերի լուծույթների վրա նատրիումի հիդրօքսիդի ֆոսֆատով ազդելիս նստում է քրոմի մանուշակագույն **օրտոֆոսֆատի** բյուրեղահիդրատը.



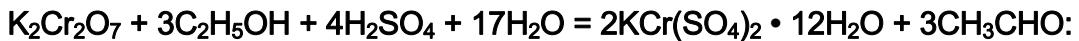
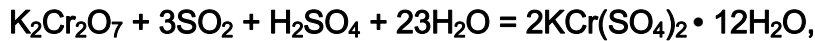
Տաքացնելիս հեքսահիդրատը աստիճանաբար կորցնում է ջուր՝ փոխարկվելով կանաչ **երկհիդրատի** ($\text{CrPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): Հետագա ջրազրկումը հանգեցնում է սև փոշու տեսքով CrPO_4 -ի առաջացման: Այն նույնիսկ արքայաջրում չի լուծվում և կայուն է մինչև 1800°C :

Հայտնի են **քրոմի (III) սուլֆատի** կանաչ և մանուշակագույն հիդրատները: Մանուշակագույն աղը ($[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ստացվում է քրոմի (III) հիդրօքսիդի և ծծմբական թթվի փոխազդեցությամբ, ինչպես նաև ծծմբական թթվի առկայությամբ էթիլ սպիրտով քրոմական անհիդրիդի վերականգնմամբ.

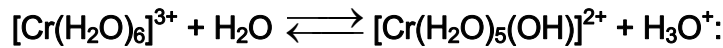


Քրոմի (III) սուլֆատի մանուշակագույն լուծույթը եռացնելիս ձեռք է բերում կանաչ գույն, դրանից կարելի է անջատել աղեր, որոնցում սուլֆատ իոնը մտնում է կոորդինացման ներքին ոլորտ, օրինակ՝ $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4](\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ և $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)_3]$: Հետագա ջրազրկումը (400°C) հանգեցնում է վարդագույն անջուր սուլֆատի առաջացման: Հայտնի են նաև թթվային ($\text{Cr}(\text{SO}_4)(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_7$, $\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_5(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{24}$) և հիմնային ($\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) աղերը:

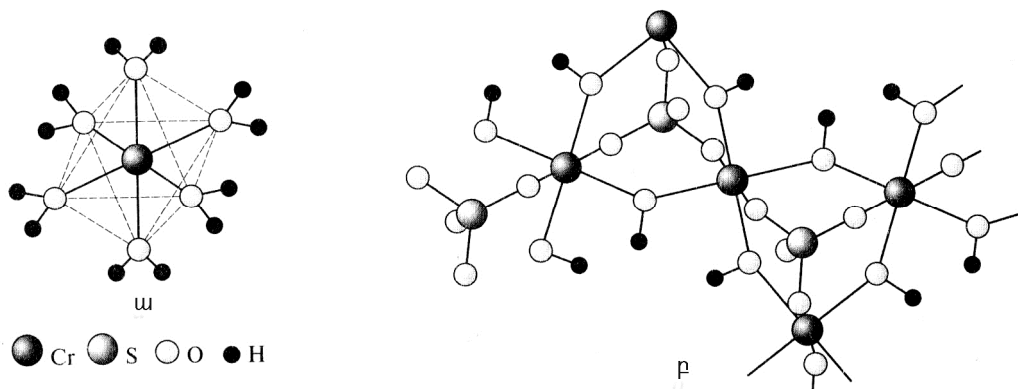
Քրոմի (III) սուլֆատը ակալիական մետաղների սուլֆատների հետ առաջացնում է կրկնակի աղեր՝ **շիբեր**, որոնցից գործնական նշանակություն ունի կաշվի դաբաղման և գործվածքների ներկման ժամանակ որպես խածանյութ օգտագործվող **կալիումքրոմային շիբը**: Վերջինիս ստացման ելանյութը կալիումի երկքրոմատն է: Ծծմբական թթվով թթվեցրած այդ աղի լուծույթը ծծմբային գազով կամ էթիլ սպիրտով վերականգնման ժամանակ ստացվում է մանուշակագույն լուծույթ, որից սառեցման ժամանակ անջատվում են մուգ մանուշակագույն կալիումքրոմային շիբի բյուրեղներ:



Շիբերում պարունակվում են հեքսակվաքրոմի $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ իոններ, որոնք էլ դրանց տալիս են մանուշակագույն գունավորում: Եռացնելիս շիբերի լուծույթների գույնը մանուշակագույնից փոխվում է կանաչի և լուծույթի սառեցման ժամանակ գույնը չի վերականգնվում, իսկ լուծույթի pH-ը նվազում է: Այդ ամենը վկայում է, որ կոորդինացված ջրի մոլեկուլների տեղակալումը թթվային մնացորդի անիոններով կարող է ուղեկցվել հիդրոլիզի գործընթացով: Առաջին փուլում տեղի է ունենում կոորդինացված ջրի մոլեկուլի դեպրոտոնացում:



Կալիումքրոմային շիբի հիդրոլիզի արգասիք են քրոմի և կալիումի սուլֆատների հիմնային սուլֆատները, օրինակ՝ $KCr_3(SO_4)_2(OH)_6$: Դրանում մետաղ (III)-ը գտնվում է սուլֆատային խմբերի և ջրի մոլեկուլի թթվածնի ատոմներով առաջացած ութանիստի կենտրոնում (նկ. 7.8):

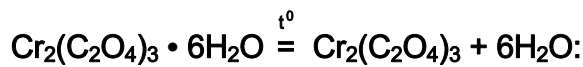


Նկ.7.8 Կալիումքրոմային շիբերում(ա) և դրանց հիդրոլիզի արգասիքներում քրոմի ատոմի կոորդինացման շրջապատը

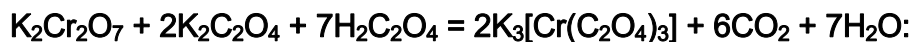
Թարմ նստեցված քրոմի (III) հիդրօքսիդի վրա օքսալաթթվով ազդելիս, ինչպես նաև քրոմի (III) աղերի և լուծելի օքսալատների փոխազդեցության ժամանակ ստացվում են քրոմի (III) օքսալատի հիդրատներ ($\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), որոնց գույնը, կառուցվածքը և լուծելիությունը կախված են հիդրատային բաղադրությունից: Հեքսահիդրատը ստացվում է օքսալաթթվի ավելցուկով քրոմական անհիդրիդի վերականգնմամբ.



Այն մուգ կարմիր շատ խոնավածուծ բյուրեղական նյութ է: Տաքացնելիս (125°C) կորցնում է ջուրը՝ փոխարկվելով ջրում չլուծվող կանաչ փոշու.



Օքսալատ իոնների ավելցուկում առաջացնում է կոմպլեքսային միացություն, օրինակ՝ $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$: **Կալիումի եռօքսալատաքրոմատը** սովորաբար ստանում են կալիումի երկքրոմատը օքսալաթթվի և կալիումի օքսալատի խառնուրդով վերականգնելով.

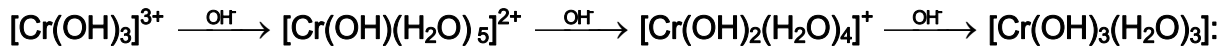


Սառեցման ժամանակ լուծույթից աղը անջատվում է նուրբ շերտում լույսի առջև մանուշակագույն թվացող, մուգ կանաչ, գրեթե սև բյուրեղների տեսքով: Անցնող և անդրադարձող լույսում նյութի տարբեր գույներով օժտված լինելու հատկությունը անվանվում է **երկգունություն** (երկքրոմիզմ):

Քրոմի (III) աղերի և լուծելի սիլիկատների լուծույթները խառնելիս առաջանում են որոշ քանակությամբ սիլիկատ իոններ պարունակող, փոփոխական բաղադրություններով կանաչ նստվածքներ: Քրոմի (III) միջին սիլիկատներ հայտնի չեն, չնայած դրանց կրկնակի աղերը բնության մեջ հանդիպում են հանքատեսակների ձևով, օրինակ՝ **ռիլանդիտը** $(\text{Cr, Al})_6\text{SiO}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

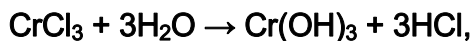
Քրոմի (III) ացետատի $(\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ կապտամանուշակագույն բյուրեղները անջատվում են թարմ ստացված մանուշակագույն լուծույթի բյուրեղացման ժամանակ:

Ուժեղ թթուների քրոմի (III) աղերը ջրային լուծույթում ենթարկվում են նկատելի հիդրոլիզի: Ավելի ուժեղ այն ընթանում է, եթե աղի անիոնը պատկանում է թույլ թթվի: Այդ պատճառով ջրի առկայությամբ հնարավոր չէ քրոմի (III) աղերի լուծույթների վրա հիմնային ազդանյութով ազդելով սինթեզել քրոմ (III) և թույլ թթվի անիոն պարունակող աղեր, օրինակ՝ կարբոնատ, սուլֆիտ և այլն: Այդպիսի դեպքերում աղի փոխարեն «մինչև վերջ» ընթացող հիդրոլիզի պատճառով նստում է քրոմի (III) հիդրօքսիդ.



Քրոմի աղերի հիդրոլիզը տեղի է ունենում ըստ **ներմթնոլորտային** մեխանիզմի, այսինքն՝ չափսերով փոքր, բարձր լիցքավորված, ջրային լուծույթում իրեն շրջապատող ջրի մոլեկուլների վրա Cr^{3+} կատիոնի ազդեցության արդյունք է: Այսպես, քրոմի (III) ակվա իոնի հիդրատային ոլորտ մտած ջրի թթվային դիսոցման **pk**-ն հավասար է մոտ 4-ի: Այսպիսով, Cr^{3+} -ի կոորդինացման ոլորտ մտնող ջուրը դառնում է բավականին ուժեղ թթու (կարգով ավելի բարձր քան քացախաթթուն): Դրա հետևանքով ուժեղ հանքային թթուներով առաջացած քրոմի (III) աղերի ջրային լուծույթները թթվային ($\text{pH} \approx 3$) են: Այդպիսի լուծույթների հիմնային ազդանյութի ավելացումը չեզոքացման պատճառ է դառնում: Այդ ժամանակ վերանում է «մինչև վերջ» ընթացող հիդրոլիզին արգելակող պատճառը (H^+ -ի բարձր կոնցետրացիան), և առաջանում է $\text{Cr}(\text{OH})_3$: Իրոք, քրոմի (III) աղերի (օրինակ՝ CrCl_3) թթվային լուծույթների և հիմնային ազդանյութի (օրինակ՝ Na_2CO_3) լուծույթների փոխազդեցության ռեակցիայի առաջին արդյունքը երկու ազդանյութերի միջև մինչև վերջ հիդրոլիզի հանգեցնող արագ ընթացող չեզոքացման ($\text{KCl} + \text{NaOH}$) ռեակցիան է:

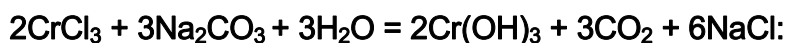
Na_2CO_3 -ի առկայությամբ CrCl_3 -ի հիդրոլիզը ընթանում է մինչև վերջ.



CrCl_3 -ի առկայությամբ Na_2CO_3 -ի հիդրոլիզը.

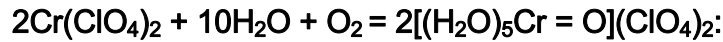


Գումարային ռեակցիան.



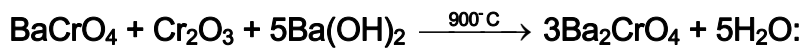
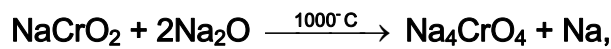
Սոլիդեներ (III) միացությունների կայունացումը տեղի է ունենում կոմպլեքս միացություններում (կքնարկվի կոմպլեքս միացությունների բաժնում): Վեցերորդ խմբի տարրերի համար +4 և +5 օքսիդացման աստիճանները բնութագրական չեն: **Քրոմի (IV)** և **(V)** միացությունները հաճախ հանդես են գալիս որպես քրոմատների **(VI)** վերականգնման կամ քրոմի (III) աղերի օքսիդացման միջանկյալ արգասիքներ: Որպես կանոն, դրանք անկայուն նյութեր են, իսկ **մոլիբդենի** և **վոլֆրամի** նշված օքսիդացման աստիճաններում կայունանում են մետաղ-մետաղ կապ պարունակող կոմպլեքսային միացություններում:

Օդի թթվածնով քրոմի (II) պերքլորատի նոսր լուծույթի օքսիդացման ժամանակ ստացվում են շատ կարճ (30 վրկ.) կիսատրոհման պարբերություն ունեցող, ուժեղ օքսիդիչ հատկությամբ օժտված $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr} = \text{O}]^{2+}$ իոններ:



Պինդ վիճակում քրոմի (IV) ակվա աղեր չեն ստացվում:

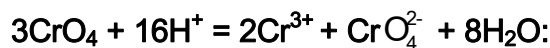
Քրոմատներ (III)-ը ալկալիական մետաղների օքսիդների կամ քրոմատներ (VI)-ի և քրոմի (III) օքսիդի խառնուրդը հիմքերի հետ համահալելիս ստացվում են փիրուզականաչ քրոմատներ (IV):



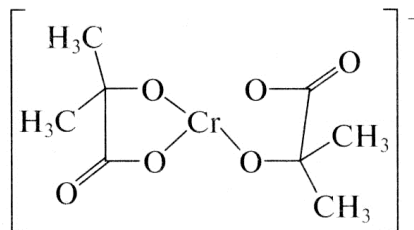
Այդ նյութերի կառուցվածքներում պարունակվում են քառանիստային $[\text{CrO}_4]^{4-}$ իոններ (նմանակառույց են BaTiO_4 -ին): Դրանք լուծվում են ջրում և անհամամասնացման պատճառով անդարձելի հիդրոլիզվում են՝ առաջացնելով Cr^{3+} և CrO_4^{2-} իոններ պարունակող դեղնադարչնագույն լուծույթներ:



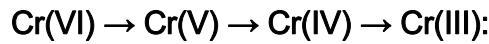
Թթվեցրած լուծույթներում անհամամասնացումը ընթանում է այլ սխեմայով:



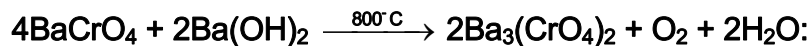
Սովորաբար քրոմի (V) միացություններ առաջանում են օքսուլաթթվով, կիտրոնաթթվով կամ այլ վերականգնիչներով քրոմատներ (VI)-ի մեկ էլեկտրոնային վերականգնման ժամանակ: Լինելով միջանկյալ արգասիքներ՝ քրոմի (V) միացությունները կարող են արձանագրվել պարամագնիսական ռեզոնանսային եղանակով: α -հիդրոկարբոնային թթուներ լուծույթ մտցնելը թույլ է տալիս քրոմը +5 օքսիդացման աստիճանում կայունացնել, շնորհիվ խելագային կայուն կոմպլեքսների առաջացման շնորհիվ:



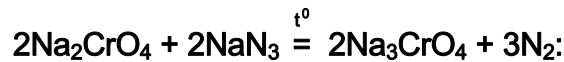
Դա օգտագործվում է ջրային լուծույթներում քրոմատների վերականգնման ռեակցիաների ուսումնասիրության համար: Օրինակ՝ խելատային միացությունների օգնությամբ ապացուցված է, որ յոդիդ իոնի հետ քրոմատ (VI)-ի ռեակցիան ընթանում է որպես երեք մեկ էլեկտրոնային ռեակցիաների հաջորդականություն:



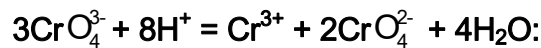
Քրոմատներ (V) ստացվում են չեզոք միջավայրում քրոմատներ (VI)-ը հիմքերի հետ համահալելով, օրինակ՝



Նատրիումի համանման աղը ստացվում է ազոտի հոսքում NaN_3 -ի և NaCrO_4 -ի խառնուրդը 500°C -ում տաքացնելով:



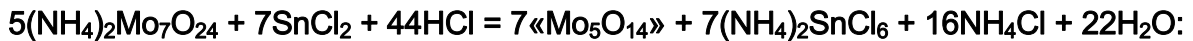
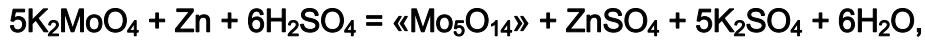
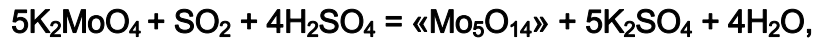
Քրոմատներ (V)-ը կառուցվածքում քառանիստային CrO_4^{3-} իոններ պարունակող մուգ կապույտ կամ մուգ կանաչ (գրեթե սև) փոշենման նյութեր են: Թթվեցրած ջրային լուծույթներում դրանք անհամամասնացվում են:



Հայտնի են նաև ապատիտին նմանակառույց հիդրօքսոքրատներ (V) ($\text{Na}_2\text{Cr}_3\text{O}_8\text{OH}$ և $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$):

Մոլիբդենային և վոլֆրամային «կապույտներ»: Դեռևս վաղուց հայտնի է, որ թթվային միջավայրում մոլիբդատների և վոլֆրամատների վերականգնման ժամանակ առաջանում է ինտենսիվ կապույտ գունավորում, այսպես կոչված՝ «մոլիբդենային կապույտ» և «վոլֆրամային կապույտ»: Կոլոիդային «կապույտներ» առաջանում են տարատեսակ վերականգնիչների, օրինակ՝ մետաղների (ցինկ, ալյումին և այլն), հիդրազինի, լուծույթով SO_2 անցկացնելով, թիոսուլֆատի, անագի (II) քլորիդի, ինչպես նաև ջրածնի ու ածխածնի մոնօքսիդի ազդեցությամբ: Աղերի, օրինակ՝ ամոնիումի քլորիդ, ավելացումը բերում է կոլոիդի քայքայման և իոնացնող լուծիչներում (էթանոլ, էթիլացետատ) լուծվող կապույտ նստվածքի անջատման: Այդպիսի լուծույթների բաղադրությանը, օրինակ՝ մոլիբդենի «կապույտին», Բերցելիուսը վերագրել է $\text{Mo}_5\text{O}_{14} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ բանաձևը, իսկ XX դարում մոլեկուլային զանգվածի որոշումը կրիոսկոպիական եղա-

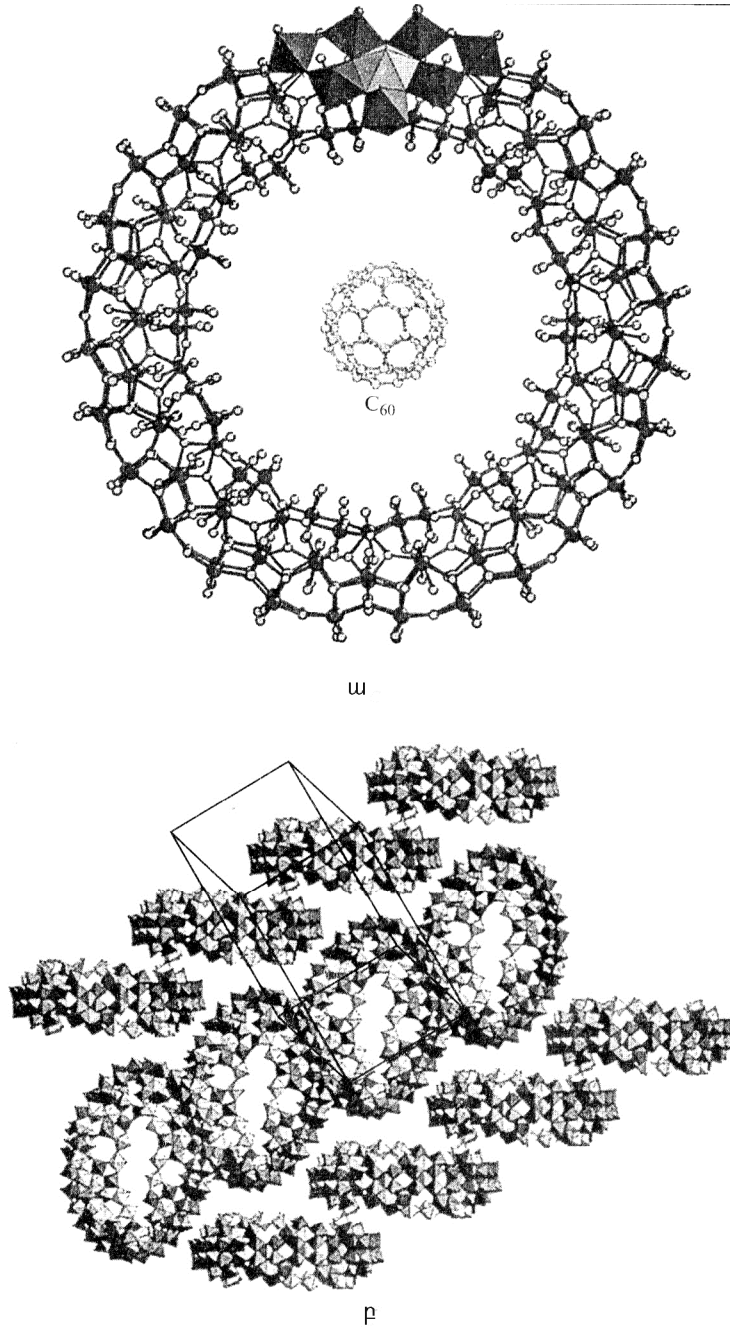
նակով տվել է Mo_3O_8 բաղադրությունը: Հիմնվելով նշված տվյալների վրա՝ «կապույտի» առաջացումը ներկայացվել է հոտևյալ հավասարումներով.



Վոլֆրամի համար ստացվում են նման տվյալներ:

Բերված ռեակցիաների արգասիքը (« Mo_5O_{14} ») դիտարկել են որպես խառը օքսիդ՝ $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{MoO}_3$, ինչը դեռևս տեղ է գտել որոշ դասագրքերում:

Ներկայումս ապացուցված է, որ «կապույտը» ոչ թե մոլիբդենի խառը օքսիդների հիդրատ է, այլ ավտոմեքենայի անիվի ձև հիշեցնող, փակված տորնոդորային կառուցվածքով, կողերով և գագաթներով միացած $[\text{MoO}_6]$ ութանիստերից կազմված չեզոք կամ անիոնային հսկայական իզոպոլի միացություն ($\text{Mo}_{476}\text{O}_{196}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_{32}$ – համապատասխանում է $\text{Mo}_5\text{O}_{14,5} \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$ բանաձևին): Դրանում մոլիբդենի ատոմների մի մասը գտնվում է բարձր օքսիդացման աստիճանում, մի մասը վերականգնված է մինչև $+5$: Առանձին օղակներ իրար հետ $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ կապերով միացած են զուգահեռ շղթաներում (նկ. 7.9):



Նկ. 7.9. Մոլիբդենային «կապույտ»

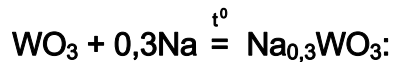
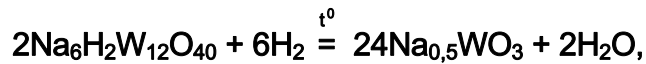
ա) մոլիբդենային «կապույտի» $[Mo_{126}^{+6} Mo_{28}^{+5} (O)_{448} (H_2O)_{70} (OH)_{14}]^{14-}$ հետերոպոլիանիոնի կառուցվածքը (խոռոչի չափերը գնահատելու համար օղակի կենտրոնում համեմատության համար պատկերացվում է ֆուլլերենի C_{60} տեղավորված մոլեկուլը), բ) թթվածնի ընդհանուր ատոմներով իրար միացված հետերոպոլիանիոնները

Մեծ թվով կորդինացված ջրի մոլեկուլներով պայմանավորված՝ այդ իզոպոլիմիացություններին բնութագրական է բարձր ջրամետությունը (հիդրոֆիլություն):

Բարձր զարգացած մակերևույթի շնորհիվ՝ «կապույտները» մավակլանվում են ածխի, սիլիկատելի ինչպես նաև կենդանական և բուսական ծագում ունեցող թելքերի վրա: Դրանով է պայմանավորված դրանց օգտագործումը կտորեղենի ներկման ժամանակ:

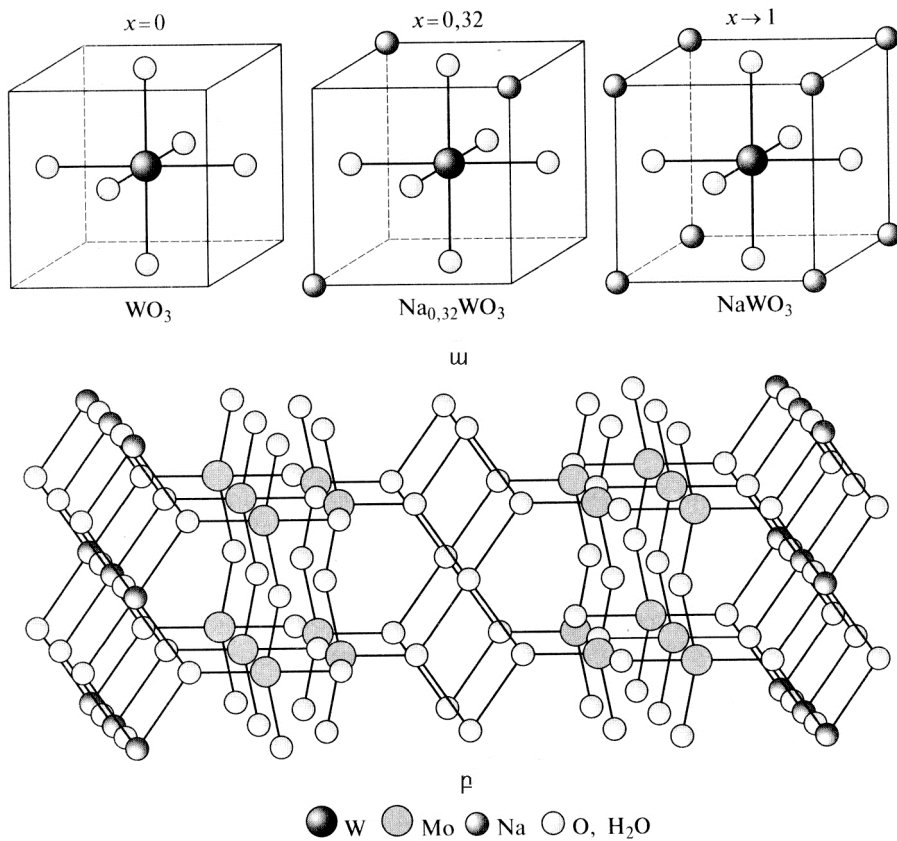
Մոլիբդենային և վոլֆրամային «կապույտների» առաջացումը վերլուծական քիմիայում օգտագործվում է զգայուն թեստ-վերականգնիչների որոշման համար:

Մոլիբդենային և վոլֆրամային բրոնզներ: Վեցերորդ խմբի տարրերի թթվածնային միացությունների մեջ ուշագրավ են վոլֆրամային բրոնզները (անվանումը ստացել են մետաղական փայլի և յուրահատուկ գույների պատճառով): Դրանք ստացվում են կարմիր շիկացման ջերմաստիճանում նատրիումի մետավոլֆրամատը ջրածնով վերականգնելով կամ վոլֆրամի (VI) օքսիդը ալկալիական մետաղի հետ տաքացնելով.



Դրանց բաղադրությունը ընդհանուր տեսքով ներկայացվում է MxWO_3 բանաձևով, որտեղ M -ը ալկալիական մետաղ է, $x < 1$, իսկ W -ի օքսիդացման աստիճանը միջանկյալ է $+5$ -ի և $+6$ -ի միջև: Վոլֆրամային բրոնզի գույնը կախված է ալկալիական մետաղի պարունակությունից. $x = 0,9$ -ի դեպքում ոսկեդեղին են, $x = 0,4 - 0,6$ ՝ կարմիր, իսկ $x = 0,26 - 0,4$ ՝ մոխրամանուշակագույն: Մեծ քանակությամբ ($x > 0,3$) ալկալիական մետաղ պարունակող բրոնզներն ունեն բնութագրական մետաղական փայլ, օժտված են մետաղական հաղորդականությամբ, իսկ քիչ քանակությամբ մետաղ պարունակող բրոնզները կիսահաղորդիչներ են: Մետաղական բրոնզները քիմիապես չեզոք են, չեն լուծվում ջրում և բացառությամբ պավիլիյան թթվի, չեն փոխազդում թթուների խիտ լուծույթների հետ, օդում տաքացնելիս օքսիդանում են մինչև նատրիումի վոլֆրամատի:

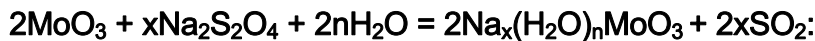
Վոլֆրամային բրոնզները ($\text{Na}_x(\text{W}^{+6}\text{W}^{+5})\text{O}_3$) ունեն պերովսկիտի տեսակի կառուցվածք (նկ. 7.10), որոնցում վոլֆրամի ատոմները տեղավորված են գագաթներում, թթվածնի ատոմները՝ կողերի մեջտեղում, իսկ նատրիումի ատոմները՝ խորանարդային բջջի կենտրոնում: $[\text{WO}_6]$ ութանիստերը առաջացնում են եռաչափ ցանցեր, որոնցում W^{+6} և W^{+5} ատոմները համարժեք են: NaWO_3 ($x = 1$) միացությունը ստացված չէ, հայտնի է $x = 0,95$ առավելագույն արժեքով ֆազան (նկ. 7.10, ա).



Նկ. 7.10 Վոլֆրամային և մոլիբդենային բրոնզներ.
WO₃-ի կառուցվածքում դատարկությունների հաջորդական լրացումը
Մետաղի կատիոններով (ա), հիդրատացված մոլիբդենային բրոնզի
կառուցվածքը (բ)

Բրոնզ առաջացնելը մոլիբդենին այնքան էլ բնորոշ չէ: Դրանք ավելի անկայուն են և ստացվում են բարձր ճնշման ժամանակ:

Եթիլ սպիրտում մոլիբդենի (VI) օքսիդի և նատրիումի երկթիոնիտի կամ նատրիումի բորհիդրիդի փոխազդեցությունը հանգեցնում է հիդրատացված բրոնզների առաջացման.



Դրանք մուգ կապույտ փոշիներ են, **350-500°C** ջրազրկվում են՝ փոխարկվելով **MxMO₃** բաղադրությամբ նյութի: Վոլֆրամային բրոնզների համեմատ մոլիբդենայինի ցածր կայունությունը կարող է պայմանավորված լինել մոլիբդեն (V)-ի անհամամասնացման բարձր հակումով: Քրոմի համար բրոնզներ հայտնի չեն:

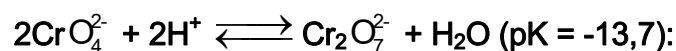
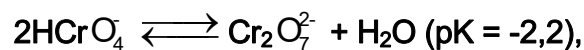
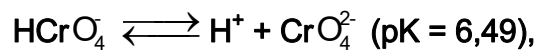
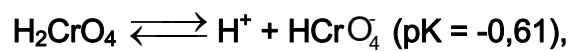
Վեցերորդ խմբի տարրերի +6 օքսիդացման աստիճանով միացությունները: Բարձր օքսիդացման աստիճանը (+6) ավելի կայուն է մոլիբդենի և վոլֆրամի համար: Տեխնի-

կայուն և լաբորատոր պրակտիկայում որպես ուժեղ օքսիդիչներ լայնորեն կիրառվում են քրոմի (VI) միացությունները:

Ինչպես նշվել է, ի տարբերություն մոլիբդենի և վոլֆրամի բարձրարժեք օքսիդների՝ քրոմական անհիդրիդը լավ լուծվում է ջրում՝ առաջացնելով քրոմական թթու.

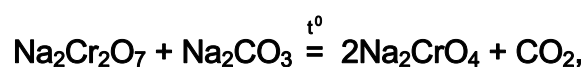
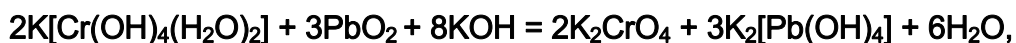


Առաջին դիսոցման աստիճանով քրոմական թթուն ուժեղ թթու է: Դիսոցման հետ միաժամանակ տեղի է ունենում նաև քրոմատ իոնների պոլիկոնդենսացման գործընթաց.



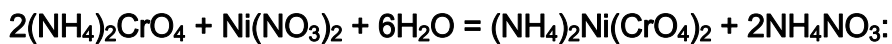
Այսինքն՝ քրոմական անհիդրիդի ջրային լուծույթը իրար հետ հավասարակշռության մեջ գտնվող քրոմական և երկքրոմական թթուների խառնուրդ է: Չնայած այդ թթուներից ոչ մեկը ազատ վիճակում ստացված չէ, սակայն դրանց աղերը՝ քրոմատները և երկքրոմատները, լավ ուսումնասիրված են:

Քրոմատներ կամ մոնոքրոմատներ՝ M^I_2CrO_4 ($\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{TI}^+$ և ալկալիական մետաղներ) և $\text{M}^{II}\text{CrO}_4$ ($\text{M} =$ երկարժեք մետաղներ) ստացվում են տարբեր օքսիդիչներով (Cl_2 , Br_2 , NaOCl , H_2O_2 , PbO_2 և այլն) հիմնային միջավայրում քրոմի եռարժեք միացությունների օքսիդացմամբ, քրոմ (III) միացությունները հիմքաօքսիդիչ խառնուրդի հետ և երկքրոմատները ալկալիական մետաղների կարբոնատների հետ հալեցնելով և քրոմական անհիդրիդի ջրային լուծույթները ալկալիական մետաղների օքսիդներով մշակելով.



Քրոմատները դեղին գույնի թույլ պարամագնիսական հատկությունների դեղին նյութեր են: Ջրում լուծելի են միայն ալկալիական մետաղների և ամոնիումի, ինչպես նաև մագնեզիումի, կալցիումի և ստրոնցիումի քրոմատները: Լուծելիությունը խմբերում վերևից ներքև նվազում է: Այսպես, 30°C-ում 100 գ. ջրում լուծվում են 100 գ. Li₂CrO₄, 88,7գ. Na₂CrO₄, 63,4 գ. K₂CO₃ և 44,1 գ. Rb₂CrO₄: Լիթիումի և նատրիումի քրոմատները լուծույթներից բյուրեղանում են հիդրատների ձևով: Հետաքրքիր է, որ Na₂CrO₄ • 10H₂O հիդրատը նմանաձև է գլաուբերյան աղին և դրա հետ առաջացնում է ցանկացած հարաբերությամբ խառնված բյուրեղներ:

Կրկնակի սուլֆատների նման կրկնակի քրոմատները հեշտ բյուրեղանում են լուծույթների խառնման ժամանակ, օրինակ՝

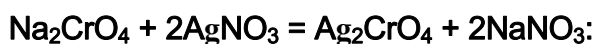


Այդ նյութը 850 °C-ում քայքայման ժամանակ ստացվում է նիկելքրոմային շպինել.

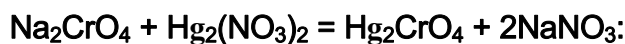


Քարիումի քրոմատը ջրում չի լուծվում, իսկ **կալցիումի և ստրոնցիումի քրոմատները** սպիրտով աղարկման ժամանակ լուծույթից անջատվում են բյուրեղահիդրատի (MCrO₄ • 2H₂O) ձևով:

Նատրիումի քրոմատի ինչպես նաև նատրիումի երկքրոմատի նոսր լուծույթներից արծաթի նիտրատը նստեցնում է կարմրագորոշ **արծաթի քրոմատ**.



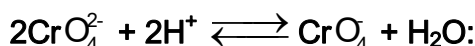
Նատրիումի քրոմատի լուծույթի վրա սնդիկի մեկարժեք նիտրատով ազդելիս առաջանում է գորշ ամորֆ նստվածք, որը եռացնելիս փոխարկվում է վառ կարմիր գույնի բյուրեղային սնդիկի մեկարժեք քրոմատի.



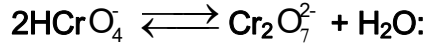
Քրոմատները կայուն են չեզոք և հիմնային լուծույթներում: Այսպես, կալիումի քրոմատի դեղին լուծույթը թթվեցնելիս առաջանում է կարմրանարնջագույն երկքրոմատ.



Քրոմատ իոնի պոլիմերացման գործընթացը տեղի է ունենում պրոտոնացման փուլով.

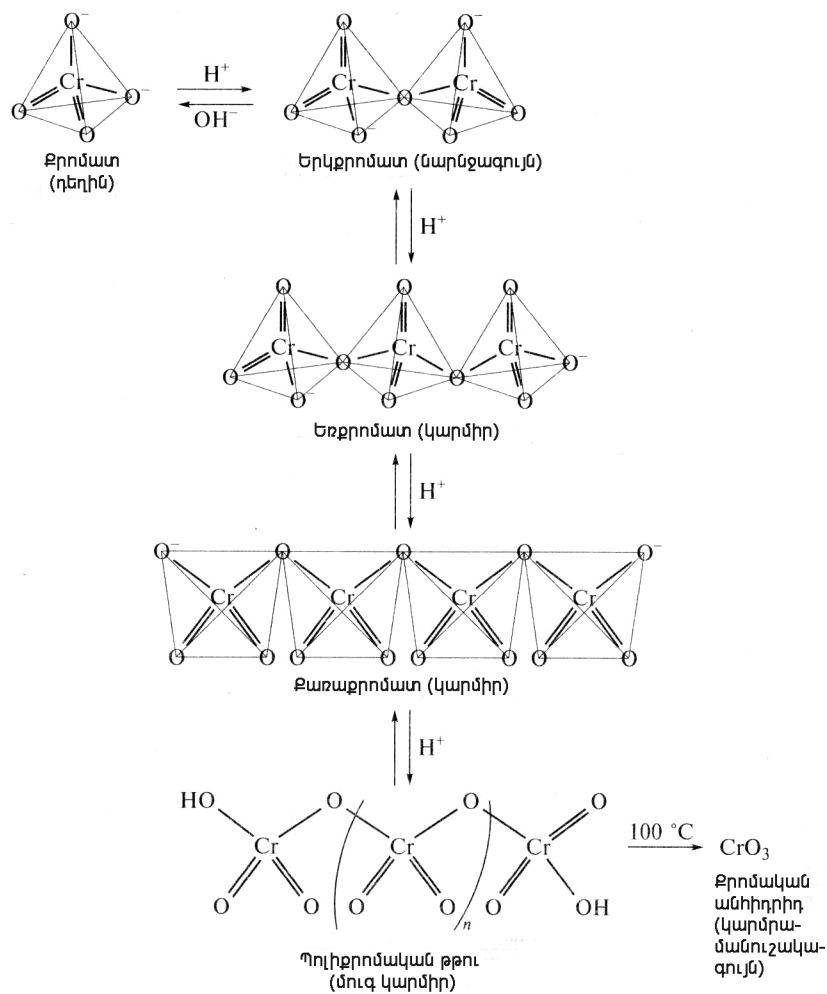


Աղավաղված քառակուսային երկրաչափություն ունեցող հիդրօքսիդները, անջատելով ջուր, $\text{Cr} - \text{O} - \text{Cr}$ կապի առաջացմամբ միավորվում են ընդհանուր գազաթաներով.



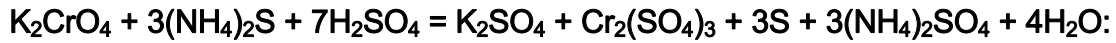
Քրոմատ իոնները ավելի ուժեղ թթվեցման ժամանակ փոխարկվում են եռքրոմատ ($\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$) և քառաքրոմատ ($\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$) իոնների: Ալկալիական մետաղների կատիոնների հետ եռքրոմատ և քառաքրոմատ իոնները առաջացնում են մուգ կարմիր աղեր, որոնք կազմված են շղթաներում ընդհանուր գազաթաներով միացած $[\text{CrO}_4]$ քառանիստերից:

Հետագա թթվեցման ժամանակ պոլիկոնդենսացման գործընթացը ավելի խորն է ընթանում: Փաստորեն՝ դրա վերջնական արգասիքը պոլիքրոմական թթուն է, որի տաքացումը մինչև 100°C առաջացնում է քրոմական անհիդրիդ (նկ. 7.11):

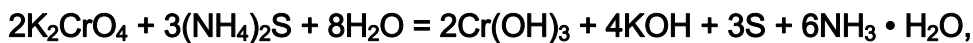


Նկ. 7.11. Քրոմատ իոնների պոլիկոնդենսացման գործընթացները

Քրոմատները ուժեղ օքսիդիչներ են: Ավելի բարձր օքսիդիչ ակտիվություն ցուցաբերում են թթվային միջավայրում, որտեղ դրանք գտնվում են երկքրոմատ իոնների ձևով ($E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33\text{V}$): Այդպիսի պայմաններում տարբեր վերականգնիչներով վերականգնվում են մինչև քրոմ (III) աղերի, օրինակ՝



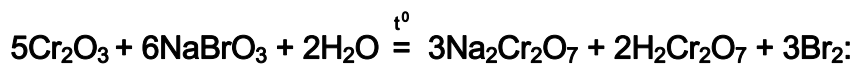
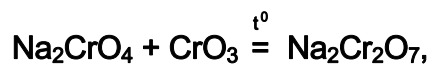
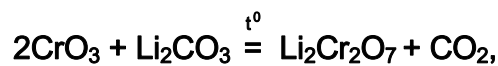
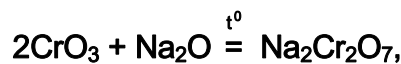
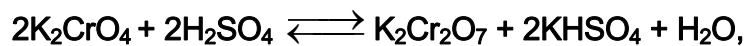
Զեզոք կամ թույլ հիմնային միջավայրում քրոմատ իոնները վերականգնվում են մինչև քրոմ (III) հիդրօքսիդ.



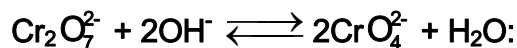
իսկ ուժեղ հիմնային միջավայրում՝ մինչև հիդրօքսոքրոմատ (III).



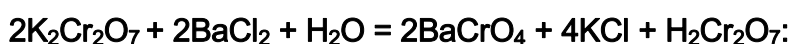
Երկքրոմատների թթվի աղերը՝ երկքրոմատները, ստացվում են հետևյալ փոխազդեցություններով.



Երկքրոմատները նարնջագույն թունավոր բյուրեղային նյութեր են, դրանք ավելի լուծելի են, քան համապատասխան քրոմատները: Կայուն են չեզոք և թթվային միջավայրերում, հիմնային միջավայրում փոխարկվում են երկքրոմատների.

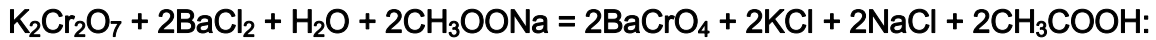


Նշված հավասարակշռությունը Ag^+ , Ba^{2+} և Pb^{2+} իոնների առկայությամբ անլուծելի քրոմատների առաջացման պատճառով թեքվում է դեպի աջ, օրինակ՝



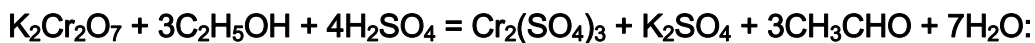
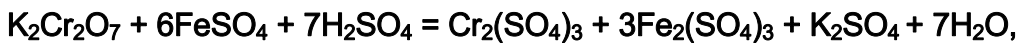
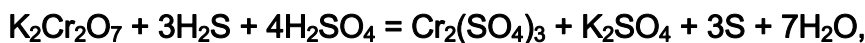
Սակայն պետք է նշել, որ երկքրոմատների թթվի առաջացման պատճառով քրոմի լրիվ նստեցում տեղի չի ունենում, նույնիսկ բարիումի իոնների ավելցուկի դեպքում լու-

ծույթը պահպանում է դեղնանարնջագույն գույնը: Լուծույթում եղած ամբողջ քրոմը քանակապես նստեցնելու համար ավելացվում է նատրիումի ացետատ: Երկքրոմական թթուն ուժեղությամբ գերազանցում է քացախաթթվին և աղերից դուրս է մղում դրան:

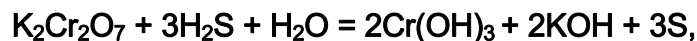


Երկքրոմատները օժտված են ուժեղ օքսիդիչ հատկություններով, ընդ որում կախված միջավայրից՝ դրանք տարբեր վերականգնիչներով կարող են վերականգնվել քրոմի տարբեր միացությունների:

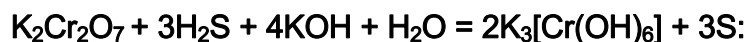
Թթվային միջավայրում վերականգնվում են քրոմ (III) աղերի.



Չեզոք միջավայրում վերականգնվում են մինչև $\text{Cr}(\text{OH})_3$.



իսկ հիմնային միջավայրում՝ մինչև հիդրօքսօքրոմատ (III).

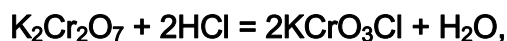


Լավ հայտնի է երկքրոմական թթվի աղերի (օրինակ՝ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) և աղաթթվի միջև ընթացող օքսիդավերականգնման ռեակցիան.



որը օգտագործվում է լաբորատոր եղանակով քլորի ստացման համար, սակայն պետք է նշել, որ քանի որ $E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$, ավելի մեծ է, քան $E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$, ապա ռեակցիան սովորական պայմաններում նշված ընթացքով չի կարող տեղի ունենալ:

Սենյակային ջերմաստիճանում ստացվում են կալիումի քլորօքրոմատի նարնջագույն բյուրեղներ.

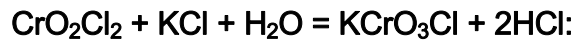


թույլ տաքացման ժամանակ ստացվում է արնակարմիր քրոմիլ քլորիդի լուծույթ.



Հետագա տաքացումը վերը նշված օքսիդավերականգնման ռեակցիայի առաջացման պատճառ է դառնում:

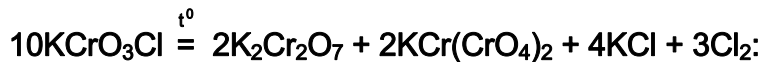
Բացի վերը նշված եղանակից՝ կալիումի քլորքրոմատ (Պելինգոի աղ) ստացվում է քրոմիլ քլորիդը KCl -ի խիտ լուծույթի մշակմամբ.



Կալիումի քլորքրոմատը ջրով քայքայվում է՝ փոխարկվելով երկքրոմատի, սակայն կարելի է վերաբյուրեղացնել սառցային քացախաթթվից.



Տաքացնելիս ($100^{\circ}C$) այն քայքայվում է՝ անջատելով քլոր.



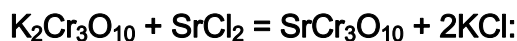
Հայտնի են նաև այլ հալոգենաքրոմատներ ($KCrO_3X$, $X=F, Br$ և I), որոնք ստացվում են նույն եղանակներով, ինչպես կալիումի քլորքրոմատը, և հատկություններով նման են դրան:

Ինչպես նշվել է, երկքրոմատների լուծույթները թթվեցնելիս ստացվում են **եռքրոմատներ** և **քառաքրոմատներ**:

$M_2^1Cr_3O_{10}$ ($M = Na^+, K^+, Rb^+, Cr^+$ և NH_4^+) տեսակի եռքրոմատները ստացվում են նաև համապատասխան երկքրոմատի լուծույթը CrO_3 -ով մշակելով, օրինակ՝



Եռքրոմատնի լուծույթները որոշ երկարժեք մետաղների աղերով մշակելիս ստացվում են $M^II Cr_3O_{10}$ ($M = Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cu^{2+}$ և այլն) տեսակի եռքրոմատներ.



Եռքրոմատները գունավորված են դարչնագույն գույնով, դրանք ջրային լուծույթում քայքայվում են համապատասխան երկքրոմատի և CrO_3 -ի.

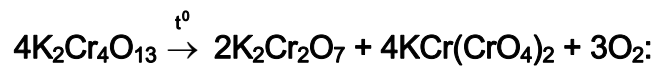


Մուգ կարմիր քառաքրոմատների բյուրեղները ստացվում են եռքրոմատների նման, դրանք նույնպես ջրային լուծույթում քայքայվում են.



Քրոմական թթուների աղերի ջերմային կայունությունը կախված է և՛ մետաղի բնույթից, և՛ անիոնի կառուցվածքից: Քրոմատ-երկքրոմատ-եռքրոմատ-քառաքրոմատ

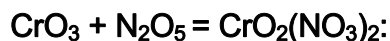
շարքում աղերի քայքայման ջերմաստիճանները նկատելիորեն նվազում են: Այսպես՝ կալիումի քրոմատը 968°C -ում հալվում է առանց քայքայման, կալիումի երկքրոմատը՝ 398°C -ում ու 500°C -ում սկսվում է քայքայվել, իսկ եռքրոմատը և քառաքրոմատը քայքայմամբ հալվում են համապատասխանաբար 243° և 210°C -ում.



Նատրիումի երկքրոմատը օգտագործվում է ներկերի, ռեզինի և խեցեղենի արտադրությունում որպես գունանյութ, ինչպես նաև որպես կերամաշության արգելակիչ: Այն քրոմի տարբեր միացությունների սինթեզի ելանյութ է:

Լաբորատոր պրակտիկայում **կալիումի երկքրոմատը** օգտագործվում է որպես օքսիդիչ: Լաբորատոր ապակեղենը մաքրելու համար դրանից պատրաստում են երբեմն **քրոմայիկ** անվանվող **քրոմային խառնուրդ**:

Ոչ ջրային լուծույթներից հնարավոր է ստանալ ձևականորեն **կատիոնային ձևի քրոմ (VI)** պարունակող միացություններ: Շատ դեպքերում դրանց բաղադրությունը համապատասխանում է երկօքսոքրոմի (VI) կամ քրոմիլի աղերին, օրինակ՝ CrO_2Cl_2 , $\text{CrO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{CrO}_2(\text{ClO}_4)_2$ և այլն: Դրանք բոլորը խոնավության հանդեպ զգայուն և դրա առկայության դեպքում անդարձելիորեն հիդրոլիզվող համարժեքային նյութեր են: Դրանց սինթեզի ընդհանուր եղանակը քրոմական անհիդրիդի և համապատասխան թթվի անհիդրիդի փոխազդեցությունն է, օրինակ՝

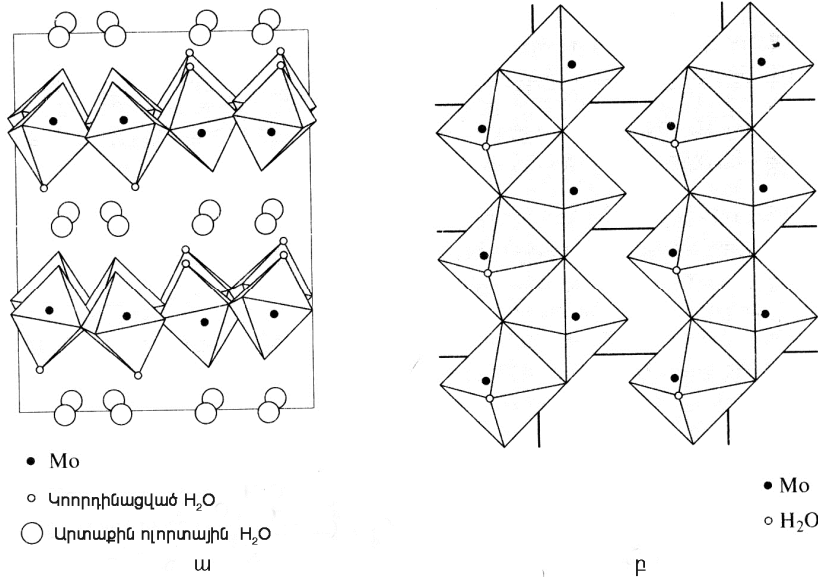


Սուլֆուրիլ քլորիդում քրոմիլ քլորիդի և ծծմբական անհիդրիդի փոխազդեցությունից ստացվում է **քրոմ (VI) օքսոսուլֆատ**.



Մոլիբդենի (VI) և վոլֆրամի (VI) միացությունները: Մոլիբդենի և հատկապես վոլֆրամի բարձրարժեք օքսիդների լուծելիությունը ջրում չնչին է. 25°C -ում 1լ հազեցած լուծույթում պարունակվում է 1,3գ MoO_3 և մոտ 0,02գ WO_3 : Լուծույթներից օքսիդները անջատվում են հիդրատների ձևով: Մոլիբդատների լուծույթները թթվեցնելիս աստիճանաբար առաջանում է $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ երկհիդրատի դեղին բյուրեղական նստվածք: Այն կազմված է ընդհանուր գազաթներով միացված $[\text{MoO}_5(\text{H}_2\text{O})]$ ութանիստերից: Շերտերի արանքում տեղաբաշխված են արտաուլորտային ջրի մոլեկուլները (նկ. 7.12, ա): Այսպիսով, այդ նյութի կառուցվածքը ճիշտ է ներկայացնել $[\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ բանա-

ձևով: Մինչև 80°C տաքացնելիս շերտերի միջև տեղավորված ջրի մոլեկուլները հեռանում են, և ստացվում է սպիտակ մոնոհիդրատ (նկ. 7.12, բ), որը 150°C -ում փոխարկվում է օքսիդի: Մոնոհիդրատը բյուրեղանում նաև մոլիբդատների տաք լուծույթների թթվեցման ժամանակ:



Նկ. 7.12. Օքսիդների կառուցվածքը. $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ա), $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (բ)
(թթվածնի ատոմները տեղավորված են ութանիստերի գագաթներում)

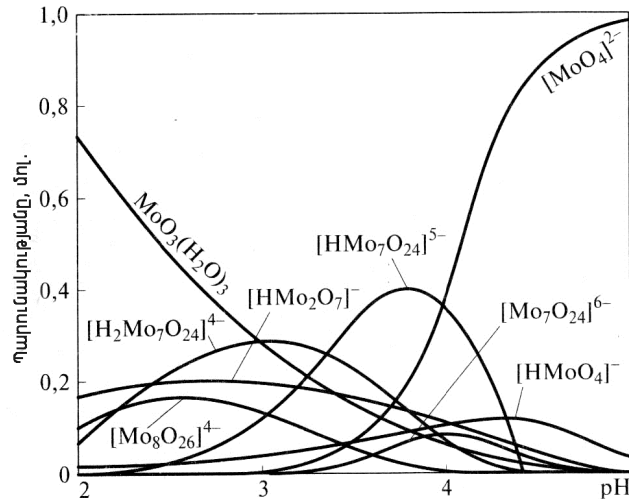
Վոլֆրամը մոլիբդենի նման առաջացնում է օքսիդի հիդրատներ միայն այն տարբերությամբ, որ երկհիդրատը ($\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) սպիտակ է, իսկ մոնոհիդրատը ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)՝ դեղին: Մոլիբդենի և վոլֆրամի հիդրատների ջրային լուծույթները երկդիմի հիմքեր են, չնայած թթվային հատկությունները գերակշռում են: «Մոլիբդենական» և «վոլֆրամական» թթուները ավելի թույլ թթուներ են, քան քրոմական թթուները, իսկ մոլիբդատները և վոլֆրամատները լուծույթներում հիդրոլիզվում են՝ առաջացնելով հիմնային միջավայր:

Խմբում վերևից ներքև մետաղների վեցարժեք հիդրօքսիդների թթվային հատկությունների նվազումը, ըստ երևույթին, պայմանավորված է $\text{M} - \text{O}$ կապի իոնականությամբ և եռօքսիդների բյուրեղական ցանցի էներգիայի աճով:

Մոլիբդենի և վոլֆրամի հիդրատացված օքսիդների և թթուների փոխազդեցության ժամանակ ստացվում են տարբեր օքսոիոններ պարունակող լուծույթներ:

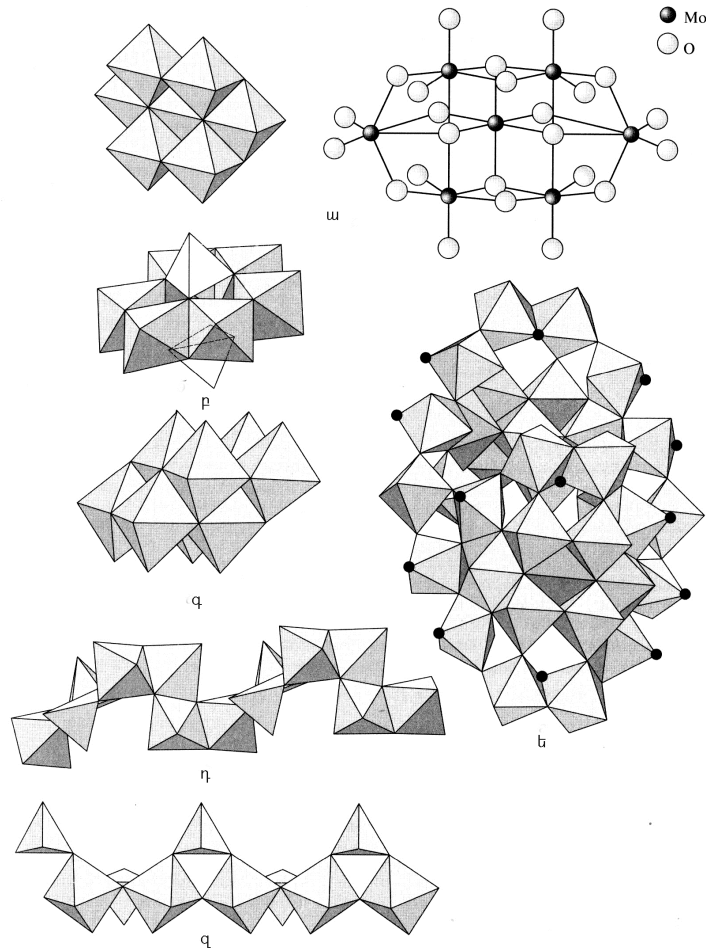
Ուժեղ հիմնային միջավայրում կայուն են MO_4^{2-} քառանիստային անիոնները: Դրանց համապատասխանում են պարզ մոլիբդատներ և վոլֆրամատներ, օրինակ՝ Na_2MoO_4 և K_2WO_4 , որոնք բյուրեղանում են ջրային լուծույթներից, երբ $\text{pH} > 7$: Լուծույթի

թթվեցման ժամանակ MO_4^{2-} քառանիստերը վերակառուցվում են $[\text{MO}_6]$ աղավաղված ութանիստերի և պոլիմերվում են՝ հաջորդաբար փոխարկվելով տարբեր իզոպոլիանիոնների (նկ. 7.13):



Նկ. 7.13. Թթվայնությունից կախված 25°C -ում $5 \cdot 10^{-4}$ Մ-անոց մոլիբդատի լուծույթում մոլիբդեն (VI) տարբեր կատիոնային և անիոնային ձևերի պարունակությունը

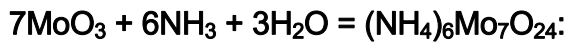
Լուծույթում մոլիբդենի $0,001$ Մ կոնցենտրացիայի դեպքում pH-ի լայն միջակայքում ավելի կայուն է **հեպտամոլիբդատ** անիոնը, որի կառուցվածքը բերված է նկ. 7.14, առում: Դրա երկրաչափական ձևի ոչ հարթ բնույթը ընդգծելու համար երբեմն այն անվանում են «աթոռ»:



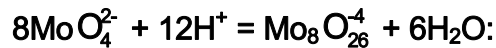
Նկ. 7.14. Իզոպոլիմոլիբդատների տարատեսակները՝ գեպտամոլիբդատ՝ $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ (ա), α -օկտամոլիբդատ՝ $[\alpha-Mo_8O_{26}]^{4-}$, (բ), β -օկտամոլիբդատ՝ $[\beta-Mo_8O_{26}]^{4-}$ $[Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}]^{8-}$ (դ), պինդ $K_2Mo_3O_{10}$ -ում եռմոլիբդատ (ե) և $K_2Mo_2O_7$ -ում երկմոլիբդատը (զ)

$Mo_7O_{24}^{6-}$ անիոնի բարձր կայունությունը բացատրվում է նրանով, որ այդպիսի երկ-րաչափության դեպքում $[MoO_6]$ յուրաքանչյուր ութանիստ պարունակում է իրար հանդեպ $7/14$ դիրքում գտնվող, այսինքն՝ 90° -ին մոտ երկուական $Mo = O$ կապեր:

Հեպտամոլիբդատ իոնները սովորաբար լուծույթներից բյուրեղանում են նատրիումական կամ ամոնիումային աղերի ձևով: Ամոնիումի հեպտամոլիբդատը MoO_3 -ի հետ մոլիբդեն պարունակող ամենատարածված ազդանյութն է: Այն ջրում լավ լուծվող անգույն բյուրեղական նյութ է, որը հիմնականում ստանում են մոլիբդենի բարձրարժեք օքսիդի և ամոնիակի ջրային լուծույթի փոխազդեցությունից ստացված լուծույթի խտացմամբ.



pH < 4-ի ժամանակ առաջանում են օկտամոլիբդատ իոններ.

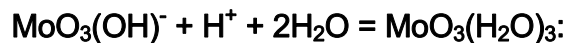
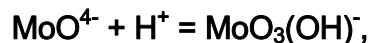


Օկտամոլիբդատ իոնները գոյություն ունեն երկու իզոմերով, որոնցից մեկը վերևից և ներքևից $[\text{MoO}_4]$ քառանիստերով փակված վեց ութանիստերից կազմված հարթ ցիկլ է (նկ. 7.14, բ), իսկ մյուսը կազմված է միասնական հոծ ծավալում ընդհանուր կողերով միացած ութ ութանիստերից (նկ. 7.14, գ):

$\text{pH} < 2,8$ -ի ժամանակ բյուրեղանում են ընդհանուր կողերով և գագաթներով միավորված $[\text{MoO}_6]_{36}$ ութանիստերից բաղկացած $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$ իզոպոլիհանիոն պարունակող աղեր (նկ. 7.14, դ):

Սոլիբդենի (VI) օքսիդի՝ մետաղների օքսիդների, հիմքերի և կարբոնատների հետ հալման ժամանակ առաջացած մոլիբդատները նույնպես շատ տարատեսակ են: Դրանցից շատերը կազմված են ընդհանուր կողերով (եռմոլիբդատ – $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$, նկ. 7.14, ե) կամ գագաթներով (երկմոլիբդատ – $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, նկ. 7.14, գ) միացած $[\text{MoO}_6]$ քառանիստերից և $[\text{MoO}_4]$ ութանիստերից:

Շատ նոսրացած թույլ թթվային լուծույթներում իզոպոլիհանիոններ չեն առաջանում, այլ տեղի է ունենում մոլիբդատ իոնների պրոտոնացում.



Հիմնային միջավայրում կայուն, WO_4^{2-} քառանիստային անիոն պարունակող վոլֆրամատների լուծույթների չեզոքացման ժամանակ տեղի են ունենում պոլիկոնդեսացման գործընթացներ (նման մոլիբդատներին): Սակայն դրանք ունեն իրենց առանձնահատկությունները:

Առաջին, եթե մոլիբդատների լուծույթներում հավասարակշռությունը հաստատվում է մի քանի րոպեում, ապա վոլֆրամատների լուծույթների համար պահանջվում է մի քանի օր, ինչը վկայում է դրանց չեզոքության մասին:

Երկրորդ, պինդ վիճակում անջատված իզոպոլիվոլֆրամատները չունեն նմանակը իզոպոլիմոլիբդատների մեջ: Դրանց կառուցվածքային տարբերությունն այն է, որ իզոպոլիմոլիբդատներում $[\text{MoO}_6]$ ութանիստերն ունեն $M = 0$ կապերով զբաղված երկու գագաթներ, իսկ իզոպոլիվոլֆրամատներում՝ միայն մեկ: Այլ կերպ ասած՝ դրանց կառուցվածքը ավելի խտացված է:

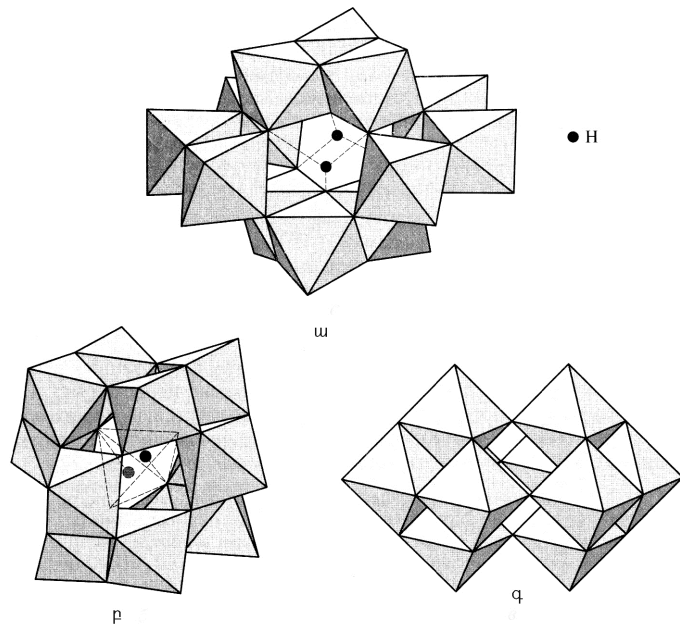
Պարզվել է, որ վոլֆրամատների լուծույթների թթվեցման ժամանակ հեպտամոլիբդատի կառուցվածքով հեպտավոլֆրամատ ($\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$) իոնը բավականին արագ փո-

խարկվում է պարավոլֆրամատ անվանվող դոդեկավոլֆրամատի ($H_2W_{12}O_{42}^{10-}$): Այդ անիոնը պարունակող նատրիումական աղը բյուրեղանում է վոլֆրամական անհիդրիդով չեզոքացված նատրիումի հիդրօքսիդի լուծույթներից.



Պարավոլֆրամատ իոնը կազմված է զազաթներով և կողերով կապված ութանիստերից, որի կենտրոնում գտնվում է խռոչ (նկ. 7.15, ա): Այդ կառուցվածքը կայունանում է խռոչում գտնվող և մեծ թվով թթվածնի այլ ատոմների հետ ներմուկեկուլային ջրածնական կապ առաջացնող երկու OH խմբերի պրոտոններով:

Երբ $pH < 2-4$ է լուծույթում նույնպես գոյություն ունի բարդ հավասարակշռություն, որը ժամանակի ընթացքում թեքվում է թերմոդինամիկորեն ավելի կայուն **Կեզգինի** կառուցվածքով (դրանում հետերոատոմի դեր կատարում են ջրածնի երկու ատոմներ) իոնի կողմը: Դրա աղերը (օրինակ՝ $Na_6[H_2W_{12}O_{40}] \cdot 21H_2O$, նկ. 7.15, բ) պատմանականորեն անվանվում են **մետավոլֆրամատներ**: Նույն կառուցվածքն ունի նաև ազատ $H_6[H_2W_{12}O_{48}] \cdot 5H_2O$ իզոպոլի թթուն, որը ջրածնային լուծույթներից բյուրեղանում է ութանիստային անգույն բյուրեղների տեսքով: Ժամանակի ընթացքում հիդրատացված վոլֆրամի օքսիդի փոխարկման պատճառով դեղնում է: Հետաքրքիր է, որ անիոնի բաղադրության մեջ մտնող ջրածնի իոնները հնարավոր չէ հիմքով չեզոքացնել, ինչը բացատրվում է ներմուկեկուլային ջրածնական կապերի կայունությամբ:



Նկ. 7.15. Վոլֆրամատների կառուցվածքները՝ պարավոլֆրամատ՝ $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ (ա), մետավոլֆրամատ՝ $[H_2W_{12}O_{40}]^{8-}$ (բ), դեկավոլֆրամատ՝ $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ (գ)

pH 1-2 դեպքում ջրային լուծույթներից ստացված են դեկավոլֆրամատի ($K_4[W_{10}O_{32}] \cdot 4H_2O$) դեղին բյուրեղներ (նկ. 7.15, գ):

Միջավայրի թթվայնության փոփոխմանը զուգահեռ մեկը մյուսին փոխադարձ անցումներով և քառանիստային և ութանիստային անիոնային ձևերի գոյությամբ է բացատրվում մոլիբդենի և վոլֆրամի մեծ թվով տարբեր ձևերի իզոպոլիմիացություններ առաջացնելու ընդունակությունը:

Բոլոր պոլիօքսամետաղատների մեջ ութանիստերը միանում են մեկը մյուսի հետ մեկ կամ երկու $M-O-M$ կապերի օգնությամբ: Առաջին դեպքում համապատասխանում է $[MO_6]$ ութանիստերի միացմանը գազաթներով, երկրորդը՝ կողերով: Մոլիբդատների և վոլֆրամատների հետ համեմատած՝ քրոմատների պոլիմերացման ցածր աստիճանը պայմանավորված է $Cr(VI)$ -ի փոքր շառավիղով: Չափային գործոնը բացատրվում է $Cr(VI)$ -ի հենց քառանիստային, այլ ոչ թե ութանիստային կոորդինացիան թթվածնային միացություններում, իսկ $Cr = O$ կրկնակի կապերի առկայությունը օժանդակում է ընդհանուր գազաթներով քառանիստերի միակցմանը: Պարզվում է, որ այդպիսի շղթաները ավելի անկայուն են, քան մոլիբդատներում և վոլֆրամատներում կողերով կարված ութանիստերը, հենց այս պատճառով ջրային լուծույթներում պոլիօքսոքրոմատներ գոյություն չունեն:

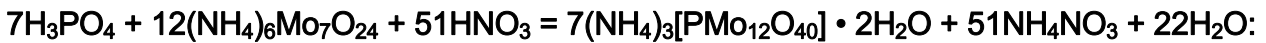
7.9. ՎԵՑԵՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐԵՐԻ ՀԵՏԵՐՈՊՈԼԻՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Իզոպոլանիոններ առաջացնող ութանիստերի արանքում մնում են դատարկություններ, որտեղ կարող են տեղավորվել տարբեր **հետերոատոմներ**, օրինակ՝ բրոմ, սիլիցիում, ֆոսֆոր, գերմանիում, ինչպես նաև շատ $3d$ -մետաղներ՝ քրոմ, մանգան, երկաթ, կոբալտ, նիկել և ցինկ: Այդպիսի մասնիկները անվանվում են **հետերոպոլիանիոններ**, իսկ նյութերը, որոնց բաղադրության մեջ դրանք մտնում են, **հետերոպոլիմիացություններ**:

Որպես կանոն, հետերոպոլիանիոններում հետերոատոմները տեղավորված են հարևան ութանիստերի թթվածնի ատոմներով առաջացած քառանիստային կամ ութանիստային խոռոչներում:

Հետերոպոլիմիացությունները սինթեզվում են հետերոատոմ պարունակող լուծույթների և մոլիբդատների կամ վոլֆրամատների փոխազդեցությամբ: Ոչ մետաղների

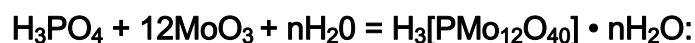
դեպքում դրանք քառանիստային (PO_4^{3-} , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$) կամ ութանիստային ($\text{H}_2\text{IO}_6^{3-}$) օքտանիոններ են, իսկ մետաղների դեպքում՝ հեքսաակվա կոմպլեքսներ: Օրինակ՝ **12-մոլիբդոֆոսֆատի** (անվանվում է նաև **ֆոսֆորմոլիբդատ**) դեղին նստվածք առաջանում է ֆոսֆատ իոնների և մոլիբդենային հեղուկի (ազոտական թթվում հեպտամոլիբդատի լուծույթ) փոխազդեցությամբ.



Բերված ռեակցիան օգտագործվում է ֆոսֆատ իոնների քանակական որոշման համար:

Հեպտոպոլիմիացությունների դասակարգումը հիմնված է համակարգված բազմանիստի վրա, որի մեջ գտնվում է հետերոատոմը, և անիոնում պարունակվող մետաղի ատոմների ու հետերոատոմների թվի հարաբերության վրա:

1:12 շարքի քառանիստային հետերոպոլիմետաղների կառուցվածքի հիմքում ընկած է $[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]$ կառուցվածքային տարրը՝ ընդհանուր կողերով իրար միացած երեք $[\text{MoO}_6]$ ութանիստերից կազմված բոլորաշրջան (ցիկլ): Ամբողջ կառույցը կազմված է փակ բազմանիստ առաջացնող, զագաթներով իրար միացած չորս $[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]$ հատվածներից: Բազմանիստի կենտրոնում գտնվում է հետերոատոմը զբաղեցնող խոռոչը: Դրա մեջ կարող են տեղավորվել քառանիստային կոորդինացման ձգտում ունեցող շատ ոչ մետաղներ՝ ֆոսֆոր, արսեն, սիլիցիում, բոր, ինչպես նաև որոշ երկարժեք մետաղներ, օրինակ՝ մանգան (II) և կոբալտ (II): Այս կառուցվածքը առաջին անգամ ամոնիումի -12 մոլիբդատի համար հաստատել է **Ջ. Կեզզինը** և կրում է նրա անունը (նկ. 7.16, ա): Քանի որ մտնող պրոտոնները չեն քայքայում $\text{M} - \text{O} - \text{M}$ կապերը, իսկ հետերոատոմը հուսալիորեն պաշտպանված է արտաքին ազդեցություններից, ապա Կեզզինի կառուցվածքով միացությունները կայուն են խիտ հանքային թթուների հանդեպ: Դրանց սինթեզը տարվում է ուժեղ թթվային միջավայրում: Ֆոսֆորական թթվի և մոլիբդենական անհիդրիդի փոխազդեցությունից ստացված լուծույթից կարող են անջատվել **12-մոլիբդոֆոսֆորական** (ֆոսֆորմոլիբդենական) թթվի ($\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$) ութանիստային դեղին բյուրեղներ.



Նման հատկություններով են օժտված նաև համանման վոլֆրամական թթուները և դրանց աղերը:

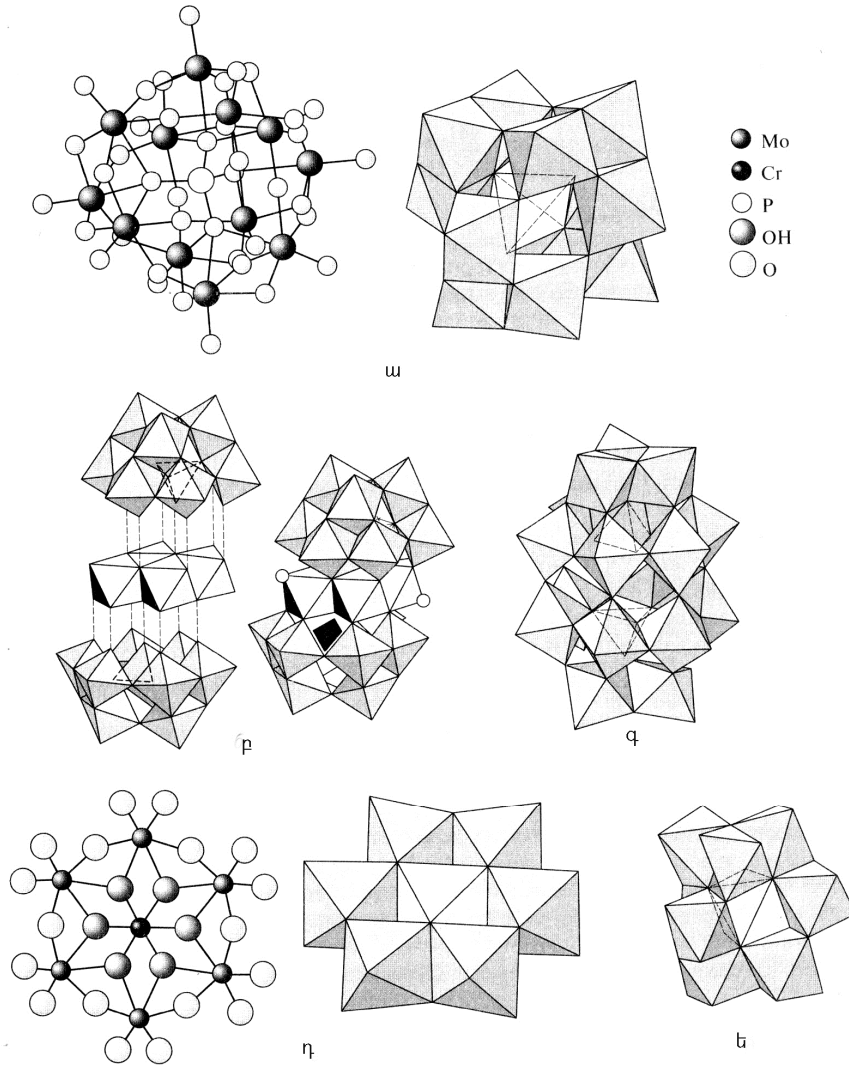
Հայտնի են բազմաթիվ կառուցվածքներ, որոնք Կեզզինի կառուցվածքի ածանցյալներն են: Պարզագույն դեպքում $[\text{MoO}_6]$ քառանիստերից մեկը կարող է բացակայել, որի հետևանքով կենտրոնական հետերոատոմը դառնում է լուծույթում գտնվող մասնիկների համար ավելի հեշտ մատչելի: Այդպես է կառուցված, օրինակ, $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{-7}$ իոնը, որը լիզանդ է անցումային բազմաթիվ մետաղների համար, օրինակ՝ երկաթի: $\text{K}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})] : [\text{Co}_4(\text{PW}_3\text{O}_{34})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{10-}$ անիոնի կառուցվածքը կարելի է պատկերացնել որպես յուրաքանչյուրը $[\text{W}_3\text{O}_{10}]$ հանգույցներից մեկից զրկված երկու հանգույցների միակցում (նկ. 7.16, բ):

Կեզզինի կառուցվածքի մեկ այլ ածանցյալ է **Դոուսոնի** կառուցվածքը, որում Կեզզինի երկու նման ածանցյալները անմիջականորեն միացած են իրար (նկ. 7.16, գ): Դոուսոնի կառուցվածքը նկարագրում է **2:18** շարքի հետերոպոլի միացությունների կառույցը, օրինակ՝ $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$: Այդ նյութի կանաչադեղնավուն բյուրեղները առաջանում են **1մոլ** նատրիումի վոլֆրամատ և **4մոլ** ֆոսֆորական թթու պարունակող լուծույթը երկարատև եռացնելու ու հետագա սառեցնելու արդյունքում:

Դոուսոնի կառուցվածքը կարելի է ներկայացնել որպես մեկ երկրաչափական մարմնի մեջ միավորված, յուրաքանչյուրը մեկ $[\text{M}_3\text{O}_{10}]$ հատվածից զրկված երկու անիոն:

1:6 շարքի շատ ութանիստ հետերոպոլիմետատներն ունեն Անդերսոնի կառուցվածքը (նկ. 7.17, դ): Այդ կառուցվածքով միացությունները, օրինակ՝ վարդագույն 6-մոլիբդոքրոմատ (III) $(\text{NH}_4)_3[(\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18})]$, անգույն 6-մոլիբդիբդոֆերրատ (III) $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$, ստացվել են քիչ թթվեցրած (**pH 4-5**) ջրային լուծույթից: Այս դեպքում հետերոատոմը գտնվում է ընդհանուր կողերով միացած վեց $[\text{MO}_6]$ ութանիստերից կազմված օղակի կենտրոնում: Քանի որ կատիոնը գտնվում է թթվածնի ատոմներից կազմված ութանիստի կենտրոնում, ուստի հեքսաակվակոնալեքսների հետ այդ մետաղների միացությունների գունավորումը գործնականում նույնն է: Անդերսոնի կառուցվածքի (որտեղ հետերոատոմը հուսալիորեն մեկուսացված է անիոնի կենտրոնում) ածանցյալ է ամոնիումի 9-մոլիբդենոմանգանատի $(\text{NH}_4)_6[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ կառուցվածքը (նկ. 7.16, ե): Այդ աղի նարնջագույն բյուրեղները առաջանում են **pH 4,0-4,5** պայմաններում հեպտամոլիբդատի լուծույթում ջրածնի պերօքսիդով կալիումի պերմանգանատի վերականգնումից, հայտնի է նաև այդ միացության նիկելային մուգ կարմիր նմանակը:

Քանի որ մեծ պոլիանիոններում վոլֆրամին բնորոշ է ութանիստերի միավորումը ընդհանուր գագաթների, այլ ոչ թե կողերի միջոցով, ապա այն հազվադեպ է առաջացնում 1:6 և 2:18 հարաբերությամբ հետերոպոլիմիացություններ:



Նկ. 7.16. Հետերոպոլիանիոնների կառուցվածքները՝

Կեզգինի՝ $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ կառուցվածքը (ա), $[Co_4(PW_3O_{34})_2(H_2O)_2]^{10-}$ (բ), Դոուսոնի՝ $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ կառուցվածքը (գ), Անդերսոնի՝ $[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$ կառուցվածքը (դ) և $[MnMo_9O_{32}]^{6-}$ (ե)

Հետերոպոլիմիացություններում որպես հետերոատոմներ կարող են հանդես գալ 50-ից ավելի մետաղներ և ոչ մետաղներ: Ոչ մեծ կատիոններով պոլիթթուները և դրանց աղերը ջրում լավ լուծվում են, ընդ որում կատիոնի չափսերի մեծացման հետ լուծելիությունը փոքրանում է: Դրա վրա է հիմնված այդ նյութերի մաքրումը վերաբյուրեղացմամբ կամ լուծահանումը օրգանական լուծիչներով: Պինդ հետերոպոլիմիացությունները ավելի ջերմակայուն են, քան իզոպոլիօքսոմետաղատները, որոնցից շատերը չեն

քայքայվում նույնիսկ խիտ հանքային թթուներում: Դա պայմանավորված է նրանով, որ հետերոպոլիթթուները ավելի ուժեղ են, այդ պատճառով համակարգ մտցված պրոտոնները չեն քանդում $[MO_6]$ ութանիստերը միավորող $M-O-M$ կապերը: Հիմնային միջավայրում այդ կապերը քանդվում են, և պոլիմերային իոնները վերածվում են մոնոմերային MO_4^{2-} իոնների:

Հետերոպոլիմիացությունները հետաքրքիր են որպես մեծ մոլեկուլային զանգված ունեցող բարձրակարգ կազմավորված նյութերի օրինակ: Դրանց մեջ ատոմները բաշխված են որոշակի դիրքերում: Բացառիկ է նաև հետերոատոմի դերը, որը ոչ միայն տեղավորվում է իզոպոլիմետաղատի պատրաստի խոռոչում, այլև կազմավորում է այն: Կախված հետերոատոմի շառավիղից, օքսիդացման աստիճանից և էլեկտրոնային ուրվագծից՝ փոխվում է նաև $M-O$ կապերի երկարությունը և $[MO_6]$ ութանիստերի միավորման ձևը:

Հետերոպոլիմիացությունները հիմնականում գործնականորեն կիրառվում են որպես կատալիզատոր ոչ սահմանային ածխաջրածինների օքսիդացման, օլեֆինների պոլիմերացման և էպօքսիդացման համար:

Ֆոսֆորավոլֆրամային թթուները ծառայում են սպիտակուցների, ալկալոիդների և պորինների համար որպես նստեցնող և օգտագործվում են որպես վերլուծական ազդանյութեր: Հետերոպոլիօքսոմետաղատների առաջացման ռեակցիաների վրա է հիմնված ֆոսֆատների, արսենատների, սիլիկատների, գերմանատների, ինչպես նաև որոշ հազվագյուտ մետաղների որակական որոշումը: Մոլիբդենի հետերոպոլիմիացությունները օգտագործվում են որպես բոցի դանդաղեցնող, պողպատների մաշակայունության արդյունաբար արգելակիչներ են:

7.10 ՎԵՑԵՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԸ ԵՎ ՕՔՍՈՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐ

Վեցերորդ խմբի տարրերի համար հայտնի են հալոգենների հետ շատ միացություններ: Օքսիդացման աստիճանի աճման չափով, ինչպես նաև կարգաթվի նվազմանը զուգահեռ աճում է կապի համարժեքականությունը, հետևաբար նաև հալոգենիդի թթվայնության բնույթը:

Քրոմը տարբեր օքսիդացման աստիճաններում առաջացնում է անջուր հալոգենիդներ, որոնց բաղադրությունը, գույնը և հալման ջերմաստիճանը բերված են աղյուսակ 7.6-ում:

Աղ. 7.6

Քրոմի հալոգենիդների որոշ ֆիզիկական հատկություններ

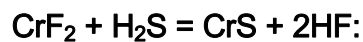
Քրոմի օքսիդացման աստիճանը	Ֆտորիդներ	Քլորիդներ	Բրոմիդներ	Յոդիտներ
+2	CrF ₂ , կանաչ, 1100 °C	CrCl ₂ , սպիտակ, 820 °C	CrBr ₂ սպիտակ, 842 °C	CrI ₂ , կարմրադարչնագույն, 790 °C
+3	CrF ₃ , կանաչ, 1200 °C, (ցնդում է)	CrCl ₃ , կարմրամանուշակագույն, 1115 °C, (ցնդում է)	CrBr ₃ , մուգ կանաչ, 1130°C	CrI ₃ , սև, > 600 °C
+4	CrF ₄ , մանուշակագույն, 200 °C	CrCl ₄	CrBr ₄	–
+5	CrF ₅ , կարմիր, 30 °C	–	–	–
+6	CrF ₆ , դեղին	–	–	–

Քրոմի երկհալոգենիդները կենտրոնական ատոմը աղավաղած ութանիստի կենտրոնում տեղավորված պինդ նյութեր են:

Քրոմի երկֆտորիդը չցնդող բյուրեղների տեսքով ստացվում է կարմիր շիկացման ջերմաստիճանում մետաղական քրոմի վրա կամ սովորական ջերմաստիճանում քրոմի երկքլորիդի վրա ալավիկյան թթվով ազդելով.

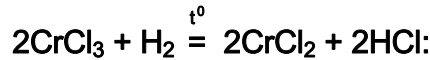
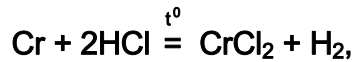


Ջրում վատ է լուծվում, լավ լուծվում է տաք HCl-ում: Խոնավ օդում փոխարկվում է Cr₂O₃-ի, իսկ ծծմբաջրածնի հոսքում՝ CrS-ի.



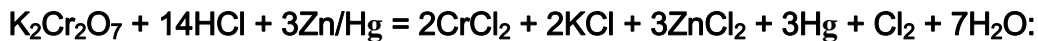
Բարձր ջերմաստիճանում ջրածնով վերականգնվում է:

Քրոմի (II) քլորիդը (CrCl₂) սպիտակ փայլուն բյուրեղների տեսքով ստացվում է մինչև կարմիր շիկացման ջերմաստիճան տաքացված մետաղական քրոմի և գազային քլորաջրածնի փոխազդեցությամբ, նաև անջուր քրոմի եռքլորիդը ջրածնի հոսքում 400-450° C տաքացնելով.



Սենյակային ջերմաստիճանում ջրում լուծելիս առաջացնում է կապույտ լուծույթ, իսկ տաքացնելիս՝ կանաչ:

Քրոմի երկքլորիդի ջրային լուծույթ ստանում են օդի բացակայության պայմաններում քրոմի եռքլորիդը կամ կալիումի երկքրոմատի աղաթթվային լուծույթը ցինկի ամալգամով վերականգնելիս.



Վակուումում 38° C-ում քրոմ (II) քլորիդի լուծույթի արագ գոլորշիացման ժամանակ նստում են մուգ կապույտ $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -ի բյուրեղներ, նույն լուծույթը 38-50° C-ում դանդաղ իզոթերմային գոլորշիացման ժամանակ՝ $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -ի մուգ կանաչ, 60-70° C-ում՝ բաց կապույտ $\text{CrCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 84-130° C-ում՝ բաց կանաչ $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, իսկ 115° C-ից բարձր՝ սպիտակ CrCl_2 -ի բյուրեղներ:

Մեկ հիդրատի անցումը մյուսի կամ անջուր աղի կարելի է ներկայացնել հետևյալ ձևով.



մուգ կապույտ

մուգ կանաչ

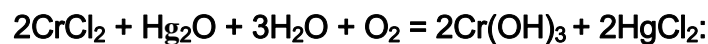
բաց կապույտ

բաց կանաչ

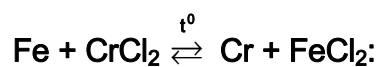
սպիտակ

Քրոմ (II) քլորիդի ջրային լուծույթը գազային անալիզում օգտագործվում է թթվածնի քանակական կլանման համար:

Ջրային լուծույթում թթվածնի առկայությամբ հեշտությամբ փոխազդում է սնդիկի (I) օքսիդի հետ՝ փոխարկվելով քրոմ(III) հիդրօքսիդի.



Բարձր ջերմաստիճանում երկքլորիդի գոլորշիները դարձելի ռեակցիայով վերականգնվում են երկաթով.



Քրոմ (II) քլորիդի վրա խիտ աղաթթվով դանդաղ ազդելիս ստացվում են $\text{H}[\text{CrCl}_3] \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ -ի սպիտակ բյուրեղներ:

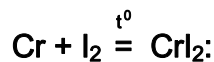
Քրոմ (II) բրոմիդը ստացվում է նույն եղանակներով, ինչ քրոմ (II) քլորիդը, ինչպես նաև հեքսամին բրոմիդ (III)-ը ջրածնի և բրոմաջրածնի միջավայրում $150-350^{\circ}\text{C}$ -ում տաքացնելով.



Քրոմ (II) բրոմիդը չոր օդում կայուն է, իսկ խոնավ օդում փոխարկվում է քրոմ (III) կանաչ օքսոբրոմիդի (CrOBr):

Քրոմի բրոմիդի ջրային լուծույթ ստացվում է քրոմ (II) ացետատի կամ մետաղական քրոմի վրա HBr -ի ջրային լուծույթով ազդելով:

Ի տարբերություն քրոմի մնացած երկհալոգենիդների՝ քրոմ (II) յոդիդը ստացվում է բարձր ջերմաստիճանում յոդի գոլորշիներով մանրադիրապես քրոմի փոշու վրա ազդելով.

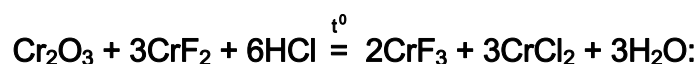
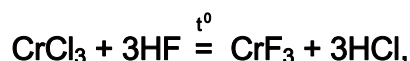


Վակուումում CrI_2 -ը 420°C -ում թորվում է: Ջերմային դրսևցումը սկսվում է 500°C -ում յոդի անջատմամբ, իսկ 600°C -ում անջատվում է մետաղական քրոմ:

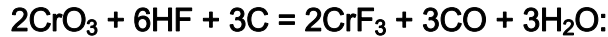
Երկյոդիդի ջերմային դիսոցման ռեակցիան օգտագործվում է երկաթի և պողպատի քրոմապատման ժամանակ: Քրոմի երկարժեք հալոգենիդները օժտված են ուժեղ վերականգնիչ հատկություններով:

Քրոմ (III) հալոգենիդները, ի տարբերություն քրոմ (II) ածանցյալների, ընդունակ են ցնդելու: Դա ցույց է տալիս երկհալոգենիդների համեմատ եռհալոգենիդներում միջնուլեկուլային շփման ցածր կայունությունը և հետևաբար պայմանավորված է $\text{Cr}^{\text{II}}-\text{Cr}^{\text{III}}$ անցման ժամանակ քրոմ-հալոգեն կապում համարժեքական ներդրման աճմամբ:

Քրոմ (III) ֆտորիդը կանաչ, շեղանկյունային բյուրեղների տեսքով ստացվում է $500-1000^{\circ}\text{C}$ -ում քրոմ (III) քլորիդի վրա ֆտորաջրածնով ազդելով, ինչպես նաև զազային քլորաջրածնի միջավայրում Cr_2O_3 -ի և CrF_2 -ի խառնուրդը բարձր ջերմաստիճանում տաքացնելով.

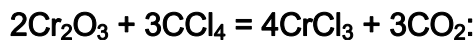
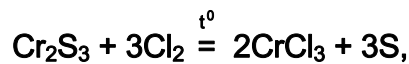
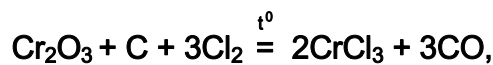
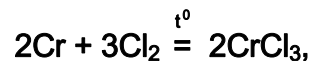


Քրոմի եռֆտորիդը ջրում վատ է լուծվում: Ջրային լուծույթները ստացվում են տարբեր վերականգնիչներով (խաղողաշաքար, սպիրտ, մետաղական անագ, փայտածուխ և այլն) պլավիկյան թթվում CrO_3 -ի վերականգնմամբ, օրինակ՝



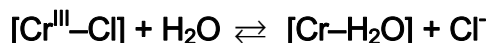
Քրոմ (III) ֆտորիդը օգտագործվում է մետաքսի արտադրությունում, բրդի վերամշակման և էթանի հալոգենածանցյալների ֆտորացման ժամանակ:

Անջուր քրոմ (III) քլորիդ ստացվում է 600°C -ում բաղադրիչների անմիջական փոխազդեցությամբ, Cr_2O_3 -ի և C -ի խառնուրդի վրա $700\text{-}800^\circ\text{C}$ -ում կամ կարմիր շիկացման ջերմաստիճանում Cr_2S_3 -ի վրա քլորով ազդելով, ինչպես նաև $700\text{-}800^\circ\text{C}$ -ում Cr_2O_3 -ի վրա քառաքլոր ածխածնով ազդելով.



Քրոմի եռքլորիդը ստացվում է կապտամանուշակագույն թեփուկավոր բյուրեղների տեսքով: Քլորի հոսքում 600°C -ում դա կարող է ցնդել, իսկ այդ նույն ջերմաստիճանում վակուումում կամ չեզոք միջավայրում մասամբ քայքայվում է երկքլորիդի և քլորի:

Քրոմ (III) քլորիդը (շնորհիվ d^3 էլեկտրոնային ուրվագծի) քիմիապես չեզոք է և չի լուծվում ջրում: Ջրի հանդեպ չեզոքությունը բացատրվում է դրա պոլիմերային կառուցվածքով և $\text{Cr}-\text{Cl}$ կապում բավականին համարժեքային ներդրումով: Ջրում քրոմ (III) քլորիդի լուծույթ պատրաստելու համար պահանջվում է ավելացնել քիչ քանակությամբ քրոմ (II) քլորիդ կամ վերականգնիչ, օրինակ՝ ցինկ: Վերականգնիչի ազդեցությամբ $\text{Cr}^{\text{III}} \rightarrow \text{Cr}^{\text{II}}$ մասնակի անցումը ինչ-որ չափով խաթարում է CrCl_3 -ի կառուցվածքը և այն դարձնում խոցելի, իսկ $\text{Cr}-\text{Cl}$ կապը դառնում է ավելի իոնային, որն արագացնում է.



փոխանակման ռեակցիան և առաջացնում քլորիդի հիդրատացումը ու դրա անցումը լուծույթի:

Ջրային լուծույթներից քրոմի քլորիդը բյուրեղանում է հիդրատների ձևով: Դրանց համար նկատվում է իոնացման կամ հիդրատային իզոմերիան:

Քրոմի եռքլորիդի հեքսահիդրատը հայտնի է երեք հիդրատային իզոմերներով՝ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ և $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

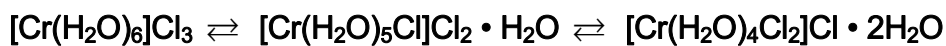
Քրոմի (III) քլորիդի բոլոր իզոմերների գումարային բաղադրությունը նույն է, սակայն դրանք տարբերվում են կառուցվածքով, նաև գույնով, մոլեկուլային էլեկտրահաղորդականությամբ և Ag^+ իոնի հանդեպ հարաբերությամբ: Բնական է, որ $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ի տարբեր ձևափոխությունների սինթեզի պայմանները տարբերվում են:

Հեքսաակվա քրոմ (III) քլորիդը (Ռեկուրի մանուշակագույն քլորիդ) ջրում վատ լուծվող կապտամանուշակագույն բյուրեղական նյութ է:

Քրոմպենտաակվա քրոմ (III) քլորիդը (Բյերրումի քլորիդ) խոնավածուծ, բաց կանաչ խոշոր բյուրեղներով փոշի է:

Քրոմքառակվա քրոմ (III) քլորիդը (Ռեկուրի կանաչ քլորիդ) ջրում լուծվող մուգ կանաչ փոշի է:

Ջրային լուծույթում կոնցետրացիայից և ջերմաստիճանից կախված՝ երեք իզոմերների միջև ստեղծվում է հավասարակշռություն.



մանուշակագույն

բաց կանաչ

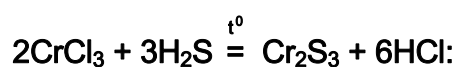
մուգ կանաչ

Մանուշակագույն իզոմերը սառը պայմաններում ցածր, ջերմաստիճանում, նոսր լուծույթում կայուն է, իսկ խիտ լուծույթում տաքացման ժամանակ ստեղծվում է հավասարակշռություն կանաչ իզոմերների միջև:

Մոլեկուլյար էլեկտրահաղորդականությամբ և սառը պայմաններում ազոտական թթվի միջավայրում AgNO_3 -ով նստեցված քլորի քանակով հեշտ կարելի է որոշել իզոմերը:

Գրականության մեջ նշվում է նաև չորրորդ՝ հիդրատային, իզոմերը, որը բոլոր երեք Cl^- իոնները պարունակում է ներքին ոլորտում, այն ունի կարմիր գույն և $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ բաղադրությանը համապատասխանող կառուցվածք: Այդ իզոմերը հաջողվել է ստանալ իոնափոխանակային քրոմոտոգրաֆիայի եղանակով, բայց ավելի քիչ է ուսումնասիրված, քան մնացած իզոմերները:

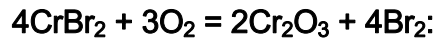
Անջուր քրոմ (III) քլորիդը բարձր ջերմաստիճաններում տարբեր վերականգնիչներով վերականգնվում է մինչև մետաղական քրոմ, տաքացնելիս ծծմբաջրածնի հետ առաջացնում է Cr_2S_3 .



Քրոմի եռքլորիդը օրգանական շատ ռեակցիաներում օգտագործվում է որպես կատալիզատոր:

Քրոմ (III) քրոմիդը ջրում կանաչ բյուրեղների տեսքով ստացվում է նույն եղանակներով, ինչ եռքլորիդը:

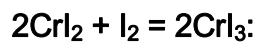
Ջրածնով 1127°C -ում վերականգնվում է մինչև CrBr_2 , իսկ օդում տաքացնելիս փոխարկվում է Cr_2O_3 -ի:



Քրոմի եռքրոմիդի ջրային լուծույթները գունավորված են կանաչ, դրանք առաջանում են քրոմաջրածնային թթվի և հիդրատացված քրոմ (III) օքսիդի փոխազդեցությամբ:

Հայտնի են քրոմ եռօքրոմիդի հեքսահիդրատի երկու իզոմերներ՝ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$ (մանուշակագույն) և $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2]\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (կանաչ):

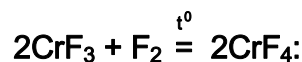
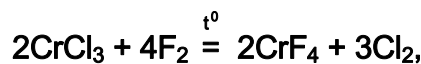
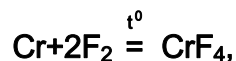
Քրոմի եռյոդիդը սև գույնի բյուրեղների տեսքով ստացվում է ազոտի միջավայրում միջև կարմիր շիկացման ջերմաստիճան տաքացված մետաղական քրոմի և յոդի գոլորշիների փոխազդեցությամբ կամ ճնշման տակ երկյոդիդը յոդի գոլորշիներով մշակելով:



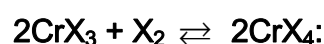
Քրոմի եռյոդիդի ջրային լուծույթները կարելի է ստանալ Cr_2O_3 -ի, CrO_3 -ի կամ Ag_2CrO_4 -ի վրա ազդելով յոդաջրածնական թթվով:



Քրոմի քառահալոգենիդներից ավելի կայուն է **քառաֆտորիդը**, որը ոչ բյուրեղային մանուշակագույն ցնդող փոշու տեսքով ստացվում է 350°C -ում մետաղական քրոմի, քրոմի եռքլորիդի կամ քրոմի եռֆտորիդի ֆտորացումով:

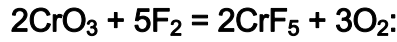


Քրոմի քառաքլորիդը և քառաբրոմիդը գոյություն ունեն գազային ֆազում հետևյալ հավասարակշռությամբ:

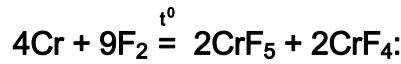


Ինքնուրույն վիճակում դրանք ստացված չեն:

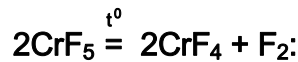
Քրոմի հնգաֆտորիդը (CrF_5) կարմիր գույնի հեշտ ցնդող բյուրեղական նյութ է: Ստացվում է 250°C -ում CrO_3 -ի և ֆտորի փոխազդեցությամբ.



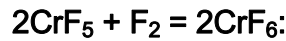
Որպես կողմնակի նյութ՝ այն ստացվում է նաև մետաղական քրոմի ֆտորացման ժամանակ.



Տաքացման ժամանակ վերականգնվում է քառաֆտորիդի.



Քրոմի համար հայտնի է նաև **հեքսաֆտորիդը**, որը դեղին ցնդող փոշու ձևով ստացվում է 400°C -ում 300 մթն ճնշման տակ քրոմի հնգաֆտորիդի ֆտորացմամբ.



Հարց է առաջանում, թե ինչու քրոմը չի առաջացնում բարձրարժեք հալոգենիդներ (բացառությամբ ֆտորիդի):

Հալոգենիդ-իոնների վերականգնիչ հատկության աճման հետ, այսինքն՝ $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ շարքում մետաղների բարձր օքսիդացման աստիճաններում դրանց հալոգենիդների կայունությունը նվազում է:

Քրոմ (VI)-ի քլորիդի, բրոմիդի և յոդիդի ստացման անհանրիհնությունը պայմանավորված է քրոմ (VI)-ի հետ հալոգենիդ իոնի անխուսափելի օքսիդավերականգնման ռեակցիայով, ինչպես նաև հետևանք է մետաղի ատոմների շուրջը խոշոր հալոգենիդ իոնների տեղավորման ժամանակ տարածական դժվարություններով: Նույն պատճառով մոլիբդենի և վոլֆրամի հեքսահալոգենիդներից հայտնի չեն ոչ մի յոդիդ, և նկարագրված է միայն WBr_6 բրոմիդը:

Մոլիբդենի և վոլֆրամի հալոգենիդները: Հայտնի են մեծ թվով մոլիբդենի և վոլֆրամի հալոգենիդներ (աղ. 7.7):

Աղուսյակ 7.7

Մոլիբդենի և վոլֆրամի հալոգենիդների որոշ ֆիզիկական հատկությունները և ստացման եղանակները

Միացությունը	Գույնը	t° հալ	t° եռ	Ստացման եղանակը
MoCl_2	դեղին	727	1427	$\text{Mo} + \text{COCl}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{MoCl}_2 + \text{CO}$

MoBr ₂	նարնջագույն	>900	–	$2\text{MoBr}_3 + \text{Mo} \xrightarrow{t^0} 3\text{MoBr}_2$
Mol ₂	սև	~730	–	$2\text{Mol}_3 \xrightarrow{t^0 \text{ վակուում}} 2\text{Mol}_2 + \text{I}_2$
WCl ₂	դեղին	600	–	$3\text{WCl}_6 + 4\text{Bi} \xrightarrow{t^0} 3\text{WCl}_2 + 4\text{BiCl}_3$
WBr ₂	կապտասև	–	–	$2\text{WBr}_3 + \text{H}_2 \xrightarrow{t^0, \text{ZnCl}_2} 2\text{WBr}_2 + 2\text{HBr}$
WI ₂	նարնջագույն	–	–	$\text{W} + \text{I}_2 \xrightarrow{t^0} \text{WI}_2$
MoF ₃	դարչնագույն	>800	–	$\text{MoBr}_3 + 3\text{HF} \xrightarrow{t^0} \text{MoF}_3 + 3\text{HBr}$
MoCl ₃	մուգ դարչ.	1027	–	$\text{MoCl}_5 + \text{H}_2 \xrightarrow{t^0} \text{MoCl}_3 + 2\text{HCl}$
MoBr ₃	մուգ կանաչ	700	–	$2\text{Mo} + 3\text{Br}_2 \xrightarrow{t^0} 2\text{MoBr}_3$
Mol ₃	սև	927	–	$2\text{Mo}(\text{CO})_6 + 3\text{I}_2 \xrightarrow{t^0} 2\text{Mol}_3 + 12\text{CO}$
WCl ₃	կարմիր	400	–	$2\text{WCl}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{t^0} 2\text{WCl}_3$
WBr ₃	սև	>80		$2\text{WBr}_2 + \text{Br}_2 \xrightarrow{t^0} 2\text{WBr}_3$
WI ₂	նարնջագույն	–	–	$\text{W} + \text{I}_2 = \text{WI}_2$
MoF ₄	սև			$2\text{MoCl}_5 + 10\text{HF} = \text{MoF}_4 + \text{MoF}_6 + 10\text{HCl}$
MoCl ₄	սև	277	–	$\text{MoCl}_3 + \text{MoCl}_5 \xrightarrow{t^0} 2\text{MoCl}_4$
MoBr ₄	սև	337	347	$\text{Mo} + 2\text{Br}_2 \xrightarrow{\text{CO}_2} \text{MoBr}_4$
Mol ₄	սև	417	–	$2\text{MoCl}_5 + 10\text{HI} \rightarrow 2\text{Mol}_4 + \text{I}_2 + 10\text{HCl}$
WF ₄	կարմիր	–	–	$3\text{WF}_6 + \text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{t^0} 3\text{WF}_4 + 6\text{C} + 6\text{HF}$
WCl ₄	սևադարչնագ.	–	–	$3\text{WCl}_6 + 2\text{Al} \xrightarrow{t^0} \text{WCl}_4 + 2\text{AlCl}_3$
WBr ₄	սև	–	–	$\text{WI}_4 + 2\text{Br}_2 \xrightarrow{t^0} \text{WBr}_4 + 2\text{I}_2$
WI ₄	սև	–	–	$\text{WCl}_4 + 4\text{HI} \xrightarrow{t^0} \text{WI}_4 + 4\text{HCl}$
MoF ₅	դեղին	67	213	$5\text{MoF}_6 + \text{Mo} \xrightarrow{t^0} 6\text{MoF}_5$

ՉԵՑԵՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

MoCl ₅	սևականաչ	194 243	264	$2\text{Mo} + 5\text{Cl}_2 \xrightarrow{t^0} 2\text{MoCl}_5$
MoBr ₅	դարչնագ.	295	392	$2\text{Mo} + 8\text{Br}_2 \xrightarrow{t^0} 2\text{MoBr}_3$
WF ₅	զեյթունականաչ			$2\text{Mo}(\text{CO})_6 + 5\text{F}_2 = 2\text{MoF}_5 + 12\text{CO}$
WCl ₅	սևականաչ	242	276	$\text{WCl}_6 + \text{H}_2 \xrightarrow{t^0} \text{WCl}_5 + \text{HCl}$
WBr ₅	դարչնագ.	295	392	$2\text{WCl}_6 + 10\text{HBr} \xrightarrow{t^0} 2\text{WBr}_5 + 10\text{HCl} + \text{Cl}_2$
MoF ₆	անգույն	17,5	36	$\text{Mo}(\text{CO})_6 + 3\text{F}_2 \xrightarrow{t^0} \text{MoF}_6 + 6\text{CO}$ $\text{Mo} + 3\text{F}_2 \xrightarrow{t^0} \text{MoF}_6$
MoCl ₆	սև	320		$\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 5\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{MoCl}_6 + 5\text{SO}_2 + 4\text{HCl}$
MoBr ₆	սևակապույտ			
WF ₆	սպիտակ	2,8	20	$\text{W} + 3\text{F}_2 \xrightarrow{t^0} \text{WF}_6$ $\text{WCl}_6 + 6\text{HF} \xrightarrow{t^0} \text{WF}_6 + 6\text{HCl}$
WCl ₆	դարչնագույն սևամանու- շակագույն	275	347	$\text{W} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{t^0} \text{WCl}_6$ $\text{WO}_2 + 3\text{CCl}_4 \xrightarrow{t^0} \text{WCl}_6 + 3\text{COCl}_2$
WBr ₆	սևակապույտ	309	–	$\text{W} + 3\text{Br}_2 \xrightarrow{t^0} \text{WBr}_6$

Ինչպես երևում է աղյուսակից, մոլիբդենի և վոլֆրամի համար բնութագրական է ֆտորիդներից յոդիդներին անցման ժամանակ գույնի խտացումը, որը կարելի է բացատրել F-ի շարքում բևեռացված փոխազդեցության ուժեղացմամբ:

Մոլիբդենի և վոլֆրամի ցածրարժեք հալոգենիդներն ունեն **կլաստերային** կառուցվածք, որոնցում մետաղ-մետաղ կապերի բազմապատիկությունը աճում է **d-** էլեկտրոնների թվի մեծացմանը զուգահեռ, այսինքն՝ մետաղի օքսիդացման աստիճանի նվազմանը զուգընթաց:

Մոլիբդենի և վոլֆրամի բոլոր **երկհալոգենիդները** նմանաձև (իզոմորֆ) են և կազմված են **[M₆X₈]⁴⁺** վեցմիջուկային ութանիստային կլաստերներից (նկ. 7.17, ա): Մետաղի կենտրոնական ատոմը կոորդինացված է վեց X ատոմներով, որոնցից չորսը, գտնվելով հասարակածային դիրքերում, կապում են **[M₆X₈]⁴⁺** ութանիստերը շերտերում:

Կլաստերային խմբավորման կայունությունը պայմանավորված է **M – M** ամուր կապերի առկայությամբ, որոնց առաջացման մեջ մասնակցում են 24 արժեքական էլեկտրոններ: Այդ էլեկտրոնները տարբերելու համար այն էլեկտրոններից, որոնք մասնակցում են **M–Cl** կապի առաջացմանը, անվանում են **կլաստերային կմախքային**: Քիմիական ռեակցիաներում կլաստերային իոնը առանց փոխվելու կարող է անցնել այլ միացությունների: Այսպես, մոլիբդենի երկքլորիդի վրա ալկալիներով ազդելիս արտաքին ոլորտի **Cl⁻** անիոնները փոխարինվում են **OH⁻** խմբերով, առաջանում է թթուների հետ փոխազդեցության ժամանակ աղ առաջացնող **[Mo₆Cl₈](OH)₄** հիմք:

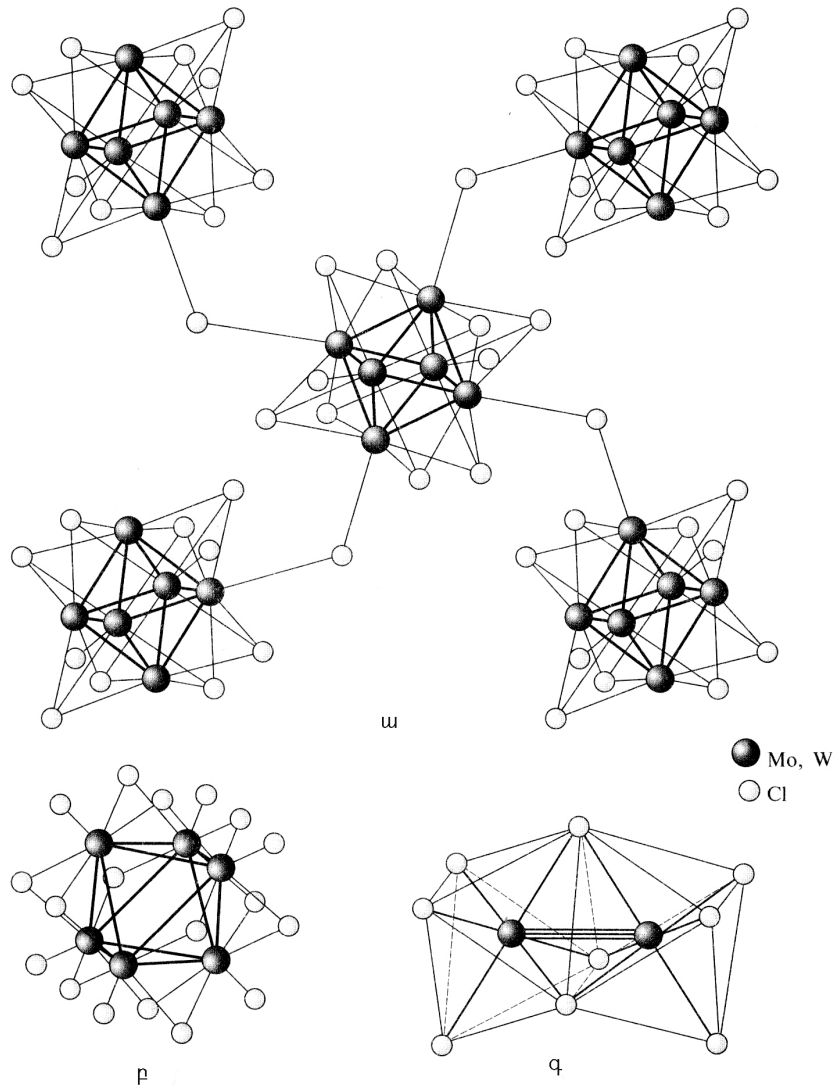
Կլաստերային մասնիկի կազմության մեջ մտնող քլորի ութ ատոմները երկարատև տաքացնելիս շատ դժվարությամբ տեղակալվում են այլ հալոգենիդներով: Ութանիստային կլաստերներում **Mo–Mo** հեռավորությունը ուղակիորեն կախված է կլաստերային կմախքային էլեկտրոնների թվից, այլ խոսքով՝ կլաստերային մասնիկի ներսում կապերի ամրությունից:

Մոլիբդենի երկքլորիդը օդում կայուն դեղին փոշի է: **700⁰ C**-ից բարձր անհամամասնացվում է.



Մոլիբդենի եռհալոգենիդների մեծ մասի մոտ նույնպես նկատվում է մետաղի ատոմների միջև փոխազդեցություն, ինչի մասին են վկայում այդ միացությունների մագնիսական հատկությունները: Մոլիբդենի եռքլորիդը նմանակառույց է քրոմի եռքլորիդին, սակայն օժտված է բավականին նշանակալից **Mo–Mo** փոխազդեցությամբ:

Վոլֆրամի եռքլորիդը տիպիկ կլաստերային միացություն է, որը պարունակում է **[W₆Cl₁₂]** ութանիստեր (նկ. 7.17, բ): Այդ նյութը, որը ճիշտ բաղադրությունն է, **[W₆Cl₁₂]Cl₆** **100⁰ C**-ում վոլֆրամի երկքլորիդի քլորացման արգասիքն է:



Նկ. 7.17. Մոլիբդենի կլաստերային հալոգենիդները. MoCl_2 -ի պոլիմերային կառուցվածքի հատվածը (ա), WCl_3 -ի կառուցվածքը (բ) և $[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ իոնի կառուցվածքը (գ)

Հետաքրքիր է, որ նույն պայմաններում երկբրոմիդի բրոմացումը հանգեցնում է W_6Br_{14} , W_6Br_{16} և W_6Br_{18} արգասիքների պարունակող խառնուրդի առաջացման: Դրանք պարունակում են $[\text{W}_6\text{Br}_8]^{n+}$ կլաստերային խմբավորում, իսկ որպես հակաիոն դրանցում առկա են առանձին կլաստերները կապող կամ Br^- իոններ կամ Br_4^{2-} շղթաներ:

Վոլֆրամային և մոլիբդենային անհիդրիդների աղաթթվային լուծույթների էլեկտրոլիտիկ վերականգնումը հանգեցնում է $\text{M} \equiv \text{M}$ բազմապատիկ կապով $[\text{M}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ կլաստերային իոններ պարունակող կարմիր (մոլիբդենի դեպքում) և կանաչ (վոլֆրամի դեպքում) լուծույթների առաջացման: Դրանք ընդհանուր կողերով միացված մեկ զույգ ութանիստ (նկ. 7.17, գ) են: $[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ կլաստերն ունի փոքր մագնիսական մոմենտ, իսկ կլաստերի **Mo-Mo** հեռավորությունը (0,267 նմ) ավելի փոքր է, քան մետաղում (0,278

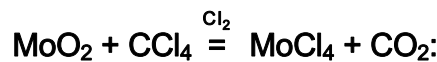
նմ): Միևնույն ժամանակ $[W_2Cl_9]^{3-}$ կոմպլեքսը դիամագնիսական է, իսկ դրանում **M–M** հեռավորությունը (0,242 նմ) ավելի փոքր է, քան մետաղում (0,280 նմ): Նույնատիպ քլորքրոմատ (III) իոնը՝ $[Cr_2Cl_9]^{3-}$ պարունակում է վեց չզույգված էլեկտրոն, ինչը ապացուցում է մետաղ-մետաղ փոխազդեցության բացակայությունը: Դրա օգտին է խոսում նաև այն փաստը, որ $[Cr_2Cl_9]^{3-}$ -ում **Cr–Cr** հեռավորությունը (0,312 նմ) ավելի մեծ է, քան մետաղական քրոմում (0,254 նմ): Այս բոլորը վկայում է **d**-օրբիտալների չափերի մեծացման հետ, այսինքն՝ **Cr–Mo–W** շարքում, մետաղ-մետաղ կապի փոխազդեցության և կլաստերային մասնիկների կայունության մեծացման մասին:

Մոլիբդենի և վոլֆրամի քառահալոգենիդներից ուսումնասիրված է մոլիբդենի (IV) քլորիդը:

Մոլիբդենի քառաքլորիդը ստացվում է 400°C -ու մոլիբդենի (III) և (V) քլորիդների փոխազդեցությամբ.

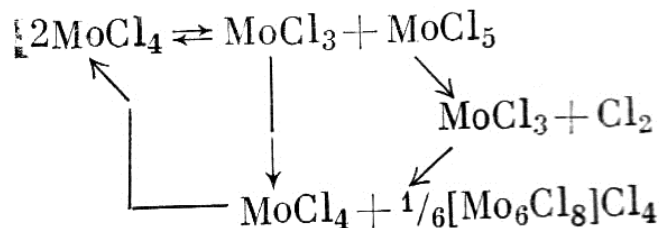


այն ստացվում է նաև փակ սրվակում քառաքլոր ածխածնում լուծված քլորի և MoO_2 -ի 250°C -ում փոխազդեցությամբ.



Մոլիբդենի քառաքլորիդը օդում ճապաղվող սև փոշի է: Այն գոյություն ունի մի քանի ձևափոխություններով, որոնք տարբերվում են կառուցվածքով և սինթեզի եղանակով, օրինակ՝ **β**- ձևափոխությունը, որը ստացվում է մոլիբդենի հնգաքլորիդը մոլիբդենով վերականգնելիս, կառուցված է ընդհանուր կողերով միացած $[\text{MoO}_6]$ վեց ութանիստերից առաջացած $[\text{MoO}_4]_6$ ցիկլիկ մոլեկուլներից:

Մոլիբդենի քառաքլորիդը 130°C -ում քայքայվում է, եթե տաքացումը իրականացվի չոր չեզոք միջավայրում, ապա կառաջանա MoCl_3 և MoCl_5 և վերջնական արդյունքում՝ $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$.



Խոնավ օդում տաքացնելիս փոխարկվում է MoO_2Cl_2 -ի.



Բոլոր քառահալոգենիդները, բացառությամբ ֆտորիդների, հիդրոլիզվում են և այդ դեպքում անհամամասնացվում.



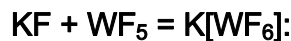
Հնգհալոգենիդները: Հայտնի են մոլիբդենի և վոլֆրամի հնգհալոգենիդները, որոնք դեղին, հեշտ ցնդող բյուրեղական նյութեր են: Դրանք ստացվում են այդ մետաղների բարձրարժեք ֆտորիդները համապատասխան մետաղով վերականգնելիս, օրինակ՝



Թույլ տաքացման ժամանակ հնգաֆտորիդները անհամամասնացվում են (մոլիբդենը՝ 165°C -ում, իսկ վոլֆրամը՝ 30°C -ում).



Ալկալիական մետաղների ֆտորիդների հետ առաջացնում են ֆտորիդային կոմպլեքսներ, օրինակ՝

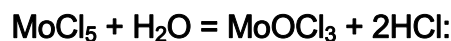


Մոլիբդենի և վոլֆրամի հնգահալոգենիդներից առավելապես ուսումնասիրված է և կիրառական նշանակություն ունի MoCl_5 -ը:

Մոլիբդենի (V) քլորիդը ստացվում է մինչև 700°C տաքացված թարմ ստացված փոշենման մոլիբդենի և չոր քլորի, ինչպես նաև 240°C -ում զոդված սրվակում CCl_4 -ում լուծված քլորի և MoO_3 -ի փոխազդեցությամբ:

Մոլիբդենի (V) քլորիդը օդում ճապաղվող սուր բյուրեղային նյութ է: Դրա պարամագնիսականությունը վկայում է $\text{M}-\text{M}$ փոխազդեցության բացակայության մասին:

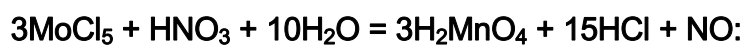
Խոնավ օդում կամ ջրի հետ շփվելիս հիդրոլիզվում է, ինչը ապացուցում է դրա համարժեքային բնույթը.



Չեզոք միջավայրում տաքացնելիս, անջատելով քլոր, փոխարկվում է MoCl_3 -ի.



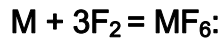
Ազոտական և խիտ ծծմբական թթվով օքսիդանում է մոլիբդենական թթվի.



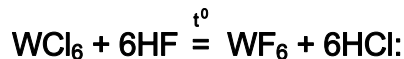
Մոլիբդենի (V) քլորիդը Ֆրինդել-Կրաֆտի և հալոգենացման ռեակցիանների կատալիզատոր է:

Հեքսահալոգենիդները: Բարձրարժեք հալոգենիդները ուսումնասիրված են միայն մոլիբդենի և վոլֆրամի համար:

Մոլիբդենի և վոլֆրամի բարձրարժեք ֆտորիդները ստացվում են մոտ 400°C -ում մետաղների ֆտորացմամբ.

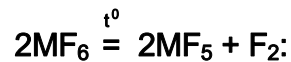


Վոլֆրամի ֆտորիդը կարող է ստացվել նաև WCl_6 -ի վրա HF -ով ազդելով.

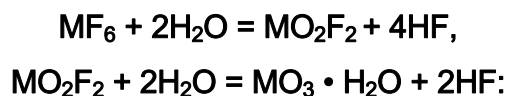


Հետաքրքիր է, որ մոլիբդենի ֆտորիդը սենյակային ջերմաստիճանում հեղուկ է, իսկ վոլֆրամի ֆտորիդը, չնայած բարձր մոլեկուլային զանգվածին, գազ է:

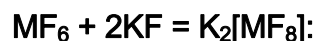
Տաքացնելիս հեքսաֆտորիդները քայքայվում են.



Ջրի հետ շփվելիս հիդրոլիզվում են՝ սկզբում փոխարկվելով օքսիհալոգենիդի, այնուհետև՝ հիդրատացված օքսիդի.

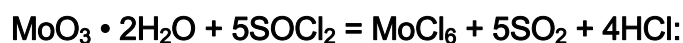


Ալկալիական մետաղների ֆտորիդների հետ առաջացնում են անիոնային կոմպլեքսներ.



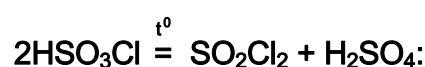
Հարկ է նշել, որ WF_6 -ը քիմիապես ավելի ակտիվ է և ապակու ու շատ մետաղների վրա թողնում է քայքայիչ ազդեցություն:

Բարձրարժեք քլորիդներ և բրոմիդներ հայտնի են միայն վոլֆրամի համար, սակայն կան տվյալներ MoCl_6 -ի ստացման մասին, օրինակ՝ ըստ հետևյալ ռեակցիայի.



Վոլֆրամի (VI) քլորիդը և բրոմիդը ստացվում են փոշի մետաղի և համապատասխան հալոգենի փոխազդեցությամբ: Դրանք համապատասխանաբար դարչնագույն և սևակապույտ բյուրեղային նյութեր են:

Վոլֆրամի (VI) քլորիդը քլորսուլֆոնական թթվի քայքայման կատալիզատոր է.

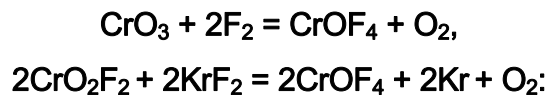


Վոլֆրամի համար հայտնի են նաև խառը հալոգենիդներ ($\text{WCl}_6 \cdot \text{WBr}_6$, $\text{WCl}_3 \cdot 3\text{WBr}_6$), որոնք օդի և ջրի ազդեցության հանդեպ անկայուն բյուրեղական նյութեր են:

Օքսիհալոգենիդներ: Քրոմի խմբի բոլոր տարրերի համար հայտնի են օքսիհալոգենիդներ: Հաճախ օքսիհալոգենիդները որպես ուղեկցող արգասիքներ անջատվում են անջուր հալոգենիդների սինթեզի ժամանակ: Քանի որ $M = 0$ կրկնակի կապը շատ կայուն է, օքսիհալոգենիդները առաջանում են նույնիսկ թթվածնի և ջրային գոլորշու չնչին քանակների առկայության դեպքում:

Քրոմին բնորոշ բարձրակարգ **երկօքսիհալոգենիդները** (CrO_2X_2), որոնք հայտնի են բոլոր հալոգենների համար (բացառությամբ յոդի և աստատի), ունեն մոլեկուլային կառուցվածք:

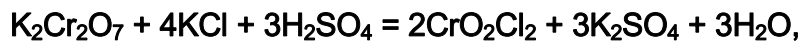
Քրոմը առաջանում է նաև բարձրակարգ **միաօքսիհալոգենիդներ**, որոնցից ուսումնասիրված է ֆտորիդը ($CrOF_4$): Այն ստացվում է $55^{\circ}C$ -ում հալվող, կանաչ բյուրեղների տեսքով՝ քրոմական անհիդրիդի ֆտորացմամբ կամ հեղուկ ֆտորաջրածնում CrO_2F_2 -ի և KrF_2 -ի փոխազդեցությամբ.



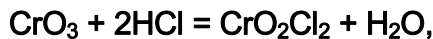
Հանդիսանալով Լյուիսի թթու՝ այն առաջացնում է աղեր, օրինակ՝ $Cs[CrOF_5]$:

Քրոմի օքսիհալոգենիդներից ամենից շատ ուսումնասիրված և կիրառական նշանակություն ունի **քրոմիլ քլորիդը** կամ **քրոմի (VI) երկօքսքլորիդը** (CrO_2Cl_2):

Քրոմիլ քլորիդը ստացվում է կալիումի երկքրոմատի և քլորիդի խառնուրդի վրա ծծմբական թթվով ազդելով.



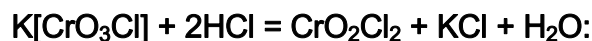
քրոմական անհիդրիդի վրայով քլորաջրածնի հոսք անցկացնելով.



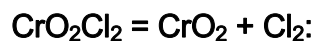
ինչպես նաև համարժեք մոլային քանակով քրոմական անհիդրիդի և երկաթի (III) քլորիդի խառնուրդի տաքացմամբ.



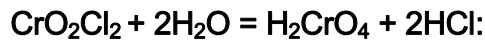
Այն կարող է ստացվել նաև քլորքրոմատները թթվով մշակելով.



Քրոմի քլորիդը մուգ կարմիր, օդում ծխացող, հեշտ ցնդող ($t_{\text{ցն}} = 117^{\circ}C$) հեղուկ է: Լույսի ազդեցությամբ քայքայվում է՝ անջատելով քլոր.



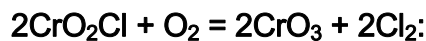
Հանդիսանալով քրոմական թթվի երկքլոր անհիդրիդը՝ այն բուռն փոխազդում է ջրի հետ՝ փոխարկվելով քրոմական թթվի և աղաթթվի խառնուրդի.



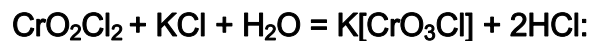
Ալկալիները քրոմիլ քլորիդին փոխարկում են ալկալիական մետաղի քրոմատի և քլորիդի.



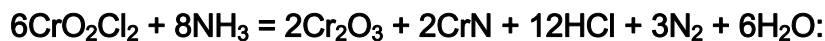
Թթվածնի հոսքում տաքացնելիս (360°C) այն փոխարկվում է CrO_3 -ի.



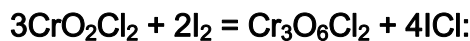
Քրոմիլ քլորիդը KCl -ի հագեցած լուծույթով մշակելիս ստացվում է ազատ վիճակում չստացված քլորքրոմական թթվի (HCrO_3Cl), այսպես կոչված, Պելիգոյի աղը.



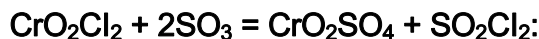
Քրոմիլ քլորիդը ուժեղ օքսիդիչ է: Ամոնյակի միջավայրում բռնկվում է՝ փոխարկվելով քրոմի օքսիդի և նիտրիդի խառնուրդի.



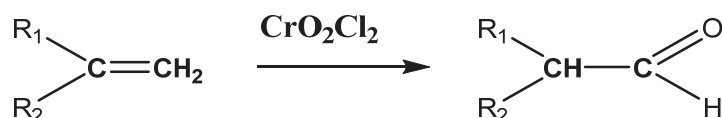
Քրոմիլ քլորիդը լավ լուծում է հալոգեններին: Յոդի լուծույթից բյուրեղանում է մասամբ վերականգնված եռքրոմական թթվի քլորանհիդրիդը.



Ծծմբաածխածնի լուծույթում քրոմիլ քլորիդի վրա SO_3 -ով ազդելիս ստացվում է անգույն քրոմիլ սուլֆատ (CrO_2SO_4).



Քրոմիլ քլորիդը օրգանական քիմիայում օգտագործվում է որպես օքսիդիչ: Օլեֆինների հետ փոխազդեցության ժամանակ, կախված պայմաններից, կարող են ստացվել կարբոնիլային միացություններ, քլորկետոնատներ, էպօքսիդներ և երկքլորալկալիականներ, օրինակ՝



Ինչպես քրոմի, այնպես էլ մոլիբդենի և վոլֆրամի համար (որոնց ավելի բնորոշ է օքսիդիզացիաների առաջացնելը) ավելի գործնական նշանակություն ունեն օքսիդիզացիաների առաջացնելը) ավելի գործնական նշանակություն ունեն օքսիդիզացիաների առաջացնելը)

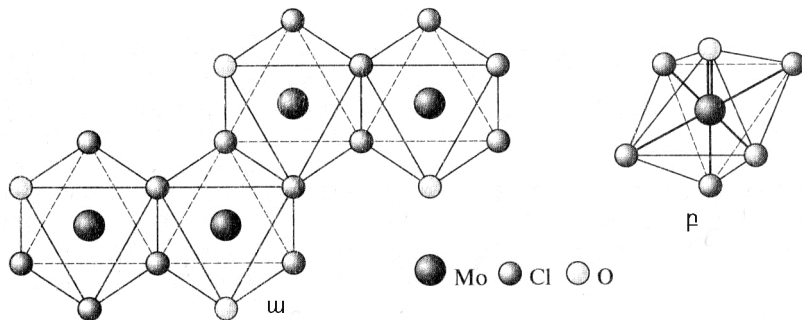
րիդները, որոնցից կարևորների ստացումը և ֆիզիկական հատկությունները բերված են աղ. 7.8-ում:

Աղյուսակ 7.8

Մոլիբդենի և վոլֆրամի կարևորագույն օքսոքլորիդները

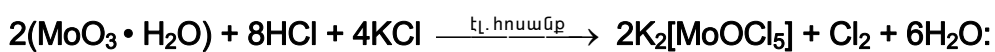
Միացությունը	Գույնը	t _{հալ} °C	t _ք °C	Ստացման եղանակը
MoOCl ₄	կանաչ	103	159	MoO ₃ + 2SOCl ₂ = MoOCl ₄ + 2SO ₂
MoOCl ₃	մուգ դարչնագույն	>200	–	2MoOCl ₄ $\xrightarrow{120^\circ\text{C}}$ 2MoOCl ₃ + Cl ₂
MoO ₂ Cl ₂	բաց դեղին	175	250	MoO ₂ + Cl ₂ $\xrightarrow{300^\circ\text{C}}$ MoO ₂ Cl ₂
WOCl ₄	կարմիր	211	233	WO ₃ + 2SOCl ₂ $\xrightarrow{200^\circ\text{C}}$ WOCl ₄ + 2SO ₂
WOCl ₃	զեյթունի գույն	>290	–	3WOCl ₄ + Al $\xrightarrow{140^\circ\text{C}}$ 3WOCl ₃ + AlCl ₃
WO ₂ Cl ₂	բաց դեղին	265	–	WCl ₆ + 2WO ₃ $\xrightarrow{400^\circ\text{C}}$ 3WO ₂ Cl ₂

Մոլիբդենի օքսոհալոգենիդներից հարկ է առանձնացնել կողերով միացված [MoOCl₅] ութանիստերի անվերջ շղթաներից կազմված ասեղնաձև բյուրեղական MoOCl₃-ը (նկ. 7.18, ա): Այն խիտ աղաթթվում լուծելիս ստացվում է անկանոն ութանիստի երկրաչափություն ունեցող [MoOCl₅]²⁻-իոններ (նկ. 7.18, բ) պարունակող կանաչ լուծույթներ:



Նկ. 7.19. MoOCl₃-ի (ա) և [MoOCl₅]²⁻-ի (բ) կառուցվածքները

[MoOCl₅]²⁻ իոններ պարունակող օքսոհնգաքլորմոլիբդատներ (V), օրինակ՝ K₂[MoOCl₅], ստացվում են աղաթթվային լուծույթում մոլիբդենի հիդրատացված օքսիդի էլեկտրաքիմիական վերականգնմամբ.



Ջրում այդ աղերը հիդրոլիզվում են՝ առաջացնելով մոլիբդեն (V) օքսո- և հիդրօքսոկատիոններ պարունակող դարչնագույն լուծույթներ:

Օքսիդիչ և վոլֆրամի օքսիդները և օքսիդիչ վոլֆրամատները օդում կայուն են և ելանյութեր են մոլիբդենի և վոլֆրամի ցածր օքսիդացման աստիճանով շատ միացությունների ստացման համար:

Մոլիբդենի և վոլֆրամի օքսահալոգենիդները ցուցաբերում են թթվային հատկություններ:



Քրոմի խմբում վերևից ներքև օքսահալոգենիդների կայունությունը զգալիորեն աճում է, այսպես, եթե մոլիբդենի և վոլֆրամի օքսահալոգենիդները առաջացնում են $\text{MO}_2\text{X}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ բաղադրություններով հիդրատներ, ապա քրոմի նման միացությունները ջրով ակնթարթորեն քայքայվում են: Դա պայմանավորված է այդ տարրերի բարձրարժեք հիդրօքսիդների թթվային հատկությունների թուլացմամբ: Նույն ուղղությամբ նվազում են նաև օքսահալոգենիդների օքսիդիչ հատկությունները: Մոլիբդենի և վոլֆրամի օքսահալոգենիդներին օքսիդիչ հատկություններ բնութագրական չեն:

7.11. ՎԵՑԵՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԱՅԼ ԵՐԿՏԱՐՐ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

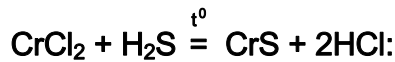
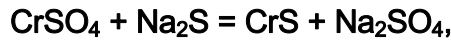
Քրոմի ջրածնային միացությունները կայուն չեն, սակայն էլեկտրաքիմիական եղանակով ստացված են կառուցվածքներով իրարից տարբերվող CrH և CrH_2 բաղադրություններով հիդրիդներ:

Մոլիբդենը և վոլֆրամը ջրածնային միացություններ չեն առաջացնում, որի պատճառը ոչ թե թույլ $\text{M} - \text{H}$ կապն է, այլ մետաղների բարձր բյուրեղական կառուցվածքը և $\text{M} - \text{M}$ կապերը:

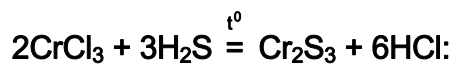
Վեցերորդ խմբի մետաղների սուլֆիդների (քալկոգենիդների) կայունությունը մետաղի օքսիդիչ հատկության թուլացմանը զուգահեռ աճում է, այսինքն՝ օքսիդացման աստիճանի նվազման չափով և խմբում վերևից ներքև շարժման ժամանակ: Քրոմի (VI) քալկոգենների ստացման անհնարինությունը բացատրվում է բարձր օքսիդացման աստիճանում դրա բարձր օքսիդիչ հատկությամբ:

Քրոմը ծծմբի հետ հալելիս ստացվում է փայլուն սև զանգված, որը CrS -ի և Cr_2S_3 -ի հետ միասին պարունակում է նաև միջանկյալ սուլֆիդներ՝ Cr_3S_4 , Cr_5S_6 և Cr_7S_8 :

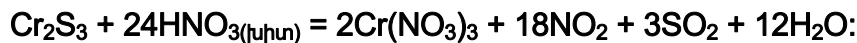
Քրոմի (II) սև սուլֆիդը կարելի է ստանալ քրոմի (II) աղերի ջրային լուծույթների վրա նատրիումի սուլֆիդով ազդելով կամ 440°C -ում անջուր քրոմի (II) քլորիդի վրայով ծծմբաջրածին անցկացնելով.



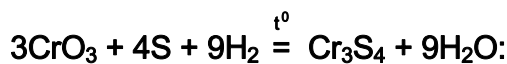
Ի տարբերություն քրոմի (II) սուլֆիդի՝ **եռարժեք սուլֆիդը** բաղադրիչների լրիվ հիդրոլիզի պատճառով լուծույթից հնարավոր չէ նստեցնել: Մաքուր բյուրեղային Cr_2S_3 ստացվում է անջուր CrCl_3 -ի վրայով չոր ծծմբաջրածին անցկացնելով.



Քրոմի երկարժեք սուլֆիդի նման այն ջրում և ոչ օքսիդիչ թթուներում չի լուծվում: Երկու սուլֆիդներն էլ օդում հեշտ օքսիդանում են, քայքայվում են հիմքերի խիտ լուծույթներով, ազոտական թթվով և արքայաջրով.

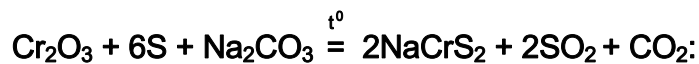


Նման հատկություններով օժտված է նաև Cr_3S_4 -ը, որը ստացվում է ջրածնի միջավայրում Cr_2O_3 -ի և S -ի խառնուրդը տաքացնելով.



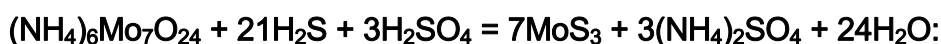
Հայտնի են նաև **քրոմի (III) թիոաղեր**, որոնք իրականում խառը սուլֆիդներ են: Ջրային լուծույթում դրանք կայուն են միայն հիմնային միջավայրում և սուլֆիդ իոնների ավելցուկի ժամանակ:

Մուգ մոխրագույն NaCrS_2 ստացվում է նատրիումի կարբոնատի առկայությամբ քրոմատը 800°C -ում ծծումբով վերականգնելով կամ նատրիումի կարբոնատի, Cr_2O_3 -ի և S -ի խառնուրդը միահալելով.

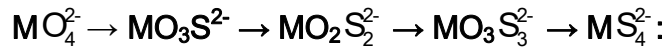


Սուլիբդենի և վոլֆրամի համար հայտնի են տարբեր օքսիդացման աստիճաններով (+2-ից +6) սուլֆիդներ:

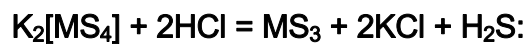
Սուլիբդատների և վոլֆրամատների թույլ թթվային լուծույթներով ծծմբաջրածին անցկացնելիս նստվածք են անցնում դարչնագույն **եռսուլֆիդների** հիդրատներ, օրինակ՝



MoS_3 և WS_3 ստացվում են նաև թիոմոլիբդատների և թիովոլֆրամատների լուծույթները թթվեցնելով, իսկ դրանք սինթեզվում են՝ մոլիբդատների և վոլֆրամատների լուծույթների վրա ամոնիումի կամ կալիումի սուլֆիդներով ազդելով: Այդ ժամանակ տեղի է ունենում թթվածնի ատոմների աստիճանական տեղակալում ծծմբի ատոմներով, ընդ որում՝ լուծույթները սկզբում գունավորվում են դեղին, այնուհետև՝ վառ կարմիր:



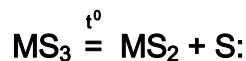
Նշված տեղակալումների ժամանակ պետք է պահպանել հիմնային միջավայր: Թթվային միջավայրում առաջանում է MS_3 -ի դարչնագույն նստվածք, և անջատվում է ծծմբաջրածին:



Անջուր եռսուլֆիդներ ստացվում են ամոնիումի թիոաղերի թույլ տաքացմամբ:



Տաքացման ժամանակ եռսուլֆիդները կորցնում են ծծումբ:



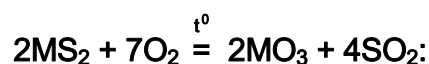
Մոլիբդենը կամ վոլֆրամը ծծմբի հետ տաքացնելիս ջերմաստիճանի լայն միջակայքում ավելի կայուն են MS_2 ֆազերը:

Մոլիբդենի երկսուլֆիդը ունի շերտավոր կառուցվածք: Շերտերը իրար հետ միացած են թույլ վանդերվալայան ուժերով, ինչը և պայմանավորում է դրա ուժեղ անիզոտրոպային հատկությունը. այն փափուկ է, հեշտորեն բաժանվում է առանձին թեփուկների:

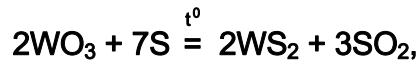
Բնական մոլիբդենիտ (MoS_2) հանքատեսակը այնքան փափուկ է, որ թղթի վրա թողնում է հետք: Շփման ցածր հաստատունի շնորհիվ դրա փոշին օգտագործվում է որպես պինդ քսայուղի բաղադրիչ:

Երկսուլֆիդները դժվարահալ և բավականին չեզոք նյութեր են, քայքայվում են միայն հիմքերի, օքսիդիչ թթուների և ազոտական ու պլավիկյան թթուների խառնուրդի ազդեցությամբ:

Օդում բարձր ջերմաստիճանում տաքացնելիս փոխարկվում են բարձրարժեք օքսիդների:



Երկսուլֆիդների ստացման հարմար եղանակ է պոտաշի առկայությամբ MO_3 օքսիդների և ծծմբի ավելցուկի միահալումը, օրինակ՝

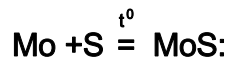


MoS_2 -ը ստացվում է նաև մոլիբդեն (V) քլորիդի և նատրիումի սուլֆիդի փոխազդեցությամբ.



Մոլիբդենի համար հայտնի են նաև MoS , Mo_2S_5 , Mo_6S_8 , Mo_9S_{11} և $\text{Mo}_{12}\text{S}_{14}$ բաղադրություններով սուլֆիդներ:

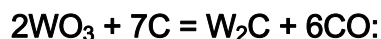
Մոլիբդենի մոնոսուլֆիդը ստացվում է տարրաչափական քանակով վերցված մոլիբդենի և ծծմբի խառնուրդը վակուումացված սրվակում տաքացնելով.



Մոլիբդենի (V) իոններ պարունակող լուծույթներից, օրինակ $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ ծծմբաջրածնով հնարավոր է նստեցնել Mo_2S_5 .



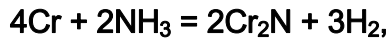
Ինչպես մնացած d տարրերը, այնպես էլ քրոմի խմբի տարրերը ածխածնի հետ առաջացնում են տարբեր բաղադրություններով կարբիդներ (Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , Cr_3C_2 , Mo_2C , W_2C և MC), դրանք դժվարահալ ($2400\text{-}2800^\circ\text{C}$) և կարծր չտեղայնացված մետաղական կապով միացություններ (ներդրման) են: Դրանք ստացվում են համապատասխան քանակներով վերցված պարզ նյութերի բարձր ջերմաստիճանային սինթեզով կամ օքսիդները ածխածնով վերականգնելով, օրինակ՝



Կարբիդները լայն միջակայքում (~1-3 ածխածնի ատոմային %) հոմոգնությամբ անտարրաչափական միացություններ են: Կարբիդներում C-ի ատոմները զբաղեցնում են մետաղների կառուցվածքի դատարկություններ:

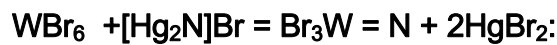
Բացառիկ ջերմակայունության և դժվարահալության հետ մեկտեղ կարբիդները օժտված են բարձր մաշակայունությամբ: Օրինակ՝ WC-ն չի լուծվում նույնիսկ ազոտական և պլավիկյան թթուների խառնուրդում: Այդ նյութերի հիմքի վրա ստանում են բացառիկ կարծրությամբ և դժվարահալ համահալվածքներ: Վոլֆրամի մոնոկարբիդի կարծրությունը մոտ է ալմաստի կարծրությամբ, այդ պատճառով դրանից պատրաստում են կտրիչների և հորատիչների կտրիչ մասեր:

Քրոմի խմբի մետաղների նիտրիդներ (MN և M_2N) ստացվում են մետաղների և ազոտի կամ անոնյակի, իսկ ֆոսֆիդները (MP_2 , MP_4 , M_2P) պարզ նյութերի կամ հալոգենիդների և ֆոսֆինի փոխազդեցությամբ.



Ինչպես և կարբիդները դրանք նույնպես շատ կարծր, քիմիապես չեզոք և դժվարահալ ($2000-2500^{\circ}C$) անտարրաչափական ներդրման միացություններ են:

Սոլիբդենի և վոլֆրամի համար բնորոշ են եռհալոգենիդանիտրիդներ ($X_3M = N$) առաջացնելը.



Կախված բորի քանակությունից՝ վեցերորդ խմբի մետաղների քրոմիդները կարող են պարունակել առանձնացված բորի ատոմներ (M_2Br), շղթաներ (MB) և բորի ատոմներից եռաչափ հիմնականախթներ (MB_{12}): Դրանք նույնպես օժտված են բարձր կարծրությամբ, ջերմակայունությամբ և քիմիական կայունությամբ:

Թերմոդինամիկորեն ավելի կայուն են, քան կարբիդները, և օգտագործվում են՝ հրթիռային շարժիչների մասեր պատրաստելու համար:

6-րդ խմբի տարրերը առաջացնում են տարբեր բաղադրություններով միջմետաղամիացություններ: Հատկապես կարևոր են սև մետաղագործությունում հատուկ պողպատների ստացման համար օգտագործվող այդ մետաղների և երկաթի փոխազդեցության արգասիքները՝ ֆեռոքրոմը (պարունակում է $60-83\% Cr$), ֆեռոմոլիբդենը (պարունակում է $55\% Mo$) և ֆեռովոլֆրամը (W -ի պարունակությունը $60-85\%$):

$M - Fe$ համակարգերում գոյություն ունեն պինդ լուծույթներ և միջմետաղամիացություններ ($FeCr$, Mo_6Fe_7 , Mo_2Fe_7 , W_6Fe_7 և WFe_2):

7.12. ՎԵՑԵՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

6-րդ խմբի տարրերը առաջացնում են բազմաթիվ կոմպլեքս միացություններ:

Քրոմի կոմպլեքս միացությունները հայտնի են նրա բոլոր օքսիդացման աստիճանների համար (0-ից մինչև +6), ընդ որում՝ քրոմ (III)-ը պարբերական համակարգի տարրերի մեջ ամենաուժեղ կոմպլեքսագոյացողներից մեկն է: Դրան նպաստում են Cr^{3+} -ի փոքր չափերը և բարձր արդյունարար լիցքը, ինչով պայմանավորված է Cr^{III} լի-

զանդ կապի էլեկտրաստատիկ բաղադրիչը: Քրոմ (III)-ը ընդունակ է գործնականում հայտնի բոլոր լիզանդների հետ առաջացնելու կոմպլեքս միացություններ: Կախված լիզանդների դոնոր-ակցեպտորային ուժից, դրանց երկրաչափությունից, «փափկու- թյունից (այսինքն՝ բևեռացման ունակությունից), կայունությունից և դենտատիվությու- նից՝ այդպիսի կոմպլեքս միացությունների ամրությունը և կայունության հաստատուն- ները փոխվում են շատ լայն սահմաններում:

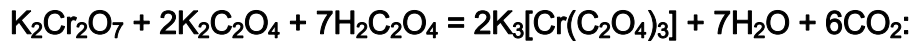
Սովորաբար կոմպլեքսային միացություններում **Cr (III)**-ի կոորդինացման թիվը հավասար է 6-ի, իսկ կոորդինացման բազմանիստը **ութանիստ** է կամ իրար միացված **ութանիստեր՝** $\text{Cr}_3[\text{CrF}_6]$, $\text{Rb}_2[\text{CrF}_5]$, $\text{Cr}_3[\text{Cr}_2\text{Cl}_9]$: $[\text{Cr}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ իոնում $[\text{CrCl}_6]$ ութանիստերը միացած են ընդհանուր կողով, այսինքն՝ քրոմի երեք ատոմները կամրջակային են: Արդյունաբար մագնիսական մոմենտի արժեքը (3,77 մ.բ.) վկայում է երեք չզույգա- վորված էլեկտրոնների առկայության մասին:

Քրոմի (III) $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ -ի **ակվաիոններ** պարտադիր գտնվում են ջրային լուծույթ- ներում, որտեղ, որպես կանոն, իրականացվում են կոմպլեքսագոյացման ռեակցիա- ները: Ակվակոմպլեքսները հիդրոլիզի գործընթացների պարտադիր մասնակիցներ են, ինչը բարդացնում է քրոմ (III)-ի քիմիան: Լուծույթներում հիդրոլիզի և կոմպլեքսագոյաց- ման գործընթացները, ըստ էության, զուգակցված են, քանի որ այս կամ այն ուժեղ բևե- ռացնողի (այս դեպքում Cr^{3+} իոնի) ազդեցության տակ ջրի հիդրոլիտիկ ձեղքմանը նա- խորդում է ջրի մոլեկուլների կոորդինացումը՝ $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ հեքսաակվաիոնների առա- ջացումը:

$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ ութանիստ հեքսաակվա իոնը ջրային լուծույթները ներկում է մանու- շակագույն, միևնույն ժամանակ **Cr (III)**-ի, ինչպես բյուրեղական, այնպես էլ լուծված աղերի մեջ շատ են հիդրատացված միացություններ, որոնք ներկված են կանաչ գույ- նով: Մասնավորապես կարելի է ստանալ քլորային քրոմի հեքսահիդրատի կառուց- վածքով իրարից տարբերվող երկու կանաչ գույնի ձևափոխություն (բերված է քրոմի հալոգենիդների բաժնում):

Ինչպես նշվել է, **քրոմ (III)**-ը առաջացնում է կոմպլեքսային միացություններ գործ- նականորեն բոլոր հայտնի լիզանդների, այդ թվում՝ նաև **ամոնիակի** հետ: Այսպես, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ **ամիակատների** կամ փոփոխական բաղադրությամբ (կախված ազդանյու- թերի մոլյար հարաբերությունից) $[\text{Cr}(\text{OH})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]^{3-6+x}$ պարունակող մանուշակագույն լուծույթների առաջացումը պատճառ է նրա, որ աղերի ջրային լուծույթներից քրոմ (III)-ը ամոնիակով $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot aq$ -ի տեսքով լրիվ չնստի:

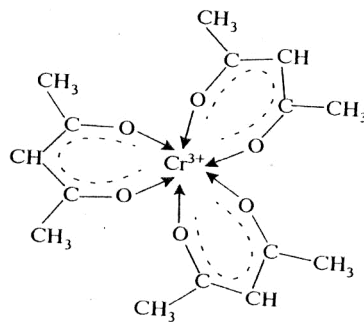
Հետաքրքիր ֆիզիկական հատկություններով է օժտված **կալիումի եռօքսալատ քրոմատ (III)-ը** ($K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$), որը առաջանում է կալիումի երկքրոմատի (օքսիդիչ) և կալիումի օքսալատի (վերականգնիչ) ու թրթնջկաթթվի (լիգանդ) փոխազդեցության ժամանակ.



Բյուրեղական $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ -ին բնորոշ է **ալեոխրոիզմը** (գույնի փոփոխությունը կարմիրից մինչև կանաչ). անիզոտրոպ բյուրեղների հատկությունն է սպիտակ լույսի տակ տարբեր ուղղություններով (օրինակ՝ անցնող և անդրադարձող լույսի տակ) դրանք դիտարկելու ժամանակ տարբեր գույներ ունենալը:

Cr (III)-ի կոմպլեքսային միացություն է նաև **օքսաացետատը** ($[Cr_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3] \cdot CH_3COO \cdot nH_2O$), որի կատիոնի մեջ $[OCr_3]$ եռանկյան յուրաքանչյուր կողի երկայնքով տեղադրված են երկու կամրջակային ացետատային խմբեր, իսկ ջրի յուրաքանչյուր մոլեկուլ կորդինացվում է քրոմի ատոմներից մեկի կողմից: Այսպիսով՝ թթվածնի կենտրոնական ատոմներից, չորս CH_3COO^- խմբերի չորս թթվածնային ատոմներից և ջրի մոլեկուլի թթվածնի ատոմից կազմված է քրոմի (III) երեք ատոմներից յուրաքանչյուրի ութանիստ շրջապատը:

Քրոմի (III) կոմպլեքսային միացություններից գործնական հետաքրքրություն է ներկայացնում մինչև $200^\circ C$ տաքացնելիս ցնդող երեք վեցանդամ խելատային օղակ պարունակող տրիսացետիլացետոնատը ($Cr(AeAc)_3$).



Cr^{3+} իոնի շուրջը ձևավորվում է իրենից քիչ աղավաղված թթվածնային ութանիստ ներկայացնող կորդինացման բազմանիստ:

Քրոմի ավելի բարձր օքսիդացման աստիճանների կոմպլեքսային միացությունները պակաս կայուն են և այնքան էլ բազմազան չեն, ինչպես **Cr (III)**-ի կոմպլեքսային միացությունները:

Հայտնի են, օրինակ, ֆտորիդային կոմպլեքսները ($Cs[Cr^{IV}F_5]$, $Cr_2[Cr^{IV}F_6]$ և շատ խոնավածուծ $Cs[Cr^{VI}F_6]$): Քրոմ (VI)-ի կոմպլեքսագոյացմանը խանգարում են ոչ միայն

նրա ուժեղ օքսիդիչ հատկությունները (շատ լիզանդներ օքսիդանում են), այլև նրա հետ համարժեքորեն կապված թթվածնի ատոմներով Cr(VI) -ի էկրանացումը, օրինակ՝ CrO_4^{2-} իոնում թթվածնի չորս ատոմները: Լիզանդների համար դժվար է հաղթահարել, ըստ էության, «ամենահզոր» լիզանդներից մեկը՝ թթվածնի մրցակցությունը, և դուրս մղել նրան քրոմի կոորդինացման ոլորտից:

Քրոմ (II)-ը համեմատաբար փոքր լիցքի և մեծ չափերի պատճառով թույլ կոմպլեքսագոյացնող է: Սակայն այն առաջացնում է ինչպես **կատիոնային**, այնպես էլ **անիոնային** կոմպլեքսային միացություններ: Կատիոնային կոմպլեքսային միացությունների օրինակ կարող են հանդիսանալ բարձրսպինային $[\text{Cr}(\text{dipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ կոմպլեքսը և ցածրսպինային (2 չզույգված էլեկտրոն) $[\text{Cr}(\text{dipy})_3]\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ կոմպլեքսը, իսկ անիոնային օրինակ՝ բարձրսպինային $(\text{U})[\text{CrX}_3]$ կոմպլեքսները, որոնցում անիոնները ընդհանուր կողերով $[\text{CrX}_6]$ ութանիստերի շղթաներ են և ցածրսպինային $\text{K}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

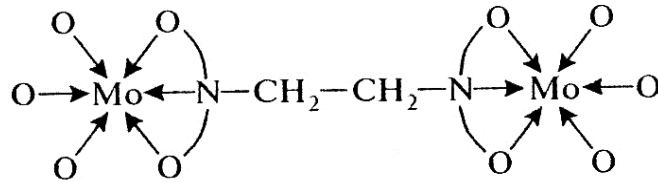
Քրոմի (II)-ի կոմպլեքսագոյացումը բարդանում է մինչև քրոմ (III) դրա օքսիդացման պատճառով:

Քրոմի վիճակը $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ կարբոնիլում համապատասխանում է կենտրոնական ատոմի **զրոյական** օքսիդացման աստիճանին: Սակայն ռենտգենաէլեկտրոնային սպեկտրոսկոպիայի եղանակը այդ միացության մեջ քրոմի ատոմի վրա գրանցում է զգալի դրական լիցք, որը նույնիսկ ավելի բարձր է, քան Cr_2O_3 -ում և $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$ -ում քրոմի ատոմի վրա: Այսպիսով՝ կարբոնիլում $\text{Cr} - \text{CO}$ քիմիական կապը միաժամանակ պարունակում է իոնային և համարժեքային ներդրում, ընդ որում՝ գերակշռում է էլեկտրոնային խտության տեղաշարժ քրոմից ածխածնի օքսիդի վրա (π -դատիվային փոխազդեցություն):

Պարզագույն $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ կարբոնիլից բացի՝ ստացված են քրոմի անիոնային կոմպլեքսներ, որոնք որպես լիզանդ պարունակում են CO ՝ $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$, $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$, ինչպես նաև խառը լիզանդային կոմպլեքսներ, օրինակ՝ $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_6)]$ և $\text{K}_2[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]$:

Սուլիդները և **վոլֆրամը** կոմպլեքսային միացություններ առաջացնում են բոլոր օքսիդացման աստիճաններում (0-ից +6):

Կոմպլեքսների բաղադրության մեջ Mo^{VI} -ը և W^{VI} -ը, որպես կանոն, մտնում են $[(\text{Mo}, \text{W}), \text{O}^{6-2n}]$ օքսոխմբերի տեսքով: Այդպիսի խմբեր կան π -կոմպլեքսներում, օրինակ՝ $[\pi - \text{C}_5\text{H}_5)\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$, ինչպես նաև $\text{Na}_4[(\text{MoO}_3)_2\text{ՅՃՏԱ}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ տեսակի կոմպլեքսոնատում, որի կառուցվածքը պատկերվում է հետևյալ գծապատկերով.



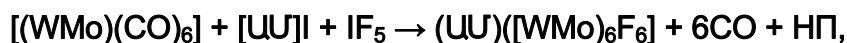
Որոշ կոմպլեքսային միացություններում օքսոխմբերը օքսուկամրջակով միավորված են երկչափսերում:

Այսպիսով՝ նույնիսկ կոմպլեքսոնատների նման ամենահզոր պոլիդենտատային լիգանդներով չի հաջողվում ամբողջովին քանդել մոլիբդատներին և վոլֆրամատներին բնորոշ Mo-ի և W-ի կապը թթվածնի հետ: Հետևաբար, Mo^{VI}-ի և W^{VI}-ի կոմպլեքսագոյացման առանձնահատկությունն այն է, որ կոմպլեքսի բաղադրության մեջ մտնում են ոչ թե Mo⁶⁺ և W⁶⁺, այլ [MoO₂²⁺] կամ [WO₂²⁺] օքսուկատիոնները և նույնիսկ MoO₃ և WO₃ անհիդրիդները:

Օքսուկատիոններում (կամ օքսանիոններում) Mo-ին և W-ին շրջապատող թթվածնի ատոմների թվի պակասելու չափով, այսինքն՝ Mo-ի և W-ի օքսիդացման աստիճանի փոքրանալով՝ դրանց կոմպլեքսագոյացնող հատկությունը աճում է, քանի որ այս դեպքում մեծանում է Mo-ի և W-ի ատոմների վրա դրական արդյունավետ լիցքը, ինչպես նաև (Mo,W) - լիգանդ կապի իոնային բաղադրիչը: Այդ պատճառով կարելի է ենթադրել, որ առավել կայուն կլինեն Mo^{III} և W^{III} կոմպլեքսները: Սակայն Mo^{III}-ի և W^{III}-ի (ինչպես նաև Mo-ի և W-ի +6-ից պակաս օքսիդացման աստիճանով այլ վիճակները) վիճակը օքսիդավերականգնման տեսանկյունից անկայուն է: Բացի այդ՝ այդ կատիոններով կոմպլեքսների հակումը հիդրոլիզի նկատմամբ աճում է:

Մոլիբդենի և վոլֆրամի տարբեր օքսիդացման աստիճաններով կոմպլեքսային միացություններից պետք է նշել հալոգենիդային կոմպլեքսները, որոնցում կենտրոնական իոնի կոորդինացման թիվը հավասար է քրոմի կոորդինացման թվին կամ գերազանցում է այն, օրինակ՝ Rb[M^{VI}F₇], K₂[M^{VI}F₈], K₃[M^VF₉], K₂[M^{IV}Cl₆], K₃[M^{II}Cl₉] և այլն: Քրոմի համեմատ կոորդինացման թվերի բարձր արժեքները պայմանավորված են Mo-ի և W-ի ատոմների ավելի մեծ չափսերով:

Կոմպլեքսագոյացումը նկատելիորեն կայունացնում է Mo-ը և W-ը +4 և +5 օքսիդացման աստիճաններում: Այսպես, սինթեզված և ուսումնասիրված են օկտադանիդները ([Mo^{IV}(CN)₈]⁴⁻ և [Mo^V(CN)₈]³⁻): Կայուն են նաև համապատասխան ֆտորիդային կոմպլեքսները, որոնք ստացվում են հեքսակարբոնիլներից հետևյալ ռեակցիայով.



որտեղ **HP**-ն չկայունացված արգասիքներ են:

Հետաքրքիր է, որ ի տարբերություն $[\text{Cr}_2^{\text{III}}\text{Cl}_9]^{3-}$ -ի՝ մոլիբդենի (III) և վոլֆրամի (III) նույնանման բաղադրությամբ կոմպլեքսային միացությունները ունեն արդյունաբար մագնիսական մոնենտի ցածր արժեքներ (~18. մ. Բ): Մետաղ-մետաղ կապի առկայությունը կայունացնում է դրանց արժեքական վիճակը և հանգեցնում է **M – M** հեռավորության նշանակալի փոքրացման՝ չնայած նրան, որ **Mo**-ի և **W**-ի ատոմների չափերը ավելի մեծ են, քան քրոմինը: $[\text{Cr}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ -ում **Cr – Cr** կապի երկարությունը հավասար է 0,310 նմ, $[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ -ում **Mo – Mo** կապինը՝ 0,265 նմ, իսկ $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ -ում **W – W** կապինը՝ 0,240 նմ, ինչը շատ ավելի փոքր է, քան այդպիսի հեռավորությունը մետաղական վոլֆրամում (0,280նմ):

Mo^{III}-ի կոմպլեքսային միացությունները սովորաբար սինթեզվում են մոլիբդատների վերականգնմամբ (հաճախ էլեկտրաքիմիական): Եթե **Mo^{VI}**-ի վերականգնումը իրականացվի աղաթթվային միջավայրում, ապա կառաջանա լուծույթին կարմիր գույն տվող $[\text{MoCl}_6]^{3-}$ կոմպլեքսը: Երկդենտատային ազոտ-դոնորային լիգանդ, օրինակ՝ օրթոֆենանտրոլինը (**phen**) և α , α' -դիպիրիդիլ (**dipy**) ներմուծելիս ստացվում են $[\text{Mo}(\text{phen})_3]\text{Cl}_3$ և $[\text{Mo}(\text{dipy})_3]\text{Cl}_3$ կոմպլեքսներ, որոնք օքսիդացման նկատմամբ ավելի կայուն են, քան ելային կոմպլեքսը: Ցածր օքսիդացման աստիճանում գտնվող տարր-մետաղների կատիոնների վրա **phen**-ի և **dipy**-ի կայունացնող ազդեցությունը բացատրվում է այդ լիգանդների ակցեպտորային ընդունակությամբ: Եթե օգտագործվում են π - ակցեպտորային հատկություններով օժտված լիգանդներ, որոնց թվին են պատկանում **CO**, **CN⁻**, **NO⁺** և այլն, ապա նմանատիպ արդյունք է դիտվում նաև **Mo**-ի և **W**-ի ավելի ցածր (**0**, **+1** և **+2**) օքսիդացման աստիճանների կոմպլեքսների սինթեզման ժամանակ: Այսպես, ստացվում են $\text{K}_4[\text{Mo}^{\text{I}}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ և $\text{K}[\text{M}^{\text{0}}(\text{CO})_5\text{X}]$ կոմպլեքսները (**X** –հալոգեն):

Օքսիդացման ցածր աստիճաններում **Mo**-ի և **W**-ի կայունացման մեկ այլ եղանակ է **Mo – Mo** կամ **W – W** կապերով միացությունների ստացումը:

M – M կապով կոմպլեքս միացությունների թվին են պատկանում մոլիբդենի **ացետատը** ($[\text{Mo}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2$), որը կարբոնաթթուների այլ ածանցյալների նման ստացվում է մոլիբդենի կարբոնիլի վրա համապատասխան թթվով ազդելով: Չնայած մոլիբդենին ոչ բնորոշ **+2** օքսիդացման աստիճանին՝ կարբոնաթթուների աղերը՝ **Mo^{II}**-ի կարբոքսիլատները, շատ կայուն են:

7.13. ԿԵՑԵՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐԻԵՐ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ԴԵՐՈ

Քրոմը խառնուրդային միկրոտարր է, որը մշտապես առկա է կենդանի օրգանիզմներում, **մոլիբդենը** անհրաժեշտ անփոխարինելի տարր է, իսկ **վոլֆրամը** խառնուրդային տարր է, որի ծայրահեղ փոքր քանակներ կան մարդու և կենդանիների օրգանիզմներում: Կենդանի և բուսական օրգանիզմներում քրոմը և մոլիբդենը առկա են գործնականորեն նույն քանակներով:

Մարդու օրգանիզմում **քրոմի** պարունակությունը տատանվում է 10^{-6} - $10^{-3}\%$ միջակայքում, իսկ **մոլիբդենինը**՝ 10^{-7} - $10^{-4}\%$:

Հասուն մարդու օրգանիզմում քրոմի պարունակությունը 6 մգ է: Եթե ավելի շատ է, դա դառնում է վտանգավոր, քանի որ քրոմը ուժեղացնում է ածխաջրերի փոխանակությունը, դրա բավարար քանակները օգտակար են տարիքավոր մարդկանց համար:

Քրոմի պակասի դեպքում բարձրանում է խոլեստերինի և շաքարի քանակը: Հղի կանանց, շաքարախտով հիվանդներին և 45-ից բարձր տարիքի մարդկանց խորհուրդ է տրվում սննդի օրակարգը լրացնել քրոմով՝ օգտագործելով գարեջրի խմորիչներ, լյարդ, կճեպով եփած կարտոֆիլ և թարմ բանջարեղեն:

Արդյունաբերական շրջաններում օդում քրոմի քանակի մեծացումը հանգեցնում է ասթմայով և քաղցկեղով հիվանդությունների:

Մոլիբդենը, չնայած պատկանում է ծանր տարր-մետաղների թվին, կենսականորեն անհրաժեշտ, անփոխարինելի տասը միկրոտարրերից մեկն է, բնությունը ծանր մետաղներից միայն մոլիբդենն է ընտրել՝ կենսական ամենակարևոր գործընթացները իրականացնելու համար: Այդ ընտրության պատճառներից կարելի է համարել մոլիբդենի ընդունակությունը տարբեր օքսիդացման աստիճաններում մասնակցելու բիոքիմիական գործընթացներին, ինչպես նաև մեծ խնամակցությունը թթվածնի հանդեպ և օքսուկոմպլեքսների առաջացումը: Մոլիբդենի այս հատկությունները կարևոր են, քանի որ թթվածնի ատոմների տեղաշարժը խթանվում է մոլիբդեն պարունակող խմորիչների կողմից:

Հայտնի են մոլիբդեն պարունակող խմորիչներ՝ **քսանտինօքսիդազա**, **քսանտինդեհիդրոգենազա**, **ալդեհիդօքսիդազա**, **սուլֆիտօքսիդազա**, **նիտրոգենազա**, **նիտրոստրեդուկտազա** և **նիտրիտրեդուկտազա**: Քսանտինօքսիդազան խթանում է քսանտինի օքսիդացումը միզաթթվի: Ալդեհիդօքսիդազան արագացնում է ալդեհիդների օքսիդացումը թթվածնով: Սուլֆիտօքսիդազան խթանում է սուլֆիտի օքսիդացումը մինչև սուլֆատ: Խմորման ռեակցիաների ընթացքում մոլիբդեն (VI)-ը նախ վերականգնվում է

մինչև **+5** օքսիդացման աստիճան, հետո՝ **+4**: Սովորաբար մոլիբդենը օժանդակում է հիմնանյութից (սուբստրատ), օրինակ՝ քսանտինից, էլեկտրոնների և պրոտոնների պոկմանը: Այս դեպքում առաջանում է հիմնանյութի ազոտի և թթվածնի հետ **Mo**-ի կապ:

Բույսերում մոլիբդեն պարունակող խմորիչները (նիտրոգենազա) խթանում են մոլեկուլային ազոտի փոխակերպումը ամոնիակի և այլ ազոտ պարունակող նյութերի: Մոլիբդենը հատկապես լավ ազդեցություն ունի լոբազգիների և հացահատիկային մշակաբույսերի բերքատվության վրա:

Վոլֆրամը մարդու և կենդանիների օրգանիզմներում գտնվում է չնչին քանակներով, և դրա կենսաբանական դերը բացահայտված չէ:

ԳԼՈՒԽ 8

ՅՈԹԵՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

8.1. ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

Յոթերորդ խմբի տարրերին են պատկանում մանգանը (${}_{25}\text{Mn}$), տեխնեցիումը (${}_{43}\text{Tc}$), ռենիումը (${}_{75}\text{Re}$) և բորիումը (${}_{107}\text{Bh}$): Հիմնական վիճակում այդ տարրերի ատոմներում արտաքին ($(n - 1)d$ - էլեկտրոնային թաղանթները ավարտված են կիսով չափ (աղ. 8.1), ինչը մանգանի դեպքում հանգեցնում է $+2$ օքսիդացման աստիճանի կայունության բարձրացման:

Աղույակ 8.1

Յոթերորդ խմբի տարրերի հատկությունները

Հատկությունը	Mn	Tc	Re
Հիմնական վիճակում էլեկտրոնային ուրվագիծը	$[\text{Ar}]4s^23d^5$	$[\text{Kr}]5s^14d^6$	$[\text{Xe}]4f^{14}6s^25d^5$
Իոնացված էներգիան, Կջ/մոլ			
առաջին	716,88	702,41	760,3
երկրորդ	1505,2	1476,2	1601,7
երրորդ	3251,5	2846,2	2509
չորրորդ	4940,0	4438	3666
հինգերորդ	6985,5	5307	4221
վեցերորդ	9166,1	7719	6175
յոթերորդ	11510,7	–	7622
Մետաղական շառավիղը, նմ	0,130	0,136	0,137
Իոնային շառավիղը, նմ			
M(VII)	0,040	0,056	0,071
M(VI)	0,041	–	0,066
M(V)	–	–	0,066

ՉՆՈՒՄ 8. ՅՈՒԹԵՐՈՐԴ ԽՍԲԻ ՏԱՐԻԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

M(IV)	0,068	0,078	0,077
M(III)	0,072/0,079	–	–
M(II)	0,081/0,097	–	–
Էլեկտրաբացասականությունը՝ ըստ Պոլինգի, ըստ Օլլերդ- Դոխովի	1,55 1,60	1,90 1,36	1,90 1,44
Օքսիդացման աստիճանը	(-1), 0, (1), 2, 3, 4, (5), 6, 7	(-1), 0, (1), (2), (3), 4, (5), 6, 7	(-1), 0, (1), (2), 3, 4, 5, 6, 7

Աղյուսակ 8.1-ից հետևում է, որ խմբում վերևից ներքև ատոմային շառավիղները մեծանում են, բայց ոչ հավասարաչափ: Նույն շարքում իոնային շառավիղների փոփոխությունն ունի ավելի բարդ բնույթ, ինչը կապված է տարբեր կոորդինացման թվերի և սպինային (ցածր-բարձրսպինային) վիճակների իրականացման հնարավորության հետ: **Մանգանից տեխնեցիում** անցնելիս ատոմային շառավիղի աննշան ցածր աճը պայմանավորված է նոր էլեկտրոնային շերտի ձևավորմամբ: **Տեխնեցիումից ռենիում** անցնելիս, չնայած վեցերորդ էներգետիկ մակարդակում էլեկտրոնների հայտնվելուն, ատոմի շառավիղը գործնականում չի փոխվում: Դա բացատրվում է նրանով, որ ռենիումը գտնվում է 6-րդ խմբում լանթանոիդներից հետո. **4f** թաղանթի էլեկտրոններով լրացման ժամանակ շառավղի աճը կոմպենսանում է էլեկտրոնային թաղանթի սեղմմամբ:

Լանթանոիդային սեղմումը առավել ակնհայտ է արտահայտվում իոնային շառավիղների արժեքների մեջ. ռենիումի իոնային շառավիղները ավելի փոքր են նույն օքսիդացման աստիճանի տեխնեցիումի իոնային շառավիղներից: Դրա պատճառով այդ երկու տարրերի քիմիական միացությունների հատկությունները շատ նման են իրար և էականորեն տարբեր են մանգանի նույնատիպ միացություններից, ինչը ցույց են տալիս նաև դրանց էլեկտրաբացասականության մոտիկ արժեքները (աղ. 8.1):

Ակնհայտ է այդ տարրերի տարբեր օքսիդացման աստիճանների անհամարժեքությունը. այսպես, մանգանի համար բնորոշ են **d⁵** էլեկտրոնային ուրվագծով (ինչը համապատասխանում է կիսով չափ լրացված **d** - ենթամակարդակին) **+2** և **d³** – ուրվագծով **+4** օքսիդացման աստիճանները: Միևնույն ժամանակ տեխնեցիումը և ռենիումը ջրային լուծույթներում գոյություն ունեն առավելապես բարձրագույն օքսիդացման աստիճաններում:

Կիսով չափ լրացված սիմետրիկ **d⁵** – էլեկտրոնային թաղանթը մանգանի դեպքում առանձնանում է բարձր կայունությամբ: Էական ներդրում նրա կայունության մեջ ունի

էլեկտրոնների վանման փոխանակային էներգիան, որը զուգահեռ սպիններով⁵ – էլեկտրոնների դեպքում ամենամեծն է: Դրանով է բացատրվում մանգանի **+2** օքսիդացման աստիճանի միացությունների կայունությունը՝ համեմատած նույն օքսիդացման աստիճանով հարևան տարրերի (**3d**–մետաղների՝ քրոմ և երկաթ) միացությունների հետ: Մանգանի հետ համեմատած՝ տեխնեցիումի և ռենիումի մոտ **ns** և **(n - 1)d** էլեկտրոնային մակարդակների էներգիաների տարբերությունը քիչ է նկատելի: Դա հեշտացնում է դրանց մասնակցությանը օքսիդավերականգնման ռեակցիաներին և դրանով էլ հանգեցնում է օքսիդացման բարձր աստիճանների կայունության բարձրացմանը:

Mn – Tc – Re շարքում իոնացման էներգիաները փոխվում են անհամաչափ: Տեխնեցիումի ատոմի չափերի մեծացման և միջուկի հետ արժեքային էլեկտրոնի կապի թուլացման հետևանքով մանգանից տեխնեցիում իոնացման առաջին էներգիան իջնում է: Բայց տեխնեցիումից ռենիումին անցման ժամանակ, չնայած ատոմների չափերի մոտիկությանը, տեղի է ունենում իոնացման առաջին էներգիայի կտրուկ բարձրացում: Դա պայմանավորված է **6s²** էլեկտրոնային զույգի չեզոքությամբ, որը օգնում է օքսիդիչների հանդեպ մետաղական ռենիումի բարձր կայունությանը: Իոնացման էներգիաների մեծացման շնորհիվ յոթերորդ խմբի մետաղների համար կարելի է սպասել բոլոր դրական օքսիդացման աստիճանների գոյությունը: Այդպիսի միացություններ իրոք ստացվել են, սակայն դրանց կայունությունը տարբեր է:

Մանգանի համար բնորոշ են **+2**, **+4** և **+7** օքսիդացման աստիճաններով միացությունները: Միաժամանակ հեշտ մատչելի են **0**, **+3** և **+6** օքսիդացման աստիճաններով մանգանի ածանցյալները:

Մեկ օքսիդացման աստիճանից մանգանի մյուս օքսիդացման աստիճանի անցումը ուղեկցվում է դրա միացությունների գույնի փոփոխությամբ (օքսիդացման աստիճանի աճման կարգով)՝ անգույն, վարդագույն, կարմիր, դարչնագույն, սև, կանաչ և մանուշակագույն: Մանգանի միացությունների հատուկ գույների այդ շարքի պատճառով այն անվանում են «քիմիական քամելիոն»:

Տեխնեցիումի համար տիպական են **+4**, **+6** և **+7** օքսիդացման աստիճանները, **ռենիումի** համար՝ **+6** և **+7**: Մանգանը **+7** օքսիդացման աստիճանում շատ ավելի ուժեղ օքսիդիչ է, քան **Tc(VII)**-ը և **Re(VII)**-ը:

Ուժեղ դաշտի լիզանդների ազդեցության տակ **d** – էլեկտրոնների զույգավորման շնորհիվ պայմաններ են ստեղծվում կենտրոնական ատոմի ազատ օրբիտալների վրա լիզանդների էլեկտրոնային զույգերի ակցեպտավորման համար, ինչի հետևանքով

առաջանում են -3, -2 և -1 բացասական օքսիդացման աստիճանները կարբոնիլային և նիտրոզիլային ածանցյալներում:

d-օրբիտալների չափերի աճման և դրանց վերածածկման աստիճանի մեծացման ուղղությամբ շարժվելիս աճում է մետաղ-մետաղ համարժեքական կապերի էներգիան, որը կազմում է մանգանի համար 121 կՋ/մոլ, Tc-ի համար 263 կՋ/մոլ, Re-ի համար 293 կՋ/մոլ: Դա հանգեցնում է մետաղական ցանցի ամրության հալման ու եռման ջերմաստիճանների և արտաքին ազդակների հանդեպ կայունության աճին: Դրա մեկ այլ հետևանք է նաև այն, որ տեխնեցիումը և ռենիումը կլաստերներ առաջացնելու ճանապարհով ձգտում են պահպանել մետաղ-մետաղ կապը քիմիական միացություններում:

Յոթերորդ խմբի տարրերի մոտ ցածր օքսիդացման աստիճանները հանդիպում են առավելապես π-ակցեպտորային լիգանդներով (CO, CNR, CN⁻) միացություններում, որոնք կայունացվում են M → L էլեկտրոնային խտության հետադարձ դոնորացման օգնությամբ: Օրինակ՝ +2 օքսիդացման աստիճանով կոմպլեքսները կալիումի ամալգամով վերականգնված հեքսացիանո մետաղատներ (I)-ը (K₅[Mn(CN)₆]):

Մանգանին բնորոշ են 4 և 6 կոորդինացման թվերը, չնայած որոշ կոմպլեքսներում, օրինակ՝ չորս երկդենտատային նիտրատային խումբ պարունակող [Mn(NO₃)₄]²⁻ կոմպլեքսում, այն հասնում է ութի:

Տեխնեցիումի և հատկապես ռենիումի քիմիայում բարձր կոորդինացման թվերը հանդիպում են ավելի հաճախ, ինչը բացատրվում է իոննային շառավիղների աճով (աղ. 8.2):

Աղույակ 8.2

Յոթերորդ խմբի տարրերի օքսիդացման աստիճանները, էլեկտրոնային ուրվագծերը և միացությունների երկրաչափությունը

Օքսիդացման աստիճանը	էլեկտրոնային ուրվագիծը	Կոորդինացման թիվը	Երկրաչափությունը	Իոնների և միացությունների օրինակներ	
				Մանգան	Տեխնեցիում և ռենիում
1	2	3	4	5	6
-3	d ¹⁰	4	Քառանիստ	Mn(NO) ₃ (CO)	[M(CO) ₄] ³⁻
-2	d ⁹	4	Քառանիստ	[Mn(pc)] ²⁻	–
-1	d ⁸	5	Եռանկյուն երկբուրգ	[Mn(CO ₅)] ⁻	[M(CO) ₅] ⁻
0	d ⁷	6	Ութանիստ	Mn ₂ (CO) ₁₀	M ₂ (CO) ₁₀
1	d ⁶	6	Ութանիստ	[Mn(CN) ₆] ⁵⁻	[M(CN) ₆] ⁵⁻
2	d ⁵	2	Գծային	Mn(C(Si(CH ₃) ₃) ₃) ₂	–

		4	Քառանիստ	$[\text{MnBr}_4]^{2-}$	–
		5	Եռանկյունային երկբուրգ	$[\text{MnBr}(\text{tren})_3]^+$	$[\text{ReCl}(\text{dppe})_2]^+$
		6	Ութանիստ	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Re}(\text{dipy})_3]^{2+}$
		8	Տասներկուանիստ	$[\text{Mn}(\text{NO}_3)_4]^{2+}$	–
3	d^4	5	Եռանկյունային երկբուրգ	$\text{Mn}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_3$	$\text{Ph}_3\text{Re}(\text{PPh}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$
		5	Ուղղանկյուն բուրգ	$[\text{MnCl}_5]^{2-}$	$[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$
		6	Ութանիստ	$\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$	–
		7	Հնգանկյունային երկբուրգ	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_3(\text{dipy})$	$[\text{Mn}(\text{CN})_7]^{4-}$
4	d^3	4	Ութանիստ	$[\text{MnF}_6]^{2-}, \text{MnO}_2$	$[\text{MJ}_6]^{2-}$
5	d^2	4	Քառանիստ	MnO_4^-	–
		5	Եռանկյունային բուրգ	–	ReF_5 $[\text{MOCl}_4]^-$
		5	Քառակուսային բուրգ	–	$[\text{Tc}(\text{NCS})_6]^-$
		6	Ութանիստ	–	
6	d^1	4	Ութանիստ	MnO_4^{2-}	ReO_4^{2-}
		5	Քառակուսային երկբուրգ	–	ReOCl_4
		6	Ութանիստ	–	ReF_6
		8	Տասներկուանիստ	–	$[\text{Re}(\text{CH}_3)_8]^{2-}$
		8	Քառակուսային անտի հատվածակողմ	–	$[\text{ReF}_8]^{2-}$
7	d^0	4	Քառանիստ	MnO_4^-	$[\text{MO}_4]^-$
		5	Եռանկյունային երկբուրգ	–	$\text{ReO}_2(\text{CH}_3)_3$
		6	Ութանիստ	–	$[\text{ReO}_3\text{Cl}_3]^{2-}$
		7	Հնգանկյունային երկբուրգ	–	ReF_7
		9	Եռագագաթային եռանկյունային հատվածակողմ	–	$[\text{ReH}_9]^{2-}$

Ծանոթություն – pc – ֆտալցիանին, tren – տրիս (2 - ամինտէթիլ) ամին, dppe – 1.2 բիս – (երկֆենիլ-
ֆոսֆին) էթան

**8.2. ՏԱՐԱԾՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲՆՈՒԹՅԱՆ ՄԵՋ:
ԻԶՈՏՈՊԱՅԻՆ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Բնության մեջ տարածվածությամբ յոթերորդ խմբի մետաղները կտրուկ տարբերվում են իրարից: Այն դեպքում, երբ **ռենիումը** պատկանում է հազվագյուտ տարրերին և շատ ցրված է, իսկ **տեխնեցումը** չունի կայուն իզոտոպ, **մագանը** մտնում է 26 առավել տարածված տարրերի թվի մեջ: Դա տիպիկ քարամետ տարր է: Երկրի կեղևում մանգանի համար ավելի բնորոշ են թթվածնային միացությունները: Հայտնի են մանգանի մոտ 3500 հանքատեսակներ, որոնցից միայն մի քանիսն ունեն արդյունաբերական նշանակություն (աղ. 8.3)

Աղյուակ 8.3

7-րդ խմբի տարրերի տարածվածությունը, իզոտոպային բաղադրությունը և բնական կարևոր միացությունները

Յ	Երկրի կեղևում պարունակությունը	Իզոտոպների թիվը	Գլխավոր իզոտոպը, միջուկի տեսակը, %	Կարևոր բնական միացությունները
Mn	0,085	1	⁵⁵ Mn, 4n + 3 (100)	MnO ₂ (պիրոլյուզիտ) Mn ₂ O ₃ (բրաունիտ) Mn ₃ O ₄ (գաուսմանիտ) MnO(OH) (մանգանիտ)
Tc	–	միայն ճառագայթակտիվ	⁹⁸ Tc, 4n + 2 T ¹ / ₂ = 4,2 • 10 ⁶ տարի	–
Re	10 ⁻⁷	2 ^x	¹⁸⁵ Re, 4n + 1 (37,40) ¹⁸⁷ Re, 4n + 3 (62,60)	CuReS ₄ (ջեզկազգանիտ) MoS ₂ -ի հետ սուլֆիդի խառնուրդի ձևով

* քանի որ ¹⁸⁷Re իզոտոպի T¹/₂ = 4 • 10¹² տարի, այն պայմանականորեն ընդունում են կայուն:

Ռենիումը ավելի «փափուկ» տարր է, քան մանգանը, այդ պատճառով այն «փափուկ» ծծմբի հանդեպ ունի մեծ խնամակցություն և բնության մեջ հանդիպում է որոշ սուլֆիդային հանքատեսակներում, խառնուրդային միացությունների ձևով: Սակայն քանի որ այն ուղեկցում է նաև թթվածնի պարունակող հանքատեսակներին, դասվում է քարամետ տարրերի շարքին:

Տեխնեցիումը բնության մեջ բացակայում է:

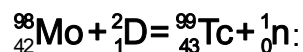
Քանի որ մանգանի խմբի տարրերը ունեն կենտ թվով կարգաթիվ, ապա դրանց կայուն իզոտոպների թիվը քիչ է:

8.3. ՊԱՏՄԱԿԱՆ ՀԱՄԱՌՈՑ ԱԿՆԱՐԿ

Մանգան պարունակող հանքատեսակները մարդկության հայտնի են շատ հին ժամանակներից: Դեռևս Հին Եգիպտոսում մանուշակագույն ապակի ստանալու համար բովախառնուրդին ավելացնում էին պիրոլյուզիտ, սակայն միայն 1774 թ. շվեդ գիտնականներ Կ. Շեելիեն և Շ. Գանուն, պիրոլյուզիտը ածխածնով վերականգնելով, ստացան մետաղական մանգան: Ամենայն հավանականությամբ անվանումը ծագել է «մանգանես» բառի կարճացումից (մանգանայի քար՝ Lapis manganesis, անվանվում էր ապակին անգույնացնելու համար օգտագործվող պիրոլյուզիտը):

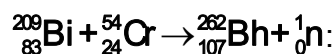
1871 թ. Մենդելեևը պարբերական օրենքի հիման վրա կանխագուշակել էր մանգանի դեռևս անհայտ ծանր նմանակների գոյության մասին, մեկը՝ 100 ատոմական զանգվածով («էկամանգան»), իսկ մյուսը՝ 190 ատոմական զանգվածով («դիմանգան»): 1925 թ. գերմանացի գիտնականներ Կ. Նոդդակը և Ի. Տակկեն հայտարարեցին, որ մոլիբդենիտի մշակման արգասիքներում ռենտգենյան սպեկտրների անալիզի արդյունքում գտել են երկու նոր տարր N43 («մագուրիում») և N75 («ռենիում»): «Մագուրիում» անվանումը տրվել է ի պատիվ նոդդակի հայրենիք մագուրսկային արվարձանի, իսկ «ռենիում» անվանումը՝ ի պատիվ Տակկեի հայրենիք Ռեյնսկային արվարձանի: Մագուրիումի գոյությունը չհաստատվեց, իսկ **ռենիումի** հայտնաբերումը դարձավ համընդհանուր:

1937 թ. իտալացի հետազոտողներ Կ. Պերրեն և Է. Սեգրեն, ցիկլոտրոնում մոլիբդենի միջուկը դեյտրոններով ռմբակոծելով, ստացան 43-րդ տարրը՝ **տեխնեցիումը**, այսինքն՝ ցիկլոտրոնում տեղի է ունենում հետևյալ ռեակցիան.



Տեխնեցիում անվանումը առաջացել է հունարեն «տեխնետոս»՝ արհեստական բառից:

Ճառագայթաակտիվ **բորիում** տարրը առաջին անգամ ստացվել է Դարմշտադում (Գերմանիա)՝ ըստ հետևյալ ռեակցիայի.



Անվանումը ստացել է ի պատիվ Ն. Բորի:

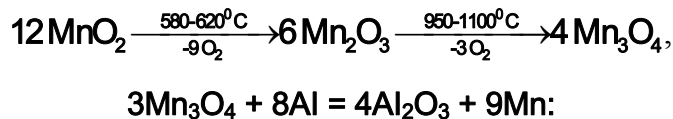
8.4. ՄՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ԿԻՐԱՌՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Մետաղական մանգանի հիմնական սպառողը մետաղագործությունն է: Պողպատի լեգիրացման համար օգտագործվում է մանգանի էժան համահավվածքը երկաթի հետ, այսպես կոչված՝ **ֆեռոմանգանը**, որը ստացվում է ըստ հետևյալ ռեակցիայի.



Ֆեռոմանգանում մանգանի պարունակությունը սովորաբար կազմում է **30-80%**: Այդ համահավվածքը պետք է մտցնել պողպատի մեջ այնքան քանակությամբ, որ մանգանի պարունակությունը կազմի **7-20%**:

Երկաթ չպարունակող մանգան ստացվում է այլումինաջերմային եղանակով՝ որպես հումք օգտագործելով պիրոլյուզիտը: Ռեակցիայի մեղմ ընթացքը ապահովելու համար, պիրոլյուզիտը նախօրոք շիկացնում են (թթվածնի պարունակությունը նվազում է), իսկ այնուհետև **Mn₃O₄**-ը վերականգնում են.

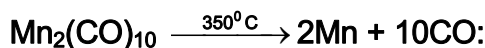


Հարկ է նշել, որ բերված արդյունաբերական եղանակը նաև մանգանի ստացման լաբորատոր եղանակ է:

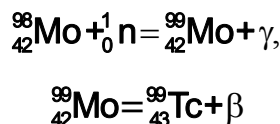
Ավելի մաքուր մանգան ստացվում է մանգանի (II) սուլֆատի ջրային լուծույթի էլեկտրոլիզով՝ չեզոք կատոդ և կապարային անոդ.



իսկ մանրադիրսպերս մանգան ստացվում է կարբոնիլի ջերմային քայքայման ժամանակ.

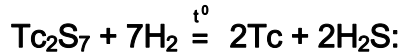


Տեխնեցիումը ստանում են մոլիբդենը նեյտրոններով ճառագայթելով.

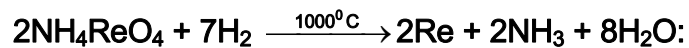


կամ անջատում են միջուկային վառելանյութի թափոններից (տեխնեցիումը կազմում է ուրանի տրոհման արգասիքների 6%-ը): Օգտագործված տեխնեցիումը նստեցնում են քիչ լուծվող նյութերի տեսքով (**AgTcO₄, CsTcO₄, Tc₂S₇**), թորահանում են հեշտ ցնդող

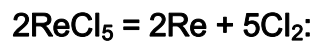
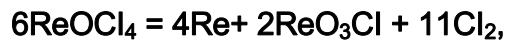
նյութերի ձևով, օրգանական լուծիչով թորահանում են կամ իոնափախանական միջոցով անջատում: Մետաղը ստանում են ամոնիումի պերտեխնատը կամ սուլֆիդը ջրածնով վերականգնելով:



Սուլֆիդային հանքանյութերի օքսիդացման ժամանակ դրանցում առկա ռենիումը օքսիդանում է ցնդող Re_2O_7 -ի ձևով, որը խտացնում են, փոխարկում ամոնիումի պերտեխնատի և ջրածնով վերականգնելով՝ ստանում մետաղական ռենիում:



Բարձր մաքրությամբ ռենիումի փոշի ստացվում է $1100 - 1300^\circ\text{C}$ -ում ցնդելի միացությունների քայքայման ժամանակ:



Մանգանի կիրառման հիմնական բնագավառը սև և գունավոր մետաղագործությունն է (մետաղը լեգիրացնում է և թթվածնազերծիչ է): Տեխնիկական մանգանային կարևոր համահալվածքներում դրա պարունակությունը բավականին բարձր է ֆեռոմանգան ($30-80\%$), «հայելային» թուջ ($5-20\% \text{ Mn}$), մանգանային պողպատ ($7-20\% \text{ Mn}$), մանգանին ($11-13,5\% \text{ Mn}$, մանգանի հետ միասին դրա բաղադրության մեջ մտնում են $2,5-3,5\% \text{ Ni}$, իսկ հիմք Cu -ը) մանգանի առկայությունը պողպատում այլ համահալվածքներում տալիս է դրանց կարծրություն:

Մանգան պարունակող պողպատները օժտված են բարձր մաշակայունությամբ, դրանք օգտագործվում են զսպանակային, զսպանային, գործիքային և շփվող պողպատների արտադրության համար: Գունավոր մետաղագործությունում օգտագործվում են մանգանային բրոնզները, ինչպես նաև Mg -ի և Al -ի հետ համահալվածքները: Մանգանինը օժտված է բարձր էլեկտրադիմնադրողականությամբ և օգտագործվում է դիմադրության տարրերի ու էլեկտրաչափական սարքերի պատրաստման համար:

Տեխնեցիումը պատկանում է ավելի արդյունարար ջերմային նեյտրոնների կլանիչների թվին: Այն օգտագործվում է որպես կատալիզատորների բաղադրիչ: Ի տարբերություն պլատինի՝ տեխնեցիումը չի «թունավորվում» ծծմբով: ^{99}Tc իզոտոպը (β -ճառագայթող) օգտագործվում է ճառագայթային ախտորոշման մեջ:

Մետաղական ռենիումի գործնական նշանակությունը կապված է դրա դժվարահալության (3820°C) և եռման բարձր ջերմաստիճանի (5630°C), մեխանիկական կայու-

նության և որոշ գազերի հանդեպ քիմիական չեզոքության հետ: Այդ բոլորը դարձնում են ռենիումին արժեքավոր նյութ էլեկտրոնիկայի ու էլեկտրոտեխնիկայի համար:

Մանրադիրսպերս ռենիումը օգտագործվում է էթիլենի և նավթի ջրածնավորման համար որպես կատալիզատոր (կայուն աշխատում է նույնիսկ ծծմբի առկայության ժամանակ):

Ռենիումի շատ համահավաժքներ (Pt-ի, Pd-ի, Rh-ի, Mo-ի և այլ մետաղների հետ) օժտված են ջերմակայությամբ ու թթվակայնությամբ և օգտագործվում են բարձր ջերմաստիճանային (մինչև 2000 °C) թերմոզույգերի պատրաստման համար:

8.5. ՊԱՐՋ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ԵՎ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Յոթերորդ խմբի տարրերի առաջացրած պարզ նյութերը սպիտակաարծաթագույն, դժվարահալ մետաղներ են (աղ. 8.4): Մանգանից ռենիում անցման ժամանակ հալման ջերմաստիճանը կտրուկ բարձրանում է, դա պայմանավորված է d-օրբիտալների չափերի մեծացմանը զուգընթաց մետաղական կապում համարժեքային ներդրման ուժեղացմամբ: Ռենիումը ամենադժվարահալ, բարձր եռման ջերմաստիճան ունեցող ծանր մետաղներից մեկն է:

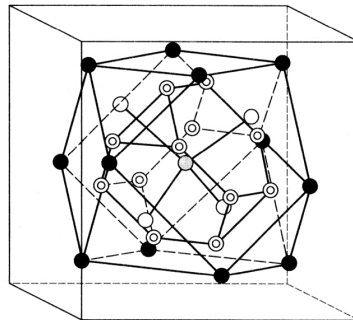
Աղյուսակ 8.4

Յոթերորդ խմբի տարրերի ֆիզիկական հատկությունները

Հատկությունը	Mn	Tc	Re
Հալման ջերմաստիճանը, °C	1244	2170	3180
Եռման ջերմաստիճանը, °C	2060	4570	5630
Հալման էնթալպիան, կՋ/մոլ	14,4	23,8	33,1
Գոլորշիացման էնթալպիան, կՋ/մոլ	219,7	585,2	707,1
Փոշեցրման էնթալպիան, կՋ/մոլ	280,7	678,0	769,9
Խտությունը, գ/սմ ³	7,44	11,49	21,04
Կարծրությունը՝ ըստ Մոսսի սանդղակի	5-6	–	7
Յունգի մոդուլը, ԳՊա	191	–	466
Միակի համարժեքային կապի էներգիան	121	263	293
Ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալը			
$E^0(M^{2+}/M^0)$	-1,185	0,400	–
$E^0(M^{3+}/M^0)$	-0,283	–	0,300

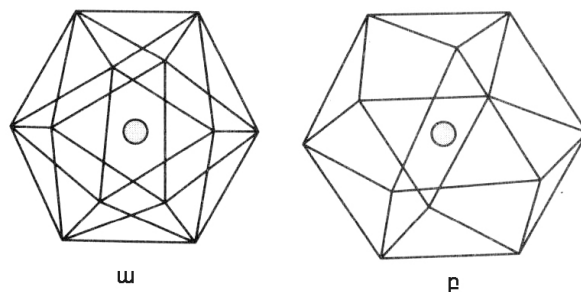
Ի տարբերություն տեխնեցիումի և ռենիումի, որոնք չունեն բազմաձևություն, մանգանը հայտնի է չորս ձևափոխություններով:

Սենյակային ջերմաստիճանում կայուն է տարրական բջջում **58** ատոմ պարունակող բարդ խորանարդային կառուցվածքով **α -Mn**-ը (նկ. 8.1):



Նկ. 8.1. α – Mn-ի կառուցվածքը

α -ձևափոխությունը $710\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ից բարձր ջերմաստիճանում փոխարկվում է պարզ խորանարդային կառուցվածքով **β -Mn**-ի: Այն կայուն է $710\text{-}1079\text{ }^{\circ}\text{C}$: Դրանում առկա են մանգանի **12** և **8** կոորդինացման թվերով երկու տեսակի ատոմներ (նկ. 8.2):



Նկ. 8.2. 12 (ա) և 8 (բ) կոորդինացման համար β – մանգանի կոորդինացման բազմանիստերը

$1079\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ից բարձր կայուն է նիստակենտրոնացված խորանարդային կառուցվածքով γ -ձևափոխությունը, որը գոյություն ունի մինչև $1134\text{ }^{\circ}\text{C}$: Հետագա տաքացումը հանգեցնում է մինչև հալման ջերմաստիճանը գոյություն ունեցող ծավալակենտրոնացված խորանարդային կառուցվածքով δ -ձևափոխման առաջացմանը:

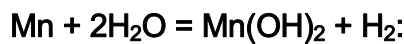
α -ձևափոխությունը բնութագրվում է բարձր կարծրությամբ, բայց փխրուն է, ընդհակառակը, γ – Mn-ը պլաստիկ է, իսկ β -Mn-ը մեխանիկական հատկություններով զբաղեցնում է միջանկյալ դիրք: α – ձևից δ – ձևի անցման ժամանակ խտությունը նվազում է:

Տեխնեցիումը բավականին փխրուն մետաղ է, սակայն սառը մշակման և թրծման ժամանակ դրանից կարելի է պատրաստել ձող, թիթեղ, նրբաթիթեղ և մետաղալար:

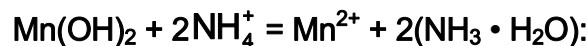
Մաքուր **ռենիումը** սենյակային ջերմաստիճանում պլաստիկ ձկուն է, բայց օժտված է առաձգականության մեծ մոդուլով, որի հետևանքով մեխանիկական մշակումից հետո դրա կարծրությունը խիստ բարձրանում է: 1200°C ռենիումի կայունությունը գերազանցում է վոլֆրամին և մոլիբդենին:

Քիմիական ակտիվությունը **Mn-ից Re** անցման ժամանակ նվազում է: Լարվածության շարքում մանգանը գտնվում է **Mg-ի** և **Zn-ի** միջև, իսկ տեխնեցիումը և ռենիումը՝ ջրածնից և պղնձից աջ:

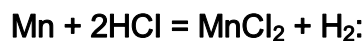
Մանգանի մանր փոշին արդեն 450°C -ում ինքնաբոցավառվում է՝ փոխարկվելով **Mn₂O₃**-ի: Մետաղի ձուլակտորը օդում պահելիս պատվում է օքսիդի թաղանթով, որի շնորհիվ մանգանի քիմիական ակտիվությունը բավականին ընկնում է: Տաք ջրից մանգանը դանդաղ անջատում է ջրածին.



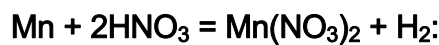
Գործընթացն ավելի արագ է ընթանում ամոնիումի աղերի առկայությամբ, քանի որ մանգանի հիդրօքսիդը **NH₄⁺** իոնի առկայությամբ լուծվում է.



Մանգանը հեշտությամբ փոխազդում է թթուների նոսր լուծույթների հետ.



Մանգանի և նոսր ազոտական թթվի փոխազդեցության արգասիքներից մեկը ջրածինն է.

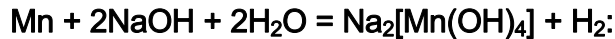


Այսպես, 12,5%-անոց ազոտական թթվի դեպքում գազային խառնուրդը պարունակում է 86% H₂, 13% NO և 1% N₂O, 25% HNO₃-ի դեպքում՝ 40% H₂, 39% NO, 20% N₂O և 1% NO₂, իսկ 50%-անոց HNO₃-ի դեպքում գազային խառնուրդը ջրածին չի պարունակում:

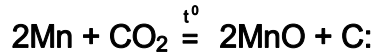
Տաքացման պայմաններում օքսիդիչ թթուները մանգանով վերականգնվում են.



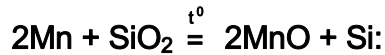
Ուժեղ հիմնային լուծույթներում մանգանը լուծվում է՝ անջատելով ջրածին.



Մանգանի նուրբ փոշին մոտ 700 °C-ում ածխածնի (IV) օքսիդի միջավայրում ինքնաբոցավառվում է.



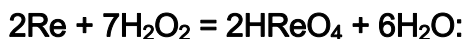
Մանգանը 1500 °C-ում դարձելիորեն վերականգնում է սիլիկահողը.



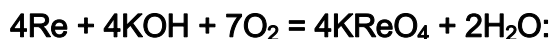
Ոչ մետաղների հետ մանգանը փոխազդում է միայն տաքացման պայմաններում. ֆտորի ազդեցությամբ փոխարկվում է MnF_2 -ի և MnF_3 -ի խառնուրդի, իսկ մնացած հալոգենների հետ առաջացնում է երկհալոգենիդներ: Ազոտի հետ առաջացնում է միտրիդ (Mn_3N_2): Ջրված սրվակում ֆոսֆորի հետ առաջացնում է Mn_2P , MnP , MnP_4 և այլ ֆոսֆիդներ: Ածխածնի հետ փոխազդեցության ժամանակ ստացվում են տարբեր բաղադրություններով կարբիդներ՝ Mn_{23}C_6 , Mn_{15}C_4 , Mn_3C , Mn_5C_2 և Mn_7C_3 :

Տեխնեցիումը և **ռենիումը** իրենց հատկություններով մոտ են իրար, սակայն մանգանի հետ համեմատած՝ պակաս ակտիվ են: Այդ մետաղների ծուլակտորները խոնավ օդում դանդաղորեն խունանում են, զործնականորեն նույնիսկ տաքացնելիս չեն օքսիդանում: Դրան հակառակ՝ այդ մետաղների փոշին 300-500 °C-ում հեշտությամբ այրվում է՝ փոխարկվելով բարձրարժեք օքսիդի (M_2O_7), որոնք, լինելով ցնդող, չեն պաշտպանում դրանց հետադա օքսիդացումից:

Տեխնեցիումը և ռենիումը չեն լուծվում ոչ օքսիդիչ թթուներում, սակայն փոխազդում են՝ օքսիդիչ թթուների, բրոմաջրի և ջրածնի պերօքսիդի հետ առաջացնելով **տեխնեցիումական** և **ռենիումական** թթուներ.



Հալված հիմքերը ռենիումի հետ փոխազդում են օքսիդիչի առկայությամբ.



Re և **Tc**-ը ոչ մետաղների հետ փոխազդում են միայն տաքացման պայմաններում: Ֆտորի հետ առաջացնում են TcF_5 , TcF_6 , ReF_5 և ReF_6 : Քլորի միջավայրում տեխնեցիումը փոխարկվում է TcCl_4 -ի, իսկ ռենիումը՝ ReCl_2 -ի:

Տեխնեցիումը բացառիկ կայուն է կերամաշության հանդեպ: Նույնիսկ ծովային ջրերում այն չի փոխվում ու ջրիմուռների հետ չի առաջացնում բուսապատում, ինչը կարող էր այս դարձնել սուզանակների հենամարմին պատրաստելու հրաշալի նյութ, եթե չլիներին դրա քիչ մատչելիությունն ու ճառագայթաակտիվությունը:

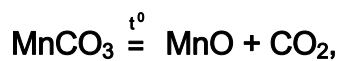
8.6. ՅՈՒԹԵՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Հայտնի են մանգանի օքսիդներ, որոնցում այն գտնվում է +2, +3, +4 և +7 օքսիդացման աստիճաններում, ինչպես նաև մի քանի խառը, օրինակ՝ Mn_3O_4 : Օքսիդացման աստիճանի հետ $Mn-O$ կապի համարժեքական բնույթը աճում է, տեղի ունենում հիմնային հատկությունների թուլացում և թթվային ու օքսիդիչ հատկությունների ուժեղացում: Այսպես, մանգանի (II) օքսիդը ցուցաբերում է վերականգնիչ հատկությամբ օժտված հիմնային օքսիդի հատկություն, իսկ մանգանի բարձրակարգ օքսիդը (Mn_2O_7) ունի թթվային բնույթ: Դրան բնորոշ է ուժեղ արտահայտված օքսիդիչ հատկությունը: Միջանկյալ օքսիդացման աստիճանում գտնվող օքսիդները երկդիմի են և ունեն օքսիդավերականգման երկակի հատկություններ:

Տեխնեցիումի և ռենիումի +4-ից ցածր օքսիդացման աստիճանով օքսիդները անկայուն են և քիչ են ուսումնասիրված:

Մանգանի (II) օքսիդը: Մանգանի ցածրարժեք օքսիդը բնության մեջ հանդիպում է մանգանոզիտ հանքանյութի ձևով:

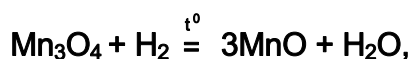
Մանգանի (II) օքսիդի բարձր դիսպերսությամբ ձևը ստացվում է մանգանի կարբոնատի կամ օքսալատի քայքայմամբ ($420-450\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ում).

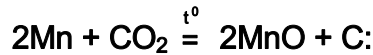


Հարկ է նշել, որ եթե մանգանի կարբոնատի քայքայումը իրականացվի ավելի բարձր ջերմաստիճանում, ապա կստացվի Mn_2O_3 .



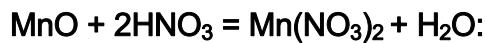
Մանգանի ցածրարժեք օքսիդը ստացվում է նաև Mn_3O_4 -ը կամ MnO_2 -ը ջրածնով վերականգնելով, ինչպես նաև $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ում մանգանի և CO_2 -ի փոխազդեցությամբ.



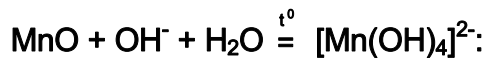


MnO-ն **NaCl**-ի կառուցվածքով (հոմոգենության լայն միջակայքով՝ **MnO**₁ - **MnO**_{1,15}) մոխրականաչ բյուրեղային փոշի է:

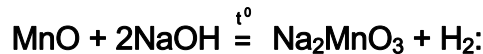
Օժտված է գերակշռող հիմնային հատկությամբ, հեշտորեն լուծվում է թթուներում՝ առաջացնելով մանգանի երկարժեք աղեր, օրինակ՝



Թույլ երկդիմությունը ի հայտ է գալիս հիմքերի խիտ լուծույթներում երկար ժամանակ եռացնելիս.

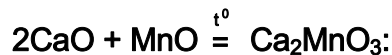


Նատրիումի հիդրօքսիդի հետ հալեցումը հանգեցնում է մանգանի օքսիդացման.



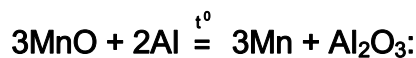
Հետաքրքիր է, որ **KOH**-ի հետ նման փոխազդեցություն տեղի չի ունենում:

Հիմնային օքսիդների հետ առաջացնում է օքսոմանգանատներ (II).

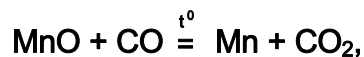
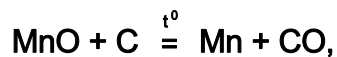


Հայտնի են նաև **MnOM**₂^{III}**O**₃ (**M** = **Al**, **Fe**, **V** և **Cr**) շպինելի կառուցվածքով կրկնակի օքսիդներ:

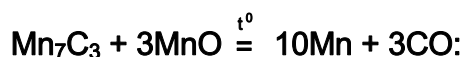
Մանգանի երկարժեք օքսիդը ջրածնով գործնականորեն չի վերականգնվում, սակայն փոխազդում է ակտիվ մետաղների հետ: Նատրիումի հետ ռեակցիան ընթանում է արդեն սենյակային ջերմաստիճանում, իսկ այլումինաջերմային իրականացումը պետք է հարուցել հրկիզվող խառնուրդով.



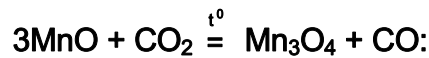
Որպես վերականգնիչ կարելի է օգտագործել ածխածին կամ ածխածնի (II) օքսիդ.



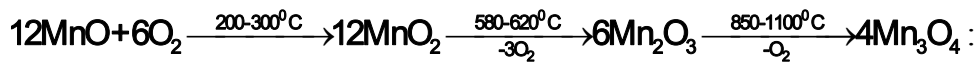
սակայն ստացված մետաղը շատ աղտոտված է լինում մանգանի կարբիդով (**Mn**₇**C**₃), որից ազատվում են՝ **MnO** ավելացնելով.



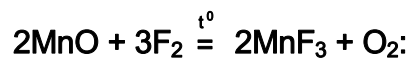
MnO -ն այնպիսի ուժեղ վերականգնիչ է, որ փոխազդում է նույնիսկ CO_2 -ի նման թույլ օքսիդիչի հետ.



Օդում տաքացնելիս կախված ջերմաստիճանից կարող է փոխարկվել MnO_2 -ի, Mn_2O_3 -ի և Mn_3O_4 -ի.



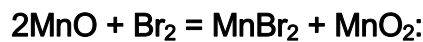
Ֆտորի հետ $100^{\circ}C$ -ում MnO -ի փոխազդեցությունը հանգեցնում է քիչ քանակով MnF_2 պարունակող MnF_3 -ի առաջացման.



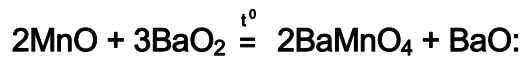
Քառաքլոր ածխածնի միջավայրում Cl_2 -ը MnO -ի հետ փոխազդում է բռնկմամբ.



Բրոմը MnO -ին արագ օքսիդացնում է MnO_2 -ի.



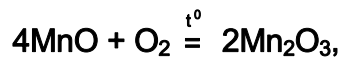
Ակտիվ մետաղների պերօքսիդներով օքսիդանում է մինչև մանգանատներ (VI).



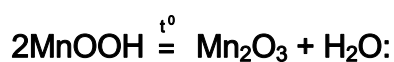
Մանգամի (II) օքսիդը CO -ից և H_2 -ից մեթանի սինթեզի և քացախաթթուն ացետոնի փոխարկելու կատալիզատոր է:

Մանգանի (III) օքսիդը (Mn_2O_3) բնության մեջ հանդիպում է բրաունիտ հանքանյութի ձևով: Արհեստականորեն այն ստացվում է երկու ձևափոխությունների ձևով՝ α - Mn_2O_3 և γ - Mn_2O_3 :

Mn_2O_3 -ը ստացվում է MnO -ն թթվածնով օքսիդացնելով ($950^{\circ}C$), $MnCO_3$ -ը կամ MnC_2O_4 -ը $600-800^{\circ}C$ -ում քայքայելով.



γ - Mn_2O_3 -ը ստացվում է մանգանի (II) օքսիդիդրատը վակուումում $250^{\circ}C$ -ում ջրազրկելով.



Դարչնագույն α -ձևափոխությունը կարելի է ներկայացնել քառորդ անիոնների բացակայությամբ ֆլյուորիտի կառուցվածքով: Այսպիսով, մանգանի կոորդինացման բազմանիստը աղավաղված ութանիստ է, ինչը համապատասխանում է այն թելերային աղավաղված d^4 -ուրվագծին:

Սև γ -ձևափոխությունը ունի բարձր կոնցենտրացիայով կատիոնային թափուրությունով շպինելի կառուցվածք:

Մանգանի (III) օքսիդում մանգանի արժեքային վիճակը կասկած չի հարուցում. այն բնութագրվում է $+3$ օքսիդացման աստիճանով: Mn_2O_3 -ի պարզեցված կառուցվածքը կարելի է ներկայացնել հետևյալ բանաձևով.



Հնում ճիշտ համարվող կառուցվածքը, որում ենթադրվում էր մանգանի տարբեր արժեքական վիճակը ($+2$ և $+4$)՝ $Mn <^0_0> Mn = O$, ժամանակակից հետազոտությունների համաձայն՝ սխալ է:

α - Mn_2O_3 -ը նույնիսկ բարձր ճնշումների դեպքում ջրի հետ չի ռեակցում, իսկ γ - Mn_2O_3 օքսիդը խոնավածուծ է և հեշտ անցում է γ - $MnOOH$:

Տաքացման ժամանակ քայքայվում է.

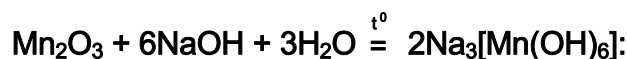


Օդում պահելիս դանդաղ օքսիդանում է մանգանի (IV) օքսիդի:

Թթվային միջավայրում անհամամասնացվում է.



Ցածրարժեք օքսիդի նման այն օժտված է գերակշռելի հիմնային հատկությամբ, սակայն որոշակի պայմաններում ի հայտ են գալիս երկդիմության նշաններ: Այսպես հիմքերի խիտ լուծույթների հետ եռացնելիս առաջանում են միայն ուժեղ հիմնային միջավայրում գոյություն ունեցող անիոնային հեքսահիդրօքսոմանգանատներ (III).



Օքսիդիչ հատկություն ցուցաբերում է միայն խիտ աղաթթվի հետ փոխազդեցության ժամանակ.



Տաքացման պայմաններում ջրածնով վերականգնվում է մինչև MnO , իսկ այլ վերականգնիչներով (C, Al և այլն)՝ մինչև Mn :

Յոթերորդ խմբի բոլոր երեք մետաղների համար հայտնի են MO_2 բաղադրությամբ օքսիդները:

Մանգանի (IV) օքսիդը (MnO_2) մանգանի ամենակարևոր միացություններից մեկն է, հատկապես դրանից են ստանում մանգանի մնացած միացությունները:

Բնության մեջ մանգանի (IV) օքսիդը հանդիպում է **պիրոլյուզիտ** հանքանյութի ձևով:

Ներկայումս հայտնի է MnO_2 բաղադրությամբ, իրենցից սևադարչնագույն փոշի ներկայացնող մոտ 14 միացություն: Ձևականորեն դրանք MnO_2 -ի ձևափոխություններ, սակայն դրանց բաղադրությունները հաճախ զգալիորեն տարբերվում են տարրաչափականից: Բոլոր այդ ֆազերը թթվածնի պակասորդով են (MnO_x , $1,7 < X < 2$), հաճախ պարունակում են ջուր, OH^- իոններ և մետաղի կատիոններ:

Մանգանի երկօքսիդի բոլոր ձևափոխությունները կառուցված են ժապավեններում գազաթներով և կողերով միացած $[\text{MnO}_6]$ ութանիստներից:

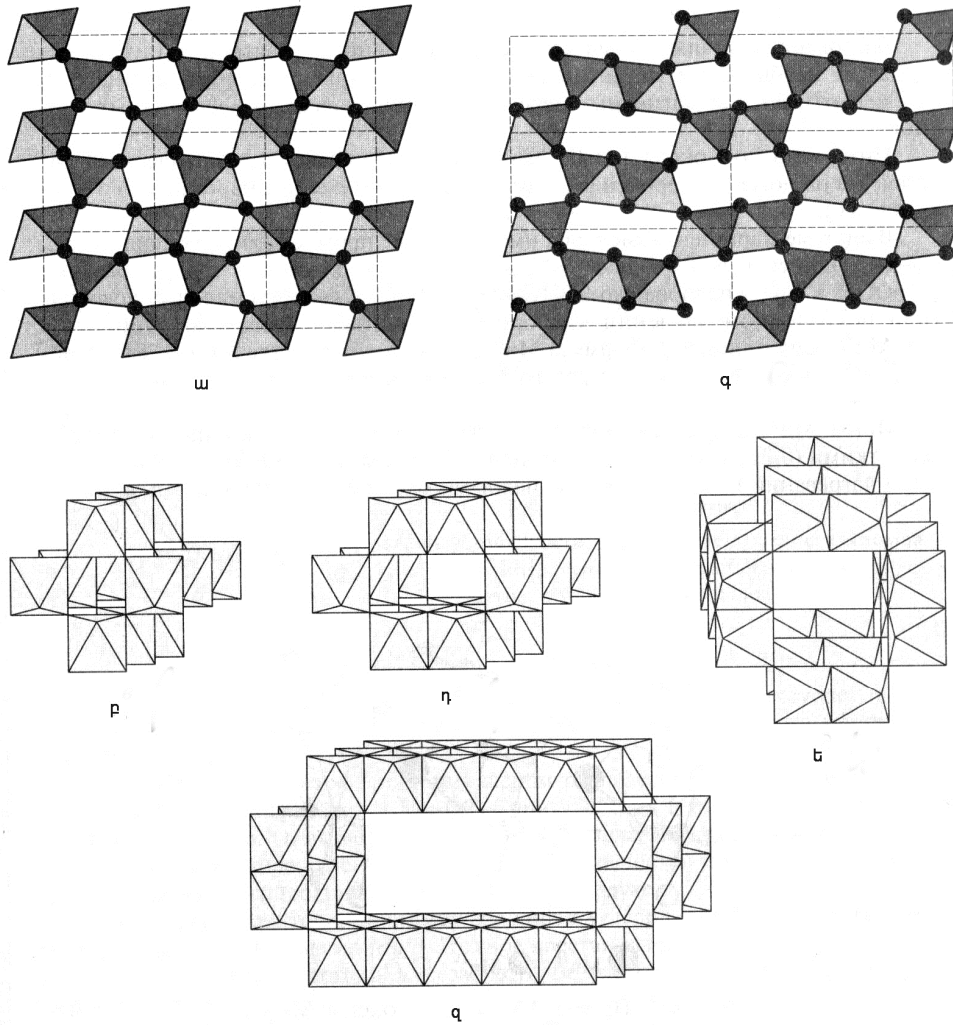
Տարրաչափական բաղադրությամբ **β -ձևափոխությունը** (պիրոլյուզիտ) կարելի է ներկայացվել որպես մանգանաթթվածնային ութանիստերի միանման ժապավենների միակցման արդյունք: Այս դեպքում առաջանում են մեկ ութանիստի, դատարկ անցքեր, ինչը համապատասխանում է ռութիլի կառուցվածքային տեսքին (նկ. 8.3, ա և բ): **γ -ձևափոխության** կատարյալ կառուցվածքը (**իդեալական ռամսդեյլիտ**, նկ. 8.3, գ, դ) համապատասխանում է դիասպորի (AlOOH) կառուցվածքային տեսակին, այսինքն՝ պարունակում է $[\text{MnO}_6]$ ութանիստից կազմված կրկնակի ժապավեններ: Ռամսդեյլիտի կառուցվածքի կայունությունը ապահովում են հիդրօքսոխմբերը, որոնք պահում են ութանիստերը կենտրոնական խոռոչի շուրջը: Սրանով է պայմանավորված բնական ռամսդեյլիտի բաղադրության շեղումը տարրաչափությունից. դրա բաղադրությունը ավելի ճիշտ է ներկայացնել $\text{MnO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$ տեսքով:

Գավառական տարրերի մարտկոցների արտադրությունում օգտագործվող երկօքսիդի ձևափոխությունը (այն պայմանականորեն անվանվում է («**էլեկտրաքիմիական MnO_2** »)) ունի $\text{MnO}_{1,93}$ բաղադրությունը: Այն կազմված է ռամսդեյլիտի և պիրոլյուզիտի կառուցվածքների հատվածներից և պարունակում է տարբեր չափսերի թունելներ, ինչպես նաև մեծ թվով արատներ:

Սոնոկլինային α - MnO_2 -ը (կրիպտոմելան հանքանյութը, նկ. 8.3, ե) պարունակում է 4 քառանիստի (2×2) չափսերով ավելի զարգացած թունելներ, որոնք պահվում են դրանց մեջ տեղադրված օտար իոններով կամ ջրի մոլեկուլներով: Օրինակ՝ ամոնիումի պերսուլֆատի լուծույթով մանգանի (II) սուլֆատը օքսիդացնելիս առաջացած α - MnO_2 -

ի բյուրեղացանցում ներառվում են NH_4^+ իոններ, այն պարունակում է ընդամենը 96,5% MnO_2 : Խառնուրդային իոնները հեռացնելիս (օրինակ՝ կրիպտոմելանը թթուներով լվանալիս) այդպիսի մեծ խոռոչները անկայուն են, իսկ օքսիդի կառուցվածքը վերակառուցվում է ռամսդեյլիտի:

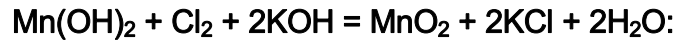
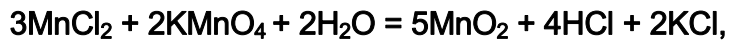
Տաքացնելիս առաջանում է ավելի կայուն ձևը՝ պիրոլյուզիտը, որի անցքերի չափերը ամենափոքրն են:



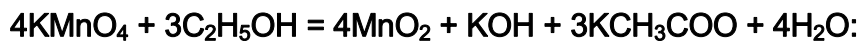
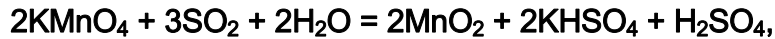
Նկ. 8.3. Պիրոլյուզիտի (ա) և ռամսդեյլիտի (զ) կառուցվածքները, պիրոլյուզիտի (բ), ռամսդեյլիտի (դ) և կրիպտոմելանի (ե) և պսիլոմելանի (զ) կառուցվածքներում անցքերը

Հայտնի են նաև այնպիսի կառուցվածքներ, որոնց խոռոչների չափերը ավելի մեծ են, քան կրիպտոմելանինը (դրանց անվանումն են պսիլոմելաններ, նկ. 8.3, գ):

Լաբորատոր եղանակով MnO_2 ստացվում է տարբեր օքսիդիչներով (պերմանգանատ, պերսուլֆատ, քլոր, օզոն և այլն) մանգանի (II) միացությունները օքսիդացնելով.



Մանգանի երկօքսիդ ստացվում է նաև պերմանգանատների վրա չեզոք միջավայրում տարբեր վերականգնիչներով ազդելով.



Մանգանի երկօքսիդի մեծ մասը անջատվում է գորշ նստվածքի ձևով, սակայն դրա մի մասը մնում է կախույթի ձևով:

Նկարագրված եղանակով ստացված արգասիքը MnO_2 -ի տարբեր ձևափոխությունների խառնուրդ է: Մաքուր վիճակում այս կամ այն ձևափոխության համար իրականացվում են սինթեզի հատով եղանակներ:

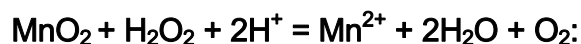
Մանգանի (II) նիտրատի ջերմային քայքայումը 350° -ից ցածր ջերմաստիճանում հանգեցնում է γ -ձևափոխության առաջացման.



իսկ ավելի բարձր ջերմաստիճանում ստացվում է β -ձևափոխություն, որը, $400-500^{\circ}C$ -ում թթվածնի հոսքում երկար ժամանակ պահելով, հնարավոր է ստանալ տարրաչափական բաղադրությամբ արգասիք: Կալիումի պերմանգանատի վերականգնումը ջրածնի պերօքսիդով պետք է իրականացնել հիմնային, թույլ թթվային կամ չեզոք միջավայրում.



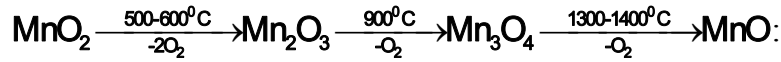
ընդ որում պետք է ջրածնի պերօքսիդը վերցնել ավելցուկով՝ հաշվի առնելով պիրոլյուզիտով դրա կատալիտիկ քայքայումը: Ուժեղ թթվային միջավայրում ջրածնի պերօքսիդը պիրոլյուզիտին վերականգնում է մինչև մանգան (II).



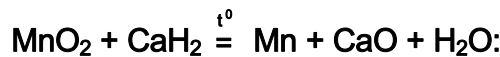
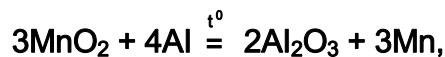
Պայմանավորված բյուրեղական կառուցվածքի բարձր էներգիայով (բարձր լիցքավորված M^{4+} և O^{2-} իոնների էլեկտրաստատիկ փոխազդեցություն) MnO_2 -ը ջրում չի լուծվում:

Լինելով միջանկյալ օքսիդացման աստիճանով միացություն՝ MnO_2 -ը ցուցաբերում է ինչպես օքսիդիչ, այնպես էլ վերականգնիչ հատկություններ:

Տաքացման ժամանակ թթվածնի անջատմամբ և աստիճանաբար ցածր օքսիդացման աստիճանով օքսիդիչների առաջացմամբ տեղի է ունենում MnO_2 -ի ներմուլեկուլային օքսիդավերականգնման ռեակցիա.



Ջրածնով վերականգնվում է մինչև MnO , իսկ ակտիվ մետաղներով (ալյումին, կալցիում), ինչպես նաև հիդրիտներով՝ մինչև մետաղական մանգան.



Չոր ծծմբաջրածնի հետ ռեակցիան ընդունում է շատ արագ նույնիսկ սենյակային ջերմաստիճանում.



Լավ մանրացված MnO_2 -ի փոշին 300°C -ում փոխազդում է SO_2 -ի հետ.

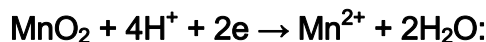


Ջրի առկայության դեպքում MnSO_4 -ի հետ միաժամանակ առաջանում է նաև երկթիոնատ (MnS_2O_6):

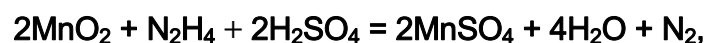
Թիոսուլֆատը pH 4,0 - 5,8 լուծույթում պիրոլյուզիտով օքսիդանում է սուլֆատի և տետրաթիոնատի.



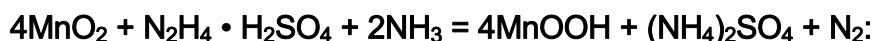
Մանգանի երկօքսիդի օքսիդիչ հատկությունը ուժեղ արտահայտվում է թթվային միջավայրում.



Թթվային միջավայրում պիրոլյուզիտը հիդրազինով վերականգնվում է մինչև Mn^{2+} .



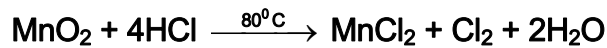
այն դեպքում, երբ ամոնիակի միջավայրում վերականգնվում է մինչև Mn^{3+} .



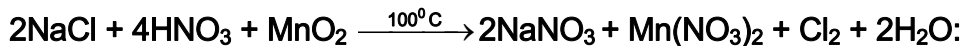
Բրոմիդները և յոդիդները թթվային միջավայրում վերականգնում են մանգանի (II) օքսիդը՝ օքսիդանալով մինչև համապատասխան հալոգենը.



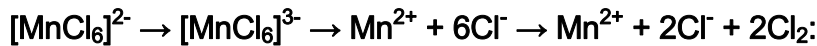
Քլորիդ իոնների հետ ռեակցիան տեղի է ունենում միայն ուժեղ թթուների խիտ լուծույթներում, այն է՝ տաքացման պայմաններում, օրինակ՝ խիտ աղաթթվի լուծույթի հետ.



Կամ ազոտական թթվով թթվեցրած քլորիդների հետ.



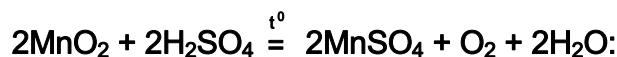
Մանգանի երկօքսիդը սառը պայմաններում խիտ աղաթթվով մշակման ժամանակ մնում է $\text{H}_2[\text{MnCl}_6]$ կոմպլեքսային թթու, հնարավոր է նաև ինքնուրույն վիճակում չստացված MnCl_4 պարունակող մուգ լուծույթ: Աստիճանաբար քլորիդային կոմպլեքսների վերականգնման և վերջապես քլորի անջատման հետևանքով լուծույթի գույնը բացվում է:



Պլավիկյան թթուն մանգանի երկօքսիդին վերականգնում է մինչև եռֆտորիդ.



Ազոտական (խիտ և նոսր) և նոսր ծծմբական թթուներում մանգանի երկօքսիդը չի լուծվում: Խիտ ծծմբական թթուն տաքացման պայմաններում փոխազդում է՝ իջեցնելով մանգանի օքսիդացման աստիճանը.



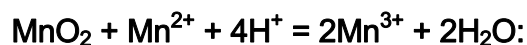
Ռեակցիան տեղի է ունենում Mn^{3+} իոնների առաջացման փուլով, ինչի մասին վկայում է լուծույթի մանուշակագույնը.



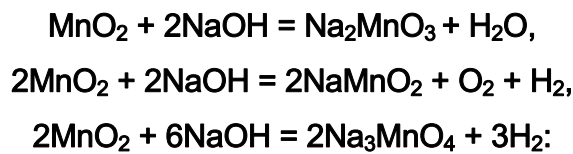
այնուհետև տեղի է ունենում մանգանի (III) սուլֆատի քայքայում.



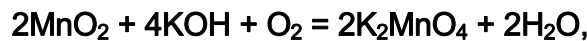
Mn^{3+} իոնների առաջացումով է բացատրվում նաև H_2SO_4 -ում MnO_2 -ի լուծելիության արագացման գործընթացը մանգանի (II) աղերի ավելացման ժամանակ.



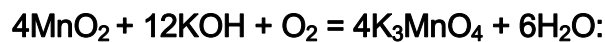
Հիմքերի հետ մանգանի երկօքսիդի փոխազդեցությունը տեղի է ունենում միայն խիտ լուծույթներում և հալույթում: Կախված ռեակցիայի ջերմաստիճանից, ազդանյութերի հարաբերությունից և օքսիդիչի (օրինակ՝ թթվածին) առկայությունից կամ բացակայությունից՝ ստացվում են $+3$ -ից $+6$ օքսիդացման աստիճանով մանգան պարունակող անիոնային օքսոմանգանատներ: Օրինակ՝ չեզոք միջավայրում կալիումի հիդրօքսիդի խիտ լուծույթի և մանգանի երկօքսիդի փոխազդեցության ժամանակ նախ առաջանում է մանգանատ (IV)-ի կանաչ լուծույթ, որը այնուհետև անցնում է հավասարաճուլ քանակության մանգանատ (III) և մանգանատ (V) պարունակող մուգ կապույտ լուծույթի:



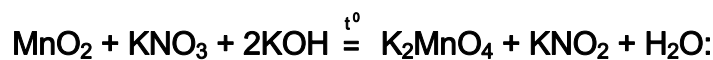
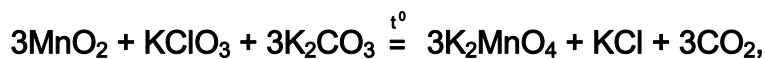
Օդում $350^\circ\text{--}450^\circ\text{C}$ -ում ռեակցիան իրականացնելիս ստացվում է մանգանատ (VI):



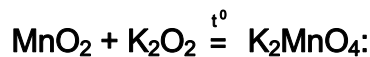
իսկ $600^\circ\text{--}800^\circ\text{C}$ -ում ստացվում է մանգանատ (V):



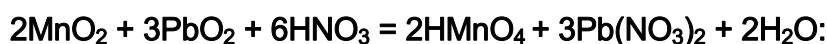
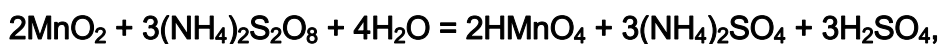
Հիմնային միջավայրում հալույթում ավելի ուժեղ օքսիդիչների առկայությամբ ավելի ցայտուն արտահայտվում են MnO_2 -ի վերականգնիչ հատկությունները, և այն օքսիդանում է մինչև MnO_4^{2-} :



Մինչև մանգանատ (VI) այն օքսիդանում է նաև ալկալիական և հողալկալիական մետաղների պերօքսիդների հետ տաքացնելիս:



Մինչև բարձրագույն օքսիդացման աստիճան մանգանի (IV) օքսիդի օքսիդացումը իրականացվում է ամոնիումի պերսուլֆատի կամ PbO_2 -ի թթվեցրած լուծույթների հետ եռացնելիս:



Իոնափոխանակման ռեակցիաներում մանգանի ռեակցիոնունակությունը բավականին ցածր է դրա օքսիդավերականգնման ակտիվությունից: Ղա հետևանք է մանգանի չեզոքության, որը հատուկ է բոլոր 3d էլեկտրոնային ուրվագծով իոններ պարունակող միացություններին: Հատկապես այդ պատճառով, չնայած երկդիմի հատկությանը, եթե հնարավոր չեն օքսիդավերականգնման գործընթացները., այն նորմալ պայմաններում թթուների և հիմքերի հետ չի փոխազդում: Մանգանի (IV) օքսիդի երկդիմությունը վկայում է թթվածին պարունակող աղերի, օրինակ՝ $Mn(SO_4)_2$ և անիոնային մանգանետներ (V)-ի գոյության փաստը: Վերջինները ստացվում են պիրոլյուզիտը ակտիվ մետաղների օքսիդների հետ հալեցնելով: Օրինակ՝ մագնեզիումի օքսիդի հետ փոխազդեցությունը հանգեցնում է Mg_2MnO_4 և Mg_3MnO_8 , իսկ կալցիումի օքսիդի հետ՝ $CaMnO_3$, Ca_2MnO_4 և $CaMn_3O_7$ խառը օքսիդների առաջացմանը:

Փոշի վիճակում MnO_2 -ը $KClO_3$ -ի, H_2O_2 -ի և $NaOCl$ -ի քայքայման, մինչև HNO_3 ամոնիակի օքսիդացման և քացախաթթուն ացետոնի փոխարկման ռեակցիաների կատալիզատոր է: Կերամիկական արտադրությունում MnO_2 -ը օգտագործվում է որպես ներկանյութ ապակու արտադրությունում մանուշակագույն ապակի ստանալու համար:

Մանգանի երկօքսիդի արտադրության մեծ մասը ծառայում է չոր էլեկտրաքիմիական մարտկոցների (Լեկլանշեի տարր մարտկոց) արտադրությանը:

Տեխնեցիումի և ռենիումի երկօքսիդները ստացվում են ամոնիումի պերտեխնատի պերոքսիդի ջերմային քայքայմամբ.



կամ բարձրարժեք օքսիդները համապատասխան մետաղով վերականգնելով.

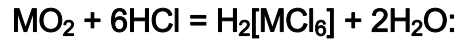


Տեխնեցիումի և ռենիումի երկօքսիդները ջրում չլուծվող սև փոշիներ են: Տեխնեցիումի (IV) օքսիդն ունի ռութիլի աղավաղված կառուցվածք, իսկ ռենիումի (IV) օքսիդը բյուրեղանում է MnO_2 -ի նման կառուցվածքով (ցածր ջերմաստիճանային $\alpha-ReO_2$) կամ շեղանկյունային (բարձր ջերմաստիճանային $\beta-ReO_2$) կառուցվածքով: $\alpha-ReO_2$ -ի անցումը $\beta-ReO_2$ -ի տեղի է ունենում անդարձելիորեն 400-650 °C-ում:

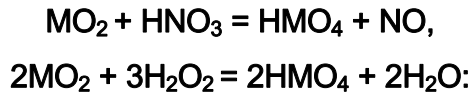
Երկու օքսիդներն էլ նույնիսկ մինչև 900 °C ցնդում են առանց քայքայման, իսկ ավելի բարձր ջերմաստիճանում ենթարկվում են անհամամասնացման.



Ի տարբերություն պիրոլյուզիտի՝ այդ օքսիդներին բնորոշ չեն օքսիդիչ հատկությունները: Օրինակ՝ խիտ աղաթթվում դրանց լուծման ժամանակ առաջանում են քլորիդային կոմպլեքսներ.

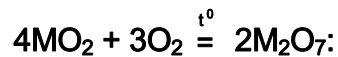


Օքսիդիչների (HNO_3 , H_2O_2 և այլն) ազդեցությամբ MO_2 օքսիդները փոխարկվում են HMO_4 թթուների, ինչը MnO_2 -ին բնորոշ չէ.



Այսինքն՝ նման ռեակցիաներում դրանք ցուցաբերում են վերականգնիչ հատկություններ:

Ի տարբերություն MnO_2 -ի՝ այդ երկօքսիդները օդում տաքացնելիս փոխարկվում են բարձրարժեք օքսիդների.

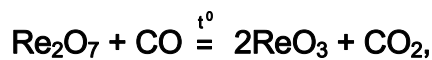


Տեխնեցիումի և ռենիումի երկօքսիդները թույլ հիմնային և թթվային գործառույթով օժտված երկդիմի օքսիդներ են: Դրանք չեն լուծվում հիմքերի և թթուների նոսր լուծույթներում:

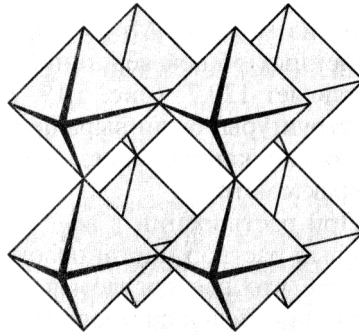
Մանգանի խմբի մետաղների **հնգարժեք** օքսիդներից հայտնի է միայն **Re (VII)** և **Re (IV)** օքսիդների անհամամասնացվող Re_2O_5 -ը, սակայն դրա հատկությունները գործնականում չեն ուսումնասիրված:

Յոթերորդ խմբի մետաղներից միայն ռենիումն է առաջացնում կայուն վեցարժեք օքսիդ (**ReO₃**):

Ռենիումային անհիդրիդը ստացվում է ռենիումական անհիդրիդը ածխածնի (II) օքսիդով, մետաղական ռենիումով կամ դրա երկօքսիդով վերականգնելով.

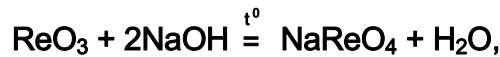


Ռենիումային անհիդրիդը մետաղական փայլով, ջրում չլուծվող կարծր նյութ է: Դրա կառուցվածքում ռենիումի ատոմները տեղադրված են **[ReO₆]** ութանիստերի կենտրոնում: Ութանիստերի գազաթներից յուրաքանչյուրը հողավորվում է՝ հարևան ութանիստերի հետ առաջացնելով անվերջ եռաչափ հիմնվածք (նկ. 8.4):



Նկ. 8.4. ReO_3 -ի բյուրեղային կառուցվածքը

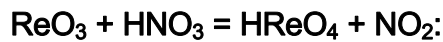
Ռենիումային անհիդրիդը թթվային օքսիդ է, սակայն օժտված է ցածր քիմիական ակտիվությամբ: Այն չի լուծվում հիմքերի նոսր լուծույթներում: **Ռենատները** առաջանում են միայն հիմքերի տաք խիտ լուծույթների հետ փոխազդեցության ժամանակ.



իսկ հիմքերի կամ սոդայի հալույթում առաջանում է **պերռենատ** և **ռենիտ**.



Օքսիդիչների հետ փոխազդեցության ժամանակ փոխարկվում է **ռենիումական** թթվի.



Վակուումում 300°C -ում անհամամասնացվում է.



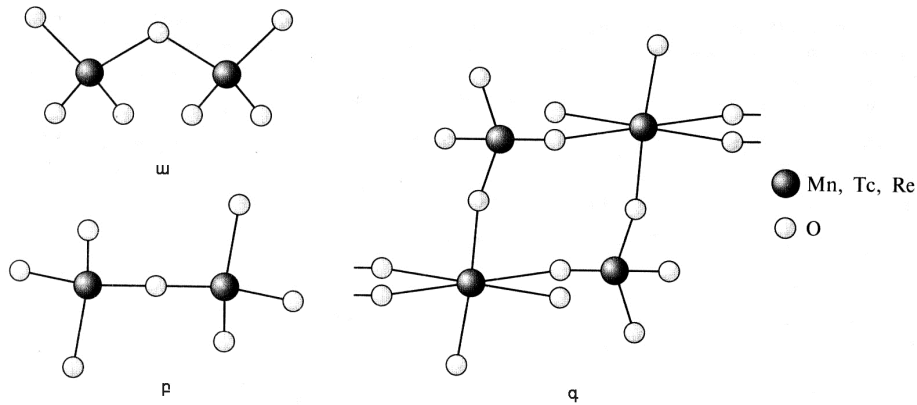
Բարձրարժեք օքսիդները: Յոթերորդ խմբի բոլոր երեք մետաղներն էլ առաջացնում են M_2O_7 բաղադրությամբ օքսիդներ: Հատկություններով Mn_2O_7 -ը զգալիորեն տարբերվում է Tc_2O_7 -ից և Re_2O_7 -ից: Եթե Mn_2O_7 -ը ամենաուժեղ օքսիդիչներից մեկն է, ապա Tc_2O_7 -ին և Re_2O_7 -ին գործնականորեն բնորոշ չեն օքսիդիչ հատկությունները:

Մանգանի (VII) օքսիդը ստացվում է ալկալիական մետաղների պերմանգանատների վրա խիտ ծծմբական թթվով ազդելով.



Mn_2O_7 -ը թանձր, խոնավածուծ և ցնդող մուգ կարմիր յուղանման հեղուկ է, անդրադարձվող լույսում թվացող մետաղական փայլով կանաչ: $5,9^\circ\text{C}$ -ում այն փոխարկվում է կարմիր բյուրեղների:

Մանգանի (VII) օքսիդը այն քիչ թվով մետաղների օքսիդներից մեկն է, որն ունի մոլեկուլային կառուցվածք: Գազային հեղուկ և պինդ վիճակներում այն կազմված է Mn_2O_7 մոլեկուլներից, որոնք ընդհանուր գազաթնրով միացած երկու $[MnO_4]$ ութանիստեր են: Բյուրեղական վիճակում $Mn-O-Mn$ անկյունը կազմում է $120,7^\circ$ (նկ. 8.5, ա):



Նկ. 8.5. Մանգանի (ա), տեխնեցիումի (բ) և ռենիումի (գ) բարձրարժեք օքսիդների կառուցվածքները

Շատ անկայուն նյութ է, այն նույնիսկ $0^\circ C$ -ում աստիճանաբար կորցնում է թթվածին: Դանդաղ քայքայումը հանգեցնում է $\gamma-MnO_2$ -ի առաջացման, իսկ ճայթքման (դետոնացիա) ժամանակ բյուրեղանում է $\alpha-Mn_2O_3$.

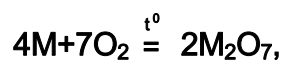


Մանգանի (VII) օքսիդը ջրում լուծելիս առաջանում է մուգ մանուշակագույն $HMnO_4$ -ի լուծույթ:

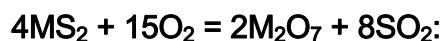
Mn_2O_7 -ը թթվածին պարունակող շատ միացությունների օքսիդացնում է հաճախ բռնկմամբ, օրինակ՝



Տեխնեցիումի և ռենիումի բարձրարժեք օքսիդները ստացվում են համապատասխան մետաղի ու չոր թթվածնի փոխազդեցությամբ.



կամ սուլֆիդների և թթվածնի փոխազդեցությամբ.

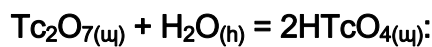


Դրանք շատ խոնավածուծ դեղին բյուրեղական փոշիներ են:

Տաքացնելիս հալվում են առանց քայքայման, մասամբ անցնում են գազային ֆազ. Tc_2O_7 -ը՝ $120\text{ }^\circ\text{C}$ -ում, Re_2O_7 -ը՝ $300\text{ }^\circ\text{C}$ -ում:

Գազային ֆազում այդ օքսիդները կայուն են և գտնվում են մոնոմեր վիճակում: Դրանց մոլեկուլը կազմված է գազաթնետով համակցված երկու $[MO_4]$ ութանիստերից: Պինդ վիճակում գծային կամրջակով այդպիսի կառուցվածքը պահպանվում է միայն Tc_2O_7 -ի մոտ, սակայն, ի տարբերություն Mn_2O_7 -ի, $Tc-O-Tc$ անկյունը 180° է (նկ. 8.5, բ): Ռենիումի բարձրարժեք օքսիդը ունի պոլիմերային կառուցվածք (նկ. 8.5, գ):

Խոնավ օդում արագ կլանելով ջուր՝ փոխարկվում են տեխնեցիումական և ռենիումական թթուների, օրինակ՝



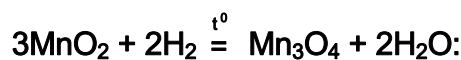
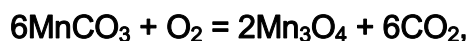
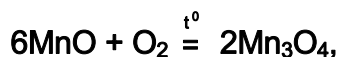
Ի տարբերություն Mn_2O_7 -ի՝ դրանք թույլ օքսիդիչներ են, սենյակային ջերմաստիճանում ի վիճակի չեն օքսիդացնելու շատ օրգանական նյութերի:

Փոխազդելով սպիրտների՝ պիրիդինի և այլի հետ առաջացնում են սուլֆատներ ($M_2O_7 \cdot 2L$):

Ջրածնով երկու օքսիդներն էլ վերականգնվում են մինչև մետաղ: Ածխածնի (II) օքսիդի հետ 300 մթ ճնշման և $220\text{ }^\circ\text{C}$ -ի ժամանակ տեխնեցիումը առաջացնում է ցնդող կարբոնիլ ($Tc_2(CO)_{10}$), իսկ ռենիումը վերականգնվում է գործնականորեն հատկությունները չուսումնասիրված ReO_x ($x < 2$) ցածրագույն օքսիդների:

Տեխնեցիումի և ռենիումի յոթարժեք օքսիդները օգտագործվում են մետաղների արդյունաբերական արտադրության համար:

Մանգանի խառը օքսիդները: Մանգանի խառը աղանման օքսիդը (Mn_3O_4) բնության մեջ հանդիպում է գաուսմանիտ հանքանյութի ձևով: Արհեստականորեն ստանում են մանգանի ցանկացած միացություն օդում կամ թթվածնում $1000\text{ }^\circ\text{C}$ տաքացնելով, ինչպես նաև մանգանի $+4$ և $+3$ օքսիդների մասնակի վերականգնելով.



Նշված փոխարկումների ժամանակ Mn_3O_4 -ը ստացվում է սևադարչնագույն դժվարահալ ($1705\text{ }^\circ\text{C}$), սովորական պայմաններում նորմալ շպինելի շեղված կառուցվածքով

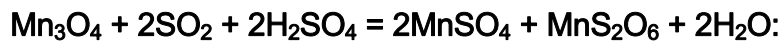
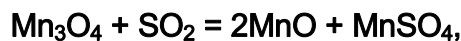
բյուրեղների տեսքով ($\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_4$): Կառուցվածքում Mn^{2+} իոնները տեղադրված են քառանիստային, իսկ Mn^{3+} իոնները ութանիստային դատարկություններում: Այդպիսի կառուցվածքը բացատրվում է նրանով, որ Mn^{2+} իոնների համար (d^5 էլեկտրոնային ուրվագիծ) բյուրեղացման դաշտի կայունացման էներգիան ինչպես քառանիստային, այնպես էլ ութանիստային շրջապատի էներգիան թույլ դաշտում հավասար է զրոյի, այսինքն՝ Mn^{2+} իոնները կարող են հավասարահավանական զբաղեցնել քառանիստային և ութանիստային դատարկությունները: Միևնույն ժամանակ Mn^{3+} իոններին (d^4 էլեկտրոնային ուրվագիծ) բնորոշ է ութանիստային շրջապատում կայունացման բարձր էներգիան (95 կՋ/մոլ), դրանց համար նախընտրելի է ութանիստային դիրքը:

Այսպիսով, Mn_3O_4 օքսիդի կառուցվածքը, որն ընդունված էր $2\text{Mn}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2$ բանաձևով սխալ է, քանի որ այդ միացությունում Mn^{IV} հայտնաբերված չէ: Mn_3O_4 -ի իրական կառուցվածքը ներկայացվում է $\text{Mn}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ բանաձևով ($\text{O}=\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}=\text{O}$):

Գաուսմանիտը 600°C -ում թթվածնով օքսիդանում է Mn_2O_3 -ի:

Շատ վերականգնիչներ, օրինակ՝ ջրածինն ու ածխածինը, կարող են Mn_3O_4 -ին փոխարկել միայն MnO :

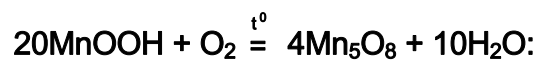
Ծծմբային գազով գաուսմանիտի վերականգնումը գազային ֆազում և լուծույթում բերում է տարբեր արգասիքների առաջացման.



Թթուների ջրային լուծույթում տեղի է ունենում հետևյալ փոխազդեցությունը.



Մանգանիտը թթվածնի հոսքում մինչև 250°C տաքացնելիս ստացվում է դեղին նուրբ թիթեղների տեսքով մանգանի հաջորդ խառը օքսիդը՝ Mn_5O_8 .



Դրան վերագրվում է $\text{Mn}_2^{\text{II}}\text{Mn}_3^{\text{IV}}\text{O}_8$ բանաձևը:

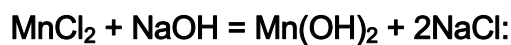
Օդում կամ թթվածնում տաքացնելիս այն փոխարկվում է $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ -ի.



8.7. ՅՈՒԹԵՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴՆԵՐԸ, ԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ԱՂԵՐԸ

Մանգանի +2 օքսիդացման աստիճանով շատ միացություններ ավելի կայուն են ջրային լուծույթներում: Տեխնեցիումի և ռենիումի համար այն գերադասելիորեն դրսևորում է կոմպլեքսային միացություններում, օրինակ՝ ֆոսֆինների հետ:

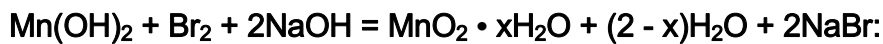
Մանգանի (II) հիդրօքսիդը դոնորլանման սպիտակ (փղոսկրի գույն) նստվածքի ձևով անջատվում է վերականգնիչ միջավայրում մանգանի (II) աղերի և հիմքերի փոխազդեցությունից (pH 8,7).



Մանգանի (II) օքսիդը օդում արագ օքսիդանում է՝ սկզբում փոխարկվելով մանգանի (III) հիդրօքսիդի, այնուհետև՝ դանդաղ Mn^{+4} -ի օքսիդի հիդրատի.

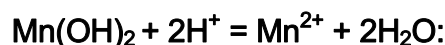


Ավելի ուժեղ օքսիդիչների ազդեցության տակ (օրինակ՝ բրոմաջուր, հիպոքլորիտ և այլն) անմիջապես փոխարկվում է $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -ի.

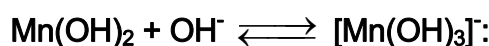


Ի տարբերություն շատ անցումային մետաղների հիդրօքսիդների՝ մանգանի (II) հիդրօքսիդը ունի Mn(OH)_2 բանաձևին համապատասխանող տարրաչափական բաղադրություն:

Մանգանի (II) հիդրօքսիդը միջին ուժեղության ($K = 5,0 \cdot 10^{-4}$) հիմք է.



Մանգանի (II) հիդրօքսիդի թույլ երկդիմի բնույթը արտահայտվում է դրա անիոնային հիդրոկոմպլեքսների առաջացման ունակությամբ.



Այսպես, եռացող նատրիումի հիդրօքսիդի հետ փոխազդեցության ժամանակ առաջանում է քառահիդրօքսոմանգանատ (II).

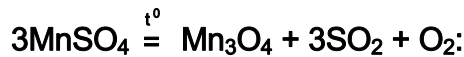


Հայտնի են նաև պինդ ֆազային եղանակով սինթեզված մանգանատներ(II), օրինակ՝ K_2MnO_3 և $\text{Na}_{14}\text{Mn}_{12}\text{O}_9$:

Թթուների հետ մանգանի (II) հիդրօքսիդի փոխազդեցության ժամանակ առաջանում են տարատեսակ աղեր, որոնք, ի տարբերություն հիդրօքսիդի, կայուն են օդի թթվածնով օքսիդացման հանդեպ:

Մանգանի (II) աղերը առաջացնում են $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ կատիոնին բնորոշ բաց վարդագույն գունավորված հիդրատներ, օրինակ՝ $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ և այլն:

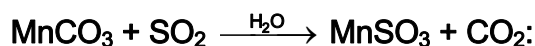
Անջուր մանգանի (II) սուլֆատը սպիտակ գույնի փոշի է: Ջրային լուծույթից 9°C -ում բյուրեղանում է հեքսաակվա իոն պարունակող **հեպտահիդրատը**, $9\text{--}24^\circ\text{C}$ -ի միջակայքում **պենտահիդրատը** ($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ մանգանային արջասպ), 24°C -ից բարձր՝ **մոնոհիդրատը**: Լրիվ ջրազրկում տեղի է ունենում միայն 200°C -ում: Մանգանային արջասպը, որը նմանակառույց է պղնձարջասպին, օդում պահելիս հողմնահարվում է՝ կորցնելով արտաքին ոլորտի ջուրը և փոխարկվելով **քառահիդրատի**: Անջուր սուլֆատը քայքայվում է 900°C -ում.



Մանգանի (II) սուլֆատի ծծմբաթթվական լուծույթից բյուրեղանում է **թթվային աղը** ($\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$):

Հայտնի են ալկալիական մետաղների սուլֆատների հետ կրկնակի սուլֆատներ, օրինակ՝ $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ և $\text{K}_2\text{Mn}_3(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_5$:

Մանգանի երկարժեք աղերի լուծույթների վրա ալկալիական մետաղների սուլֆիտների ազդեցությունը հանգեցնում է **հիմնային աղերի** առաջացման, օրինակ՝ $\text{NaMn}_2\text{OH}(\text{SO}_3)_2$: Միջին սուլֆիտը ստացվում է մանգանի (II) կարբոնատ ջրային կախույթով ծծմբային գազ անցկացնելով.



Մանգանի (II) նիտրատը վարդագույն ասեղնաձև հեքսահիդրատի բյուրեղների ձևով անջատվում է նոսր ազոտական թթվի և $\text{Mn}(\text{OH})_2$ -ի կամ MnCO_3 -ի փոխազդեցությունից առաջացած լուծույթներից: Մինչև 40°C տաքացնելիս այն փոխարկվում է մոնոհիդրատի, որը հետագա տաքացման ժամանակ քայքայվում է.



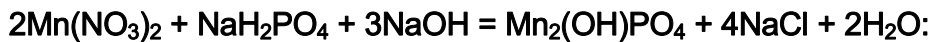
Անջուր աղը ստացվում է մոնոհիդրատը սենյակային ջերմաստիճանում P_4O_{10} -ի առկայությամբ ջրազրկելով կամ մետաղական մանգանի ու N_2O_4 -ի փոխազդեցությամբ.



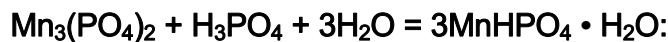
Չեզոքին մոտ միջավայրում մանգանի (II) աղերի վրա նատրիումի երկհիդրոֆոսֆատով ազդելիս նստում է սպիտակ գույնի մանգանի (II) միջին օրթոֆոսֆատը ($Mn_3(PO_4)_2$).



Հիմնային միջավայրում նստում են հիմնային աղեր, օրինակ՝ $Mn_2(OH)PO_4$ և $Mn_5(OH)_4(PO_4)_2$.



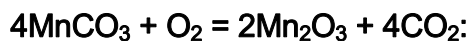
Հայտնի են նաև տարբեր բաղադրություններով թթվային ֆոսֆատներ, ջրում լավ լուծվող $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ և դժվարալուծ $MnHPO_4 \cdot 3H_2O$, որոնք ստացվում են ջրային լուծույթում միջին աղի և ֆոսֆորական թթվի փոխազդեցությամբ, օրինակ՝



Մանգանի (II) կարբոնատը, որը բնության մեջ հանդիպում է ռոդոխրոզիտ հանքանյութի ձևով, լաբորատոր եղանակով ստացվում է մանգանի (II) աղերի և նատրիումի հիդրոկարբոնատի փոխազդեցությամբ.

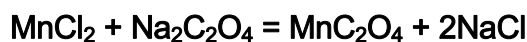


Չեզոք միջավայրում թույլ տաքացման ժամանակ ($150^\circ C$) քայքայվում է օքսիդի և ածխաթթու գազի, իսկ քայքայումը օդում իրականացնելիս արգասիք է Mn_2O_3 -ը.



Մանգանի սիլիկատները՝ $MnSiO_3$ (ռոդոնիտ), Mn_2SiO_4 (տեֆրոիտ) և $Mn_5(SiO_4)_2$ (ալլեգանիտ) հանդիպում են բնության մեջ: Առաջին երկուսը մտնում են դոմենյան թափոնների բաղադրության մեջ, երբ որպես թթվածնազերծիչ օգտագործվում է ֆեռոմանգան:

Մանգանի օքսալատը, որը օգտագործվում է MnO -ի ստացման համար, ստացվում է մանգանի քլորիդի և նատրիումի օքսալատի փոխազդեցությամբ.

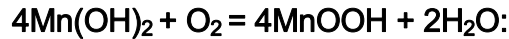


կամ կալիումի պերմանգանատի և թրթնջկաթթվի փոխազդեցությամբ.

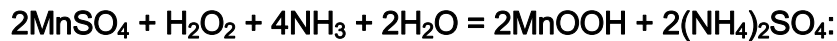


Մանգանի (II) նիտրատը և սուլֆատը օգտագործվում են որպես միկրոպարարտանյութի բաղադրիչ:

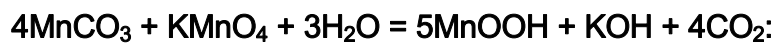
Մանգանի (III) հիդրօքսիդը ($Mn_2O_3 \cdot H_2O$ կամ $MnOOH$) բնության մեջ հանդիպում է որպես **մանգանիտ** հանքատեսակ: Այն կարելի է ստանալ մանգանի (II) հիդրօքսիդ օդի թթվածնով օքսիդացնելով.



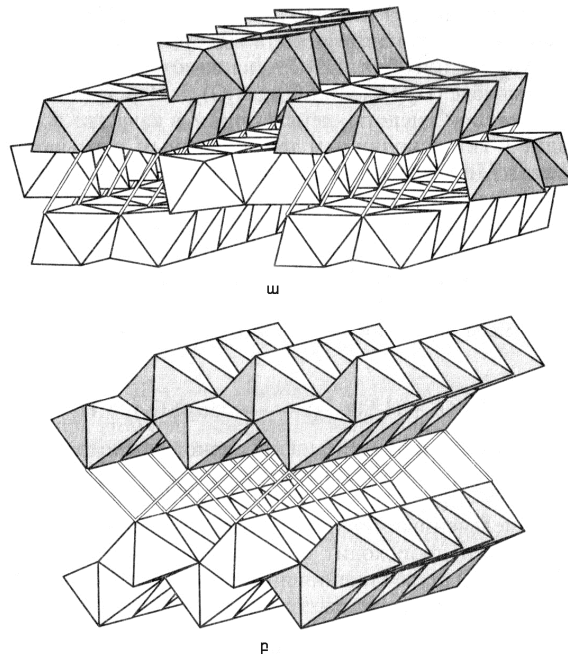
Մանգանի (III) հիդրօքսիդի ստացման հարմար եղանակ է մանգանի (II) սուլֆատի օքսիդացումը ամոնյակի միջավայրում 3%-անոց H_2O_2 -ով.



Այն ստացվում է նաև $MnCO_3$ -ի ջրային կախույթի վրա $KMnO_4$ -ով ազդելով.



Գորշ գույնի մանգանի (III) հիդրօքսիդը հայտնի է երկու ձևափոխությամբ՝ α -գրոունտիտ և γ -մանգանիտ: Դրանց կառուցվածքում $[MnO_6]$ ութանիստերը մտնում են եռչափանի հիմնակմախքում (γ -ձևափոխություն) կամ ծալքավորված շերտերում (նկ. 8.6): Այդ դեպքում α - $MnOOH$ -ի կառուցվածքում յուրաքանչյուր OH^- խումբ թթվածնի ատոմների հետ առաջացնում են ջրածնական կապեր, իսկ γ - ձևափոխություններում՝ երկու ջրածնական կապեր, բայց միայն OH^- խմբերի հետ՝ $-O-H \dots O(H)-$:



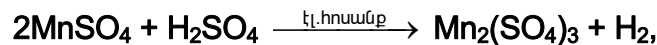
Նկ. 8.6. α - $MnOOH$ (ա) և γ - $MnOOH$ օքսիհիդրօքսիդների կառուցվածքները

Մանգանի (III) օքսիդիդրօքսիդը երկդիմի է: Հիմքերի հետ եռացնելիս առաջանում են կարմիր լուծույթներ, որոնցից բյուրեղանում են հիդրօքսոմանգանատներ (III), օրինակ՝ $\text{Na}_3[\text{Mn}(\text{OH})_6] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ և $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{OH})_7] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

Պինդ ֆազային եղանակով ստացված են NaMnO_2 , $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ և $\text{Ca}_4\text{Mn}_2\text{O}_7$ միացությունները:

MnOOH -ը սառը պայմաններում 70%-անոց ծծմբական թթվում լուծելիս ստացվում է կարմիր լուծույթ, որից կարելի է անջատել $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ թթու աղի կարմիր բյուրեղներ: Ջրազրկող ազդանյութի ազդեցությամբ ջրազրկումը հանգեցնում է $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ միջին աղի ասեղնածև մուգ կանաչ բյուրեղների առաջացման: Այն համարժեքային միացություն է, ջրում հիդրոլիզվում է՝ առաջացնելով $\text{Mn}(\text{OH})\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ հիմնային աղ:

Մանգանի (III) թթվածնային աղերի ստացման ամենատարածված եղանակը օքսիդավերականգնման փոխարկումն է: Այսպես մանգանի (III) սուլֆատը ստացվում է ծծմբական թթվում մանգանի (II) սուլֆատի տաք լուծույթի էլեկտրոլիզով.



կամ ծծմբական թթվով կալիումի պերմանգանատի վերականգնմամբ.



ինչպես նաև MnO_2 -ի և ծծմբական թթվի փոխազդեցությամբ.



Մանգանի (III) սուլֆատը 300°C -ում քայքայվում է.



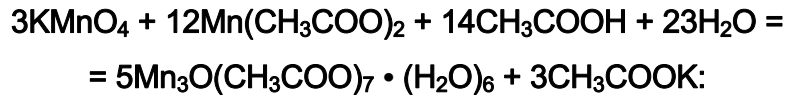
Մանգանի (III) նիտրատ ազատ վիճակում ստացված չէ:

Սինթեզված են շատ թվով մանգանի (III) ֆոսֆատներ, օրինակ՝ գորշ կանաչ $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, կարմրամանուշակագույն $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ և տարատեսակ մանուշակագույն պիրոֆոսֆատներ, որոնք ստացվում են օքսիդացնող բոցում մանգանի աղերի հետ ֆոսֆորային մարգարտահատիկների ստացման ժամանակ.

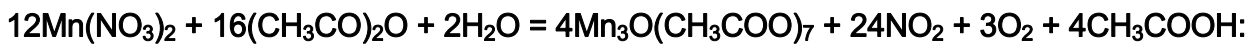


Հնում դրանք օգտագործվում էին որպես գունանյութ:

Մառցային քացախաթթվում KMnO_4 -ով մանգանի (II) ագետատի օքսիդացման արգասիքը երկար ժամանակ համարում էին մանգանի (III) ագետատի երկհորատ, իրականում դա մանգանի (III) հիմնային ագետատ է.



Անջուր աղը դարչնագույն փոշու տեսքով ստացվում է մանգանի (II) նիտրատի և քացախանիդրիդի փոխազդեցությամբ.



Մանգանի (III) բոլոր միացությունները օքսիդիչներ են.



Միայն ուժեղ օքսիդիչները հիմնային միջավայրում դրանց օքսիդացնում են մինչև մանգանատներ (VI).

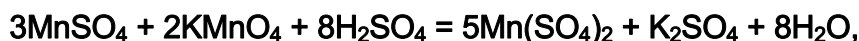


Քանի որ Tc^{III} և Re^{III} ուժեղ վերականգնիչներ են և ակնթարթորեն օքսիդանում են M^{VII} կայուն վիճակի, դրանց եռարժեք միացությունները քիչ են ուսումնասիրված:

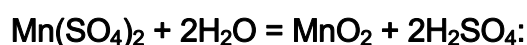
Մանգանի +4 օքսիդացման աստիճանի միացությունները ներկայացված են շատ քիչ թվով, այն էլ կոմպլեքսային միացությունների գերակշռմամբ:

Մանգանի (IV) օքսիդի հիդրատները, օրինակ՝ բնության մեջ հանդիպող **տողորուկիտը** ($\text{MnO}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) հեշտությամբ կորցնում է ջուրը և քիմիապես չեզոքության հետևանքով թթուների և հիմքերի հետ չի մտնում իոնափոխանակային ռեակցիաների մեջ:

Մանգանի (IV) անօրգանական աղերը ծայրահեղ անկայուն են և քիչ են ուսումնասիրված: Այսպես, **մանգանի (IV) սուլֆատը**, որը սև բյուրեղների ձևով անջատվում է բավականին խիտ մանգանի (II) սուլֆատի ծծմբաթթվական լուծույթի վրա կալիումի պերմանգանատով ազդելիս.

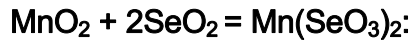


ջրային լուծույթում անդարձելիորեն հիդրոլիզվում է.



Մանգանի(IV) **ֆոսֆատը** հայտնի է միայն օրթոֆոսֆորական թթվի բավականին խիտ լուծույթում գոյություն ունեցող $[\text{Mn}(\text{PO}_4)_2]^{2-}$ կոմպլեքսի տեսքով:

Հետաքրքիր բացառություն է համարվում ջրում վատ լուծվող **մանգանի (IV) սելենիտը** ($\text{Mn}(\text{SeO}_3)_2$), որը նարնջակարմիր բյուրեղների ձևով մեծ ելքով ստացվում է եռացող ջրում MnO_2 -ի կամ KMnO_4 -ի և SeO_2 -ի փոխազդեցությամբ.



Միայն 400°C -ի դեպքում այն քայքայվում է մանգանի (II) սելենատի և սելենային անհիդրիդի.



Մանգանի (IV) հիդրատացված օքսիդի երկդիմի բնույթը ցուցաբերվում է **օքսո-** և **հիդրօքսո** անիոնների (մանգանատ (IV)-ի կամ մանգանիտ) առաջացնելու ընդունակության մեջ: Օրինակ՝ պիրոլյուզիտը կալցիումի օքսիդի հետ հալեցնելիս ստացվում են CaMnO_3 , Ca_2MnO_4 , $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_8$ և $\text{Ca}_4\text{MnO}_{10}$ միացությունները: Մանգանիտները ստացվում են նաև պերմանգանատների և մանգանատների քայքայմամբ.



ինչպես նաև մանգանի (II) աղերը հիմքաօքսիդիչ հալույթում օքսիդացնելով.



Գործնականորեն բոլոր մանգանիտներում մանգանի ատոմը գտնվում է թթվածնի ատոմների ութանիստային շրջապատման մեջ:

Տաքացնելիս մանգանիտները անհամամասնացվում են.

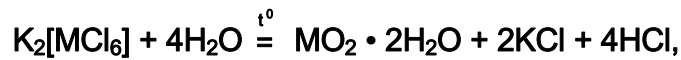


Հիդրօքսոմանգանատ (IV) ջրային լուծույթում գործնականորեն հնարավոր չէ ստանալ, սակայն այն հայտնի է վառ կանաչ **ժուրավսկիտ** ($\text{Ca}_3[\text{Mn}(\text{OH})_6]\text{CO}_3 \cdot (\text{SO}_4) \cdot 19\text{H}_2\text{O}$) բնական հանքանյութում:

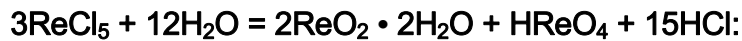
Տելսնեցիումի և **ռենիումի** սևադարչնագույն **հիդրատացված օքսիդները** ($\text{MO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ստացվում են պերտեխնատները և պերռենատները ջրային լուծույթում ակտիվ ջրածնով վերականգնելիս.



Ստացման այլ եղանակ է չեզոք միջավայրում տաքացման պայմաններում քլորիդային կոմպլեքսների հիդրոլիզը.



իսկ $ReO_2 \cdot 2H_2O$ -ի համար բարձրարժեք քլորիդների հիդրոլիզը.



Ղրանք հաստատուն բաղադրություն չունեն, իսկ 250-300°C-ում վակուումում ջրազրկելիս փոխարկվում են երկօքսիդի:

Տեխնեցիումի (IV) օքսիդի հիդրատը հիմքերի խիտ լուծույթներով մշակելիս ստացվում են հիդրօքսոկոմպլեքսներ պարունակող նարնջագույն լուծույթներ.



Ռենիումի (IV) օքսիդի հիդրատը կայուն է հիմքերի աղդեցության հանդեպ, սակայն վակուումում հալման ժամանակ փոխազդում է դրանց հետ:

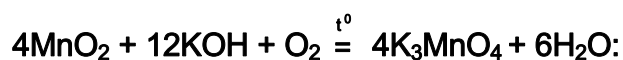
Տեխնեցիումի (IV) և ռենիումի (IV) քիմիայի համար կատիոնային ձև գործնականորեն բնորոշ չէ, այդ պատճառով, չնայած այդ օքսիդացման աստիճանում ինչպես օքսիդացման, այնպես էլ վերականգնման հանդեպ կայունությանը, պարզ աղեր հայտնի չեն:

Հնգարժեք միացություններ: +5 օքսիդացման աստիճանով **մանգանի** միացությունները շատ քիչ են: Մանգանի (V) ո՛չ օքսիդը, ո՛չ հիդրօքսիդը ստացված չեն: Սակայն մանգանի (V) մի քանի միացությունների գոյությունը հաստատված է, իսկ դրանցից մի քանիսը ստացված են ինքնուրույն վիճակում: Ելնելով բարձր օքսիդացման աստիճաններում մետաղ տարրերի միացությունների կայունացման ընդհանուր օրինաչափություններից, ինչպես և պետք էր սպասել, մանգանի (V) միացությունները կայուն են հիմնային միջավայրում: Ընդ որում՝ մանգան (V)-ի գոյության ձևը պետք է լինի MnO_4^{3-} (M_3MnO_4)՝ **մանգանատներ (V)**, որոնք պատմականորեն անվանվել են **հիպոմանգանատներ**:

Հիպոմանգանատները առկա են մանգանատների կամ պերմանգանատների բարձր ջերմաստիճանային քայքայման՝



ինչպես նաև ուժեղ հիմնային միջավայրում պիրոլյուզիտի օքսիդացման արգասիքներում.



Նշված եղանակներով ստացված աղերը կապտականաչ փոշիներ են, որոնք անհամամասնության ենթարկվելու պատճառով կայուն են միայն խոնավության հետքերի բացակայության ժամանակ.



Չոր օդում հիպոմանգանատները մինչ 900⁰ C կայուն են: Լուծույթում դրանց հնարավոր է կայունացնել սառը պայմաններում, այն էլ՝ ուժեղ հիմնային միջավայրում: Օրինակ՝ կալիումի հիպոմանգանատը -15⁰ C-ում լուծվում է 40%-անոց կալիումի հիդրօքսիդի սառը լուծույթում առաջացնելով վառ կապույտ լուծույթ, որից կարելի է անջատել կապույտ գույնի բյուրեղահիդրատներ, սակայն արդեն 0⁰ C-ում այդ լուծույթները ենթարկվում են անհամամասնացման:

Անջուր հիպոմանգանատների քայքայումը տեղի է ունենում միայն բարձր ջերմաստիճաններում, ընդ որում, կախված մետաղի բնույթից, առաջանում են տարբեր արգասիքներ: Այսպես, նատրիումական աղը 1250⁰ C-ից բարձր ջերմաստիճանում ցնդելի նատրիումի օքսիդի առաջացման պատճառով անջատում է թթվածին՝ փոխարկվելով MnO-ի.



իսկ կալիումական աղը առաջացնում է օքսոմանգանատ (III) կամ K₂Mn₄O_{7,8} խառը ֆազա, որում մանգանը գտնվում է երկու օքսիդացման աստիճաններում: Լիթիումական աղը, որը ստացվում է հետևյալ ռեակցիայով.

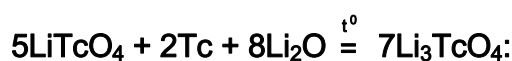


ջերմապես ավելի անկայուն է, քան կալիումական և նատրիումական աղերը:

Հիպոմանգանատները խոնավ օդում 250⁰ C-ում օքսիդանում են.



Տեխնեցիումի (V) միացությունները քիչ են ուսումնասիրված, ստացված են տարբեր բաղադրություններով լիթիումի տեխնետատ (V)-ը, որը ստացվում է մետաղի կամ երկօքսիդի և պերտեխնատների համամասնացմամբ.



1000⁰ C-ից բարձր ջերմաստիճանում դրանք անհամամասնացվում են.



Ունիումի +5 օքսիդացման աստիճանով միացություններից հայտնի են տարբեր բաղադրություններով (MReO_3 , $\text{M}_4\text{Re}_2\text{O}_7$ և M_3ReO_4) ռենատները (V) կամ հիպոռենատները: Դրանք ստացվում են հիմքի առկայությամբ ReO_2 -ի և պերոռենատի խառնուրդի տաքացմամբ.



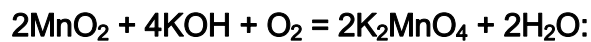
Հիպոռենատները ջրային լուծույթում անկայուն են և արագ ենթարկվում են անհամասնացման.



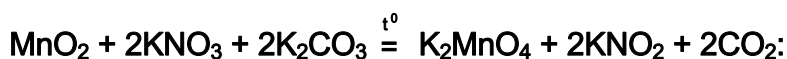
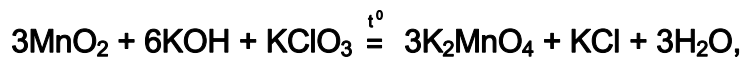
+6 օքսիդացման աստիճանով միացությունները: Մանգանի (VI) օքսիդը և օքսիդի հիդրատը կամ պարզապես մանգանային թթուն ստացված չեն: Մանգանի համար +6 աստիճանով միացություններից հայտնի են միայն MnO_4^{2-} իոն պարունակող **մանգանատներ (VI)**-ը կամ պարզապես **մանգանատները:**

Մանգանատներից քիչ թե շատ նշանակություն ունի կալիումական աղը (K_2MnO_4):

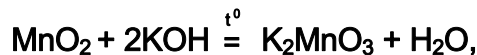
Կալիումի մանգանատը ստացվում է թթվածնի առկայությամբ հիմքի հալույթում կամ դրա խիտ լուծույթում օքսիդացնելով.



Որպես օքսիդիչ օգտագործում են նաև կալիումի քլորատը և նիտրատը.



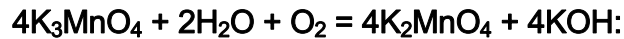
Բերված ռեակցիաները տեղի են ունենում մի քանի փուլերով: Սկզբում ռեակցիան չի ուղեկցվում մանգանի օքսիդացման աստիճանի փոփոխությամբ.



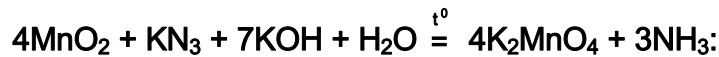
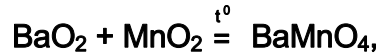
այնուհետև հիմքի հալման ժամանակ (320°C) տեղի է ունենում K_2MnO_3 -ի օքսիդացում.



Նկատի ունենալով հիպոմանգանատի համեմատ մանգանատի ավելի ցածր ջերմային կայունությունը՝ հաջորդ փուլի իրականացման համար պահանջվում է ավելի ցածր ջերմաստիճան.



Մանգանատների սինթեզի ժամանակ որպես օքսիդիչ կարող են օգտագործվել պերօքսիդներ և ազիդներ.



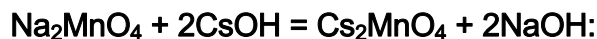
Լաբորատոր եղանակով կալիումի մանգանատի ստացման հարմար եղանակ է ռւժեղ հիմնային միջավայրում կալիումի պերմանգանատով ջրի օքսիդացումը.



Որպես վերականգնիչ կարելի է օգտագործել հեղուկ ամոնիակում կալիումի ամիդը.



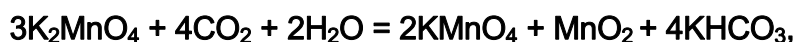
Ռուբիդիումի և ցեզիումի մանգանատների սինթեզի համար օգտագործվում են փոխանակման ռեակցիներ, օրինակ՝



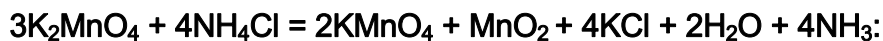
Մանգանատները հիմնային միջավայրում կայուն մուգ կանաչ բյուրեղային նյութեր են: Չեզոք և թույլ թթվային միջավայրում հեշտությամբ անհամամասնացվում են.



Գործընթացը արագացնելու համար սովորաբար լուծույթով անցնելացնում CO_2 .



կամ էլ ավելացնում են ամոնիումի աղ.



Ռւժեղ հիմնային միջավայրում (10 Ն-անոց NaOH կամ KOH) մանգանատները փոխարկվում են հիպոմանգանատների.



Մանգանատները ավելի անկայուն են, քան հիպոմանգանատները, օրինակ՝ կալիումի մանգանատը թթվածնի անջատմամբ քայքայվում է 600°C -ում.



մասամբ կարող է առաջանալ նաև K_2MnO_3 .

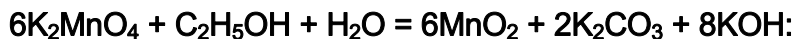


Մանգանի օքսիդացման աստիճանի աճման հետ մանգանատների կայունությունը նվազում է, իսկ դրանց օքսիդիչ հատկությունները՝ աճում:

Մանգանատները ծծմբի, ծծմբաջրածնի, ծծմբի երկօքսիդի և այլ վերականգնիչների հանդեպ ցուցաբերում են օքսիդիչ հատկություններ.



Կալիումի մանգանատը պերմանգանատի նման օքսիդացնում է էթանոլին: Կախված պայմաններից՝ կարող են առաջանալ քացախալդեհիդ, քացախաթթու կամ ածխաթթու գազ. քացախաթթուն և ածխաթթու գազը փոխազդում են՝ առաջացած հիմքի հետ փոխարկվելով աղերի.

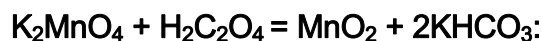


Սովորաբար մանգանատները թթվային միջավայրում վերականգնվում են մինչև Mn^{2+} , իսկ հիմնային և չեզոք միջավայրում՝ մինչև MnO_2 : Օրինակ կարող է հանդիսանալ տարբեր մոլային հարաբերություններով վերցրված կալիումի մանգանատի և թրթնջկաթթվի փոխազդեցությունը:

Եթե $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -ի բաժինը քիչ է (թույլ թթվային միջավայր), ապա տեղի է ունենում անհամամասնացում.



Հավասարամոլ քանակների դեպքում (լուծույթի միջավայրը մոտ է չեզոքին) տեղի է ունենում մինչև MnO_2 -ի վերականգնում.



Թրթնջկաթթվի ավելցուկի ժամանակ (միջավայրը թթվային) մանգանատը արդեն վերականգնվում է մինչև Mn^{2+} .



Մանգանատները կիրառվում են պերմանգանատների ստացման համար որպես ելանյութեր:

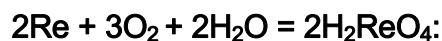
Տեխնեցիումի համար H_2TcO_4 բաղադրությամբ թթուն հայտնի չէ, սակայն հայտնի են դրա աղերը, որոնք պերտեխնատատների նման գոյություն ունեն **մետա-(Li_2TcO_4)**, **մեզո-(Li_4TcO_5)** և **օրթո-(Li_6TcO_6)** ձևերով: Կապտամանուշակագույն K_2TcO_4 -ը ստացվում է սնդիկային կատոդի վրա կալիումի պերտեխնետատի վերականգնմամբ: Մեզո- և օրթո- ձևերը ստացվում են պինդ ֆազային սինթեզով, օրինակ՝



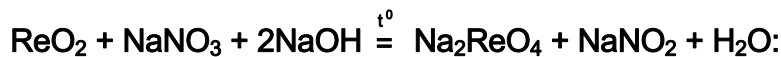
Անհամամասնացման պատճառով նշված նյութերը ջրում անկայուն են.



Ի տարբերություն մանգանի և տեխնեցիումի՝ ռենիումի համար հայտնի է ռենիումական թթուն, որը սև ամորֆ փոշու տեսքով ստացվում է ջրային գոլորշիների առկայությամբ ռենիումը թթվածնով օքսիդացնելով.



Այդ թթվի աղերը ռենատները ստացվում են հիմնային միջավայրում ReO_2 -ը օքսիդիչի հետ միահալելով, օրինակ՝



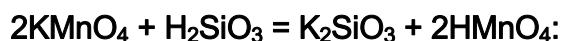
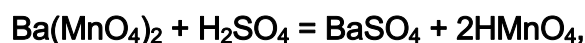
Ալկալիական մետաղների ռենատները ջրում լուծելիս անհամամասնացվում են.



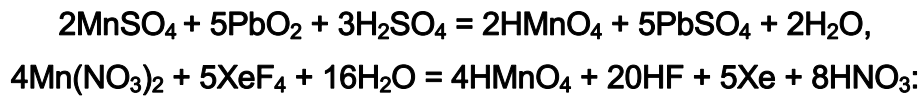
Բարձրարժեք միացությունները: Յոթերորդ խմբի բոլոր տարրերը առաջացնում են +7 օքսիդացման աստիճանով օքսոթթուներ և դրանց աղեր, սակայն տեխնեցիումի և ռենիումի համար բարձր օքսիդացման աստիճաններով միացությունները ավելի կայուն են, քան մանգանինը:

Մանգանի +7 օքսիդացման աստիճանով թթուն՝ պերմանգանական թթուն ($HMnO_4$), ազատ վիճակում ստացված չէ: Այն գոյություն ունի միայն ջրային լուծույթում ոչ բարձր (20%-ից ցածր) կոնցենտրացիաների դեպքում:

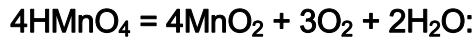
Պերմանգանական թթուն ստացվում է աղերի և նոսր թթուների իոնափոխանակային ռեակցիայով.



Այն ստացվում է նաև ուժեղ օքսիդիչներով մանգանի ցածր օքսիդացման աստիճանով միացությունների օքսիդացմամբ.

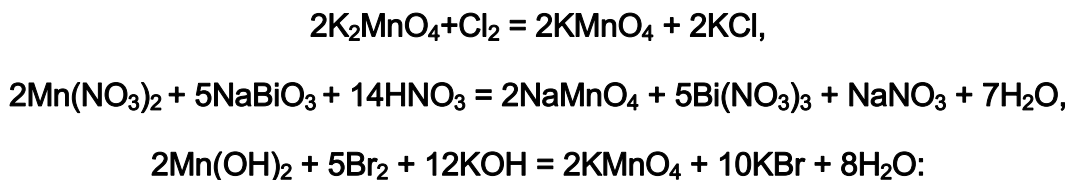


Թարմ ստացված պերմանգանական թթվի նոսր լուծույթները նույնիսկ եռացնելիս չեն քայքայվում, սակայն երկար պահելուց դրանք աստիճանաբար քայքայվում են.

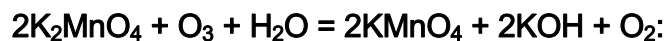


Պերմանգանական թթուն դասվում է ուժեղ թթուների շարքին, այդ պատճառով ակալիական մետաղների պերմանգանատները գործնականորեն չեն հիդրոլիզվում:

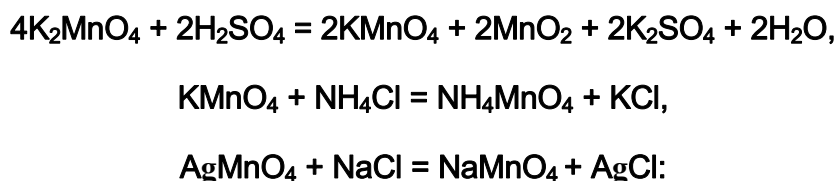
Պերմանգանական թթվի աղերի՝ **պերմանգանատների** մորեմանուշակագույն ջրային լուծույթները ստացվում են տարբեր օքսիդիչներով մանգանի ցածրարժեք միացությունների օքսիդացմամբ.



Օզոնով օքսիդացումը գործնական նշանակություն չունի.

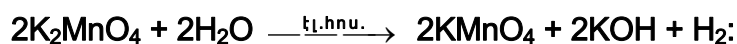


Պերմանգանատների ստացման եղանակներին են պատկանում մանգանատների անհամամասնացման և իոնափոխանակման ռեակցիաները.



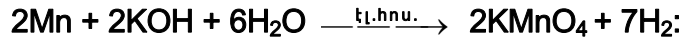
Պերմանգանական թթվի աղերը ամենակարևոր անօրգանական օքսիդիչներից են, ընդ որում՝ դրանցից գործնական մեծ կիրառություն ունի կալիումի պերմանգանատը:

Արդյունաբերության մեջ կալիումի պերմանգանատը ստացվում է հիմնային լուծույթում կալիումի մանգանատի էլեկտրոլիտիկ եղանակով կամ մանգանի ու դրա համահալվածքների անոդային օքսիդացմամբ.



KMnO_4 -ի կատոդային վերականգնման չենթարկելու համար գործընթացը իրականացվում է դիաֆրագմայով:

Ֆեռոմանգանի անոդային օքսիդացումը ընթանում է հետևյալ ռեակցիայով.



Հիմքի կամ պոտաշի նոսր լուծույթների օգտագործման ժամանակ ստացվում է պերմանգանատ, իսկ հիմքի խիտ լուծույթի ժամանակ՝ մանգանատ:

Կալիումի պերմանգանատը սևամանուշակագույն փայլուն, խոնավածուծ բյուրեղային նյութ է, լավ լուծվում է ջրում՝ առաջացնելով վառ մորու գույնի լուծույթներ: Դրա հազեցած լուծույթը (20 °C-ում 22,2գ) գրեթե սև գույնի է: Բյուրեղային KMnO_4 -ում մանգանի ատոմները տեղաբաշխվում են 0,162 նմ $\text{M}-\text{O}$ միջատոմային հեռավորությամբ $[\text{MnO}_4]$ կանոնավոր ութանիստերում, $\text{O}-\text{Mn}-\text{O}$ անկյունը 108,9-111,0° է: $\text{M}-\text{O}$ կապերը համարժեքային են:

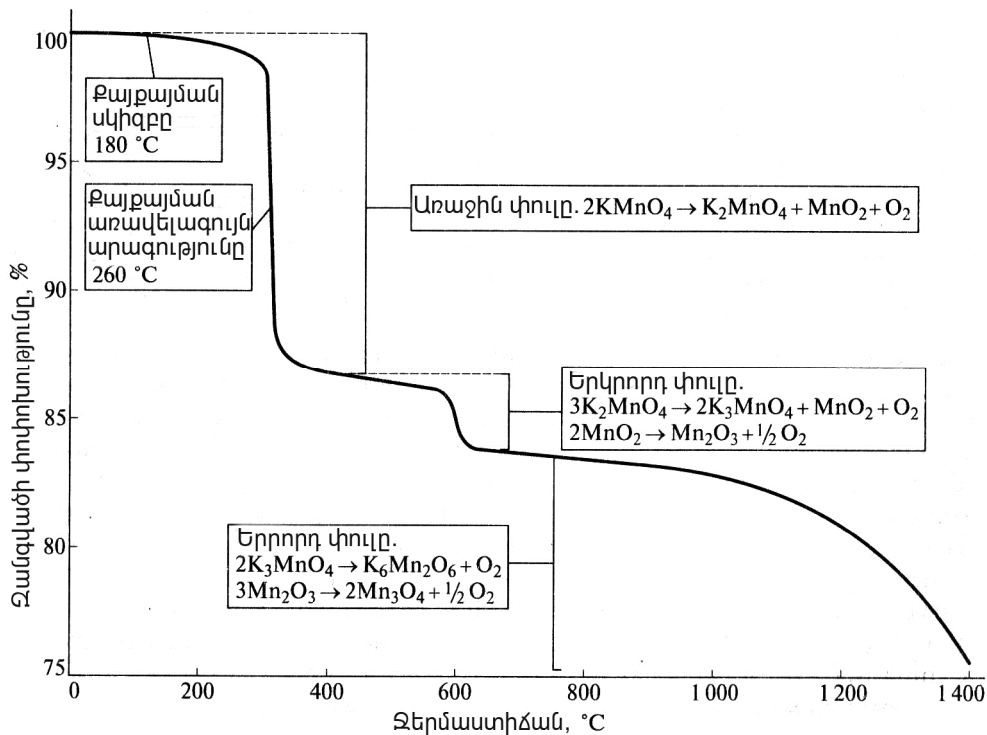
Կալիումի պերմանգանատը կայուն է թթվային և չեզոք միջավայրում, իսկ հիմնային միջավայրում փոխարկվում է մանգանատի.



Տաքացնելիս քայքայվում է թթվածնի անջատմամբ.



Քայքայման ընթացքը բերված է նկ. 8.7-ում:



Նկ. 8.7. Չանգվածի փոփոխությունը օդում KMnO_4 -ի տաքացման ժամանակ

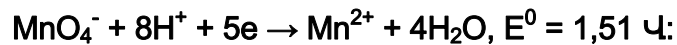
Կալիումի պերմանգանատը (նաև մնացած պերմանգանատները) ունի բարձր արտահայտված օքսիդիչ հատկություն:

100°C -ում վերականգնվում է ջրածնով.

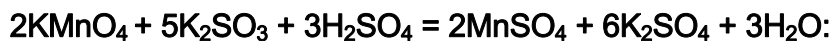


Ծծմբի, ֆոսֆորի, ալյումինի կամ այլ վերականգնիչների և կալիումի պերմանգանատի խառնուրդը տրորելիս կամ տաքացնելիս բռնկվում է: Ջրային լուծույթներում հեշտությամբ օքսիդացնում է քլորիդներին, յոդիդներին, սուլֆիդներին և այլ տիպիկ վերականգնիչներին, ինչպես նաև $\text{C} = \text{C}$, $\text{C} \equiv \text{C}$, $\text{C} - \text{OH}$ և $\text{C} = \text{O}$ կապեր պարունակող օրգանական նյութերին:

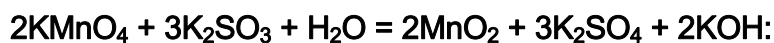
Ընդհանրապես պերմանգանատ իոնները ավելի ուժեղ օքսիդիչ հատկություն ցուցաբերում են թթվային միջավայրում, որտեղ դրանք վերականգնվում են Mn^{2+} իոնների.



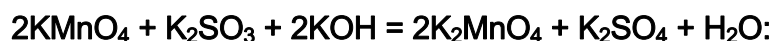
Պերմանգանատների թթվեցրած լուծույթի վրա ցանկացած վերականգնիչ ավելացնելիս տեղի է ունենում լուծույթի գունազրկում.



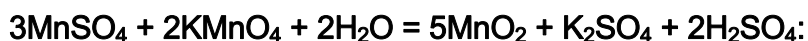
Չեզոք և թույլ հիմնային միջավայրում վերականգնվում են մինչև լուծույթից նստող գորշ մանգանի երկօքսիդի.



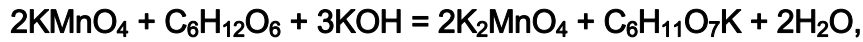
Ուժեղ հիմնային միջավայրում վերականգնվում են մինչև զմրուխտե կանաչ MnO_4^{2-} իոնների.



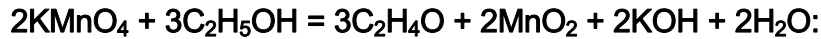
Մանգանի երկարժեք աղերի և կալիումի պերմանգանատի փոխազդեցությունը բերում է համամասնացման ռեակցիայի.



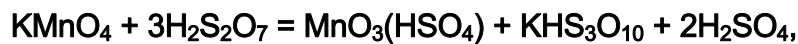
Կալիումի պերմանգանատը օքսիդացնում է նաև տարբեր օրգանական նյութերի: Այսպես, հիմնային միջավայրում խաղողաշաքարը այն վերականգնում է մինչև մանգանատ.



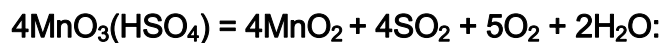
իսկ էթանոլը օքսիդանում է մինչև քացախալիդեհիդ (կախված պայմաններից՝ կարող է առաջանալ քացախաթթու կամ ածխաթթու գազ).



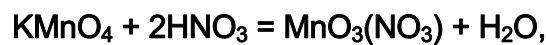
Կալիումի պերմանգանատի օլեոնում լուծման ժամանակ առաջանում է կանաչ լուծույթ.



որից մի քանի ժամ հետո նստում է MnO_2 .



Ազոտական թթվում կալիումի պերմանգանատի լուծույթը ունի վառ կարմիր գույն, և դրանից նորից աստիճանաբար անջատվում է MnO_2 .



Բերված ռեակցիաները օգտագործվում են՝ մաքուր պիրոլյուզիտ ստանալու համար:

Կալիումի պերմանգանատը ֆոսֆորական թթվով (95-100 %) մշակելիս անջատվում է Mn_2O_7 .



Անջուր պլավիկյան թթվի հետ առաջացնում է կանաչ լուծույթ, որից հնարավոր է անջատել մանգանի(VII) օքսոֆտորիդ.



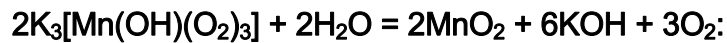
Նույն արգասիքն է ստացվում նաև կալիումի պերմանգանատը 40°C -ում յոդի հնգաֆտորիդով ֆտորացնելով.



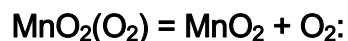
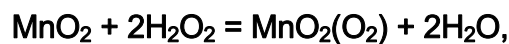
Կալիումի պերմանգանատը կատալիզում է կալիումի քլորադի և ամոնիումի պերքլորատի ջերմային քայքայումը: Ուժեղ օքսիդիչ հատկության շնորհիվ օգտագործվում է որպես օքսիդիչ ջրի մաքրման համար, ծառայում է որպես հականեխիչ բժշկության մեջ և ազդանյութ է վերլուծական և օրգանական քիմիայում:

Մանգանը առաջացնում է նաև պերօքսիդային միացություններ, որոնք հայտնի են մանգան (IV)-ի համար:

Մանգանատ (VI)-ի կամ մանգանի (II) աղերի վրա հիմնային միջավայրում ջրածնի պերօքսիդով ազդելիս նստում է դարչնագույն բյուրեղային կալիումի պերօքսոմանգանատ (IV) ($K_3[Mn(OH)(O_2)_3]$): Հայտնի են նաև $K_2[Mn(H_2O)(O_2)_3]$ և $K_4[Mn(O_2)_4]$ պերօքսիդային միացությունները: Դրանք բոլորը անկայուն նյութեր են և ջրային լուծույթում քայքայվում են փոխարկվելով MnO_2 -ի:

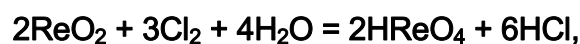
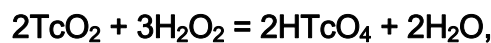


Հնարավոր է, որ MnO_2 -ի կատալիտիկ ազդեցությունը ջրածնի պերօքսիդի քայքայման վրա նույնպես կապված է միջանկյալ անկայուն պերօքսիդի առաջացման հետ.



Տեխնեցիումի և **ռենիումի** համար հայտնի են մանգանի (VII) միացությունների նման միացություններ, սակայն ի տարբերություն պերմանգանատների՝ դրանք թույլ օքսիդիչներ են: Բարձր ատոմային շառավիղները պայմանավորում են համապատասխան յոդատներին նման 5 և 6 կոորդինացման թվերով օքսոանիոնների գոյությունը:

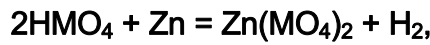
Բարձրարժեք օքսիդների և ջրի փոխազդեցության ժամանակ առաջանում են **տեխնեցիումական** ($HTcO_4$) և **ռենիումական** ($HReO_4$) թթուներ: Պատրաստուկների սինթեզի եղանակ է նաև երկօքսիդների կամ մետաղների օքսիդացումը տարբեր օքսիդիչներով.



Տեխնեցիումական թթվի լուծույթի դանդաղ գոլորշիացումը հանգեցնում է $HTcO_4$ բաղադրությամբ մուգ կարմիր բյուրեղների անջատման: Ռենիումական թթվի լուծույթներից անջատված են $Re_2O_7 \cdot 2H_2O$ և $HReO_4 \cdot H_2O$ դեղնավուն բյուրեղներ: Անջուր թթվի բյուրեղներ ստացված չեն: $HTcO_4$ մոլեկուլները կայուն են գազ ֆազում:

Տեխնեցիումական և ռենիումական թթուները դասվում են ուժեղ թթուների շարքին, նոսր լուծույթներում դրանք ամբողջովին դիսոցվում են:

Ակտիվ մետաղների (Mg, Zn, Fe) հետ այդ թթուները փոխազդում են ջրածնի անջատմամբ.

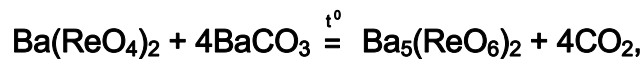


իսկ օքսիդների հիմքերի և կարբոնատների հետ առաջացնում են աղեր.

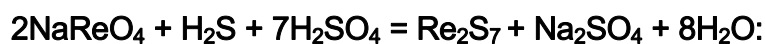


Շատ մետաղների պերտեխնատներ և պերռենատներ կայուն են և անջատվում են բյուրեղական վիճակում: Հայտնի են աղերի մի քանի տեսակներ՝ MO_4 քառանիստային անիոններով առաջացած (օրինակ՝ նատրիումի մետապերռենատ – NaReO_4), եռանկյուն երկբուրգի ձևով MO_5^{3-} անիոններով առաջացած (մեզոպերռենատ – Na_3ReO_5) և ութանիստային MO_6^{5-} անիոններով (նատրիումի օրթոպերռենատ – Na_5ReO_6):

Մեզո- և օրթոպերռենատները ստացվում են ոչ թե լուծույթներից, այլ մետաղների օքսիդների հետ համահալելով.



Ի տարբերություն պերմանգանատ իոնների՝ պերտեխնատատները և պերռենատները կայուն են հիմնային լուծույթներում և բնութագրվում են թույլ օքսիդիչ հատկություններով: Այսպես, դրանց թթվեցրած լուծույթների վրա ծծմբաջրածնով ազդելիս նստում են սև բարձրարժեք սուլֆիդները.



Պերտեխնատատների և պերռենատների օքսիդիչ հատկությունը ջրային լուծույթում ցուցաբերվում է միայն թթվային միջավայրում և միայն ուժեղ վերականգնիչների (յոդիդ, անագի (II), տիտանի (III) աղեր և հիպոֆոսֆիտ) ազդեցության ժամանակ.



Պերտեխնատներից և պերռենատներից ավելին կարևոր է ամոնիումի աղը (NH_4TcO_4), որը ելային միացություն է տեխնեցիումի մնացած բոլոր ածանցյալների

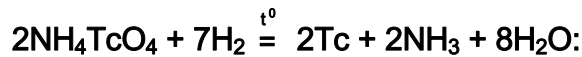
ստացման համար: Այն խոնավածուծ է. վակուումում 500 °C-ում քայքայվում է մինչև TcO₂.



Պերտեխնետատները, ի տարբերություն պերտենատների, նույնիսկ չնչին կոնցենտրացիայի ժամանակ օժտված են բարձր հակակերամաշվածությամբ:

Ամոնիումի պերտենատը օգտագործվում է ReO₂-ի ստացման համար:

Պերտեխնատատները և պերտենատները ջրածնով վերականգնվում են մինչև մետաղ, օրինակ՝



8.8. ՅՈՒԹԵՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՀԱԼՈՂԵՆԻՂՆԵՐԸ

Յոթերորդ խմբի տարրերի օքսիդացման աստիճանի ավելացման չափով աճում է միացությունների համարժեքային բնույթը, ինչը ցուցաբերվում է հիդրոլիզի ուժեղացմամբ և հալման ջերմաստիճանի ցածրացմամբ: Դա հանգեցնում է նաև մետաղների ատոմների օքսիդիչ ակտիվության աճի, այդ թվում՝ նաև ներմուլեկուլային օքսիդավերականգնման ռեակցիաներում, ինչը պայմանավորում է հալոգենիդների ջերմային կայունության ցածրացումը, օրինակ՝ $\text{MnCl}_2 - \text{MnCl}_3 - \text{MnCl}_4$ շարքում: Հալոգենիդների օքսիդիչ հատկությունները խմբում վերևից ներքև ընկնում են, ինչը համաձայնեցվում է յոթերորդ խմբում օքսիդացման աստիճանի փոփոխության ընդհանուր բնույթին: Մանգանից տեխնեցիում և ռենիում ցածրանում է, իսկ բարձրարժեքները՝ բարձրանում: +2 օքսիդացման աստիճանով հալոգենիդ հայտնի է միայն մանգանի համար, իսկ եզակի հեպտահալոգենիդը ReF_7 -ն է (աղ. 8.5):

Աղյուսակ 8.5

Յոթերորդ խմբի տարրերի հալոգենիդները

Օքսիդացման աստիճանը	MnX _n	TcX _n	ReX _n
+2	MnF ₂ , MnCl ₂ , MnBr ₂ և MnI ₂	-	-
+3	MnF ₃ , MnCl ₃	-	Re ₃ Cl ₉ , Re ₃ Br ₉ և Re ₃ I ₉
+4	MnF ₄ , MnCl ₄	TcCl ₄	ReF ₄ , ReCl ₄ , ReBr ₄ և ReI ₄
+5	-	TcF ₅	ReF ₅ , ReCl ₅ և ReI ₅
+6	-	TcF ₆	ReF ₆ , ReCl ₆
+7	-	-	ReF ₇

Ինչպես երևում է աղյուսակից, բոլոր հալոգենիդներից ամենաբազմաթիվը ֆտորիդներն են, ինչը բացատրվում է $M - X$ կապի իոնայնության բավականի բաժնով, որի շնորհիվ դրանք կառուցվածքով տարբերվում են մնացած հալոգենիդներից:

Մանգանի հալոգենիդները: Մանգանի հալոգենիդների մեջ ավելի կայուն են $+2$ օքսիդացման աստիճանով միացությունները:

Մանգանը առաջացնում է $+2$, $+3$ և $+4$ օքսիդացման աստիճաններով **ֆտորիդներ:**

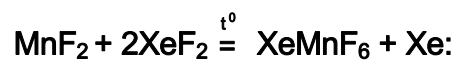
Կարդագույն **երկֆտորիդ (MnF_2)** քառահիդրատի ձևով ստացվում է մանգանի (II) կարբոնատի և 40% -անոց պլավիկյան թթվի փոխազդեցությամբ, իսկ անջուր աղը՝ դրա ջրազրկմամբ կամ կարբոնատը հալված ամոնիումի հիդրոֆտորիդում լուծելով.



Մանգանի երկֆտորիդը ռուբիլի կառուցվածքով դժվարահալ բյուրեղային փոշի է:

Սոս 1000 °C-ում MnF_2 -ը թթվածնի ազդեցությամբ առաջացնում է Mn_3O_4 , ծծմբի ազդեցությամբ՝ MnS , իսկ սիլիցիումի և բորի հետ՝ համապատասխան սիլիցիդներ կամ բորիդներ:

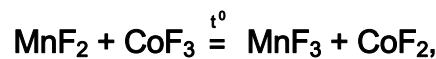
Ֆտորով մշակելիս երկֆտորիդը քանակապես փոխարկվում է եռֆտորիդի (250° C-ում), իսկ 550° C-ում՝ քառաֆտորիդի: Քսենոնի ֆտորիդի հետ փոխազդեցության ժամանակ առաջանում են ֆտորմանգանատներ (IV).



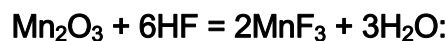
Ալկալիական մետաղների ֆտորիդների հետ մանգանի երկֆտորիդի եռակալումը հանգեցնում է եռֆտորմանգանատներ (II)-ի առաջացման.



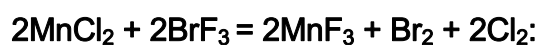
Ծիրանակարմիր մանգանի **եռֆտորիդը** ստացվում է երկֆտորիդը ֆտորով կամ կոբալտի եռֆտորիդով օքսիդացնելով.



ինչպես նաև 150 °C-ում մանգանի (III) օքսիդի և գազային HF-ի փոխազդեցությամբ.

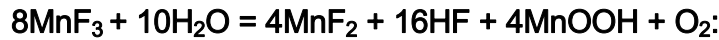


Կարմիր նստվածքի ձևով MnF_3 ստացվում է $MnCl_2$ -ը BrF_3 -ում լուծման ժամանակ.



Մանգանի եռֆտորիդի բյուրեղացանցը կազմված ընդհանուր գազաթներով միավորված $[\text{MnF}_6]$ ութանիստերից:

Ջրային լուծույթում քայքայվում է.



Մանգանի եռֆտորիդը 400°C -ում ֆտորով օքսիդանում է քառաֆտորիդի, իսկ XeF_2 -ի հետ ճնշման տակ առաջացնում է XeMnF_6 :

Հայտնի են $\text{M}'[\text{MnF}_4]$ և $\text{M}'_2[\text{MnF}_5]$ տեսակի ֆտորմիացություններ:

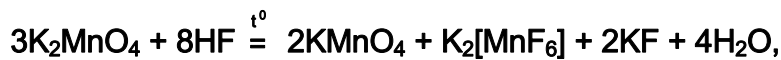
Մանգանի (III) ֆտորիդը օգտագործվում է որպես ֆտորացնող ազդանյութ:

Կապույտ MnF_4 -ը ստացվում է $600\text{--}700^\circ\text{C}$ -ում պարզ նյութերից: Խոնավության առկայությամբ հեշտ քայքայվում է: Սենյականին ջերմաստիճանում դանդաղ անհամամասնացվում է.



Ալկալիական մետաղների հետ առաջացնում է ֆտորմանգանատներ (IV), օրինակ՝ $\text{K}[\text{MnF}_5]$ և $\text{K}_2[\text{MnF}_6]$:

Դեղին նստվածքի ձևով $\text{K}_2[\text{MnF}_6]$ -ը անջատվում է կալիումի մանգանատը տաք 40% -անոց ալավիկյան թթվում լուծելով.



իսկ հաջորդ ֆտորմանգանատը՝ $\text{K}[\text{MnF}_5]$, ստացվում է 500°C -ում KMnF_3 -ի ֆտորացումով կամ կալիումի պերմանգանատի և BrF_3 -ի փոխազդեցությամբ: Ռեակցիան թթվածնի և բրոմի գոլորշիների անջատմամբ շատ բուռն է տեղի ունենում.

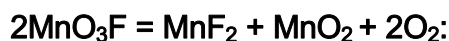


Ֆտորմանգանատները ուժեղ օքսիդիչներ են: Հիմքերի և կարբոնատների ջրային լուծույթներով քայքայվում են՝ փոխարկվելով MnO_2 -ի:

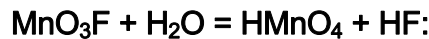
Մանգանի համար հայտնի է MnO_3F օքսֆտորիդը, որը ստացվում է կալիումի պերմանգանատի և ֆտորսուլֆոնական թթվի կամ յոդի հնգաֆտորիդ փոխազդեցությամբ.



Մանգանի օքսֆտորիդը 0°C -ից ցածր ջերմաստիճաններում կայուն մուգ կանաչ հեղուկ է: Ավելի բարձր ջերմաստիճանում հաճախ պայթյունով քայքայվում է.

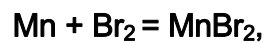
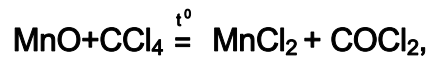


Ջրում հիդրոլիզվում է.



Ունի ուժեղ արտահայտված օքսիդիչ հատկություններ և այդ պատճառով օգտագործվում է օրգանական քիմիայում:

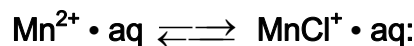
Մանգանի երկարժեք քլորիդը, բրոմիդը և յոդիդը ստացվում են պարզ նյութերի փոխազդեցությամբ, օքսիդների կամ այլ միացությունների տարբեր հալոգենացնող նյութերով հալոգենացնելով.



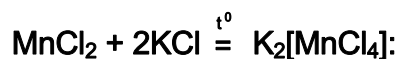
Բացի նշված եղանակներից՝ անջուր հալոգենիդները ստացվում են նաև բյուրեղահիդրատների ջրազրկմամբ: Հիդրոլիզից խուսափելու համար գործընթացը իրականացվում է հալոգենաջրածնի հոսքում, կամ օգտագործվում է ամոնիումի աղ, օրինակ՝



Նշված բոլոր հալոգենիդները անջուր վիճակում անգույն կամ բաց վարդագույն (բյուրեղահիդրատները), ջրում լավ լուծվող բյուրեղային փոշիներ են: Գազային վիճակում երկհալոգենիդները կազմված են գծային մոլեկուլներից: Նոսր ջրային լուծույթներում դրանք գոյություն ունեն հեքսաակվա ձևով, սակայն լուծույթի կոնցետրացիայի մեծացման հետ հալոգենիդ իոնները սկսում են մտնել մանգանի կոորդինացման ոլորտ.

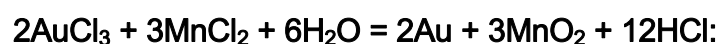


Ալկալիական մետաղների հալոգենիդների հետ հալույթում առաջանում են քառ-հալոգեն մանգանատներ (II).

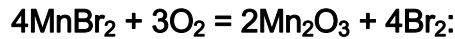


Կոմպլեքսագոյացման հակումը ուժեղանում է ֆտորիդներից յոդիդներ անցման ժամանակ:

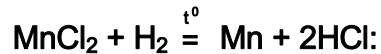
Մանգանի (II) հալոգենիդները մանգանի այլ երկարժեք միացությունների նման ունեն ուժեղ արտահայտված վերականգնիչ հատկություններ, օրինակ՝ մանգանի (II) քլորիդը ոսկու աղերի ջրային լուծույթներից վերականգնում է մետաղական ոսկի.



Օդում տաքացնելիս երկհալոգենիդները օքսիդանում են, օրինակ՝

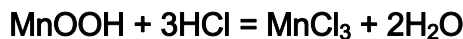


Ակտիվ վերականգնիչների (օրինակ՝ ցինկ) հետ դրանք փոխազդում են պայթյունով: Ջրածնով վերականգնումը ընթանում է ավելի հանգիստ: Օրինակ՝ 940°C -ում հալված մանգանի (II) քլորիդը ջրածնի հոսքում պահելիս ստացվում է նուրբ ասեղնաձև բյուրեղների տեսքով մետաղական մանգան.



Մանգանի (III) և (IV) քլորիդների գոյությունը կասկածելի է, իսկ բրոմիդները և յոդիդները ընդհանրապես հայտնի չեն:

Անկայուն մանգանի (III) քլորիդը առկա է պիրոլյուզիտը աղաթթվում լուծելու ժամանակ առաջացած մուգ լուծույթում: Այդ միացության լուծույթների ստացման համար ներկայացվում են նաև այլ եղանակներ, դրանցից է, օրինակ, MnOOH -ի փոխազդեցությունն ուժեղ սառեցված խիտ աղաթթվի հետ.



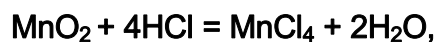
կամ չոր հեղուկ քլորաջրածնի և մանգանի(III) ացետատի փոխազդեցությունը (-100°C):

Մանգանի (III) քլորիդը հեշտ լուծվում է հեղուկ քլորաջրածնում, սակայն ակնթարթորեն քայքայվում է ջրով: Այն կարող է կայունացվել հալոգենիդային կոմպլեքսների ձևով:

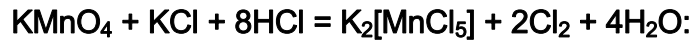
Քլորմանգանատներ (III) ջրային լուծույթում առաջանում են քլորիդ իոնների բարձր կոնցենտրացիայի ժամանակ.



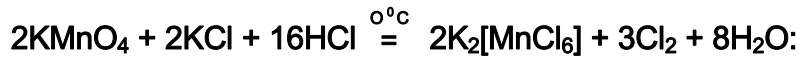
Մանգանի (IV) քլորիդը հավասարաբար եռարժեք քլորիդի հետ առաջանում է պիրոլյուզիտի կամ պերմանգանատների և խիթ աղաթթվի փոխազդեցության ժամանակ, սակայն այն ծայրահեղ անկայուն է և քայքայվում է քլորի անջատումով.



Պինդ կալիումի պերմանգանատի վրա խիտ աղաթթվով ազդելիս սկզբում ստացվում է մանր բյուրեղային $\text{K}_2[\text{MnCl}_6]^-$ սև նստվածք, որը աստիճանաբար լուծվում է՝ անջատելով քլոր (բերված է քլորի ստացման բաժնում): Լուծույթին կալիումի քլորիդ ավելացնելիս ստացվում է կալիումի հնգաքլոր մանգանատ (III).



Մանգանի (IV) քլորիդային կոմպլեքսը անջատելու համար պետք է սառեցնել.



0 °C-ում կալիումի քլորիդի բարձր լուծելիության պատճառով սինթեզը իրականացվում է կալցիումի պերմանգանատով.



Մուգ կարմիր քլորիդային կոմպլեքսը նույնիսկ չոր օդում անկայուն է և աստիճանաբար քայքայվում է՝ անջատելով քլոր.



Հայտնի են մանգանի օքսոքլորիդները, որոնք 0 °C-ից բարձր ջերմաստիճանում քայքայվող, ջրում հիդրոլիզբող անկայուն նյութեր են (աղ. 8.6):

Աղույսակ 8. 6

Մանգանի օքսոքլորիդները

Mn-ի օքսիդացման աստիճանը	միացությունը	գույնը	t ⁰ _{հալ}	d[Mn-O)	d(Mn-Cl)
+5	MnOCl ₃	կանաչ	-68	-	-
+6	MnO ₂ Cl ₂	դարչնագույն	-68	0,157	0,212
+7	MnO ₃ Cl	սևականաչ	<30	0,159	0,210

Մանգանի (VII) օքսոքլորիդը ստացվում է կալիումի պերմանգանատի և մինչև -60 °C սառեցված քլորսուլֆոնական թթվի փոխազդեցությամբ.



Մաքուր օքսոքլորիդը օդում այրվում է բռնկմամբ: Այն օգտագործվում է քառաքլոր մեթանում լուծույթի ձևով:

Ռեակցիան քլորոֆորմում 0 °C-ում իրականացնելիս ստացվում է Mn (V) օքսոքլորիդը.



Եթե կալիումի պերմանգանատը վերականգնվի քլորսուլֆոնական և ծծմբական թթուների խառնուրդում ծծմբային գազով, ապա 0 °C-ից ցածր ջերմաստիճանում կստացվի մանգանի (VI) օքսոքլորիդը:

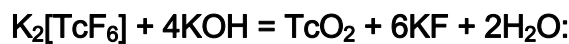
Տեխնեցիումի և ռենիումի հալոգենիդները: Այդ միացությունների մեծ մասը կլաստերներ են, ընդ որում $M-M$ կապի բազմակիությունը աճում է օքսիդացման աստիճանի նվազման ժամանակ:

Տեխնեցիումի ֆտորիդներից հայտնի են TcF_5 -ը և TcF_6 -ը:

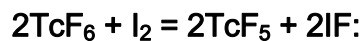
Չնայած TcF_4 -ի բացակայությանը՝ հայտնի են քառարժեք ֆտորտեխնետատները, օրինակ՝ $K_2[TcF_6]$ -ը ստացվում է համանման քլորիդային կոմպլեքսը KHF_2 -ի հետ միա-հալելով.



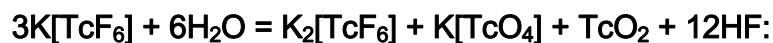
$[TcF_6]^{2-}$ իոնը կայուն է հիդրոլիզի հանդեպ, սակայն հիմքերով քայքայվում է.



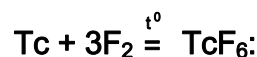
Տեխնեցիումի դեղին հնգաֆտորիդը ստացվում է ազոտով նոսրացված ֆտորի շիթում $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ում տեխնեցիումի փոշին տաքացնելով կամ յոդով յոդի հնգաֆտորիդում լուծված TcF_6 -ի վրա ազդելով.



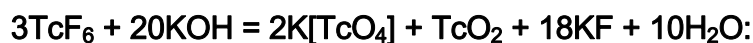
IF_5 -ում լուծված TcF_5 -ի լուծույթի վրա ալկալիական մետաղների ֆտորիդներով ազդելիս ստացվում են $[TcF_6]^{-}$ անիոնի աղեր: Դրանք քայքայվում են ջրով.



Հեքսաֆտորիդը ստացվում է նիկելի ռեակտրում $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ում պարզ նյութերից.



Այն հեշտ հալվող ոսկեգույն պինդ նյութ է: Հիմքերի ազդեցությամբ ենթարկվում է անհամամասնացման.



Տեխնեցիումի մնացած հալոգենիդներից կայուն է քառաքլորիդը: Այն մուգ կարմիր բյուրեղների ձևով ստացվում է ուղիղ քլորացմամբ՝ $350 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ում գազային քլորաջրածնով մետաղական տեխնեցիումի վրա ազդելով կամ տեխնեցիումի բարձրարժեք օքսիդի վրա CCl_4 -ի գոլորշիներով ազդելով.



Տեխնեցիումի քառաքլորիդը բարձր ջերմաստիճաններում քայքայվում է բաղադրիչ մասերի:

Պերտեխնետատները աղաթթվի միջավայրում ուժեղ վերականգնիչների ազդեցությամբ վերականգնվում են քառարժեք քլորիդային կոմպլեքսի.



Ավելի բազմազան են **ռենիումի հալոգենիդները**: Չնայած ցածրարժեք ReF_2 և ReF_3 ֆտորիդները անկայուն են և քիչ ուսումնասիրված, սակայն **ռենիումի երկտարր ֆտորիդները** խմբի մնացած տարրերի հետ համեմատած՝ ավելի շատ են:

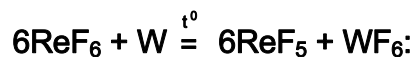
Ռենիումի քառաֆտորիդը կապույտ բյուրեղների տեսքով 500°C -ում ստացվում է մետաղական **ռենիումի** վրա հեքսաֆտորիդի գոլորշիներով ազդելով.



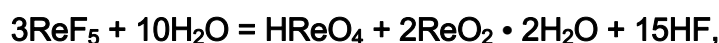
ReF_4 -ը 40%-անոց HF -ի լուծույթում լուծելիս ստացվում է մուգ կանաչ լուծույթ, որից KF ավելացնելիս նստում են $\text{K}_2[\text{ReF}_6]$ -ի կանաչ բյուրեղներ: Նշված նյութն է ստացվում նաև կալիումի պերռենատը խիտ HF -ի առկայությամբ HI -ով (կամ KI -ով) վերականգնելիս.



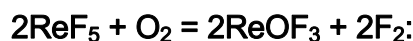
Հնգաֆտորիդը (ReF_5) կարելի է ստանալ պարզ նյութերի անմիջական սինթեզով, ինչպես նաև հեքսաֆտորիդը 600°C -ում վոլֆրամի լարի վրա վերականգնելով.



Ռենիումի (V) ֆտորիդը ցածրահալ (43°C), դեղնականաչ պինդ նյութ է: Այն կազմված է Re_2F_{10} երկչափերից, հեշտ հիդրոլիզվում է անհամամասնացմամբ.



իսկ օդի թթվածնով փոխարկվում է օքսոֆտորիդի.



Ռենիումի հեքսաֆտորիդը (ReF_6) բաց դեղին գույնի բյուրեղական նյութի տեսքով ստացվում է 120°C -ում փոշի **ռենիումի** և ֆտորի անմիջական փոխազդեցությամբ: Այն **ռենիումի ֆտորիդներից ամենահեշտահալ (19°C)** և ցնդողն է.



Թթվածնի ազդեցությամբ փոխարկվում է օքսոֆտորիդների.

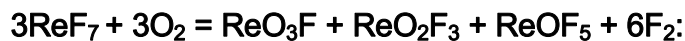


Ռենիումի (VI) ֆտորիդը 300°C -ում փոխազդում է SiO_2 -ի (նաև ապակու) հետ.

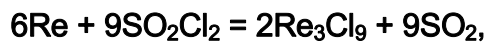


Ալկալիական մետաղների ֆտորիդների հետ առաջացնում է $[\text{ReF}_8]^{2-}$ իոններ պարունակող ֆտորկոմպլեքսներ:

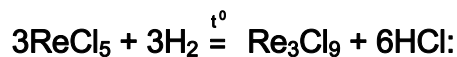
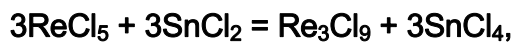
Բաց դեղին հեպտաֆտորիդը (ReF_7) ստացվում է 400°C -ում և բարձր ճնշման տակ պարզ նյութերի փոխազդեցությամբ: Դրա մոլեկուլը ունի հնգանկյուն երկբուրգի ձև: Հեշտ ցնդող ($t_{\text{հալ}} 48^\circ\text{C}$) պինդ նյութ է, հիդրոլիզվում է ջրում: Օդի թթվածնի հետ առաջացնում է օքսոֆտորիդներ.



Ռենիումի հայտնի քլորիդներից ցածրարժեք (Re_3Cl_9) կարմիր փայլուն բյուրեղների ձևով ստացվում է խոնավության և թթվածնի բացակայության պայմաններում փոշի մետաղական ռենիումի վրա սուլֆուրիլ քլորիդով ազդելով կամ ReCl_5 -ի ջերմային քայքայմամբ.



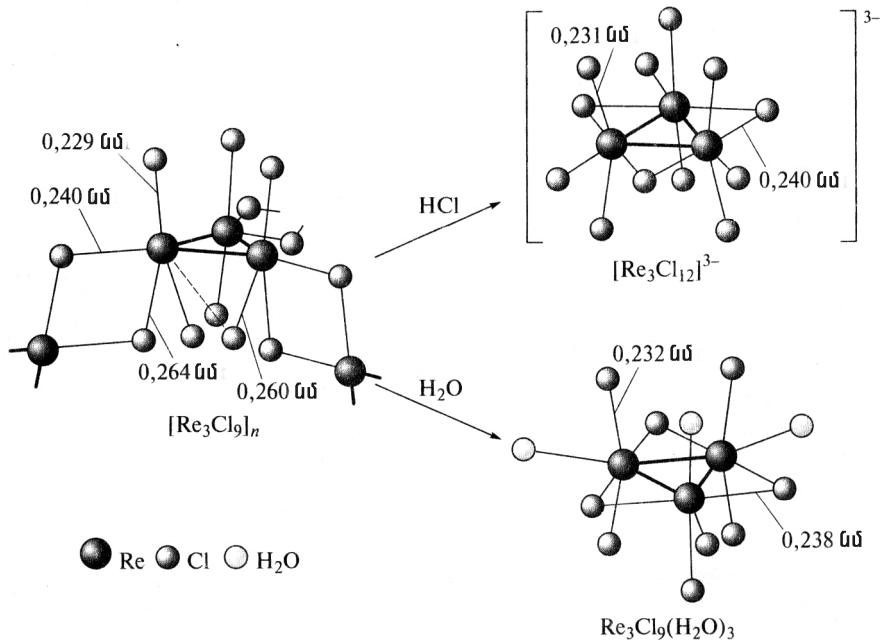
ինչպես նաև ReCl_5 -ը անագի (II) քլորիդով կամ ջրածնով վերականգնելով.



Ռենիումի (III) քլորիդը եռանկյուն կլաստեր է:

Ռենիումի ատոմները եռանկյունում միացված են մետաղ-մետաղ կրկնակի կապով և կոորդինացված են քլորի ատոմներով (նկ. 8.8):

Ռենիումի յուրաքանչյուր ատոմին լրացուցիչ միացված են առանձին կլաստերները ամբողջական հիմնականախթում կապակցվող քլորի երկու ատոմներ: Պարզվում է, որ կլաստերում Re-Re կապի երկարությունը ավելի կարճ է, քան պարզ նյութում ($0,275$ նմ):

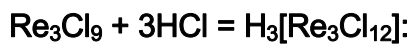


Նկ. 8.8. Անջուր ռենիումի (III) քլորիդի և դրա հիդրատացման արգասիքները

Օդում ռենիումի (III) քլորիդը աստիճանաբար հիդրատացվում է՝ փոխարկվելով երկհիդրատի ($\text{Re}_3\text{Cl}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), որում պահպանվում է Re_3Cl_9 կլաստերային միջուկը, բայց առանձին եռանկյունային կլաստերները բաժանված են կոորդինացված ջրի մոլեկուլներով (նկ. 8.8): Ջրային լուծույթում աստիճանաբար հիդրոլիզվում է՝ անջատելով Re_2O_3 -ի հիդրատացված նստվածք.



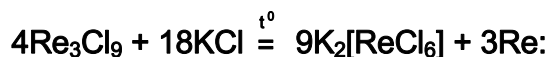
Աղաթթվային միջավայրում $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$ եռանկյուն կլաստերի առաջացման պատճառով հիդրոլիզ տեղի չի ունենում.



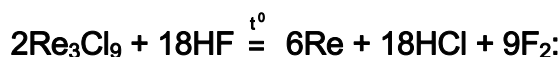
Ռենիումի (III) քլորիդը օդում տաքացնելիս փոխարկվում է օքսոքլորիդների.



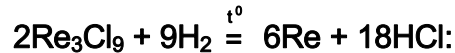
Ալկալիական մետաղների քլորիդների հետ համահալելիս ենթարկվում է անհամամասնացման.



Հետաքրքիր փոխազդեցություն է տեղի ունենում 50°C -ում HF-ի հետ.



Ջրածինը 250 – 300 °C-ում վերականգնում է մինչև մետաղական ռենիում.



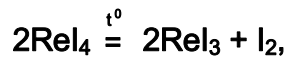
Ռենիումի (III) բրոմիդը և **յոդիդը** նույնպես եռմիջուկային կլաստերներ են:

Ռենիումի (III) բրոմիդը եռաչափը (տրիմեր) դարչնակարմիր բյուրեղական նյութի ձևով ստացվում է ջրային գոլորշու և թթվածնի բացակայության պայմաններում մետաղական ռենիումը 450° C-ում բրոմի գոլորշիների ու ազոտի խառնուրդի հետ տաքացնելով կամ վակուումում $\text{Ag}_2[\text{ReBr}_6]$ -ի քայքայմամբ.

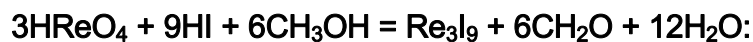


Ռենիումի (III) բրոմիդը կառուցվածքով և հատկություններով նման է եռքլորիդին, տարբերվում է միայն հիդրոլիզի հանդեպ ավելի ցածր կայունությամբ:

Ռենիումի եռյոդիդը փայլուն սև բյուրեղների տեսքով ստացվում է 350 °C-ում քառայոդիդի քայքայմամբ.



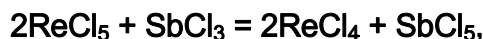
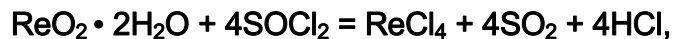
կամ մեթիլ սպիրտում HReO_4 -ի և HI -ի փոխազդեցությամբ.



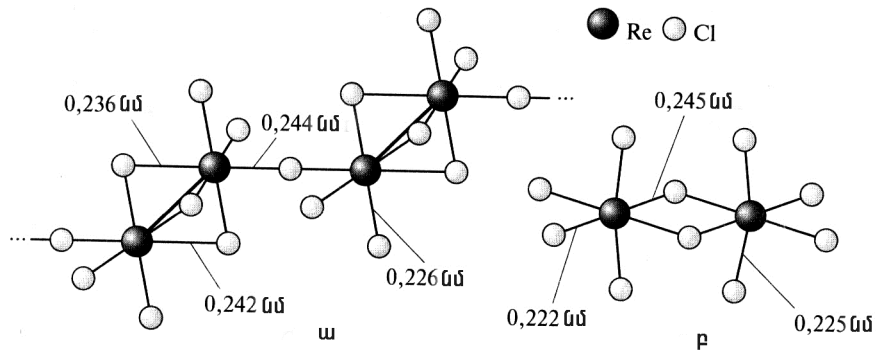
Ռենիումի եռյոդիդը 170 °C-ում փոխարկվում է ReI_2 -ի, իսկ 380 °C-ում՝ ReI -ի.



Ռենիումի (IV) քլորիդը, որը սև պինդ նյութ է, ստացվում է ռենիումի երկօքսիդի երկհիդրատի և սուլֆուրիլ քլորիդի փոխազդեցությամբ, ռենիումի (III) և (V) քլորիդների համամասնացմամբ, ինչպես նաև տարբեր վերականգնիչներով ReCl_5 -ի վերականգնմամբ.



Պինդ քառաքլորիդը կառուցված է **Re–Re** կապով զույգերով ընդհանուր կողերով հողավորված $[\text{ReCl}_6]$ ութանիստերից, որոնք իրենց հերթին քլորի կամրջակային ատոմների միջոցով ձևավորում են անվերջ շղթաներ (նկ. 8.9, ա):



Նկ. 8.9. Ռենիումի քառաքլորիդի (ա) և հնգաքլորիդի կառուցվածքները

Ռենիումի քառաքլորիդը շատ խոնավածուծ է, խիտ աղաթթվում այն առաջացնում է քլորիդային կոմպլեքս պարունակող վառ լուծույթ.



Հեքսաքլորոռենիումային թթուն ուժեղ թթու է, որի աղերը ստացվում են ուժեղ վերականգնիչներով աղաթթվի միջավայրում պերռենատների վերականգնմամբ.



Մուգ կարմիր ռենիումի քառաբրոմիդը ստացվում է HBr-ի ավելցուկում ռենիումական թթվի գոլորշիացմամբ.

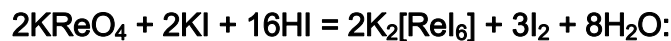


Նույն ձևով է ստացվում նաև սև ամորֆ ReI_4 -ը:

Այն շատ խոնավածուծ է և լավ լուծվում է ջրում, հեշտությամբ հիդրոլիզվում է.



Քառաբժեք յոդիդային կոմպլեքսային աղերը (օրինակ՝ $\text{K}_2[\text{ReI}_6]$) ստացվում են պերռենատները լողաջրածնի առկայությամբ կալիումի յոդիդով վերականգնելով.



Ջրում լուծելիս հիդրոլիզվում է.



իսկ 20%-անոց ծծմբական թթվի հետ փոխազդում է ըստ հետևյալ հավասարման.

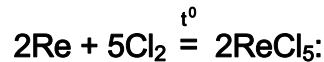


Համաձայն բերված ռեակցիայի՝ $K_2[ReI_6]$ -ը կարելի է դիտարկել որպես $K[ReI_5]$ -ի և KI -ի փոխազդեցության արգասիք:

Տաքացնելիս ($300\text{ }^\circ\text{C}$) քայքայվում է.



Սևադարչնագույն ռենիում (V) քլորիդը ($ReCl_5$) ստացվում է $400\text{ }^\circ\text{C}$ -ում անմիջական սինթեզով.

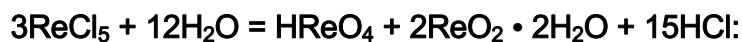


Պինդ վիճակով այն կազմված է $Cl_4Re(\mu-Cl)_2ReCl_4$ երկչափերից, որում $[ReCl_6]$ ութանիստերը միացված են քլորի երկու կամրջակային կապերով (նկ. 8.9, բ):

$150\text{ }^\circ\text{C}$ -ում սկսվում է հնգաքլորիդի ցնդումը, որն ուղեկցվում է քայքայմամբ.



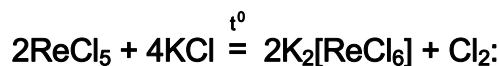
Ջրում անհամասնացվում է հիդրատացված երկօքսիդի նստեցմամբ.



Իսկ աղաթթվի ջրային լուծույթում առաջացնում է կոմպլեքսային քլորիդներ պարունակող կանաչ լուծույթներ.



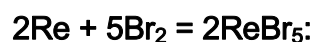
Կալիումի քլորիդի հետ միահալելիս առաջանում է կայուն հեքսաքլորռենատ (IV).



Օդում տաքացնելիս օքսիդանում է՝ փոխարկվելով օքսոքլորիդների.

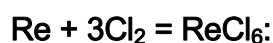


Մուգդարչնագույն ռենիումի (V) բրոմիդը ստացվում է մինչև $650\text{ }^\circ\text{C}$ տաքացված մետաղի վրա բրոմի գոլորշիներով ազդելով.



Ռենիումի (V) բրոմիդը ունի նույն հատկությունները, ինչ համապատասխան քլորիդը:

Ռենիումի (VI) քլորիդը դարչնականաչ բյուրեղների տեսքով ստացվում է $500\text{ }^\circ\text{C}$ -ում քլորի բարձր ճնշման տակ տարրերի անմիջական փոխազդեցությամբ.



Մնացած համարժեքային քլորիդների նման խոնավ օդում այն ծխում է՝ անջատելով HCl-ի գոլորշիներ: Ջրային լուծույթում հիդրոլիզվում է անհամասնացմամբ.



Օդում տաքացնելիս օքսիդանում է օքսոքլորիդների առաջացմամբ.



8.9. ՅՈՒԹԵՐՈՐԴ ԽՍՐԻ ԵՐԿՏԱՐՐ ԱՅԼ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Յոթերորդ խմբի մետաղներից միայն մանգանն է ջրածնի հետ առաջացնում երկտարր միացություններ, դրանք ունեն փոփոխական բաղադրություններ (**MnH**, **MnH₂**, **MnH₇** և **MnH₈**), որոնք քիչ են ուսումնասիրված:

Շատ հետաքրքիր և անսովոր նյութեր են բարձր օքսիդացման աստիճանով տեխնեցիում և ռենիում պարունակող դրանց **իոնային հիդրիդները**: Դրանք այլ տարրերի քիմիայում չունեն նմանակները:

Անգույն իննահիդրիդռենատի (VII) բյուրեղները ստացվում են առանց օդի հոսքի էթանոլում նատրիումի պերռենատը մետաղական նատրիումով վերականգնելով.



Նյութը լավ լուծվում է ջրում, բայց կայուն է միայն հիմքի առկայության ժամանակ:

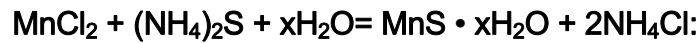
Տեխնեցիումի համանման միացությունը ստացվում է ամոնիումի պերտեխնեատտը ռենիումային կոմպլեքսի ստացման եղանակով վերականգնելով:

-1 օքսիդացման աստիճանով ջրածնի առկայության շնորհիվ հիդրիդային կոմպլեքսները վերականգնիչներ են: Ընդ որում՝ տեխնեցիումի կոմպլեքսի մոտ այն ավելի ուժեղ է արտահայտված:

Հայտնի են **+3** օքսիդացման աստիճանով ռենիումի կոմպլեքսային հիդրիդներ, օրինակ՝ հեքսահիդրոռենատ (III) (**K₃[ReH₆]**):

Յոթերորդ խմբի բոլոր տարրերը առաջացնում են **սուլֆիդներ**: Քանի որ բարձր օքսիդացման աստիճաններում Mn-ը ուժեղ օքսիդիչ է, իսկ սուլֆիդային ծծումբը ուժեղ վերականգնիչ է, ապա մանգանի համար բնորոշ են ցածրարժեք սուլֆիդները՝ **MnS** և **MnS₂**: Հակառակ մանգանին՝ տեխնեցիումը և ռենիումը կարող են առաջացնել բարձրարժեք սուլֆիդներ՝ **M₂S₇**:

Մանգանի երկարժեք աղերի և սուլֆիդների լուծույթների փոխազդեցության ժամանակ նստում է մարմնագույն մանգանի (II) սուլֆիդի հիդրատը.

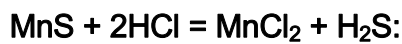


Չնայած ստացված արգասիքի կառուցվածքը հայտնի չէ, սակայն բաց վարդագույն գունավորումը վկայում է, որ ջրի մոլեկուլները լրացնում են մանգանի կոորդինացման ոլորտը մինչև ութանիստ:

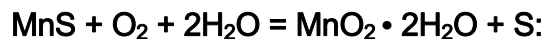
Չեզոք միջավայրում ջրազրկման ժամանակ ձեռք է բերում **NaCl**-ի կառուցվածքով բնական հանքանյութ **ալբանդինին (α -MnS)** բնորոշ կանաչ գույնի: Մանգանի (II) սուլֆիդը լուծվում է նույնիսկ նոսր թթուների լուծույթներում, այդ պատճառով այն հնարավոր չէ ստանալ ծծմբաջրածնական թթվով նստեցումով:

Հայտնի են նաև երկու կարմիր բյուրեղային ձևափոխություններ՝ մեկը վյուրցիտի կառուցվածքով (**γ -MnS**), մյուսը՝ սֆերիլիտի կառուցվածքով (**β -MnS**): Տաքացման ժամանակ երկու ձևափոխություններն էլ անցնում են α -ձևափոխության:

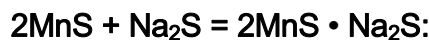
Մանգանի (II) սուլֆիդը նոսր թթուների և ջրային գոլորշու աղդեցությամբ քայքայվում է՝ անջատելով **H₂S**.



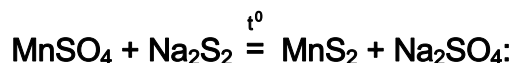
Խոնավ օդում օքսիդանում է.



Մանգանի մոնոսուլֆիդը ալկալիական մետաղների սուլֆիդների հետ առաջացնում է կրկնակի սուլֆիդներ, օրինակ՝



Մանգանի երկսուլֆիդը կամ մանգանային կոլչեդանը (**MnS₂**), որը բնության մեջ հանդես է գալիս **գաուեդիտ** հանքանյութի ձևով, պարզ նյութերից հնարավոր չէ ստանալ: Այն ստացվում է **170⁰ C**-ում ավտոկլավում մի քանի օրվա ընթացքում մանգանի (II) սուլֆատի և ալկալիական մետաղի բազմասուլֆիդի սպիրտային լուծույթի փոխազդեցությամբ.

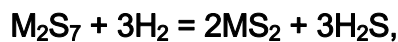
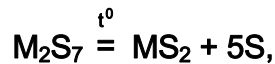


Կարմրադարչնագույն մանգանի երկսուլֆիդը նմանակառույց է պիրիտին: Այն առաջանում է **Mn²⁺** և **S₂²⁻** իոններով, այսինքն՝ **MnS₂**-ում մանգանի օքսիդացման աստիճանը **+2** է, այլ ոչ թե **+4**, որը կարելի էր ենթադրել բանաձևից:

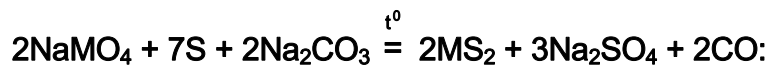
Արդեն 250 °C-ում քայքայվում է α-MnS-ի և ծծումբի, իսկ նոսր թթուների ազդեցությամբ անջատվում է ծծմբաջրածին և ծծումբ.



Տեխնեցիումը և ռենիումը նույնպես առաջանում են երկսուլֆիդներ, որոնք ստացվում են բարձրարժեք սուլֆիդների ջերմային տրոհմամբ կամ դրանց ջրածնով վերականգնելով.



ինչպես նաև պերտեխնատները և պերռենատները ծծմբի և սոդայի հետ համահալելով.



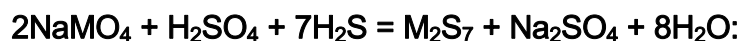
Տեխնեցիումի երկսուլֆիդը ստացվում է նաև բարձրարժեք սուլֆիդը ծծմբի հետ 1000 °C-ում տաքացնելով:

Երկսուլֆիդները օդում կայուն են, չեն լուծվում ջրում, հիմքերում և նոսր թթուներում: Ազոտական թթվով օքսիդանում են մինչև համապատասխան բարձրարժեք թթվի.



Բարձր ջերմաստիճանում ջրածնով վերականգնվում են մինչև մետաղ:

Տեխնեցիումի և ռենիումի հեպտասուլֆիդները ստացվում են պերտեխնատների և պերռենատների վրա ծծմբաջրածնի թթվվեցրած լուծույթով ազդելով.



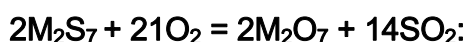
Սակայն ավելի նպատակահարմար է ծծմբաջրածնի փոխարեն օգտագործել նատրիումի թիոսուլֆատ.



Հեպտասուլֆիդները վատ են լուծվում ոչ միայն ջրում, այլ նաև հիմքերում և ոչ օքսիդիչ թթուներում: Ազոտական թթուն դրանց փոխարկում է տեխնեցումական և ռենիումական թթուների.



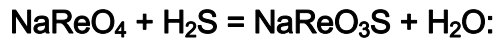
Օդում տաքացնելիս այրվում են.



Ռենիումի (VII) սուլֆիդը ալկալիական մետաղների սուլֆիդների հետ հալեցնելիս ստացվում են թիոպերտենատներ, օրինակ՝

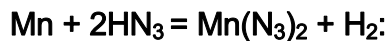


Պերտենատների չեզոք լուծույթով ծծմբաջրածին անցկացնելիս ստացվում են խառը թիոքստաղեր, օրինակ՝

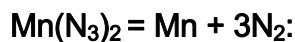


Մանգան-ազոտ համակարգում գոյություն ունեն բազմաթիվ նիտրիդներ՝ Mn_4N , Mn_2N , Mn_3N_2 , Mn_6N_5 : Mn_4N նիտրիդն ունի $\text{Mn} - \text{N}$ համարժեքական կապով պերովսկիտի կառուցվածք: Mn_3N և Mn_6N_5 նիտրիդները ջրով հիդրոլիզվում են՝ անջատելով ամոնիակ:

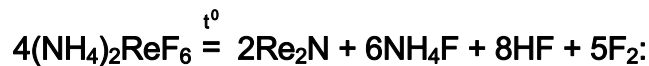
Հայտնի է նաև մանգանի ազիդը ($\text{Mn}(\text{N}_3)_2$), որը ստացվում է եթերային լուծույթում մանգանի և HN_3 -ի փոխազդեցությամբ.



Հարվածից այն ճայթում է.



Ռենիումի նիտրիդները (ReN և Re_2N) ստացվում են ամոնիումի հեքսաֆտորոռենատի ջերմային տրոհմամբ, օրինակ՝



Ռենիումի նիտրիդները ջրում չեն լուծվում և ջրով չեն քայքայվում. օդում դանդաղ օքսիդանում են:

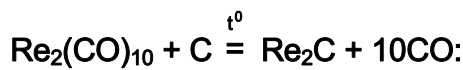
Մանգանի ֆոսֆիդները (Mn_3P , Mn_2P , MnP , MnP_4 և այլն) ստացվում են զոդված սրվակում պարզ նյութերի փոխազդեցությամբ: Mn_2P և MnP ֆոսֆիդները կարելի է ստանալ նաև համապատասխանաբար $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{LiCl}$ և $\text{NaPO}_3 - \text{MnO}$ հալույթների էլեկտրոլիզով: Mn_2P ֆոսֆիդը սառը պայմաններում նույնիսկ ծխացող ազոտական թթվի հետ չի փոխազդում, սակայն թթուների նոսր լուծույթներով քայքայվում է, իսկ MnP և MnP_4 ֆոսֆիդները կայուն են աղաթթվի հանդեպ:

Բարձր ջերմաստիճանում (700°C) մետաղական ռենիումի վրա ֆոսֆորով ազդելիս ստացվում են տարբեր բաղադրություններով ֆոսֆիդներ (Re_2P , Re_3P , ReP , ReP_2 և ReP_3), որոնց վերջին երկուսը օժտված են կիսահաղորդիչային հատկություններով:

Մանգանի կարբիդները ($Mn_{23}C_6$, $Mn_{15}C_4$, Mn_3C , Mn_5C_2 և Mn_7C_3) սինթեզվում են կամ պարզ նյութերից կամ մետաղի ու ածխաջրածնի փոխազդեցությամբ: Նշված բոլոր միացությունները խոնավության հանդեպ զգայուն են, օդում օքսիդանում են, իսկ ջրի հետ շփվելիս քայքայվում են: Mn_3C և Mn_7C_3 կարբիդները ջրով և նոսր թթուներով հիդրոլիզվում են՝ անջատելով H_2 և CH_4 :



Ռենիումը լուծում է մինչև 11% ածխածին՝ առաջացնելով պինդ լուծույթներ: Re_2C կարբիդը ստացվում է ռենիումի կարբոնիլը $500-1000$ °C տաքացված գրաֆիտի վրա քայքայելով:



Հայտնի են մանգանի շատ միջմետաղամիացություններ, օրինակ՝ $MnAl_4$, Mn_2Al_3 , Mn_3Cr , Mn_4Sn և այլն: Դրանցից շատերը առկա են մանգան պարունակող պողպատներում ու միահալույթներում և դրանց տալիս են բարձր կարծրություն:

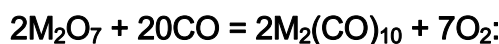
8.10. ՅՈԹԵՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԿԱՐԲՈՆԻԼՆԵՐԸ

Յոթերորդ խմբի մետաղների պարզ կարբոնիլներն ունեն $M_2(CO)_{10}$ բաղադրությունը, քանի որ միայն այդ դեպքում է հասնում կայուն 18 էլեկտրոնային ամպի առաջացման:

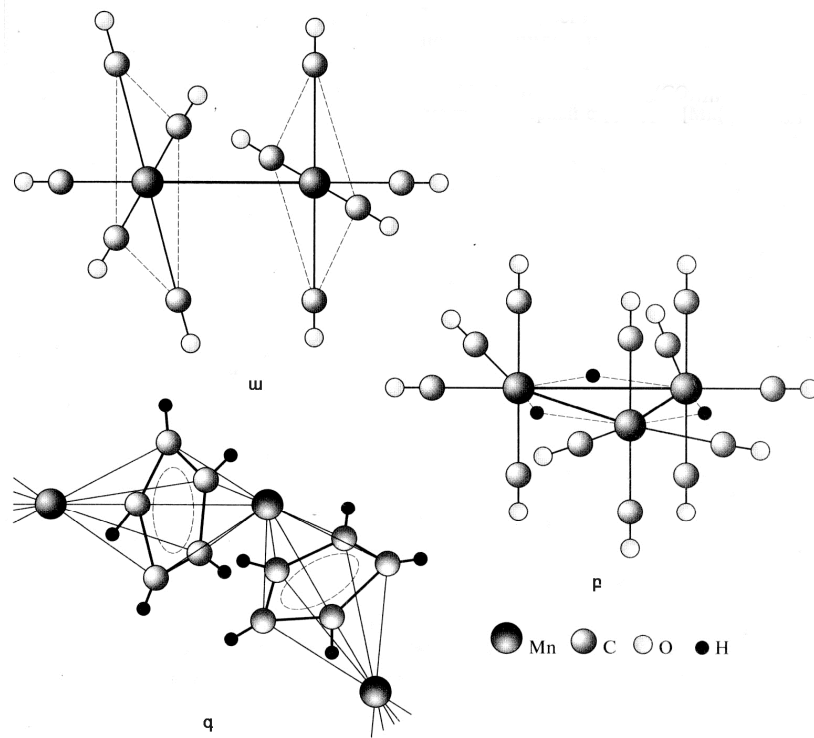
Հոթերորդ խմբի մետաղների կարբոնիլների սինթեզի ընդհանուր եղանակը CO -ի առկայությամբ միացությունների վերականգնումն է: Այսպես, $Mn_2(CO)_{10}$ -ի ոսկեկանաչ բյուրեղները ստացվում են մանգանի(II) յոդիդը CO -ի ճնշման տակ լիթիումի ալյումինահիդրատով վերականգնելով:



Տեխնեցիումի և ռենիումի կարբոնիլների սինթեզը իրականացվում է 250 մթ ճնշման տակ բարձրարժեք օքսիդները CO -ի միջավայրում տաքացնելով:



Կարբոնիլները երկչափ մոլեկուլներից (յուրաքանչյուրում մետաղի ատոմը ութանիստորեն կոորդինացված է հինգ CO խմբերով) կազմված ցնդող բյուրեղային նյութեր են (նկ. 8.10):

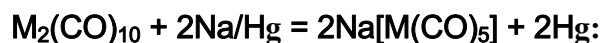


Նկ. 8.10. Մանգանի կարբոնիլների կառուցվածքները՝ $Mn_2(CO)_{10}$ (ա) և $[H_3Mn_3(CO)_{12}]$

Այդ միացությունների կառուցվածքում իրար հետ միացված $[M(CO)_5]$ խմբերը պահպանվում են միայն մետաղ-մետաղ կապով:

$M-M$ կապի երկարությունը $Mn-Mn$ ՝ 0,292 նմ, $Tc-Tc$ (0,304 նմ) և $Re-Re$ ՝ (0,302 նմ) ավելի երկար են, քան համապատասխան մետաղում:

Օրգանական լուծիչներում նատրիումի ամալգամով կարբոնիլների վերականգնումը հանգեցնում է $Na^+[M(CO)_5]^-$ և $Na^3+[M(CO)_4]^{3-}$ բաղադրություններով կարբոնիլատների առաջացման, որոնցում մետաղները ցուցաբերում են -1 և -3 օքսիդացման աստիճաններ.

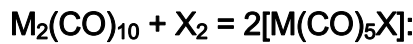


$Na^+[M(CO)_5]^-$ -ը ֆոսֆորական թթվով մշակելիս ստացվում են հիդրիդներ ($[HMn(CO)_5]$, $[H_3Mn_3(CO)_{12}]$, $[H_4Re_4(CO)_{12}]$ և այլն) (նկ. 8.10, բ).



$M-M$ կապի ամրացման շնորհիվ մանգանից ռենիում անցման ժամանակ ուժեղանում է բազմամիջուկ կլաստերների առաջացման հակումը:

$M_2(CO)_{10}$ կարբոնիլները հալոգենով օքսիդացման ժամանակ տեղի է ունենում կարբոնիլահալոգենիդի առաջացմամբ $M - M$ կապի ճեղքում.



Կարբոնիլահալոգենիդները $AlCl_3$ -ի առկայությամբ CO -ի բարձր ճնշման ժամանակ առաջացնում են **հեքսակարբոնիլի** կատիոններ.

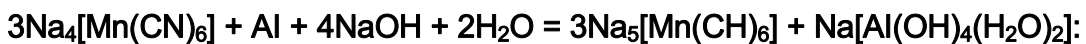


8.11. ՅՈՒԹԵՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Երկու էներգետիկական մակարդակների վրա 7 արժեքային էլեկտրոնների առկայության շնորհիվ 7-րդ խմբի տարրերը առաջացնում են կոմպլեքսային միացություններ, որոնցում փոփոխվում են «կենտրոնական ատոմ-լիգանդ» կապի տեսակն ու կենտրոնական իոնի օքսիդացման աստիճանը: Այդ դեպքում հաճախ կամպլեքսագոյացումը կայունացնում է անկայուն արժեքական վիճակը:

Մանգանին բնորոշ չէ դրական մեկարժեքային վիճակը, սակայն հայտնի են **հեքսացիանո (I)** կոմպլեքսները:

Փոշի այլումինով, Դևարդի համահալվածքով կամ նատրիումի ամալգամով $Na_4[Mn(CN)_6]$ -ի մանուշակագույն հիմնային լուծույթի վրա ջրածնի միջավայրում $22^\circ C$ -ից ցածր ջերմաստիճանում ազդելիս ստացվում է դեղնադարչնագույն լուծույթ, որից բյուրեղանում է անգույն $Na_5[Mn(CN)_6]$ -ի.



Թույլ դաշտի լիգանդների հետ **մանգան (II)**-ը առաջացնում է ցածր կայունությամբ կոմպլեքսային միացություններ: Նկատելի է, որ դեր են խաղում հարաբերական Mn^{2+} իոնի ու լիգանդի թույլ էլեկտրաստատիկական փոխազդեցությունը և Mn^{II} -ը լիգանդ կապում շատ ցածր համարժեքական ներդրումը: Սակայն Mn^{II} -ի կոմպլեքսային միացությունների թիվը շատ մեծ է, և դրանք ունեն շատ կարևոր դեր մանգանի քիմիայում: Այսպես, գործնականորեն բոլոր ջուր պարունակող համակարգերում մանգանը գտնվում է **հեքսաակվակոմպլեքսի** ($[Mn(OH)_6]^{2+}$ ձևով: Այդ իոնը առկա է ջրային լուծույթներում և մտնում է շատ բյուրեղահիդրատների բաղադրության մեջ, օրինակ՝ $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$:

Որպես կանոն, մոնոդենտատային լիգանդների հետ Mn^{II} -ի կոմպլեքսները ունեն ցածր կայունություն, բայց և այնպես հալոգենիդային կոմպլեքսները ($K_4[MnCl_6]$, $Cs_3[MnBr_5]$, $(UO)_2[MnCl_4]$) անջատված են պինդ վիճակում:

Բնական է, որ բազմադենտատային կոմպլեքսները, որոնցից ավելի լավ ուսումնասիրված են կոմպլեքսոնատները և β -երկկետոնատները, մոնոդենտատային կոմպլեքսների համեմատ ավելի կայուն են:

Խելատային երևույթի հետևանքով Mn^{II} -ի կոմպլեքսը $H_4[EtESU]$ -ի հետ բավականին կայուն է: Հետաքրքիր է, որ չնայած համեմատական բարձր կայունությանը, որպես կանոն, կոմպլեքսոնատներում պահպանվում է կենտրոնական իոնի բարձրսպինային վիճակը, և այդ պատճառով լիգանդի հետ կապը կրում է իոնային բնույթ:

Մետաղ-լիգանդ կապի իոնային բնույթի նշաններից մեկը, կախված լիգանդի երկրաչափությունից, կենտրոնական իոնի կոորդինացման թվի փոփոխությունն է: Այսպես, էթիլեներկամին քառաացետատում ($[Mn(EtESU(H_2O))]^{2-}$ Mn^{II} -ի կոորդինացման թիվը սովորական 6-ի փոխարեն 7 է $EtESU^{4-}$ -ի թթվածնի չորս ատոմների և երկու ատոմ ազոտի, ինչպես նաև ներոլորտային ջրի թթվածնի ատոմի հաշվին: Կոորդինացման թվի այդ «ոչ ստանդարտ» արժեքը նշանակում է 6-ի հավասար դետանտություն ունեցող $EtESU^{4-}$ -ի իդեալական ութանիստային համեմատ կոմպլեքսի համաչափության (սիմետրիա) իջեցում: Սակայն եթե լիգանդի հետ կենտրոնական իոնի կապը կրում է նկատելի աստիճանի համարժեքային բնույթ, ապա սիմետրիայի իջեցում չի նկատվում:

Ավելի փոքր կոորդինացման թվով, քան վեցն է, Mn^{II} -ի միացություններ սովորաբար առաջանում են լիգանդների «պահանջարկներին» համապատասխան: Օրինակ՝ մանգանի (II)-ը 5 կոորդինացման թիվ ունի եռդենտատային պոլիամինների կոմպլեքսներում: Սակայն 4 կոորդինացման թվով քառանիստային համաչափությամբ կոմպլեքսները կայուն են միայն պինդ վիճակում կամ ոչ բևեռային լուծիչներով առաջացած լուծույթներում:

Մանգանի (II)-ի քառանիստային (բարձր սպինային) կոմպլեքսների օրինակ կարող են հանդիսանալ քառահալոգենամանգանատներ (II)-ը ($[MnCl_4]^{2-}$), որոնք կայունանում են արտաքին ոլորտային մեծ չափերով ու ցածր լիցքով կատիոններով:

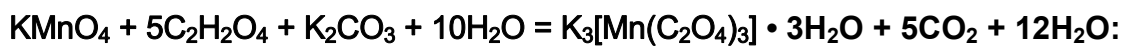
Մանգանի (II) ցածր սպինային կոմպլեքսներից ավելի հայտնի է հեքսացիանոմանգանատ (II)-ը ($[Mn(CN)_6]^{4-}$), ինչպես նաև լիգանդների մի մասը այդ իոնում ավելի ուժեղ դաշտի լիգանդներով (օրինակ՝ NO) տեղակալման արգասիքները:

Միայն ուժեղ դաշտի լիգանդներում Mn^{II} -ի ցածրսպինային վիճակի կայունացումը բացատրվում է նրանով, որ Mn^{2+} -իոնի շատ կայուն, կիսով չափ լրացված $3d^5$ թաղանթի

էլեկտրոնների զույգավորման համար պահանջվում է էներգիայի շատ մեծ ծախս (285 կՋ/մոլ):

Մանգանի (III)-ը ավելի ուժեղ կոմպլեքսագոյացնող է, քան Mn (II)-ը:

Որպես կանոն, Mn^{III}-ի կոմպլեքսների սինթեզը իրականացվում է համապատասխան լիգանդի առկայությամբ կալիումի պերմանգանատով Mn^{II}-ի օքսիդացմամբ: Այսպես կալիումի եռօքսալատմանգանատի (III) սինթեզման ժամանակ նախ կալիումի պերմանգանատը թրթնջկաթթվով վերականգնում են մինչև Mn^{II}, այնուհետև՝ պոտաշով լուծույթը հիմնայնացնելուց հետո, աստիճանաբար պինդ KMnO₄ ավելացնելով, Mn^{II}-ը օքսիդանում է Mn^{III}-ի:



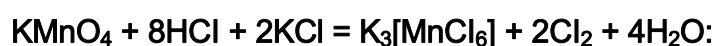
Նշված կոմպլեքսի մուգ կարմրամանուշակագույն բյուրեղները մթության մեջ 20 °C-ում կայուն են երկար ժամանակ: Շատ նոսր լուծույթներում դրա կարմրամանուշակագույն երանգը մեկ օքսալատային լիգանդը ակնթարթորեն ջրի երկու մոլեկուլներով փոխարինվելու հետևանքով դառնում է դեղնադարչնագույն, ինչը կոմպլեքսի շարժունակության վկայությունն է:



Mn^{III}-ի կոմպլեքս միացությունները բարձրապինային են, որպես կանոն, դրանք ութանիստային են:

Բայց և այնպես հայտնի են նաև Mn (III)-ի ցածրապինային կոմպլեքս միացություններ: Օրինակ կարող է հանդիսանալ K₃[Mn(CN)₆]-ը, որը պարունակում է ութանիստային հեքսացիանոմանգանատ անիոնը: Միայն CN⁻-ի նման հզոր լիգանդի հետ կոմպլեքսագոյացումը կարող է փոխհատուցել Mn^{III}-ի 3d արժեքական էլեկտրոնների զուգավորման էներգիայի ծախսերը: Բերված կոմպլեքսային միացությունը կարելի է ստանալ K₄[Mn(CN)₆]-ը օդի թթվածնով օքսիդացնելով կամ MnCO₃-ի և KCN-ի խառնուրդի վրա H₂O₂-ով ազդելով:

Թթվային միջավայրում անկայուն մանգանի +3 օքսիդացման աստիճանի կայունացմանը հասնում են MF₃-ում և (U)₂[MnF₄], (U)₂[MnF₅] և (U)₃[MnF₆] կոմպլեքսներում: Ստացված են նաև (U)₂[MnCl₅] և (U)₃[MnCl₆] կոմպլեքսային քլորիդները:



Այդպիսով տարրաչափական **բրոմիդային** ու յոդիդային կոմպլեքսներ գոյություն չունեն: Γ^- և Br^- իոնները ուժեղ օքսիդիչ ազդեցություն ունեցող Mn^{3+} -իոնի հետ անհամատեղելի են:

Մանգանի (III)-ը կայունանում է նաև մարջանակարմիր զեցիումի մանգանային բուրեղային շիբում ($\text{Cs}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), որը հալվում է 40°C -ում, իսկ ջուր ավելացնելիս հիդրոլիզվում է՝ առաջացնելով $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$:

Փոքրաթիվ են **մանգանի (IV)** կոմպլեքսները: Ստացված են միայն ֆտորիդային քլորիդային և ցիանիդային կոմպլեքսները: Կայուն են բյուրեղական պերյոդատները ($(\text{U})[\text{MnO}_6]$):

Տեխնեցիումի կոմպլեքս միացությունները քիչ են ուսումնասիրված, իսկ **ռենիումը** առաջացնում է կոմպլեքսներ օքսիդացման աստիճանների ավելի լայն շրջանակներում, քան մոլիբդենը: Այսպես, **ֆտորիդային** կոմպլեքսներ ստացված են $+4$ -ից $+7$ օքսիդացման բոլոր աստիճանների համար ($\text{K}[\text{ReF}_8]$, $\text{K}_2[\text{ReF}_6]$, $\text{K}[\text{ReF}_7]$ և $\text{K}[\text{ReF}_6]$):

Ռենիումը առաջացնում է **ցիանիդային կոմպլեքսներ** ($\text{K}_2[\text{Re}(\text{CN})_8]$, $\text{K}_3[\text{Re}(\text{CN})_8]$ և այլն): Բացի այդ՝ ռենիումի համար (որոշ դեպքերում նաև տեխնեցիումի) բնորոշ են միացություններ, որոնց կոորդինացման ոլորտի մեջ, հալոգենիդ և ցիանիդ իոններից բացի, մտնում են նաև օքսիդ-իոններ:

Մանգանի կոմպլեքսային միացությունները օգտագործվում են որպես կատալիզատորներ, օրինակ՝ մանգանի (III) β երկկետոնատները պոլիմերացման գործընթացի կատալիզատորներ են:

8.12. ՅՈՒԹԵՐՈՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ԴԵՐԸ

Մանգանը շատ կարևոր կենսածին տարր է, որն անհրաժեշտ է թե՛ կենդանական, թե՛ բուսական օրգանիզմների նորմալ կենսագործունեության համար: Մանգանը պատկանում է այն 10 մետաղների թվին որոնք անվանվում են «**կյանքի մետաղներ**»: Բույսերում մանգանի պարունակությունը $1 \cdot 10^{-3} \%$ է, իսկ կենդանիների մոտ՝ $1 \cdot 10^{-5} \%$:

Մանգանը ապահովում է կենսաբանական հյուսվածքների բջիջների ճիշտ զարգացումը, թիամինի (վիտամին B_1), երկաթի և պղնձի յուրացումը: Հասուն մարդու օրգանիզմում կա **0,36 մմոլ Mn**, դրա պահանջարկը չնչին է՝ մարդու 1 կգ քաշի համար **0,2-0,3 մգ 1** օրում: Մանգանը հիմնականում կուտակվում է ոսկրային հյուսվածքներում, լյարդում, երիկամներում և ենթաստամոքսային գեղձում: Բույսերից մանգանով հարուստ են

թեյը, կարմիր բազուկը, հաղարջը, գազարը, կարտոֆիլը և պղպեղը, իսկ կենդանական ծագման մթերքներից՝ լյարդը:

Շատ մետաղախմորիչների բաղադրիչ են մանգանի կոմպլեքսային միացությունները սպիտակուցների, նուկլեինաթթուների և ամինաթթուների հետ: Մանգան են պարունակում այնպիսի խմորիչներ, ինչպիսիք են արիզինազան, խոլինէսթերազան, ֆոսֆոզյուկոնուտազան և այլն:

Բնության մեջ առավել տարածված են **Mn (II)**-ի միացությունները: Դրա վերականգնիչ հատկությունները կենսաքիմիական գործընթացներում չեն արտահայտվում, քանի որ օրգանիզմում ուժեղ օքսիդիչներ չկան: Մանգանը կենսաբանական համակարգերում գտնվում է բազմադենտատային լիգանդներով կոմպլեքսային միացությունների տեսքով:

Մանգան պարունակող խմորիչներ արիզինազան, խոլինէսթերազան և ֆոսֆոզյուկոնուտազան կատարում են կարևոր կենսաբանական գործառույթ: Արիզինազան կատալիզում է օրգանիզմում արգինինի՝ α – ամինաթթվի ճեղքումը: Արյան խմորիչ խոլինէսթերազան սինթեզվում է լյարդում, այնուհետև անջատվում է արյան պլազմայում և մասնակցում է արյան մակարդման գործընթացին: Ածխաջրածնային փոխանակման մեջ կարևոր դեր է կատարում ֆոսֆոզյուկոնուտազան:

Մանգանը մասնակցում է նաև C և B վիտամինների սինթեզին:

Որպես հաստատուն բաղադրիչներ՝ ուժեղ օքսիդիչները օրգանիզմի կողմից ընդունելի չեն, այդ պատճառով Mn^{VII} կենսաբանական համակարգերում չեն հայտնաբերվում: Պերմանգանատները օրգանիզմի համար թույն են: Պերմանգանատով սուր թունավորումների բուժման համար օգտագործվում է քացախաթթվի միջավայրում 3%-անոց ջրածնի պերօսիդ:



Սակայն կալիումի պերմանգանատը հաճախ է օգտագործվում բուժական նպատակներով: Այսպես, դրա լուծույթը օգտագործվում է օրգանական թունավոր նյութերի օքսիդացման համար: Օրինակ՝ մորֆինը պերմանգանատով օքսիդանում է մինչև քիչ թունավոր օքսիմորֆինի: Կալիումի պերմանգանատով հակամանրեային ազդեցությունը ցուցաբերվում է միայն մաշկի մակերևույթի վրա: 5%-անոց կալիումի պերմանգանատի լուծույթը օգտագործվում է որպես արնահոսությունը կանգնեցնող նյութ:

Կենցաղում աղեստամոքսային տրակտի ցանկացած թունավորման ժամանակ լվացումից հետո, խորհուրդ է տրվում ընդունել պերմանգանատի թույլ լուծույթ:

Ռենիումի և տեխնեցիումի կենսաբանական դերի մասին տվյալներ չկան:

ԳԼՈՒԽ 9

ՈՒԹԻՑ ՏԱՍՆԵՐՈՐԴ ԽՄԲԵՐԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

9.1. ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

Ի տարբերություն նախորդ գլուխների՝ 9-րդ գլուխն ընդգրկում է երեք խումբ՝ 8-րդ խումբ՝ երկաթ (${}_{26}\text{Fe}$), ռութենիում (${}_{44}\text{Ru}$), օսմիում (${}_{76}\text{Os}$) և հասիում (${}_{108}\text{Hs}$), 9-րդ խումբ՝ կոբալտ (${}_{27}\text{Co}$), ռոդիում (${}_{45}\text{Rh}$), իրիդիում (${}_{77}\text{Ir}$) և մեյտներիում (${}_{109}\text{Mt}$), 10-րդ խումբ՝ նիկել (${}_{28}\text{Ni}$), պալադիում (${}_{46}\text{Pd}$), պլատին (${}_{78}\text{Pt}$) և դարմշտադիում (${}_{110}\text{Ds}$):

Երեք խմբերի տարրերի քիմիայի միասին քննարկելու հիմք է դրանց հատկությունների ապշեցուցիչ նմանությունը: 8-10-րդ խմբերի տարրերի նմանությունը այնքան մեծ է, որ Դ. Ի. Մենդելեևը պարբերական համակարգի կարճ տարբերակում 8-րդ խմբի ամեն մի վանդակում տեղավորել է երեքական տարր՝ **Fe-Co-Ni** (երկաթի եռյակ), **Ru-Rh-Pd** (պալադիումի եռյակ) և **Os-Ir-Pt** (պլատինի եռյակ):

Հինգերորդ և վեցերորդ պարբերությունների կազմի մեջ մտնող (ռութենիումը, օսմիումը, ռոդիում, իրիդիումը, պալադիումը և պլատինը) դասվում են ազնիվ մետաղների խմբին: Դրանք հաճախ հանդիպում են միասին, բայց պլատինի գերակշռմամբ, այդ պատճառով ընդունված է դրանց միավորել պլատինային տարրերի ընտանիքում (**պլատինոիդներ**):

Յոթերորդ պարբերության հասիումը, մեյտներիումը և դարմշտադիումը փոքր կիսատրոհման պարբերությամբ ճառագայթաակտիվ տարրեր են և ստացվում են միայն մի քանի տասնյակ ատոմների քանակով:

Հիմնական վիճակում 8-րդ խմբի տարրերի ընդհանուր $ns^2(n-1)d^6$ էլեկտրոնային ուրվագիծը էլեկտրոնի «թռիչքի» հետևանքով խանգարվում է ռութենիումի մոտ: Նման երևույթ է տեղի ունենում $ns^2(n-1)d^7$ ընդհանուր էլեկտրոնային ուրվագծով 9-րդ խմբում գտնվող ռոդիումի ատոմի մոտ: 10-րդ խմբի տարրերից միայն նիկելի ատոմի մոտ է դի-

տարկվում $ns^2(n - 1)d^8$ էլեկտրոնային ուրվագիծը. պլատինի դեպքում հիմնական վիճակում տեղի է ունենում մեկ էլեկտրոնի, պալադիումի մոտ՝ երկու էլեկտրոնի «թռիչք», ինչը բերում է d-թաղանթի լրիվ ավարտման (աղ. 9.1):

Աղյուսակ 9.1

8-10-րդ խմբի տարրերի հատկությունները

Հատկությունը	8-րդ խումբ			9-րդ խումբ			10-րդ խումբ		
	Fe	Ru	Os	Co	Rh	Ir	Ni	Pd	Pt
էլեկտրոնային ուրվագիծը	[Ar]4s ² 3d ⁶	[Kr]5s ¹ 4d ⁷	[Xe]6s ² 5d ⁶	[Ar]4s ² 3d ⁷	[Kr]5s ¹ 4d ⁸	[Xe]6s ² 5d ⁷	[Ar]4s ² 3d ⁸	[Kr]5s ⁰ 4d ¹⁰	[Xe]6s ¹ 5d ⁹
Իոնացման էներգիան, կՋ/մոլ									
առաջին	762,23	710,13	814,33	760,30	719,78	865,47	737,15	804,68	864,51
երկրորդ	1563,1	1620,9	1640,0	1649,9	1746,4	1640,2	1756,0	1874,7	1794,6
երրորդ	2952,4	2749,8	2412	3232,2	3000,7	2605	3405,9	3177,25	2702
չորրորդ	5287,4	4824	3859	4949,7	4631	2763	3297,0	5114	3956
հինգերորդ	7236,4	5789	5210	7670.6	6272	5500	7332,9	5982	5307
Իոնային շառավիղը, նմ									
M ²⁺	0,092/0,075	-	-	0,0885/0,079	-	-	0,083	0,100	0,080
M ³⁺	0,0785/0,069	0,082	-	0,075/0,0665	0,0805	0,087	0,074/0,070	0,090	-
M ⁴⁺	0,059	0,076	0,077	0,53	0,0755	0,077	0,048	0,076	0,077
M ⁵⁺	-	0,057	0,058	-	0,055	0,057	-	-	0,057
M ⁶⁺	-	-	0,055	-	-	-	-	-	-
M ⁷⁺	-	-	0,053	-	-	-	-	-	-
Մետաղային շառավիղը, նմ	0,126	0,133	0,135	0,125	0,134	0,136	0,124	0,137	0,138
էլեկտրաբացասականությունը՝									
ըստ Պոլինգի,	1,83	2,20	2,20	1,88	2,28	2,20	1,91	2,20	2,28
ըստ Օլլրեդ-Ռոյտսվի	1,64	1,42	1,52	1,70	1,45	1,55	1,75	1,35	1,44
Օքսիդացման աստիճանը	(-2), (-1), 0, +2, +3, (+4), (+5), +6	(-2), 0, +2, +3, +4, (+5), +6, +7, +8	(-2), 0, +2, +3, +4, (+5), +6, (+7), +8	(-1), 0, (+1), +2, +3, (+4)	(-1), 0, +1, (+2), +3, +4, (+5), (+6)	(-1), 0, +1, (+2), +3, +4, (+5), (+6)	(-1), 0, (+1), +2, (+3), (+4)	0, (+1), +2, (+3), (+4)	0, (+1), +2, (+3), +4, (+5), (+6)

Հատկությունների փոփոխությունը: Խմբերում և պարբերություններում շարժման ժամանակ 8-10-րդ խմբերի տարրերի հատկությունների փոփոխությունները ենթարկվում են ընդհանուր օրինաչափություններին: Ութերորդ և իններորդ խմբերի տարրերի առաջին իոնացման էներգիաները 3d-ից 4d մետաղներին անցման ժամանակ նվազում են, ինչը պայմանավորված է ատոմային շառավիղի ավելացմամբ և միջուկից արժեքային էլեկտրոնների հեռացմամբ: 6-րդ պարբերության d-մետաղներին անցման ժամանակ առաջին իոնացման էներգիայի աճը բացատրվում է 4f-ենթամակարդակի լրացման հետ կապված էկրանացման երևույթներով: Պալադիումի ատոմի d-օրբիտալների կայու-

նացման պատճառով ընդհանուր օրինաչափությունները 10-րդ խմբի տարրերի վրա չեն տարածվում:

Երկաթի եռյակի տարրերը, **3d**-շարքի տարրերին նման ունենալով ոչ մեծ ատոմային շառավիղներ և ոչ մեծ չափսերով չնչին վերածածկման աստիճանով **d**-օրբիտալներ, պլատինային մետաղների համեմատ օժտված են ավելի մեծ քիմիական ակտիվությամբ: Ի տարբերություն դրանց՝ երկաթը կորբալտը ու նիկելը օդում օքսիդանում են և թթուներից դուրս են մղում ջրածին: Պլատինային մետաղները համեմատական ոչ մեծ ատոմային շառավղի և **d**-օրբիտալների բարձր աստիճանի վերածածկման շնորհիվ օժտված են ամենացածր քիմիական ակտիվությամբ:

Պարբերությամբ շարժման ժամանակ արժեքային էլեկտրոնների ավելացման չափով և դրանց զույգավորմամբ տեղի է ունենում բարձր օքսիդացման աստիճանի կայունության ցածրացում: Այսպես, երկաթը հիմնային միջավայրում կարող է օքսիդանալ մինչև ֆեռատ (IV)՝ FeO_4^{2-} , այդ պայմաններում կորբալտը և նիկելը ձեռք են բերում **+3** օքսիդացման աստիճան: Բարձր օքսիդացման աստիճանը ավելի կայուն է 8-րդ խմբի տարրերի մոտ՝ երկաթը (**+6**), ռութենիում (**+8**) և օսմիումը (**+8**): Ցածր օքսիդացման աստիճան այդ տարրերը ցուցաբերում են π -ակցպտորների հետ միացություններում, օրինակ՝ կարբոնիլներում ($\text{K}_2[\text{Fe}^{-2}(\text{CO})_4]$, $\text{K}[\text{Rh}^{-1}(\text{CO})_4]$): Պարբերությամբ շարժման ժամանակ ավելի կայուն օքսիդացման աստիճանի արժեքը միալար ընկնում է. երկաթի համար ավելի բնութագրական է **+3** օքսիդացման աստիճանը, կորբալտը ջրային լուծույթում գոյություն ունի **+2** օքսիդացման աստիճանում, իսկ կոմպլեքսներում՝ **+3**, այն դեպքում, երբ նիկելը՝ բացարձակապես միայն **+2**: Ղա համաձայնեցվում է **Fe-Co-Ni** շարքում երրորդ իոնացման էներգիայի աճին: Ni^{2+} իոնները օդի թթվածնով օքսիդացման հանդեպ կայուն են ցանկացած pH-ում, կորբալտի (II) աղերը կայուն են թթվային և չեզոք միջավայրերում, իսկ OH^- իոնների առկայությամբ օքսիդանում են այն դեպքում, երբ երկաթ (II)-ը ցանկացած pH-ի դեպքում օքսիդանում է երկաթ (III)-ի: **3d**-շարքում նույն ուղղությամբ նվազում են նաև վերականգնիչ հատկությունները:

Մնացած ծանր անցումային տարրերի նման պլատինոիդները ցուցաբերում են բարձր օքսիդացման աստիճաններ, ընդհուպ մինչև **+8** (OsO_4): Բարձր օքսիդացման աստիճանների կայունությունն աճում է խմբերում վերևից ներքև:

Ջրային լուծույթներում կայուն օքսիդացման աստիճանների փոփոխությունը կարելի է ներկայացնել հետևյալ գծապատկերի տեսքով.

Կայուն օքսիդացման աստիճանների արժեքներն աճում են:

Կայուն օքսիդացման աստիճանների արժեքներն աճում են:	Fe +3	Co +2 (+3)	Ni +2
	Ru +4	Rh +3	Pd +2
	Os +6, +8	Ir +3, +4	Pt +2, +4

Տարբեր օքսիդացման աստիճաններով 8-10-րդ խմբերի տարրերի միացությունների օրինակներ բերված են աղյուսակ 9.2-ում:

Պարբերությամբ շարժման ժամանակ ատոմային ու իոնային շառավիղների հաջորդաբար իջեցումը հանգեցնում է կոորդինացման բարձրագույն արժեքների՝ 10-ից (Երկաթի համար) մինչև 8 (կոբալտի համար) և 7 (նիկելի համար) աստիճանական իջեցման:

Երկաթի ծանր նմանակները՝ ռութենիումը և օսմիումը, նույնպես հազվադեպ ունեն 6-ից մեծ կոորդինացման թիվ: Պլատին (II)-ի և պալադիում (II)-ի համար, որոնք ունեն d^8 էլեկտրոնային ուրվագիծ, ավելի բնորոշ են 4 կոորդինացման թվով հարթաքառակուսային կոմպլեքսները:

Իոնային շառավղի ցածրացման այլ հետևանք է $M(OH)_2$ հիդրօքսիդների լուծելիության արտադրյալի արժեքի իջեցումը, հետևաբար նաև 3d-շարքում դրանց հիմնայնության հաստատունի իջեցումը:

Աղյուսակ 9.2

8-10-րդ խմբերի տարրերի օքսիդացման աստիճանները, կոորդինացման թվերը, էլեկտրոնային ուրվագծերը, միացությունների և իոնների երկրաչափությունը

էլեկ. ուրվագիծը	կոորդինացման թիվը	երկրաչափություն	8-րդ խումբ		9-րդ խումբ		10-րդ խումբ	
			օք. աստիճանը	օրինակ	օք. աստիճանը	օրինակ	օք. աստիճանը	օրինակ
1	2	3	4	5	6	7	8	9
d^{10}	4	քառանիստ	-2	$[M(CO)_4]^{2-}$ M = Fe, Ru, Os	-1	$[M(CO)_4]^-$ M = Co, Rh	0	$M(PF_3)_4$ M = Pd, Pt, Ni $(CO)_4$
d^9	4 5 6	քառանիստ եռանկյունային երկբուրգ ութանիստ	-1	- $[Fe_2(CO)_8]^{2-}$ -	0	$K_4[Co(CN)_4]$ - $M_4(CO)_{12}$ M = Rh, Ir $Co_2(CO)_8$	+1	$Ni(PR_3)_3Br$ - -

d ⁸	4 4 5 6	ուղղանկյուն քառանիստ եռանկյունային երկբուրգ ութանիստ	0	- - [Fe(CO) ₅] -	+1	RhCl(PPh ₃) ₃ Rh[P(CH ₃) ₄]BF ₄ [RhH(PF ₃) ₄] -	+2	[Ni(CN) ₄] ²⁻ [MCl ₄] ²⁻ M = Pd, Pt [NiCl ₄] ²⁻ [Ni(CN) ₅] ³⁻ [Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺ [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺
d ⁷	4 6	քառանիստ ութանիստ	+1	- -	+2	[CoCl ₄] ²⁻ [Co(H ₂ O) ₆] ²⁺ Rh ₂ (CH ₃ COO) ₄ (H ₂ O) ₂	+3	- [MF ₆] ³⁻ M = Ni, Pd
d ⁶	4 6	քառանիստ ութանիստ	+2	[FeCl ₄] ²⁻ [Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺ [Os(CN) ₆] ⁴⁻	+3	[CoW ₁₂ O ₄₀] ⁶⁻ [Co(NH ₃) ₆] ³⁺ [CoF ₆] ³⁻ , RhF ₃	+4	- [MCl ₆] ²⁻ M = Pd, Pt [NiF ₆] ²⁻
d ⁵	4 5 6	քառանիստ եռանկյունային երկբուրգ ութանիստ	+3	[FeCl ₄] ⁺ [FeCl ₅] ²⁺ [Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ [OsCl ₆] ³⁻	+4	- - [MCl ₆] ²⁻ , M = Co, Rh [CoF ₆] ²⁻	+5	- - [PtF ₆] Pt ₄ F ₂₀
d ⁴	4 6	քառանիստ ութանիստ	+4	Ba ₂ FeO ₄ [MeCl ₆] ²⁻ , M = Ru, Os	+5 +6	- [MeF ₆] ⁺ , M = Rh, Ir	+6	- PtF ₆
d ³	4	քառանիստ	+5	[MeF ₆] ²⁻ M = Ru, Os [FeO ₄] ³⁻	+6	MeF ₆ , M = Rh, Ir	-	-
d ²	4	քառանիստ	+6	[FeO ₄] ²⁻ [RuO ₄] ²⁻	-	-	-	-
d ¹	4 6 7	քառանիստ ութանիստ հնգանկյունային երկբուրգ	+7	[MeO ₄] ⁺ , M = Ru, Os OsOF ₃ OsF ₇	- - -	- - -	- - -	- - -
d ⁰	4	քառանիստ	+8	MO ₄ , M = Ru, Os	-	-	-	-

Նույն ուղղությամբ աճում է նաև նույն անիոններով աղերի հիդրոլիզի աստիճանը: Դա հանգեցնում է նրան, որ երկաթի (II) աղերի վրա նատրիումի կարբոնատի միջին աղի լուծույթով ազդելիս գերակշռելիորեն նստում են միջին կարբոնատները, իսկ կոբալտի և նիկելի անիոնները այդ պայմաններում առաջացնում են միայն հիմնային աղեր:

9.2. ՏԱՐԱԾՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲՆՈՒԹՅԱՆ ՄԵՋ: ԻՋՈՏՈՊԱՅԻՆ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Երկաթի եռյակի տարրերի մեջ, Գարկինսի կանոնին համապատասխան, ավելի տարածված են զույգ երկաթը և նիկելը, քան կենտ կոբալտը (աղ. 9. 3.): **Երկաթը** երկրի կեղևում տարածվածությամբ չորրորդ տեղում է (մետաղների մեջ այլումինից հետո երկրորդը), իսկ երկրագնդում՝ առաջին (երկրի միջուկը՝ սիդերոլիտը կազմված է

հիմնականում երկաթից): Երկաթի երկրաքիմիան շատ բարդ է: Երկաթը մտնում է հրաբխային և նստվածքային ապարների բաղադրության մեջ: Մետաղական երկաթը ստանալու համար գործնականորեն ավելի կարևոր են **կարմիր երկաթաքարը (հեմատիտ)**, **մագնիսային երկաթաքարը (մագնետիտ)**, **պիրիտը** և **գորշ երկաթաքարը**, ինչպես նաև **սիդերիտը (ճահճային հանքը)**: Առաջին երեք հանքատեսակները դասվում են առաջնային (հրաբխային) հանքատեսակների, վերջինները՝ երկրորդային (նստվածքային) հանքատեսակների թվին: Սակայն դրանով չեն սահմանափակվում բնության մեջ հանդիպող երկաթի բոլոր միացությունները: Օրինակ՝ երկրաքիմիական պլանում (ծրագիր) շատ կարևոր է (սակայն դեռևս չի մշակվում երկաթի ստացման համար) **օլիվինը ((Mg,Fe)₂SiO₄)**՝ երկրի միջնապատյանի հիմնական սիլիկատային հանքատեսակի բաղադրիչը: Բացի դրանից՝ լեռնային և նստվածքային բազմաթիվ ապարներ այս կամ այն քանակով պարունակում են երկաթ պարունակող հանքատեսակների խառնուրդներ, դրանց թվին են պատկանում **կավերը** (այլումինասիլիկատ), **սիլիկատները**, **իւմի-նիտի** տեսակի խառը օքսիդային հանքատեսակները և այլն: Գործնականորեն պարբերական համակարգի այս կամ այն տարրի ինքնուրույն ստացման ժամանակ ցանկացած հանքատեսակի մշակման տեխնոլոգիան ընդգրկում է երկաթի բաժանման փուլը:

Երկաթն առաջացնում է սեփական խտացված հանքավայրերը, բացի դրանից՝ երկաթը՝ որպես խառնուրդ, մտնում է տարածված տարրերի (**Al, Ti, Mn** և այլն), հանքատեսակների մեջ: Երկաթը առկա է **լիտո-** (**քարամետ**), **քալկո-** (**պղնձամետ**), **սիդերո-** և **բիոլոգրտներում** ու կատարում է կենսաբանական բացառիկ կարևոր դեր մարդու, կենդանիների և բույսերի կյանքում:

Կոբալտը սովորաբար առկա է նիկելի հանքատեսակներում որպես խառնուրդ, ընդ որում պահպանվում է **[Co] : [Ni] = 1 : 10** հարաբերությունը: Որպես կանոն, դրանք ծծումբ կամ արսեն պարունակող հանքատեսակներն են, օրինակ՝ **պետլանդիտ** և **նիկելին**: Կոբալտի սեփական հանքատեսակներից հայտնի են **կոբալտինը** (կոբալտային փայլ) և **սմալտիտը**, սակայն դրանք հանդիպում են հազվադեպ ու գործնական նշանակություն չունեն:

Նիկելը արսենի և ծծմբի հանդեպ ունի մեծ խնամակցություն, իսկ իոնային շառավիղների մոտիկության պատճառով հաճախ նմանաձև են կոբալտի, երկաթի և պղնձի միացություններին: Դրա շնորհիվ լիտո ոլորտում նիկելի մեծ քանակներ կապված են նիկելի պղնձային բազմասուլֆիդային հանքանյութերում: Բացի սուլֆիդային հանքատեսակներից՝ կարևոր նիկելային հումք են հիմնային սիլիկատներ (օրինակ՝ **գատնիերի-**

տղ $(\text{Ni,Mg})_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ներկայացնող օձաքարային (սերպենտինային) ապարները:

Աղյուսակ 9. 3

8-10-րդ խմբերի տարրերի տարածվածությունը, իզոտոպային բաղադրությունները և կարևոր բնական միացությունները

Յ	Երկրի կեղևում տարածվածությունը, %, (զանգ.)	Իզոտոպային բաղադրությունները		Կարևոր բնական միացությունները
		Կայուն իզոտոպների թիվը	Միջուկի գլխավոր իզոտոպի տեսակը % ըստ զանգ.	
Fe	4,2	4	^{56}Fe , 4n (91, 72)	Fe_2O_3 (հեմատիտ), Fe_3O_4 (մագնետիտ), FeS_2 (պիրիտ), FeCO_3 (սիդերիտ), $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (լիմոնիտ)
Co	$2\cdot 10^{-3}$	1	^{59}Co , 4n+3 (100)	CoAsS (կոբալտին), CoS (կոբալտիտ), CoAs (սմալտիտ)
Ni	$2\cdot 10^{-2}$	5	^{58}Ni , 4n+2 (68, 08)	$(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ (պետլանդիտ), NiAs (նիկելին), NiS (միլլերիտ)
Ru	$5\cdot 10^{-6}$	7	^{102}Ru , 4n+2 (31, 6)	(Ir, Os, Ru) (ռուբինային սիստրակիտ), (Ru, Os) (օստրուտին), RuS_2 (լաուրիտ)
Rh	$1\cdot 10^{-6}$	1	^{103}Rh , 4n+3 (100)	(Ir, Os, Rh) (ռոդիստային սիստրակիտ)
Pd	$8\cdot 10^{-6}$	6	^{106}Pd , 4n+2 (27, 33)	(Pd, Pt) (պալադիստային պլատին), $(\text{Pt, Pd, Ni})\text{S}$ (քրեզգիտ)
Os	$5\cdot 10^{-6}$	7	^{192}Os , 4n (41, 0)	(Os,Ir) (սիստրակիտ), (Ir, Os, Ru) (ռուբենիստային սիստրակիտ), (Ir, Os, Rh) (ռոդիստային սիստրակիտ)
Ir	$1\cdot 10^{-6}$	2	^{193}Ir , 4n+1 (62, 7)	(Os, Ir) (սիստրակիտ), (Ir,Os, Ru) (ռուբենիստային սիստրակիտ), (Ir, Os, Rh) (ռոդիստային սիստրակիտ)
Pt	$5\cdot 10^{-6}$	6	^{195}Pt , 4n+3 (33, 8) ^{194}Pt , 4n+2 (32, 9)	Pt (բնածին), PtS (կուպերիտ), PtAs_2 (սպերիլիտ), (Pt,Pd,Ni) (քրեզգիտ)

Երկաթի եռյակի իզոտոպային բաղադրությունը որոշվում է նրանով, որ երկաթը և նիկելը զույգ տարրեր են, այդ պատճառով դրանք բնության մեջ ներկայացված են հարաբերականորեն մեծ թվով կայուն իզոտոպների խառնուրդով (համապատասխանաբար 4 և 5), իսկ կենտ կոբալտը միակի տարր է:

Երկաթի գլխավոր իզոտոպը (^{56}Fe), ըստ միջուկի զանգվածի, ունի 4n տեսակ, կոբալտի եզակի իզոտոպը (^{59}Co)՝ 4n+3, իսկ նիկելի գլխավոր իզոտոպը (^{58}Ni)՝ 4n+2: Ըստ զանգվածի՝ իզոտոպների շարքում գլխավոր իզոտոպի այդպիսի փոփոխությունը բացատրվում է **Fe-Co-Ni** շարքում ատոմական զանգվածների փոփոխության անոմալիայով: Իրոք, երկաթի եռյակի սահմաններում ատոմական զանգվածները փոխվում են ոչ միալար:

Բացի կայուն իզոտոպներից՝ երկաթի եռյակի բոլոր տարրերն ունեն արհեստականորեն ստացված ճառագայթաակտիվ իզոտոպներ:

Ճառագայթաակտիվ ^{55}Fe ($T_{1/2} = 2,6$ տարի) և ^{59}Fe ($T_{1/2} = 46,6$ օր) օգտագործվում են քիմիատեխնոլոգիական և կենսաբանական գործընթացներում որպես բացահայտող նյութ: Ճառագայթաակտիվ ^{60}Co իզոտոպը, որը ստացվում է կայուն ^{59}Co իզոտոպը նեյտրոններով ճառագայթելով, ունի $T_{1/2} = 5$ տարի, օգտագործվում է չարորակ ուռուցքների բուժման համար, ինչպես նաև մետաղական իրերի ձեղքվածքների, փչուկների և այլ արատների հայտնաբերման անալիզում: Դրա հետ միաժամանակ, եթե ^{60}Co -ը ընկնում է շրջապատող միջավայր, այն մեծ վտանգ է (այն «կոշտ» β ճառագայթող է) և արհեստականորեն ստացված իզոտոպների համեմատ ունի համեմատաբար կյանքի երկար տևողություն:

Ցածր քիմիական ակտիվության պատճառով **պլատինային** մետաղները բնության մեջ հանդիպում են բնածին վիճակում՝ պարզ նյութերի ձևով և իրար միջև ու այլ ազնիվ մետաղների հետ միահալույթի ձևով: Քիչ քանակությամբ դրանք մտնում են բազմատուֆիդային հանքանյութերի բաղադրության մեջ, ծայրահեղ դեպքերում հանդիպում են դրանց սուլֆիդային ապարները, օրինակ՝ **լաուրիտը** (RuS_2) և **կուպերիտը** (PtS): Բնության մեջ պլատինի հատիկները հաճախ հանդիպում են նույն ցրոններում, ինչ ոսկին: Հազվադեպ պլատինը հանդիպում է մեծ բնակտորի ձևով, երբեմն մինչև 9 կգ: Բնածին պլատինոիդները միշտ պարունակում են խառնուրդներ, օրինակ՝ դեռևս հին Ինկերի կողմից Կոլումբիայում մշակվող հանքավայրի մետաղն ունի հետևյալ բաղադրությունը (ըստ տոկոսի)՝ **Pt - 86,2, Pd - 0,4, Rh - 2,2, Ir - 1,2, Cu - 0,4, Os - 1,2, Fe - 8 և Si - 0,5:**

Pd-ի և **Pt**-ի եռյակի մեջ մտնող զույգ տարրերի իզոտոպային բաղադրությունները բարդ են. պլատինի, ինչպես նաև պալադիումի բնական իզոտոպների խառնուրդները պարունակում են վեց կայուն իզոտոպներ: Պլատինի իզոտոպներից մեկը (^{190}Pt) երկար ժամանակ համարվում էր կայուն, այժմ այն (շատ մեծ կիսատրոհման պարբերությամբ $T_{1/2}=9\cdot 10^{11}$ տարի) բնական ճառագայթաակտիվ է:

Կենտ թվով տարրերն ունեն քիչ թվով իզոտոպներ, օրինակ՝ իրիդիումի մոտ դրանք երկուսն են:

Պլատինային տարրերի ճառագայթաակտիվ իզոտոպներն ուրանի միջուկի ճեղքման արդյունքում կուտակվում են միջուկային ռեակտորներում: Այդպիսի իզոտոպները շատ են, և դրանց հատկությունները խիստ տարբերվում են: Օրինակ՝ միակի տարր ռոդիումն ($^{103}_{45}\text{Rh}$, $4n+3$ միջուկի տեսակ) ունի 13 ճառագայթաակտիվ իզոտոպ, իսկ զույգ ռութենիումը՝ 9 ճառագայթաակտիվ նուկլիդ (ատոմների տարատեսակ):

Պլատինային մետաղների ճառագայթաակտիվ իզոտոպներով վարակված տեղանքի և շինությունների ապակտիվացումը բարդ է, ինչը պայմանավորված է դրանց կոմպլեքսային միացությունների բարձր կայունությամբ ու ցածր ռեակցիաունակությամբ:

9.3. ՊԱՏՄԱԿԱՆ ՀԱՄԱՌՈՑ ԱԿՆԱՐԿ

Երկաթն այն յոթ տարրերից մեկն է, որը հայտնի է շատ հին ժամանակներից: Ամենայն հավանականությամբ, դեռևս շատ խորը հնադարում մեր նախնիների ձեռքն ընկած երկաթն ունի տիեզերական ծագում. երկաթը մտնում է երկնաքարերի բաղադրության մեջ, պատահական չէ, որ որոշ հին լեզուներով երկաթը անվանվում էր «երկնային քար»: Ենթադրվում է, որ մետաղական հանքանյութից երկաթ ստացել են դեռևս մեր թվարկությունից առաջ երկրորդ հազարամյակում Արևմտյան Ասիայում, դրանից հետո այն հայտնի է դարձել Բաբելոնում, Եգիպտոսում և Հունաստանում:

«Ֆերրում» լատինական անվանումը կապված է լատինական *ferreus*՝ «պինդ, ամուր» բառի հետ: «Железо» ունի «лезо» «лезвия» բառի արմատը: Այդպիսի բառակապակցությունը ցույց է տալիս երկաթից պատրաստված կտրող գործիքների և զենքի կիրառություն:

Կոբալտի միացությունները հայտնի էին և օգտագործվում էին հին Եգիպտոսում և Չինաստանում, դրանք մտնում էին գունախիճի (անթափանց ապակի) բաղադրության

մեջ, որից պատրաստում էին գունավոր խճանկար: Կոբալտի աղերը գունախիճին տալիս էին գեղեցիկ կապույտ գույն: Մետաղական կոբալտի մասին ներկայացրել է գերմանացի քիմիկոս Գ. Բրանդը 1735 թ.: Գերմանացի հանքափորները այլ հանքատեսակների հետ գտել էին կոբալտային «հող», որը նման էր արծաթի հանքատեսակին, սակայն արծաթ չէր պարունակում: Այդ հանքատեսակի խառնուրդը այլ հանքատեսակների հետ խանգարում էր մետաղների զտահալմանը, առաջանում էր խիտ ծուխ (սուլֆիդների և արսենիդների), որը իր հետ տանում էր զտահալված մետաղի մի մասը: Գերմանացի հանքափորները կոբալտային «հողը» անվանեցին «կոբալդին», ինչը նշանակում էր հանքափորների աշխատանքին խանգարող «ստորգետնյա թզուկ»: Այդտեղից էլ առաջացել է տարրի անվանումը:

Նիկելը հայտնաբերվել է 1751 թ., սակայն դեռևս դրանից շատ առաջ սաքսոնական հանքափորները ապակուն կանաչ գույն տալու համար օգտագործում էին արտաքինից պղնձային հանքանյութի նման ինչ-որ հանքատեսակ: Այդ հանքատեսակից պղինձ ստանալու փորձերն անհաջող էին, ինչի հետ կապված՝ հանքատեսակը սկսեցին անվանել «կուպֆերնիկել», ինչը նշանակում էր «սատանայական հանքատեսակ»: Այդ հանքանյութից (կարմիր նիկելային կոլչեդան՝ **NiAs**) 1751 թ. շվեդարիացի Ա. Կրոնշտեդը անջատեց կանաչ օքսիդ, իսկ դրա վերականգնումից՝ նոր մետաղ, որը անվանվեց **նիկել**:

Պլատինը պայմանականորեն էկվադորի հնդկացիների մետաղ է (դրանից պատրաստում էին «ոսկերչական» զարդեր): Բնածին պլատինը երկրորդ անգամ «հայտնաբերել» են իսպանացի գաղութարարները Հարավային Ամերիկայում: Արտաքինից արծաթին նման չհալվող մետաղը իսպանացիների կողմից անվանվեց platina և «արծաթ» բառի փոքրացուցիչ ու մետաղի հանդեպ անհարգալից «արծաթիկ» էր: Երկար ժամանակ մետաղը դժվարահալության և կարծրության պատճառով կիրառություն չէր գտնում: Առաջին անգամ մաքուր վիճակում կռելի պլատին 1803 թ. ստացել է անգլիացի Ու. Վոլլաստոնը:

Նույն թվականին բնածին պլատինի՝ արքայաջրում լուծված լուծույթում հայտնաբերվեց **պալադիումը**, որն անվանումը ստացել է մինչ այդ հայտնաբերված փոքր մոլորակ Պալադիի պատվին:

Ռոդիումը հայտնաբերել է նույն Վոլլաստոնը 1804 թ.: Նա արքայաջրում լուծված բնածին պլատինի լուծույթը չեզոքացրել է նատրիումի հիդրօքսիդով, պլատինը նստեցրել ամոնիումի քլորիդով, իսկ պալադիումը սնդիկի ցիանիդով: Սնդիկի ցիանիդի եռացման համար գտվածքը մշակել է աղաթթվով և գոլորշիացրել մինչև չորանալը: Սպիր-

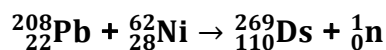
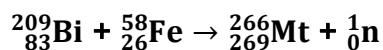
տով մշակված մնացորդը եղել է մուգ կարմիր փոշի, որի ջրածնի հոսքում շիկացումը բերել է մետաղի ստացման: Անվանումը ստացել է հունական rhodon` «վարդ» բառից (ռոդիում աղերի ջրային լուծույթներն ունեն վարդակարմիր գունավորում):

Օսմիումը և իրիդիումը 1804 թ. հայտնաբերվել են անգլիացի քիմիկոս Ս. Տեննանտի կողմից: Արքայաջրում լուծված բնածին պլատինի սև փոշու մնացորդում: «Օսմիում» անվանումը առաջացել է հունարեն osme` «հոտ» բառից: Սուր, կոկորդը գրգռող հոտով է օժտված օսմիումի քառօքսիդը: «Իրիդիում» անվանումը ծագել է հունական iridios` «ծիածան» բառից դրա աղերի տարատեսակ գույների պատճառով:

Ռութենիումը հայտնաբերել է Կազանի համալսարանի պրոֆեսոր, Ա. Մ. Բուտլերովի ուսուցիչ Կ. Կ. Կլաուսը 1844 թ. բնածին պլատինի խորը կորզման մնացորդներից: Մնացորդները նա միահալել է սելիտրայի հետ, ջրում լուծելի մասը անջատել, իսկ նստվածքը լուծել արքայաջրում, այնուհետև` լուծույթը գոլորշիացրել մինչև չորացում: Չոր նստվածքը ջրով լվանալուց և պոտաշ ավելացնելուց հետո անջատվել է երկաթի հիդրօքսիդի նստվածք, որում հայտնաբերել է անհայտ մետաղի միացություն: Կլաուսը անհայտ մետաղը անջատել է սուլֆիդի ձևով և առաջարկել մետաղը անվանել ռութենիում Ռուսաստանի (լատինական Ruthenia` «ռուս» բառից) պատվին:

Հետաքրքիր հիշողություններ է ներկայացրել Բուտլերովը Կլաուսի մասին. «Պլատինային հանքատեսակները արքայաջրում լուծելու ժամանակ նա սովորույթ ուներ լուծույթը խառնելու հինգ մատով և համտեսով որոշելու չռեակցված թթվի խտությունը»: Դա այնքան էլ զարմանալի չէ, քանի որ մինչև XIX դարի կեսերը համի նշումը պարտադիր էր որևէ նյութի հատկությունները նշելու ժամանակ: Հետաքրքիրը նա է, որ այդպիսի «համտեսումը» մնում էր առանց թունավորման հետևանքների (բացառություն է կազմում միայն շվեդ Կ. Շեելեն, որը, ինչպես հաղորդվել է, մահացել է իր սինթեզած անջուր կապտաթթվի համը որոշելու փորձի ժամանակ):

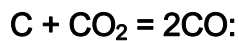
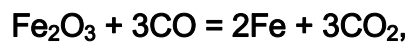
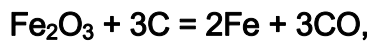
Գերծանր «պլատինային մետաղներ» են անվանվում ճառագայթաակտիվ **հասիումը, մեյտներիումը և դարմշտադիումը**: Այդ տարրերը ստացվել են 1980-1990 թթ. Դարմշտադիում գերհզոր միջուկային արագացուցիչի վրա` ըստ հետևյալ ռեակցիաների. $^{208}_{82}\text{Pb} + ^{58}_{26}\text{Fe} \rightarrow ^{265}_{108}\text{Hs} + ^1_0\text{n}$



Հասիումն անվանումը ստացել է Հեսսեն երկրի պատվին, որտեղ գտնվում է քաղաք Դարմշտադը: Մեյտներիումը անվանվել է ուրանի միջուկի ճեղքման ռեակցիաները ուսումնասիրած ավստրալացի գիտնական Լ. Մայտների, իսկ դարմշտադիումը՝ Դարմշտադի պատվին:

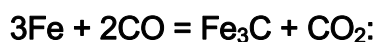
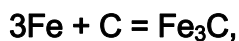
9.4. ՈՒԹԻՑ ՏԱՍՆԵՐՈՐԴ ԽՄԲԵՐԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ և ԿԻՐԱՌՈՒԹՅՈՒՆԸ

Մետաղական երկաթի ստացումն իր միացություններից կարելի է իրականացնել տարբեր եղանակներով: Ներկայումս երկաթային հանքանյութը դոմենյան վառարաններում վերականգնվում են ածխով (կոքսի ձևով) կամ դրա միացությամբ (CO): Հալույթի սառեցման ժամանակ ստացվում է թուջ (երկաթ՝ ածխածնի բարձր պարունակությամբ)։



Որպես Fe_2O_3 -ի վերականգնիչ՝ ածխածնի մոնօքսիդի դերը շատ զգալի է: Չնայած ածխածինն ինքն իրեն նույնպես Fe_2O_3 -ի համար վերականգնիչ է, սակայն ազդանյութերի հպման դժվարության պատճառով պինդ ֆազային ռեակցիան ընթանում է ցածր արագությամբ: Հակառակը՝ գազային CO-ն հեշտությամբ ներթափանցում է Fe_2O_3 -ի հատիկների միջով, և վերականգնիչի ու օքսիդիչի կիպ շփման շնորհիվ ռեակցիան ընթանում է բավականին արագ:

Դոմենյան գործընթացում ստացված թուջը կողմնակի ռեակցիաներով առաջացած երկաթի կարբիդի (ցեմենտիտ) մեծ պարունակության պատճառով օժտված է բարձր փխրունությամբ:

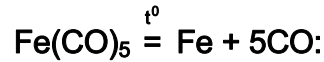


Պողպատի ստացման համար օգտագործվող թուջը անվանվում է վերաբաժանված: Թուջում պարունակվող ավելորդ ածխածինը պետք է այրել: Դրան հասնում են հալված թուջի վրայով թթվածնով հարստացված օդ անցկացնելով:

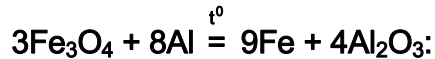
Գոյություն ունի երկաթի ստացման ուղիղ եղանակ, որը հիմնված է մագնիսային երկաթաքարի բովազնդիկների՝ բնական գազով կամ ջրածնով վերականգնման վրա.



Ջրածնով $280-340^{\circ}\text{C}$ -ում Fe_2O_3 -ի վերականգնման ժամանակ ստացվում է հրակիր երկաթ: Շատ մաքուր երկաթ փոշու ձևով ստացվում է երկաթի կարբոնիլի ջերմային քայքայմամբ.



Կեղտոտված մետաղական երկաթ ստացվում է օքսիդները այլումինաջերմային եղանակով վերականգնմամբ.



Ֆեռոքրոմ, ֆեռովոլֆրամ, ֆեռոնիլիդեն կան այլ **ֆեռոհամահալվածքներ** ստանալու համար այլումինաջերմային եղանակն իրականացվում է Fe_2O_3 -ի և համապատասխան օքսիդի խառնուրդի վերականգնմամբ:

Երկաթի ոչ բարձր դիմացկունության պատճառով տեխնիկայում այն օգտագործվում է ոչ թե մաքուր վիճակում, այլ բաղադրություններով և հատկություններով տարբեր համահալվածքների ձևով:

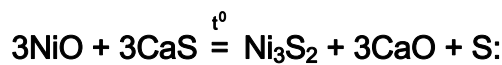
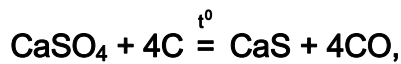
Երկաթի հիման վրա համահալվածքները բաժանվում են **թուջի** և **պողպատի**:

Թուջը՝ պինդ լուծույթի ձևով ածխածին, ինչպես նաև գրաֆիտ և ցեմենտիտ պարունակող երկաթի և ածխածնի (2-6 կշռ.% ածխածին) համահալվածքն է: Կան գույնով և լույսի բեկումով տարբերվող թուջի մի քանի տեսակներ: **Սպիտակ** թուջը ածխածին պարունակում է ցեմենտիտի ձևով: Այն օժտված է մեծ փխրունությամբ և ամբողջը գնում է պողպատի արտադրության համար (գտված թուջ): **Մոխրագույն** թուջը պարունակում է ներդրված գրաֆիտ (լավ երևում է կոտրվածքում), ավելի քիչ փխրուն է և օգտագործվում է թափանիվների, ջրային ջեռուցման սարքերի պատրաստման համար: Հալույթին քիչ քանակությամբ մագնեզիումի ավելացումը բերում է գնդաձև ներդրումների ձևով ածխածնի անջատման, այդպիսի բարեփոխված թուջը օժտված է բարձր կայունությամբ, այն օգտագործվում է շարժիչների ծնկաձև լիսեռների պատրաստման համար: **Հայելային** թուջը պարունակում է 10-20 % մանգան, 4 % ածխածին ու պողպատի արտադրության ժամանակ ծառայում է որպես թթվածնազերծող:

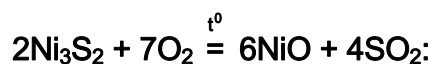
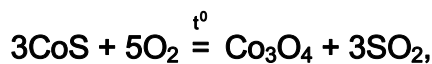
Պողպատները նույնպես լինում են տարբեր տեսակների՝ մագնիսային, ոչ մագնիսային, թթվադիմացկուն, կարծր, չժանգոտվող, ջերմակայուն և այլն: Պողպատները օգտագործվում են մեքենաշինությունում, երկաթուղային ռելսերի, հորատման սարքերի պատրաստման համար և մի շարք արտադրություններում:

Նշված համահավաճքների հետ մեկտեղ հայտնի են նաև երկաթ պարունակող այլ համահավաճքներ, օրինակ՝ արույրը և բրոնզը (պարունակում են 1-6,5 % երկաթ): Այդ համահավաճքներում երկաթը կատարում է կայունության, կարծրության, կռելիության և շփական հատկությունների ձևափոխիչի դեր:

Կոբալտի և նիկելի ստացման գլխավոր հումք են բազմասուլֆիդային հանքատեսակները: Սիլիկատները և թթվածին պարունակող այլ նիկելային հանքատեսակները, նախօրոք ջրազրկված գիպսի և ածխի հետ համահալելով, փոխարկում են սուլֆիդի:



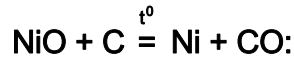
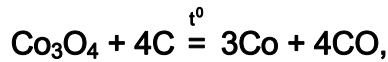
Շեղջաքարային հանքանյութը խառնում են ծծմբական թթվի հետ, հորանային վառարանում վերահալում են միջանկյալ արգասիքի (շտայն), որը կազմված է երկաթի, կոբալտի, նիկելի և պղնձի սուլֆիդներից: Դա թույլ է տալիս ազատվել խարամ առաջացնող սիլիկատներից: Հալված միջանկյալ արգասիքի սառեցման ժամանակ սուլֆիդները անջատվում են բյուրեղային ձևով: Դրանք մանրացվում են, այնուհետև օդի հոսքում տաքացվում մինչև 1300 °C: Սուլֆիդների օքսիդացման ընդունակությունը **FeS>CoS>NiS** շարքում նվազում է, այդ պատճառով սկզբում թթվածնի հետ փոխազդում է երկաթի սուլֆիդը, որը **SiO₂** ավելացնելով՝ փոխարկում են խարամի: Հետագա օքսիդացումը հանգեցնում է կոբալտի և նիկելի օքսիդների առաջացման:



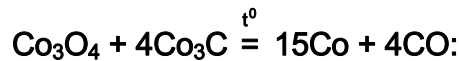
Ստացված օքսիդները ծծմբական թթվով մշակելով՝ փոխադրում են լուծույթ: Պղնձի խառնուրդը հեռացնում են՝ այն մետաղական վիճակի վերականգնվող նիկելի փոշի ավելացնելով: Կոբալտը և նիկելը օժտված են իրար մոտ քիմիական հատկություններով, դրանց բաժանելու համար լուծույթը ակալացնում են և մշակում նատրիումի քլորատով կամ քլորով, որոնք օքսիդացնում են միայն կոբալտի իոններին:



Կոբալտը մնում է նստվածքում, իսկ նիկելը աղի ձևով անցնում է լուծույթ, որը փոխարկում են հիդրօքսիդի: Հիդրօքսիդների շիկացումից ստացված օքսիդները վերականգնում են ածխով:

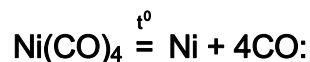
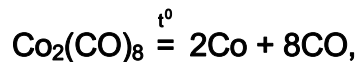


Վերականգնման ժամանակ ստացվում են նաև կարբիդներ (Co_3C և Ni_3C), որոնց հեռացման համար օքսիդները վերցնում են ավելցուկով.



Եթե օքսիդների վերականգնումը իրականացվում է ջրածնով, ապա 280-300 °C-ում ստացվում են հրակիր փոշի մետաղներ:

Շատ մաքուր կոբալտ և նիկել փոշի վիճակում ստացվում են դրանց կարբոնիլների քայքայմամբ.



Արտադրված կոբալտի և նիկելի կեսից ավելին ծախսվում է համահալվածքների արտադրության վրա:

Գիտության և տեխնիկայի համար մեծ նշանակություն ունեն ջերմակայուն, մագնիսային և քիմիապես կայուն կոբալտ պարունակող համահալվածքները: Քիմիապես չեզոք համահալվածքի օրինակ կարող է **վիտալիումը** (65% **Co**, 25% **Cr**, 3% **Ni** և 4% **Mn**), որը հումք է ծառայում հրթիռային շարժիչների ու գազային տուրբինների պատրաստման համար, այն տաքացնելիս ազդեսիվ գազային միջավայրում նույնիսկ մինչև 1000 °C կերամաշռության հանդեպ կայուն է: Քիմիական չեզոքությամբ կոբալտային որոշ համահալվածքներ մոտ են պլատինին: Անփոխարինելի են կոբալտի հիման վրա գերկարծր համահալվածքները: Այդպիսի համահալվածքներից առանձնանում է **ստելլիտը** (35-55% **Co**, 20-35% **Cr**, 9-15% **W**, 4-15% **Fe** և 2% **Cu**), որը օդում չօքսիդանալու շնորհիվ ստացել է այդ անվանումը (լատիներեն *stella* – «աստղ» բառից): Ստելլիտի կարծրությունը մոտ է ալմաստի կարծրությանը, այն պիտանի է՝ ցանկացած մետաղ կտրելու համար:

Հաստատուն մագնիսների արտադրության համար կարևոր նշանակություն ունեն մագնիսական համահալվածքները, որոնցից առաջինը եղել է **ալինկոն** (50% **Fe**, 24% **Co**, 14% **Ni**, 9% **Al** և 3% **Cu**): Դրան փոխարինել են **սամարիում-կոբալտային** համահալ-

վածքները, որոնք հզորությամբ տասանյակ անգամ գերազանցում են երկաթային մագնիսներին:

Վերջին ժամանակներս որպես ջրածնի կուտակիչներ ակտիվորեն օգտագործվում են կոբալտի հիման վրա միջմետաղամիացություններ (օրինակ՝ LaCo_5), որոնք բյուրեղական կառուցվածքի ճկունության (ի տարբերություն մետաղական կոբալտի) և դրանում դատարկությունների առատության շնորհիվ ակտիվորեն փոխազդում են մոլեկուլային ջրածնի հետ:

Արդյունաբերության մեջ նույնպես լայն կիրառություն են գտել նիկել պարունակող համահավաքները: Ղա **նիքրոմն** է (67,5% **Ni**, 16% **Fe**, 15% **Cr** և 1,5% **Mn**), որը օժտված է բարձր ջերմադիմացկունությամբ և տեսակարար էլեկտրադիմադրությամբ, ինչը թույլ է տալիս էլեկտրական վառարանների համար դրանից պատրաստել տաքացնող տարրեր: Ջերմության փոփոխության հանդեպ զգայուն **կոնստանտանը** (40% **Ni**, 60% **Cr**) և **ինվարը** (36% **Ni**, 0,5% **Mn**, 0,5% **C**, մնացածը **Fe**) օգտագործվում են բարձր ճշտությամբ չափիչ սարքերում: Ջերմազույգերի պատրաստման համար օգտագործվում են **կոնսանտան** և **քրոմել**: Վերջինիս բաղադրության մեջ, բացի նիկելից, մտնում են **Cr**-ն (մինչև 10%) և **Co**-ն (1%): Երկաթի և նիկելի (48%) համահավաքը՝ (**պլատինիտ**), որն ունի գրեթե նույն գծային ընդարձակման գործակից, ինչը՝ ապակին, օգտագործվում է որպես հոսանքատար լար: **Մոնել-մետաղը** (68% **Ni**, 25% **Fe**, 28% **Cr** և 1,5 % **Mn**) (գերդիմացկուն է և կայուն քիմիական ազդեցությունների հանդեպ) օգտագործվում է քիմիական սարքավորումների արտադրությունում, բացի այդ՝ դրանից դալում են մանրադրամ: Նիկել պարունակող պողպատներից շատ կարևոր են **չժանգոտվողը** (5-10% **Ni**, 18-25% **Cr** և 0,14% **C**) և **մեքենաշինականը** (2-5% **Ni**, 1-2% **Cr**):

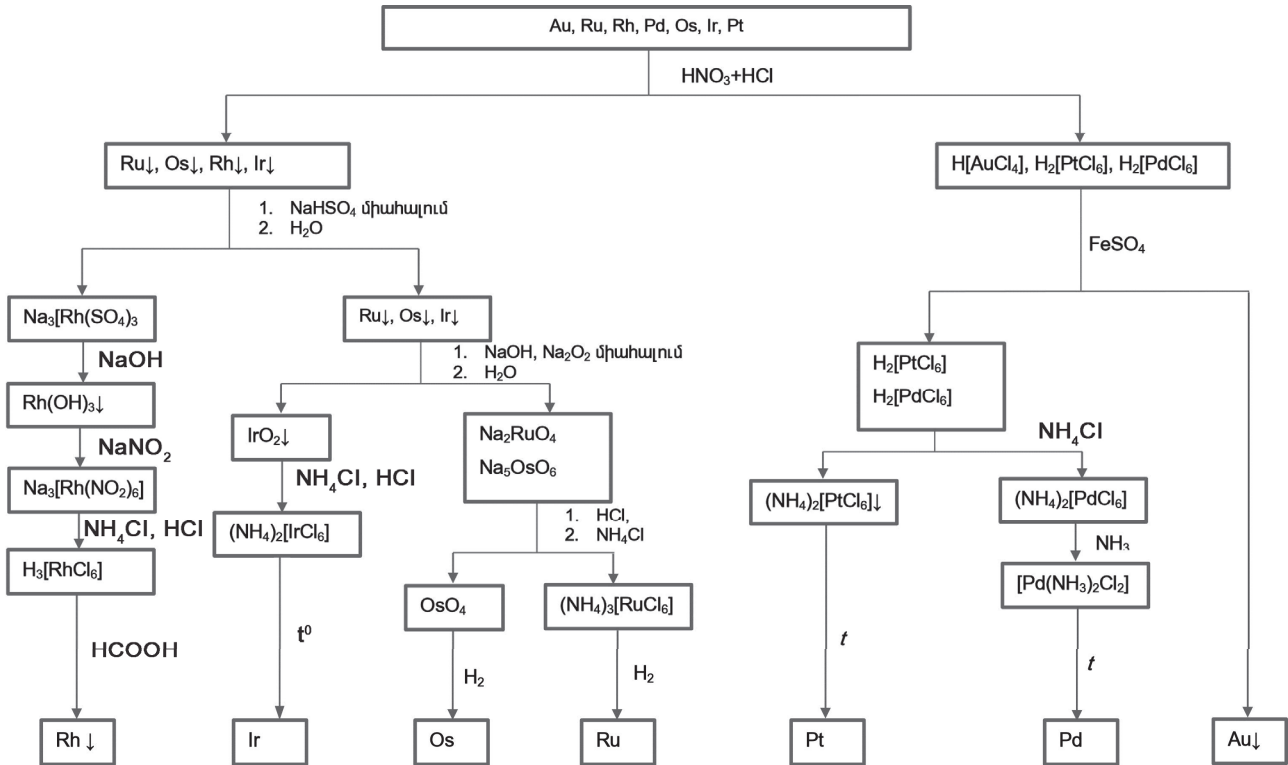
Մանրադիսպերս կոբալտը և նիկելը օժտված են մեծ կատալիզող ակտիվությամբ: Կրիչի վրա նստեցված կոբալտի նուրբ փոշին ծառայում է Ֆիշեր-Տրոպշի հիդրոֆորմիլացման կատալիզատոր:

Նիկելը հաճախ փոխարինում է պլատինին (օրինակ՝ բուսական յուղերի ջրածնավորման) գործընթացներում: Լաբորատորիայում կատալիտիկ ակտիվ մանրադիսպերս նիկելի փոշի (կմախքային նիկել, Ռենեայի նիկել) ստանում են՝ նիկելայումինային համահավաքները չեզոք կամ վերականգնիչ միջավայրում հիմքով մշակվելով:

Նիկելը ծախսվում է նաև հիմնային կուտակիչների արտադրության վրա:

Պլատինային մետաղները կորզում են բնածին պլատինից, ինչպես նաև ոսկու, արծաթի, պղնձի և այլնի մաքրումից առաջացած ապարախյուսից: Ներկայացնենք դրանց կորզման **աֆինաժը** (գտումը):

Աֆինատ անվանում են բարձր մաքրությամբ ազնիվ մետաղների ստացման գործընթացը: Պլատինային մետաղների աֆինատն այդ տարրերի միացությունների բաժանումն է՝ օգտվելով դրանց որոշ հատկությունների (լուծելիություն, ցնդելիություն և ռեակցիաունակություն) տարբերությունից:



Նկ. 9.1. Ազնիվ մետաղների աֆինատի կարճեցված գծապատկերը

Սիլիկահողը և ոչ ազնիվ մետաղները հեռացնելու համար շատ տեխնոլոգիական սխեմաներում ընդունված է խարամը հալել PbO -ի և ածխի հետ: Այդ դեպքում խարամում գտնվող ոչ ազնիվ մետաղները օքսիդանում են կապարային գլյոտով մինչև օքսիդը, իսկ առաջացած կապարն իր մեջ խտացնում է արծաթը, ոսկին և պլատինային մետաղները: Ստացված կապարային ձուլահատիկը (վերկբլեյ) ենթարկում են բովազտման (բովում օքսիդացնող հալման) այդ դեպքում կապարի մեծ մասը օքսիդանում է և կլանվում բովի նյութի կողմից: Բովազտումից հետո արծաթը հեռացնելու համար համահալույթը մշակում են ծծմբական թթվով: Մնում են միայն ազնիվ մետաղները: Աֆինատի կարևոր գործողություն է արքայաջրի հետ փոխազդեցությունը (նկ. 9.1), որում լուծվում է ոսկու, պալադիումի և պլատինի մեծ մասը, իսկ ռութենիումը, օսմիումը և իրիդիումը գերակշռելիորեն մնում են նստվածքում: Պլատինից և պալադիումից ազատվելու համար լուծույթի վրա ազդում են երկաթարջասպով, ոսկին անջատվում է

ազատ վիճակում: Պլատինը և պալադիումը լուծույթում առկա են քլորիդների և քլորիդային կոմպլեքսների ձևով, որոնց բաժանում են՝ հիմնվելով աղերի տարբեր լուծելիությունների վրա: Ապարախյուսի բազմակի մշակումը արքայաջրով հանգեցնում է այլ պլատինային մետաղների մասնակի լուծման, այդ պատճառով գծապատկերում բերված եղանակով ստացված պլատինը պարունակում է ռոդիումի և իրիդիումի խառնուրդներ: Արքայաջրում չլուծված նստվածքից ռոդիումը անջատում են՝ նատրիումի հիդրոսուլֆատի հետ համահալելով: Հալքի լվացահանման ժամանակ ռոդիումը անցնում է լուծույթ սուլֆատային կոմպլեքսի ձևով: Ռութենիումը, օսմիումը և ռոդիումը ենթարկվում են հիմքի հետ օքսիդացնող համահալման: Հալքի լվացահանման ժամանակ ստացված լուծույթը պարունակում է ռութենատ և օսմատ, իսկ իրիդիումի մեծ մասը երկօքսիդի ձևով անցնում է նստվածք:

Ռութենիումի բաժանումը օսմիումից հիմնված է բարձրարժեք օքսիդների ցնդելիության և աղաթթվի լուծույթով դրանց կլանման վրա: Այդ ժամանակ ռութենիումի օքսիդը վերականգնվում է և քլորիդային կոմպլեքսի ձևով խտանում լուծույթում, իսկ օսմիումային անհիդրիդը անցնում է գազային ֆազ, մասամբ՝ մթնոլորտ, ինչը թույլատրելի է, քանի որ օսմիումը պլատինոիդներից ամենաքիչ պահանջարկ ունեցողն է:

Ընդհանրապես աֆինաժի ճիշտ սխեման ընտրվում է կոնկրետ հումքի համար՝ կախված դրանում պարունակված մետաղներից:

Պլատինային մետաղներից ավելի լայն կիրառություն ունի **պլատինը**: Շնորհիվ բարձր ջերմադիմացկունության և քիմիապես չեզոքության այն հարմար նյութ է էլեկտրոդների, քիմիական ամանեղենի, քիմիական ռեակտորների պատրաստման համար: Մեծ քանակությամբ թթվածին կլանելու ունակությունը հնարավորություն է տալիս պլատինը օգտագործելու օքսիդացման ժամանակ որպես կատալիզատոր, օրինակ՝ ազոտական թթվի արտադրության ժամանակ NH_3 -ի՝ մինչև NO օքսիդացումը, հպումային եղանակով ծծմբական թթվի արտադրության ժամանակ SO_2 -ի օքսիդացումը SO_3 -ի: Բարձր ջերմաստիճաններ ճշգրիտ չափելու համար պլատինից և պլատին-ռոդիումային համահալվածքից պատրաստում են մինչև 1300°C աշխատող ջերմազույգ:

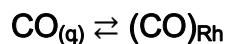
Մեծ քանակությամբ պլատին օգտագործվում է ոսկերչության մեջ: Ադամանդի և այլ թանկարժեք քարերի համար շրջանակները պատրաստում են պլատինից: Ոսկերչության մեջ գործառնություն լայն կիրառություն է գտել «սպիտակ ոսկին»՝ 90% **Au**-ի 10% **Pd**-ի արծաթասպիտակագույն համահալվածքը կամ 60% **Au** և 40% **Pt**: Պլատինի քանակության ավելացման հետ ոսկու գույնը փոխվում է մինչև մոխրադեղին և սպիտակամոխրագույն:

Քանի որ **պալադիումը** ընդունակ է մեծ քանակությամբ ջրածին լուծելու, այն օգտագործվում է ջրածնի խորը մաքրման և ջրածնավորման ու ջրածնազրկման ռեակցիաներում որպես կատալիզատոր: Պալադիումը և **ռոդիումը** օգտագործում են իրենց անդրադարձնող հատկությունը և կիրառվում բարձր ջերմաստիճաններում պահպանող ծծմբաջրածնի ազդեցությամբ չխունացող հայելիների արտադրությունում: **Իրիդիումը** և **ռոդիումը** օգտագործվում են էլեկտրական հպատեղի պաշտպանիչ ծածկույթների նստեցման համար: **Ռութենիումից** պատրաստում են տիտանային էլեկտրոդների ծածկույթներ: Պլատինային այլ մետաղների հետ ռութենիումի համահավաճքներից պատրաստում են ապակեթելքի և վիսկոզի արտադրություններում օգտագործվող թելքակորզաններ (**Pt** և **Rh**), ջրածնավորման կատալիզատորներ (**Pd**) և բարձր ջերմաստիճանային ջերմազույգեր (**Ir**): Չնայած **օսմիումի** հիման վրա մշակված են ջրածնավորման համար ավելի արդյունավետ կատալիզատորներ, քան պլատինայինը, իսկ համահավաճքներին դրա ավելացումը խիստ բարձրացնում է դրանց մաշակայունությունը, բայց և այնպես բարձր արժեքի պատճառով այն դեռևս չի գտել գործնական կիրառություն:

Պլատինի, ռոդիումի և պալադիումի սպառողների մեջ առաջին տեղը զբաղեցնում է մեքենաշինությունը, որը լայն ներդրում է դրանց հիման վրա պատրաստված կատալիզատորները շարժիչների արտանետված գազերի լրիվ օքսիդացման համար:

Արտանետված գազերի կատալիտիկ չեզոքացնողի հիմքը կազմում է բջջային կառուցվածքը, նիկելի ինչպես նաև պլատինի, ռոդիումի և պալադիումի օքսիդներ պարունակող $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$:

Օքսիդացման գլխավոր դերը կատարում է ռոդիումը, կատալիտիկ չեզոքացնողի պարունակությունում դրա բաժինը կազմում է գրամի 1/3-ը: Կատալիտիկ օքսիդացման մեխանիզմը ենթադրում է մետաղի մակերևույթին ոչ լրիվ այրման արգասիքների կլանումը և **N-O** կապի քանդմանը հաջորդող **C-O** կապի առաջացումը.



9.5. ՈՒԹԻՑ ՏԱՍՆԵՐՈՐԴ ԽԱՐԵՐԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Երկաթի եռյակի տարրերի առաջացրած պարզ նյութերը դժվարահալ և բարձր եռման ջերմաստիճանով մետաղներ են (աղ. 9.4): Երկաթը սպիտակաարծաթագույն (մոխրագույն երանգով) կռելի, պլաստիկ մետաղ է:

Աղյուսակ 9. 4

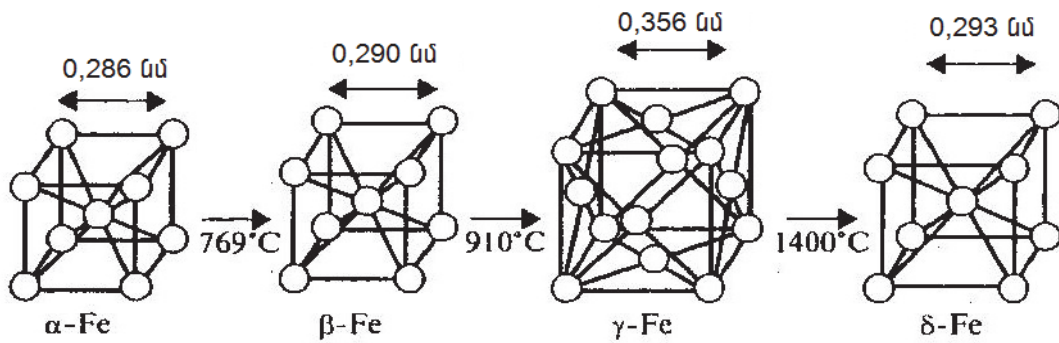
Երկաթի ընտանիքի պարզ նյութերի հատկությունները

Հատկությունը	Fe	Co	Ni
Հալման ջերմաստիճանը, °C	1535	1495	1455
Եռման ջերմաստիճանը, °C	2750	2870	2730
Կյուրի ջերմաստիճանը, °C	769	1121	358
Հալման էնթալպիան, կՋ/մոլ	14,9	15,2	17,6
Գոլորշիացման էնթալպիա, կՋ/մոլ	351,0	382,4	371,8
Փոշեցրման էնթալպիա, կՋ/մոլ	416,3	424,4	429,7
Խտությունը, գ/սմ ³	7,87	8,90	8,90
Կարծրությունը՝ ըստ Մոսսի սանդղակի	4-5	5,5	5
Էլեկտրական դիմադրությունը, մկ Օհմ.	9,71	6,24	5,0
Յունգի մոդուլը, գՊա	152,3	211,0	199,5
Ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալը, Վ (p ^H 0)			
$E^0(M^{2+}/M^0)$	-0,44	-0,28	-0,26
$E^0(M^{3+}/M^0)$	-0,40	+0,46	-

Երկաթը գոյություն ունի մի քանի պոլիմորֆ ձևափոխություններով: Սովորական պայմաններում կայուն երկաթի α-ձևափոխությունը տաքացնելիս ենթարկվում է հետևյալ պոլիմորֆ ձևափոխությունների.



Երկաթի α- և β- բյուրեղական ձևափոխությունները մետաղագործությունում անվանվում են α- և β- **ֆեռիտներ**: Երկու ձևափոխություններն էլ ունեն ծավալակենտրոնացված տարրական բջիջ և բյուրեղագիտականորեն չեն տարբերվում (նկ. 9. 2): Սակայն α-Fe-ը օժտված է **ֆեռոմագնիսական** հատկությամբ, իսկ մնացած բյուրեղական ձևափոխությունները **պարամագնիսական** են:



Նկ. 9.2. Երկաթի պոլիմորֆ ձևափոխությունները

γ -Fe-ի կառուցվածքը եզրակենտրոնային է, իսկ δ -Fe-ինը՝ ծավալակենտրոնային (դրանց տարրական բջջի պարամետրերը տարբերվում են α -Fe-ի և β -Fe-ի պարամետրերից):

Կոբալտը սպիտակամոխրագույն, կռելի և ձգվող, լավ փայլեցվող մետաղ է: Կարծրությամբ այն գերազանցում է պողպատին և դժվար է ենթարկվում պլաստիկական վերամշակման: 427°C -ից ցածր ջերմաստիճաններում կայուն է վեցանիստային α -ձևափոխությունը, որը տաքացնելիս փոխարկվում է եզրակենտրոնացված խորանարդային β -ձևափոխության:

Նիկելը արտաքինից և ֆիզիկական հատկություններով նման է կոբալտին: Այն բյուրեղանում է եզրակենտրոնացված խորանարդային բյուրեղացանցում, չնայած որոշ խառնուրդների դեպքում ի վիճակի է կայունանալ փոփոխակայուն վեցանիստային կառուցվածքում: Ի տարբերություն երկաթի և կոբալտի՝ վատ է մագնիսացվում ու ֆեռոմագնիսական հատկությունը կորցնում է ավելի ցածր (358°C) ջերմաստիճանում:

Fe-Ni շարքում հալման և եռման ջերմաստիճանները մի քիչ նվազում են, ինչը պայմանավորված է 3d-օրբիտալների վրա չզույգված էլեկտրոնների թվի նվազման հետևանքով մետաղ-մետաղ կապի թուլացմամբ և դրա պատճառով նույն շարքում M^0 ատոմների համարժեքական կապի թուլացմամբ:

Երկաթի ընտանիքի մետաղների համեմատ պլատինային մետաղները շատ դժվարահալ են (աղ. 9. 5 և 9. 6): Դրանց հաջողվում է հալել միայն ջրածնաթթվածնային բոցում: Հինգերորդ և վեցերորդ պարբերությունների պլատինոիդները տարբերվում են խտություններով, այդ պատճառով դրանց երբեմն անվանում են **թեթև (Ru, Rh, Pd)** և **ծանր (Os, Ir, Pt)** պլատինային մետաղներ:

Աղյուսակ 9. 5

Թեթև պլատինային մետաղների հատկությունները

Հատկությունը	Ru	Rh	Pd
Հալման ջերմաստիճանը, °C	2310	1960	1552
Եռման ջերմաստիճանը, °C	3900	3730	3140
Հալման էնթալպիան, կՋ/մոլ	23,7	21,6	17,2
Գոլորշիացման էնթալպիա, կՋ/մոլ	567,8	495,4	393,2
Փոշեցրման էնթալպիա, կՋ/մոլ	642,7	556,9	378,2
Խտությունը, գ/սմ ³	12,37	12,41	12,02
Կարծրությունը՝ ըստ Մոսսի սանդղակի	6,4	6	7,8
Էլեկտրական դիմադրությունը, մկ Օհմ.	7,6	4,5	10,8
Յունգի մոդուլը, գՊա	432	379	121
Ստանդարտը էլեկտրոդային պոտենցիալը, Վ (p ^H 0)			
$E^0(M^{3+}/M^0)$	+0,25	+0,76	-
$E^0(M^2/M^0)$	-	-	+0,92

Ութերորդ և իններորդ խմբերի մետաղները սպիտակամանուշակագույն կարծր, փխրուն, բարձր խտությամբ նյութեր են: Ամենամեծ խտությունը և հալման բարձր ջերմաստիճանը ունի **օսմիումը** (կապտամանուշակագույն), ընդ որում՝ օսմիումը ամենաբարձր խտությունը ունի ոչ միայն պլատինային մետաղների մեջ, այլև Երկրի վրա հայտնի նյութերում: Ամենայն հավանականությամբ դա բացատրվում է մետաղ-մետաղ մեծ թվով կապերի առաջացմամբ և ատոմների շատ խիտ դասավորության հետևանքով:

Աղյուսակ 9. 6

Ծանր պլատինային մետաղների հատկությունները

Հատկությունը	Os	Ir	Pt
Հալման ջերմաստիճանը, °C	3050	2410	1769
Եռման ջերմաստիճանը, °C	5000	4130	3800
Հալման էնթալպիան, կՋ/մոլ	29,3	26,4	19,7
Գոլորշիացման էնթալպիա, կՋ/մոլ	627,6	536,6	510,5
Փոշեցրման էնթալպիա, կՋ/մոլ	791,0	665,3	565,3
Խտությունը, գ/սմ ³	22,59	22,56	21,45
Կարծրությունը՝ ըստ Մոսսի սանդղակի	7	6,25	1-4,5
Էլեկտրական դիմադրությունը, մկ Օհմ	8,12	5,30	10,6
Յունգի մոդուլը, գՊա	559	528	170
Ստանդարտը էլեկտրոդային պոտենցիալը, Վ (p ^H 0)			
$E^0(M^2/M^0)$	+0,85	-	+1,19
$E^0(M^{3+}/M^0)$	-	+1,16	-

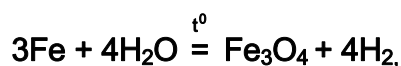
Ի տարբերություն 8-րդ և 9-րդ խմբերի պլատինային մետաղների՝ պլատինը և պալադիումը բավականին փափուկ են: Դրանք հեշտությամբ կոփվում են և արծաթի ու ոսկու նման ձգվում են 0,001 մմ տրամագծով լարի:

9.6. ՊԱՐՁ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

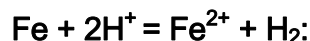
Երկաթի ընտանիքի մետաղները քիմիական հատկություններով տարբերվում են պլատինային մետաղներից: Լարվածության շարքում դրանք գտնվում են ջրածնից ձախ (ցինկի և անագի արանքում), ընդ որում, ինչպես հետևում է ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալների արժեքներից, շարքում ձախից աջ դրանց քիմիական ակտիվությունը նվազում է: Այս դեպքում թերմոդինամիկական և կինետիկական գործոնները ազդում են համաձայնեցված, ինչը պայմանավորում է ոչ միայն պլատինային մետաղների, այլ նաև կոբալտի և նիկելի համեմատ **երկաթի** մեծ ռեակցիոնունակությունը: Սենյակային ջերմաստիճանում հոծ վիճակում չի փոխազդում ո՛չ ջրի և ո՛չ էլ թթվածնի հետ, սակայն խոնավ օդում դանդաղ օքսիդանում է՝ ծածկվելով դարչնագույն հիդրատացված օքսիդի ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) կեղևով (ժանգ):



Ջրային գոլորշու հետ ռեակցիան հանգեցնում է երկաթային օքսիդաթաղանթի առաջացման.



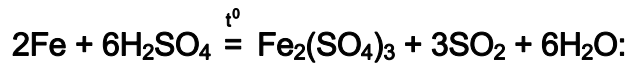
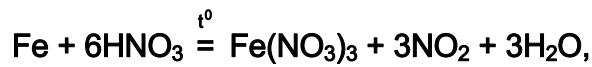
որը ավելի բարձր ջերմաստիճանում ջրածնով վերականգնվում է մինչ FeO : Անցյալում այդ գործընթացն օգտագործում էին արդյունաբերական եղանակով ջրածնի ստացման համար (երկաթ-գոլորշային եղանակ): Երկաթը հեշտությամբ լուծվում է ոչ օքսիդիչ թթուներում.



Շատ նոսր (2-3%) ազոտական թթվին երկաթը վերականգնում է մինչև **ամոնիումի նիտրատ**: Վերականգնիչ միջավայրը (ջրածնի կամ ամոնիումի իոնների առաջացումը) ապահովում է երկաթի կայունացումը +2 օքսիդացման աստիճանում.



Միևնույն ժամանակ միջին խտության ազոտական և ծծմբական թթուների լուծույթներում երկաթը օքսիդանում է մինչև երկաթի (III) աղերի:



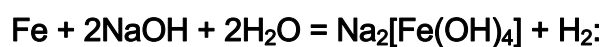
Նշված ռեակցիաների ընթանալու համար պահանջվում է տաքացում: Օքսիդիչ թթուների (ազոտական և ծծմբական) խիտ լուծույթները, ինչպես նաև քրոմային խառնուրդը սառը պայմաններում երկաթը **պասիվացնում** են:

Մետաղի պասիվացումը պայմանավորված է որոշ ազդանյութերի ազդեցությամբ դրա մակերևույթի վիճակի փոփոխությամբ: Այդպիսի փոփոխությունը ենթադրում է մետաղի մակերևույթին մակակլանված թթվածնի շերտերի կամ էլեկտրահաղորդիչ ցածրարժեք օքսիդի նուրբ թաղանթի առաջացում, ինչը հանգեցնում է էլեկտրաքիմիական ռեակցիայի՝ հավասարակշռական արժեքից զգալի շեղման (այդ երևույթը էլեկտրաքիմիայում անվանվում է **բևեռացում**):

Օքսիդիչ թթուների հետ մետաղի փոխազդեցությունը կարելի է դիտարկել որպես էլեկտրաքիմիական քայքայում (կերամաշում), որի արդյունքում անոդի վրա տեղի է ունենում մետաղի օքսիդացում ($\text{Fe}^0 - 2e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$), իսկ կատոդի վրա՝ ջրածնի իոնների, թթվի անիոնների կամ ջրի մոլեկուլների վերականգնում: Մակերևույթի պասիվացումը ստեղծում է երկաթի իոնների լուծույթ անցնելու համար խոչընդոտ, ինչը առաջ է բերում պոտենցիալի աճի, հետևաբար նաև գործընթացի դանդաղեցում:

Մետաղը, որը գտնվում է պասիվ վիճակում, կորցնում է իր որոշ հատկությունները: Այսպես՝ պասիվացված երկաթը պղնձի աղերի լուծույթներից դրան դուրս չի մղում, թթուների նոսր լուծույթների հետ չի փոխազդում: Մետաղը ակտիվ վիճակի բերելու համար, հարկավոր է այն մշակել վերականգնիչով, օրինակ՝ բերել ցինկի հետ հպման, այն մտցնելով սուլֆատի լուծույթի մեջ կամ մեխանիկորեն խարտոցով մաքրել մակերևույթը:

Երկաթը կայուն է նույնիսկ հալված հիմքերի հանդեպ, սակայն փոշի երկաթը հիմքերի խիտ լուծույթների հետ եռացնելիս (չեզոք միջավայր) առաջանում են կապույտ լուծույթներ, որոնցից բյուրեղանում են քառահիդրօքսոֆեռատներ (II).

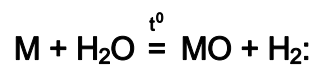


Տաքացնելիս երկաթը ակտիվորեն փոխազդում է շատ ոչ մետաղների հետ: Թթվածնում այն այրվում է՝ առաջացնելով երկաթային օքսիդաթաղանթ (Fe_3O_4): Երկա-

թային օքսիդաթաղանթ առաջանում է նաև շիկացած երկաթը մուրճով կռելու ժամանակ: Ծծմբի հետ առաջացնում է երկարժեք սուլֆիդ (FeS), քլորի հետ՝ քլորիդ (III) (FeCl_3): Եռարժեք բրոմիդի ստացման համար պետք է ռեակցիան իրականացնել 200°C -ում (ջերմաստիճանի բարձրացումն առաջացնում է արգասիքի քայքայում մինչև երկաթի (II) բրոմիդի): Ուղիղ սինթեզով FeI_3 ստանալ հնարավոր չէ. ռեակցիան հանգեցնում է FeI_2 -ի ստացման, իսկ յոդի ավելցուկի դեպքում՝ երկաթի (II և III) խառը յոդիդի (Fe_3I_8) առաջացման: Մնացած ոչ մետաղների հետ երկաթի առաջացրած միացությունները կքննարկվեն երկտարր միացությունների բաժնում:

Ի տարբերություն երկաթի՝ կոբալտը և նիկելը նույնիսկ խոնավ օդում պահելիս չեն ենթարկվում կերամաշման: Սակայն օքսալատի քայքայումից ստացված մանրադիսպերս կոբալտի փոշին (ինչպես նաև նիկելի փոշին) հրակիր է: Օդում տաքացնելիս այդ մետաղները տաշեղները սկզբում դանդաղորեն օքսիդանում են, իսկ մոտ 1000°C -ում այրվում՝ առաջացնելով օքսիդներ (Co_3O_4 և NiO):

Սենյակային ջերմաստիճանում երկու մետաղներն էլ կայուն են ջրի հանդեպ, իսկ բարձր ջերմաստիճաններում փոխազդում են ջրային գոլորշիների հետ՝ օքսիդների առաջացմամբ.



Թթուներում կոբալտն ու նիկելը լուծվում են ավելի դժվարությամբ, քան երկաթը, և առաջանում են երկարժեք կատիոններ: Դրանց հեշտ լուծելի վիճակի են անցկացնում նոսր ազոտական թթվով.



կամ տաք ծծմբական թթվով.



Խիտ ազոտական թթուն 2 մետաղին էլ պասիվացնում է: Կոբալտը և նիկելը հիմքերի հետ չեն փոխազդում:

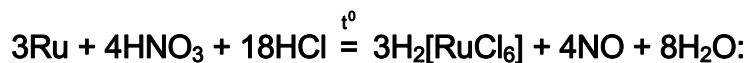
Տաքացման պայմաններում 2 մետաղներն էլ փոխազդում են ոչ մետաղների հետ:

Երկաթի ընտանիքի տարրերն այլ տարրերի հետ առաջացնում են բազմաթիվ համահավաժքներ, որոնց մեջ կան ինչպես պինդ լուծույթներ, այնպես էլ միջմետաղամիացություններ:

Պլատինոիդների հատկությունները: Հանրահայտ է, որ պլատինային մետաղները օժտված են ցածր քիմիական ակտիվությամբ, սակայն չի կարելի ասել, թե «ազնիվ»

պլատինային մետաղները ընդհանրապես ռեակցիոնունակ չեն: Դրանք թերմոդինամիկորեն կայուն են երկրային նորմալ պայմաններում, և դրա հետ է կապված՝ երկրային կեղևում դրանց առկայությունը բնածին վիճակում: Տաքացման պայմաններում պլատինային մետաղները փոխազդում են շատ բարդ և պարզ նյութերի հետ: Այսպես, մետաղական **ռուբենիումը** և **օսմիումը** տաքացնելիս օդում օքսիդանում են՝ առաջացնելով **RuO₂** և **OsO₄** բաղադրություններով օքսիդներ, այդ տեսանկյունից ավելի ակտիվ է օսմիումը. այն թթվածնով օքսիդանում է արդեն սենյակային ջերմաստիճանում: Հավանաբար դրան օժանդակում է օսմիումի մակերևույթից օքսիդացման արգասիքի հեռացումը ցնդելի **OsO₄**-ի ձևով: **Ռոդիումը** և **իրիդիումը** նույն պայմաններում օքսիդանում են մինչև **Rh₂O₃** և **IrO₂**: **Պլատինի** և **պալադիումի** փոխազդեցությունը տեղի է ունենում աննշան աստիճանով, այն էլ՝ դարձելիորեն: Կարմիր շիկացման ջերմաստիճանում պալադիումը պատվում է օքսիդի մանուշակագույն շերտով, որն ավելի բարձր ջերմաստիճանում տաքացնելիս քայքայվում է: Պլատինի տաքացումը մինչև սպիտակ շիկացման ջերմաստիճան հանգեցնում է մետաղի աննշան կորստի, որը հավանաբար պայմանավորված է ցնդող օքսիդի առաջացմամբ: Ընդ որում՝ այդ ժամանակ մետաղը չի կորցնում մետաղական փայլը: Ապացուցված է, որ պլատինի (II) օքսիդ առաջանում է միայն պլատինային սևը **430 °C**-ում և բարձր ճնշման տակ թթվածնի հետ փոխազդեցության ժամանակ:

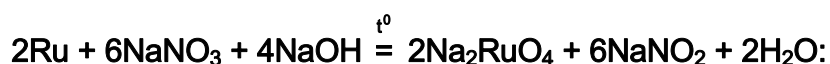
Պլատինոիդներից **ռուբենիումը** և **օսմիումը** ավելի կայուն են թթուների հանդեպ: Այդ մետաղների ծուլազանգվածների վրա նույնիսկ արքայաջուրը չի ազդում, սակայն պլատինի հետ համաձուլվածքում ռուբենիումը դանդաղ փոխազդում է արքայաջրի հետ՝ փոխարկվելով ռուբենիումքլորջրածնական թթվի.



Պլատինային մետաղների ակտիվությունը զգալիորեն աճում է մանրացման ժամանակ. նուրբ մանրացված օսմիումի փոշին փոխազդում է խիտ ազոտական և ծծմբական թթուների, ինչպես նաև կալիումի պիրոսուլֆատի հետ: Բոլոր դեպքերում ռեակցիայի արգասիք է քառօքսիդը.

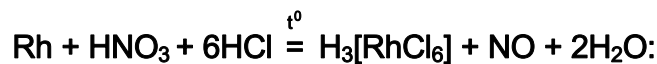


Ռուբենիումի և օսմիումի լուծույթ անցկացնելու լավ եղանակը հիմքերի հետ օքսիդացնող միաձուլումն է, որը հանգեցնում է **ռուբենատների** և **օսմիատների** առաջացման:

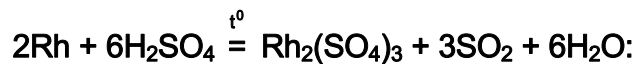


Ռուբենիումի փոխազդեցությունը ֆտորի հետ ավարտվում է **հեքսաֆտորիդի** (RuF_6) առաջացմամբ, իսկ բարձր ճնշման պայմաններում օսմիումի ֆտորացումը հանգեցնում է **OsF₇**-ի առաջացման: Ռուբենիումի քլորացման ժամանակ ստացվում է **RuCl₃**, իսկ օսմիումինը՝ եռարժեք և քառարժեք **քլորիդների** խառնուրդ:

Ռոդիումը և իրիդիումը ձուլազանգվածների ձևով չեն փոխազդում արքայաջրի հետ, սակայն շատ նուրբ մանրացված վիճակում կամ պլատինի հետ համահալվածքի դեպքում դրանք քիչ քանակներով լուծվում են՝ առաջացնելով **քլորիդային կոմպլեքսներ**.



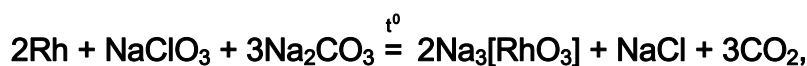
Թարմ նստեցված ռոդիումը տաքացման պայմաններում լուծվում է նաև ծխացող ծծմբական թթվում (երկար տաքացնելով).



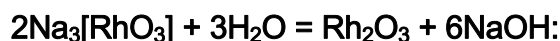
Երկու մետաղներն էլ փոխազդում են աղաթթվում լուծված **NaClO₃**-ի հետ (փակ սրվակում, 50 °C-ում).



Հիմքերի հետ օքսիդացնող հալույթում առաջացնում են **ռոդատներ** և **իրիդատներ**.



որոնք ջրով լվացահանման ժամանակ փոխարկվում են օքսիդների.



Ի տարբերություն իրիդիումի՝ ռոդիումը համեմատաբար հեշտ լուծվում է հալված պիրոսուլֆատում՝ առաջացնելով սուլֆատային կոմպլեքս.

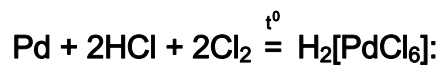


Իրիդիումի և ռոդիումի ֆտորացումը հանգեցնում է **հնգաֆտորիդների** առաջացման, իսկ քլորի հետ փոխազդեցությունը՝ **եռքլորիդների**:

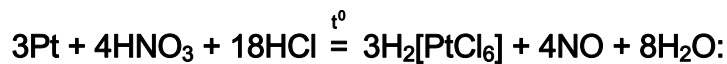
Պլատինը և հատկապես պալադիումը ավելի քիչ են կայուն թթուների ազդեցության հանդեպ: Պալադիումը պլատինային մետաղներից միակն է, որը լուծվում է խիտ ազոտական թթվում.



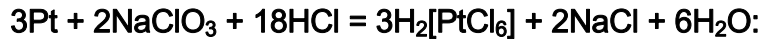
Սակայն եթե մետաղը գտնվում է հոծ վիճակում, ապա փոխազդեցությունը ընթանում է դանդաղ, այն կարելի է արագացնել՝ լրացուցիչ մտցնելով օքսիդիչ, օրինակ՝ թթվածին կամ NO_2 : Թթվածնի կամ քլորի առկայությամբ պալադիումի վրա ազդում է նաև աղաթթուն, հատկապես եթե փոխազդեցությունը ընթանում է պալադիումային սևի հետ.



Պլատինի փոշին կայուն է ազոտական թթվի ազդեցության հանդեպ, սակայն անցնում է լուծույթ արքայաջրի հետ եռացնելիս.



Սակայն պլատինե լարը նույն փոխազդեցության մեջ մտնում է դժվարությամբ, այդ պատճառով «մեծ» քանակով պլատինը հարմար է լուծել տաքացման պայմաններում, փակ անոթում, աղաթթվի և նատրիումի քլորատի խառնուրդում.

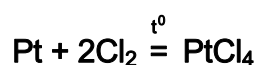


Ելնելով ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալներից՝ պետք էր սպասել, որ պլատինը օդում պետք է փոխազդեր նույնիսկ աղաթթվի լուծույթի հետ.



Իրականում այս գործընթացը տեղի է ունենում շատ դանդաղ, հազիվ նկատելի արագությամբ և չի կարող օգտագործվել պատրաստուկների նպատակով:

Բարձր ճնշման տակ պալադիումի ուղիղ ֆտորացումը հանգեցնում է քառաֆտորի առաջացման, պլատինը ֆտորի հետ փոխազդեցության ժամանակ առաջացնում է **հնգա-** և **հեքսաֆտորիդների** խառնուրդ: Քլորի և պալադիումի միջև փոխազդեցությունը ընթանում է միայն կարմիր շիկացման ջերմաստիճանում է՝ հանգեցնելով երկքլորիդի առաջացման: Պլատինը փոխազդում է արդեն 250°C -ում.



Ածխի, ֆոսֆորի և սիլիցիումի հետ պլատինի տաքացումը չի հանգեցնում նոր ֆազի առաջացման, բայց մետաղը դարձնում է փխրուն:

Տաքացման ժամանակ պլատինային սևը փոխազդում է ծանր ալկալիական մետաղների հետ՝ առաջացնելով **պլատինիդներ**: Ցեզիումի պլատինիդները (Cs_xPt , $x \sim 0,5$) ունեն շերտավոր կառուցվածք, որում **Pt**-ի ատոմների շերտը հաջորդում է **Cs**-ի ատոմներից կազմված շերտին:

Այսպիսով՝ պլատինոիդները լուծույթ անցկացնելու ժամանակ **պլատինի** և **պալադիումի** համար նպատակահարմար է արքայաջրի հետ փոխազդեցությունը, **ռոդիումի** համար՝ **NaCl**-ի հետ հալումով քլորացումը, **իրիդիումի** համար՝ զոդված սրվակում աղաթթվի առկայությամբ նատրիումի քլորատով օքսիդացումը, **ռութենիումի** և **օսմիումի** համար՝ օքսիդացնող հիմնային հալումը (աղ. 9.7): Սկզբունքորեն հիմնային հալույթում օքսիդացումը պլատինային մետաղների համար համապիտանի եղանակ է, սակայն հալքում մեծ քանակի աղերի առաջացումը դարձնում է այդ եղանակը ոչ պիտանի մեծ քանակի մետաղի լուծման համար:

Բոլոր պլատինային մետաղները կարելի է լուծույթ փոխարկել էլեկտրաքիմիական եղանակով:

Աղյուսակ 9.7

Պլատինային մետաղների լուծելի վիճակի անցկացնելու պատրաստուկային եղանակները

N	Եղանակը	Ռեակցիայի հավասարումը
Ru	Հիմնային օքսիդացնող համահալումը	$2Ru + 6NaNO_3 + 4NaOH \xrightarrow{t^0} 2Na_2RuO_4 + 6NaNO_2 + 2H_2O$
Os	Հիմնային օքսիդացնող համահալումը: Թթվածնով օքսիդացումը	$2Os + 7NaNO_3 + 10NaOH \xrightarrow{t^0} 2Na_5OsO_6 + 7NaNO_2 + 5H_2O$ $Os + 2O_2 = OsO_4$
Rh	Քլորացում	$2Rh + 3Cl_2 \xrightarrow{t^0} 2RhCl_3$ $RhCl_3 + 3NaCl = Na_3[RhCl_6]$
Ir	Հիմնային օքսիդացնող համահալումը: Փակ սրվակում քլորատի և աղաթթվի հետ տաքացում	$Ir + 2BaO_2 \xrightarrow{t^0} BaIrO_3 + BaO$ $BaIrO_3 + 8HCl \xrightarrow{t^0} H_2[IrCl_6] + BaCl_2 + 3H_2O$ $3Ir + 2NaClO_3 + 16HCl \xrightarrow{t^0} 2H_2[IrCl_6] + Na_2IrCl_6 + 6H_2O$
Pd	Ազոտական թթվի հետ փոխազդեցություն: Արքայաջրի հետ փոխազդեցություն	$Pd + 4HNO_{3(l)} \xrightarrow{t^0} Pd(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$ $3Pd + 4HNO_3 + 18HCl \xrightarrow{t^0} 3H_2[PdCl_6] + 4NO + 8H_2O$
Pt	Արքայաջրի հետ փոխազդեցություն	$3Pt + 4HNO_3 + 18HCl \xrightarrow{t^0} 3H_2[PtCl_6] + 4NO + 8H_2O$

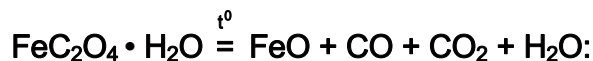
9.7. ՈՒԹԻՑ ՏԱՍՆԵՐՈՐԴ ԽԱՐԵՐԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԸ

Երկաթի ընտանիքի տարրերը առաջացնում են տարատեսակ բաղադրություններով երկտարր թթվածնային միացություններ:

Երկաթի, կոբալտի և նիկելի MO բաղադրությամբ օքսիդները սովորական պայմաններում տարրաչափական բաղադրությունից շեղված ($M_{1-x}O$) և կիսահաղորդչային հատկություններով օժտված, **NaCl**-ի կառուցվածքով, **սև (FeO)**, **կանաչ ձիթապտղի (CoO)** և **կանաչ (NiO)** գույներով բյուրեղային փոշիներ են: Դրանք խորանարդային համաչափությունը պահպանում են բարձր ջերմաստիճանում: Ջերմաստիճանի իջեցման ժամանակ տեղի է ունենում համաչափության իջեցմամբ ֆազային փոխարկում: **FeO**-ն և **CoO**-ն փոխարկվում են շեղանկյունանիստայինի, իսկ **NiO**-ն՝ քառանիստայինի: **Fe_{1-x}O**-ի կառուցվածքում **Fe²⁺** իոնների մի մասը տեղակալվում են **Fe³⁺** իոններով այնպես, որ **Fe²⁺** երեք իոնների փոխարեն հայտնվում են երկու **Fe³⁺** իոններ: նյութի էլեկտրաչեզոքությունը ամբողջովին պահպանվում է:

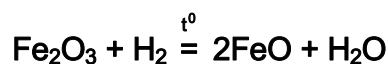
Մանրադիրսպերս **CoO**-ն օդից կլանում է թթվածին՝ դառնալով դարչնագույն, այնուհետև՝ սև: **NiO**-ը նույնպես կլանելով թթվածին մզանում է: Գույնի մզացումը բացատրվում է օքսիդների բյուրեղական կառուցվածքում թափուրությունների կոնցենտրացիայի ավելացմամբ:

Երկաթի (II) օքսիդը ստացվում է թթվածնի ցածր ճնշման պայմաններում մետաղի տաքացմամբ կամ երկաթի (II) օքսալատի քայքայմամբ.



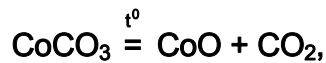
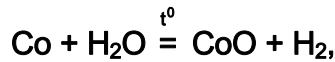
Բերված ռեակցիայով ստացված **FeO**-ն հրակիր է, բարակ թղթի վրա լցնելիս այն բոցավառում է:

Երկաթի (II) օքսիդի ստացման համար կարելի է օգտագործել եռարժեք օքսիդի վերականգնումը, օրինակ՝



Տարրաչափականին մոտ ($x = 0,02$) ֆազ ստացվում է **1200 °C**-ում **Fe_{0,95}O**-ի և **Fe**-ի խառնուրդը բարձր ճնշման տակ տաքացնելով:

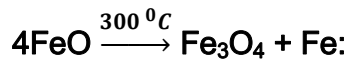
Կոբալտի (II) օքսիդը ստացվում է չեզոք միջավայրում մետաղի և ջրային գոլորշու փոխազդեցությամբ, հիդրօքսիդի, կարբոնատի կամ նիտրատի քայքայմամբ.



Այն կարելի է ստանալ նաև Co_3O_4 -ի քայքայմամբ:

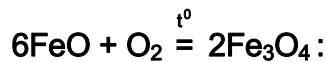
Ի տարբերություն կոբալտի (II) օքսիդի՝ նիկելի (II) օքսիդը նույնիսկ տաքացնելիս կայուն է օքսիդացման հանդեպ, այդ պատճառով դրա ստացումը կարբոնատներից, նիտրատներից և մետաղի ու թթվածնի փոխազդեցությունից դժվարություն չի առաջացնում:

Երկաթի (II) օքսիդը թերմոդինամիկորեն կայուն չէ անհամամասնացման հանդեպ.

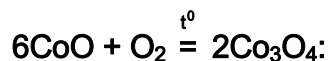


Այդ պատճառով դրա սինթեզը իրականացվում է բարձր ջերմաստիճանում, այնուհետև՝ արագ սառեցմամբ:

Թթվածնի առկայությամբ տաքացնելիս FeO -ն փոխարկվում է երկաթային օքսիդաթաղանթի.

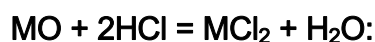


Կոբալտի (II) երկօքսիդը նույնպես օքսիդացման հանդեպ անկայուն է, ինչը ապացուցում է օդում պահելու ժամանակ կանաչ ձիթապտղի գույնից դրա փոփոխությունը սևադարչնագույնի: Այդ գործընթացը մեծ արագությամբ տեղի է ունենում օդում մոտ 800°C տաքացնելիս.

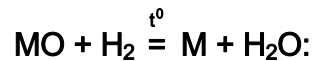


Co_3O_4 -ը բարձր ջերմաստիճանում կորցնում է թթվածնի մի մասը և նորից փոխարկվում CoO -ի:

MO բաղադրությամբ օքսիդները դժվարահալ են (համապատասխանաբար 1369°C , 1805°C և 1984°C), ջրում չեն լուծվում: Դրանց բնորոշ են հիմնային հատկությունները: Փոխազդում են թթուների հետ՝ աղերի առաջացմամբ, չնայած բարձր ջերմաստիճաններում մշակված նմուշների համար այդ ռեակցիաները կինետիկորեն դժվար են իրականացվում.



Տաքացման ժամանակ վերականգնվում են ջրածնով և ածխածնով:



Այդ օքսիդները թույլ թթվային հատկություն ցուցաբերում են միայն ակտիվ մետաղների օքսիդների հետ հալելիս. այդ դեպքում առաջանում են Na_4FeO_3 , $K_2Cs_4Fe_2O_5$, Na_4CoO_3 , Na_2NiO_2 և այլ բաղադրություններով միացություններ:

Կոբալտի օքսիդի և ալյումինի օքսիդի փոխազդեցությունից ստացվում է կոբալտի ալյումինատ ($CoAl_2O_4$) **տենարային կապույտ**, իսկ կոբալտի և ցինկի կարբոնատների խառնուրդը $1200^{\circ}C$ տաքացնելիս՝ **ռինմանային կապույտ** ($nZnO \cdot mCoO$), որը երկու օքսիդների պինդ լուծույթ է: Կոբալտի ցածր պարունակությամբ պատրաստուկները ունեն կանաչ գույն և վյուրցիտի բյուրեղական կառուցվածք, իսկ ցինկի ցածր պարունակության դեպքում՝ վարդագույն գույն և $NaCl$ -ի կառուցվածք: Եթե սինթեզը իրականացվի ավելի ցածր ջերմաստիճանում, ապա կառաջանա մուգ կանաչ գույն ունեցող շպինել ($ZnCo_2O_4$):

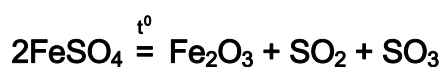
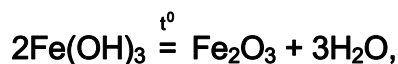
Երկաթի (II) օքսիդը օգտագործվում է որպես կատալիզատոր ածխի գազավորման և արոմատիկ ածխաջրածինների թորաձեղքման համար:

Կոբալտի (II) օքսիդը կիրառվում է կուտակիչների բացասական էլեկտրոդների պատրաստման, գունավոր ապակիների, հախճապակու և արծնի ստացման համար, ինչպես նաև որպես կատալիզատոր (օքսիդացման, ջրածնազրկման և քայքայման ռեակցիաներում):

Նիկելի (II) օքսիդը օգտագործվում է որպես կատալիզատոր և որպես գունանյութ խեցեգործությունում:

Երկաթի (III) օքսիդը (Fe_2O_3) երկաթի՝ թթվածին պարունակող բնական միացություններից ամենակայունն է, որը հանդիպում է համետիտ հանքանյութի ձևով: Հայտնի են երկաթի (III) օքսիդի մի քանի ձևափոխություններ:

Համետիտն առաջանում է երկաթի (III) օքսիդի օքսիդի ջրազրկման, ինչպես նաև երկաթային արջասպի $700^{\circ}C - 800^{\circ}C$ քայքայման ժամանակ.

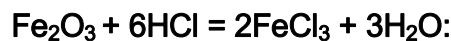


Մագնետիտի օքսիդացումը թթվածնով հանգեցնում է γ - Fe_2O_3 -ի առաջացմանը, որը պահպանում է մագնետիտին բնորոշ շպինելի կառուցվածքը, բայց ունի երկաթի

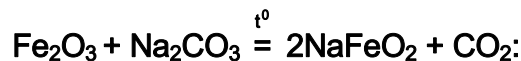
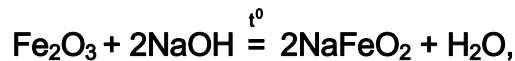
ատոմի պակասորդ, այն բնության մեջ հանդիպում է **մագգեմիտ** հանքատեսակի ձևով: **Մագգեմիտը** ֆեռոմագնիսական է, ինչով տարբերվում է անտիֆեռոմագնիսական հեմատիտից ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$): Բնության մեջ այն առաջանում է **լեպիդոկրոկիտի** ($\gamma\text{-FeOOH}$) ջրազրկումից, իսկ լաբորատորիայում՝ երկաթի (II) աղերի հիդրօքսիդից (O_2 -ի առկայությամբ) և դրանց լուծույթների օքսիդացումից: Դրա ստացման համար առաջացած նստվածքը պետք է չորացնել թույլ տաքացմամբ, քանի որ $400\text{ }^\circ\text{C}$ -ից բարձր այն աստիճանաբար փոխարկվում է հեմատիտի: $400\text{ }^\circ\text{C}$ -ում այդ փոխարկումը ընթանում է արագ: Քառանիստային ձևափոխությունը ստացվում է $\beta\text{-FeOOH}$ -ի ջերմատարրալուծման ժամանակ: Բնության մեջ չհանդիպող պարամագնիսական $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ կառուցվածքը շահնելի տեսակի է:

Սինթեզված է նաև ֆեռոմագնիսական պրիզմայաձև ձևափոխությունը ($\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$)՝ բարձրադիսպերս $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -ի $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -ի քայքայման միջանկյալ արգասիքը:

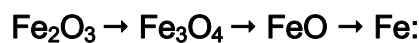
Երկաթի (III) հիդրօքսիդի ցածր ջերմաստիճանային ջրազրկման ժամանակ ստացված օքսիդը ջրում չի լուծվում, փոխազդում է թթուների հետ՝ առաջացնելով **երկաթ (III) աղեր**, օրինակ՝



Հիմքերի և կարբոնատների հետ հալելիս առաջանում են **ֆեռատներ (III)**.



Ուժեղ վերականգնիչները (ջրածին, ածխածին և ածխածնի (II) օքսիդ) դրան աստիճանաբար վերականգնում են մինչև **մագնետիտ**, **վյուստիտ** և **վերջապես** մետաղ.



Այսպիսի գործընթացներ տեղի են ունենում դոմենյան վառարանում: Մթնոլորտային ճնշման տակ Fe_2O_3 -ը կայուն է մինչև $1460\text{ }^\circ\text{C}$, իսկ ավելի բարձր ջերմաստիճաններում ($1565\text{ }^\circ\text{C}$) կորցում է թթվածնի մի մասը՝ փոխարկվելով Fe_3O_4 -ի.



Համետիտը սև մետաղագործության համար կարևոր հումք է, օգտագործվում է որպես գունանյութ, մտնում է թերմիտի ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$) բաղադրության մեջ: Բնական երկաթի (III) օքսիդը օգտագործվում է քիմիական լաբորատորիաներում օգտագործվող «մենդելեևյան մածուկ» պատրաստելու համար: Այն պատրաստվում է հետևյալ ձևով. 100 կշռամաս բևեկնախեցի և 25 կշռամաս մոմի հալույթին խառնելով ավելացնում են

շիկացված Fe_2O_3 , այնուհետև՝ 0,1-1 մաս օլիֆ: Մենդելեևյան մածուկը լավ է կպչում ապակուն, հատկապես մետաղներին, եթե դրանք նախապես քիչ տաքացվեն:

Կոբալտի (III) օքսիդի գոյությունը ճիշտը հաստատված չէ, չնայած դրա առաջացման օգտին է վկայում այն փաստը, որ Co_3O_4 -ը կլանում է թթվածին: Ամենայն հավանականությամբ, Co_2O_3 բանաձևը պայմանականորեն կարելի է վերագրել կոբալտի (III) օքսիդիդիդիդի գոյությունը ջրազրկվելուց առաջացած գորշ փոշուն: Ստացված արգասիքում թթվածնի պարունակությունը միշտ ցածր է տարրաչափականից, ինչը վկայում է դրանում Co^{3+} իոնների առկայության մասին:

Որպես ինքնուրույն նյութ՝ **նիկելի (III) օքսիդը** հայտնի չէ, սակայն հայտնի է, որ օդում բարձր ջերմաստիճանում նիկելի (III) նիտրատը քայքայելիս ստացվում է սև գույնի արգասիք: Այն լուծվում է աղաթթվում՝ անջատելով քլոր, ինչը վկայում է, որ քայքայման ժամանակ ստացված արգասիքը պարունակում է **+3** վիճակում նիկելի ատոմներ: Այս բոլորը թույլ է տալիս նիկելի (II) նիտրատի քայքայման հավասարումը ներկայացնել հետևյալ տեսքով.



M_3O_4 բաղադրությամբ թթվածնային միացությունները հայտնի են **երկաթի** և **կոբալտի** համար: Դրանք ունեն շպինելի կառուցվածք, այսինքն՝ պարունակում են **+2** և **+3** օքսիդացման աստիճաններով մետաղների իոններ, այդ պատճառով կարելի է դիտարկել որպես խառը օքսիդներ: **Մագնետիտը** սև գույնի բյուրեղային շրջված շպինել է, այսինքն՝ Fe^{2+} բոլոր իոնները և Fe^{3+} իոնների կեսը տեղաբաշխված են անհոնային ենթացանցի ութանիստային դատարկություններում, իսկ մնացած Fe^{3+} իոնները՝ քառանիստային ($\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$): Շպինելների մեծ մասը օժտված են ցածր հաղորդականությամբ, սակայն մագնետիտը էլեկտրահաղորդականությամբ մոտ է մետաղներին, ինչը բացատրվում է Fe^{2+} և Fe^{3+} իոնների դիրքերի միջև արագ փոխանակման փոխազդեցությամբ: Դրա վրա է հիմնված դրա օգտագործումը որպես հումք էլեկտրոդների համար:

Մագնետիտը ստացվում է օդում երկաթի փոշու այրման ժամանակ երկաթի (II) աղերը հալված սելիտրայով օքսիդացնելով, համետիտը շիկացնելով (1400°C), ինչպես նաև համետիտը ջրածնով վերականգնելով:

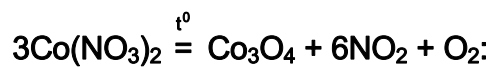
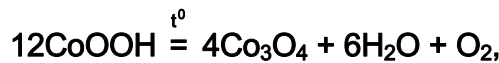
Մագնետիտը ֆեռոմագնիսական է (Կյուրիի կետը 630°C): Նուրբ փոշու ձևով այն փոխազդում է թթուների հետ՝ առաջացնելով երկաթի (II) և (III) աղեր.



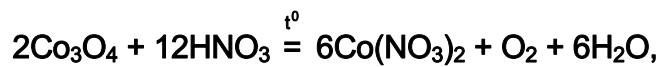
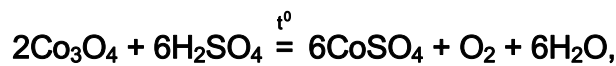
Նախօրոք 1200 °C-ում շիկացված մագնետիտը դառնում է քիմիապես չեզոք և կորցնում է թթուներում լուծվելու հատկությունը:

Ի տարբերություն մագնետիտի՝ Co_3O_4 -ը ունի նորմալ շախնելի կառուցվածք, այսինքն՝ Co^{3+} իոնները տեղավորված են ութանիստային դիրքերում, իսկ Co^{2+} իոնները՝ քառանիստային ($\text{Co}^{2+}[\text{Co}_2^{3+}]\text{O}_4$):

Կոբալտի խառը օքսիդը սևամոխրագույն նյութի տեսքով ստացվում է կոբալտի մոնօքսիդը 400-700 °C-ում օդում շիկացնելով, կոբալտի (III) հիդրօքսիդի լրիվ ջրազրկմամբ կամ երկարժեք նիտրատի քայքայմամբ.

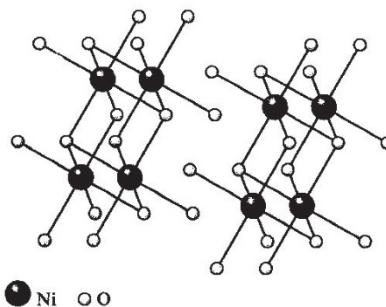


Ի տարբերություն մագնետիտի՝ Co_3O_4 -ը ցուցաբերում է օքսիդիչ հատկություններ, ինչը վկայում է Co^{3+} իոնների ավելի ուժեղ օքսիդիչ ընդունակությունը Fe^{3+} -ի համեմատությամբ.



Կոբալտի խառը օքսիդը օգտագործվում է ուլտրամանուշակագույն ճառագայթները կլանող ապակիների պատրաստման, ինչպես նաև որպես կատալիզատոր KClO_3 -ի և KMnO_4 -ի քայքայման և NH_3 -ի օքսիդացման ռեակցիաների համար:

Նիկելի համար նկարագրված է բարձրարժեք NiO_2 օքսիդը, որն առաջանում է նիկելի մոնօքսիդի էլեկտրաքիմիական օքսիդացմամբ: Այն կազմված է ընդհանուր կողերով շղթայում միացած $[\text{NiO}_6]$ ութանիստերից (նկ. 9.3):



Նկ. 9.3. NiO_2 -ի կառուցվածքը

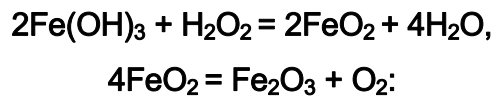
Գրականության մեջ նշվում է նաև Ni_3O_4 -ի (III), որը պարունակում է Ni^{2+} և Ni^{4+} , այն ստացվում է նիկելի (III) հիդրատացված օքսիդի ջրազրկմամբ.



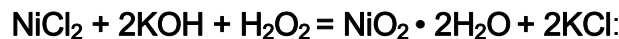
Ի տարբերություն նույն բաղադրությունով երկաթի և կոբալտի միացությունների՝ այն չպիներ չէ:

Երկաթի ընտանիքի տարրերի **պերօքսիդային** միացություններից հայտնի են երկաթի և նիկելի պերօքսիդները, որոնք անկայուն նյութեր են:

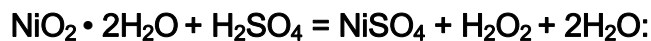
Կարմիր FeO_2 -ը, որը ստացվում է $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -ի սպիրտային կախույթի վրա $30\text{-}60^\circ\text{C}$ -ում 30% -անոց H_2O_2 -ով ազդելով, արդեն 0°C -ում քայքայվում է.



Նիկելի պերօքսիդը ստացվում է NiCl_2 -ի և KOH -ի սպիրտային լուծույթների վրա ջրածնի պերօքսիդով ազդելով.



Նիկելի պերօքսիդը գորշականաչ փոշի է, ջրում վատ է լուծվում, ցուցաբերում է օքսիդիչ հատկություններ, նոսր ծծմբական թթվի ազդեցությամբ անջատում է ջրածնի պերօքսիդ.



Պլատինային մետաղների օքսիդները: M-O կապի անկայունությունը դարձնում են պլատինոիդների օքսիդները սինթեզի, նույնականացման և հետազոտման համար դժվար օբյեկտներ (առարկաներ):

Շատ դեպքերում սինթեզի ժամանակ ստացվում են տարբեր բաղադրություններով օքսիդների խառնուրդներ, որոնք դժվար է բաժանել, մաքրել և բնութագրել:

Միայն OsO_4 -ն է անգույն, իսկ RuO_4 -ը գունավորված է **ոսկեդեղին**, մնացած օքսիդները սև են կամ **սևադարչնագույն**, ինչը ցույց է տալիս դրանց առաջացրած բյուրեղական կառուցվածքի արատավորությունը և անտարրաչափական միացությունը:

Աղյուսակ 9.8-ում բերված են քիչ թե շատ կայուն և մյուսներից ավելի շատ ուսումնասիրված օքսիդների որոշ հատկություններ ու ստացման եղանակներ:

Նյութակ 9.8

Որոշ պլատինային մետաղների օքսիդների ստացման եղանակները և հատկությունները

Օքսիդը	Գույնը	Ջերմաստի- ճանը		Բյուրեղա- ցանցը	Սինթեզի եղանակը
		t _{հալ.}	t _{ցր.}		
RuO ₂	մուգ կապույտ	1200	-	Ռուբիլի տեսակ	$2\text{RuCl}_3 + 2\text{O}_2 \xrightarrow{t^0} 2\text{RuO}_2 + 3\text{Cl}_2$:
RuO ₄	ոսկեդեղին	25	100	մոլեկուլային	$\text{K}_2\text{RuO}_4 + \text{Cl}_2 = \text{RuO}_4 + 2\text{KCl}$, $\text{RuO}_2 + 2\text{NaIO}_4 \xrightarrow{t^0} \text{RuO}_4 + 2\text{NaIO}_3$:
OsO ₂	դեղնադարչնա գույն	>600	-	Ռուբիլի տեսակ	$\text{OsO}_4 + 2\text{H}_2 \xrightarrow{t^0} \text{OsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{OsO}_4 + 2\text{NO} \xrightarrow{t^0} \text{OsO}_2 + 2\text{NO}_2$:
OsO ₄	Անգույն	40	130	մոլեկուլային	$\text{Os} + 2\text{O}_2 \xrightarrow{t^0} \text{OsO}_4$, $\text{CaOsO}_3 + 6\text{HNO}_3 =$ $= \text{OsO}_4 + 4\text{NO}_2 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$:
Rh ₂ O ₃	դարչնագույն	>1100	-	Կորունդի տեսակ	$4\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{t^0} 2\text{Rh}_2\text{O}_3 + 12\text{NO}_2 + \text{O}_2$, $4\text{RhCl}_3 + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t^0} 2\text{Rh}_2\text{O}_3 + 6\text{Cl}_2$, $2\text{Rh}(\text{OH})_3 \xrightarrow{t^0} \text{Rh}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$:
RhO ₂	սև	680	-	Ռուբիլի տեսակ	$2\text{Rh}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{t^0, P} 4\text{RhO}_2$:
Ir ₂ O ₃	դարչնագույն	>400	-	Ռուբիլի տեսակ	$2\text{Na}_3[\text{IrCl}_6] + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{t^0}$ $\text{Ir}_2\text{O}_3 + 12\text{NaCl} + 3\text{CO}_2$:
IrO ₂	սև	>800	-	Ռուբիլի տեսակ	$2\text{IrCl}_3 + 2\text{O}_2 \xrightarrow{t^0} 2\text{IrO}_2 + 3\text{Cl}_2$, $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6] + 4\text{NaOH} = 6\text{NaCl} + \text{IrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^0} \text{IrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$:
PdO	սև	>800	-	PtS-ի տեսակ	$\text{PdCl}_2 + 4\text{NaNO}_3 \xrightarrow{t^0} \text{PdO} + \text{Na}_2\text{O} + 2\text{NaCl} +$ $2\text{N}_2 + 5\text{O}_2$:
PtO	սև	>350	-	PtS-ի տեսակ	$\text{Pt}(\text{սև}) + \text{O}_2 \xrightarrow{t^0} 2\text{PtO}$:
Pt ₃ O ₄	սև	>700	-	Ֆլյորիտի աղավաղված տեսակ	$3\text{Pt}(\text{սև}) + 2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{երկար ժամանակ}} \text{Pt}_3\text{O}_4$:
PtO ₂	դարչնագույն	>400	-	Շերտավոր α-PtO ₂ ռուբիլի տեսակ β-PtO ₂	$2\text{H}_2[\text{PtCl}_6] + 12\text{NaNO}_3 \xrightarrow{t^0}$ $2\alpha\text{-PtO}_2 + 12\text{NaCl} + 6\text{N}_2 + 5\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\alpha\text{-PtO}_2 \xrightarrow{t^0, P} \beta\text{-PtO}_2$

Չնայած պլատինային մետաղների օքսիդների մասին տվյալները այնքան էլ լրիվ չեն, սակայն ելնելով նյութակ 9.8-ից և հայտնի օրինաչափությունից՝ բարձր օքսիդացման աստիճանում պլատինային մետաղ պարունակող օքսիդների կայունությունը համապատասխան խմբում աճում է վերևից ներքև (ինչպես մնացած անցումային տար-

րերի խմբերում), իսկ ցածր օքսիդացման աստիճանում՝ հակառակ ուղղությամբ: Օրինակ՝ 8-րդ խմբում **ռութենիումի** համար ջերմապես կայուն է **RhO₂**, իսկ **օսմիումի** համար՝ **OsO₄**-ը:

Նույն օրինաչափությունն է նկատվում նաև 9-րդ և 10-րդ խմբերում: **իրիդիումի** և **պլատինի** բարձրարժեք **MO₂** օքսիդները ավելի կայուն են, քան ցածրարժեքները (**Ir₂O₃** և **PtO**), իսկ **ռոդիումի** և **պալադիումի** մոտ, հակառակը, ավելի կայուն են ցածրարժեքները (**Rh₂O₃** և **PdO**):

Տաքացման ժամանակ, որպես կանոն, տեղի են ունենում թթվածնի աստիճանական անջատում, վերջում՝ օքսիդների քայքայում պարզ նյութերի: Այդ ռեակցիաներին մրցակցում են անհամասնացման գործընթացները, որոնց ժամանակ ցածրարժեք օքսիդը փոխարկվում է բարձրարժեքի, և անջատվում է ավելորդ մետաղ: Դա բնորոշ է, օրինակ, **ռութենիումին**: 1300 °C-ում տեղի է ունենում ցածրարժեք օքսիդի անհամասնացում.



Հետագա տաքացման ժամանակ **RuO₄** -ը քայքայվում է պարզ նյութերի:

Ջրածնի ազդեցությամբ պլատինոիդների օքսիդները վերականգնվում են մետաղի՝ դրանով ցուցաբերելով օքսիդիչ հատկություններ:

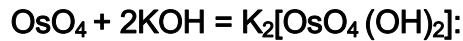
Ռութենիումի և **օսմիումի** քառօքսիդները հեշտահալ, ցնդող և շատ տհաճ հոտով, թեթև աղավաղված քառանիստի կառուցվածքով նյութեր են: Օսմիումի օքսիդը չնչին չափով փոխազդում է ջրի հետ՝ առաջացնելով թույլ **պերօսմիական թթվի** (**H₂[OsO₄(OH)₂]**) լուծույթ:

8-րդ խմբի բարձրարժեք օքսիդների օքսիդիչ հատկությունները ավելի ուժեղ են արտահայտված **ռութենիումի**, այլ ոչ թե **օսմիումի** մոտ, որի բարձրարժեք օքսիդը տարբերվում է մեծ ջերմային և թերմոդինամիկական կայունությամբ: Այսպես, **RuO₄** -ը փոխազդում է նոսր աղաթթվի հետ՝ առաջացնելով **H₂[RuCl₆]**, իսկ **OsO₄** -ի վրա ազդում է միայն խիտ աղաթթուն.

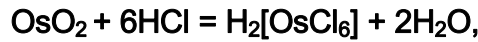


Հիմքերի հետ փոխազդեցության ժամանակ **ռութենիումի** քառօքսիդը վերականգնվում է մինչև **ռութենատների** (VI), իսկ **օսմիումի** քառօքսիդը առաջացնում է **պերօսմատներ**.

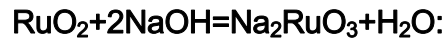




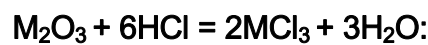
Օսիումի երկօքսիդը օդում թեթև օքսիդանում է՝ փոխարկվելով OsO_4 -ի, աղաթթվի հետ փոխազդեցության ժամանակ առաջացնում է $\text{H}_2[\text{OsCl}_6]$ ։



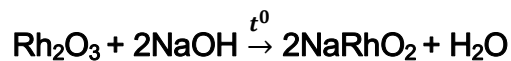
Իսկ հիմքերի խիտ լուծույթների և հալույթների հետ՝ ռուբենատներ (IV)։



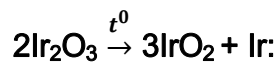
Ռոդիումի (III) և իրիդիումի (III) օքսիդները դանդաղորեն լուծվում են թթուներում՝ առաջացնելով աղեր։



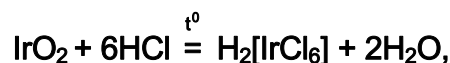
Ի տարբերություն իրիդիումի օքսիդի՝ ռոդիումի օքսիդը ջերմապես կայուն է և հիմքերի ու կարբոնատների հետ հալելիս առաջացնում է ռոդատներ (III)։



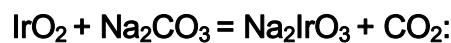
Իրիդիումի (III) օքսիդը տաքացնելիս անհամամասնացվում է․



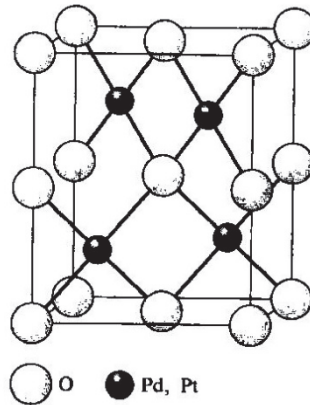
Թթվածնի հետ իրիդիումի միացություններից ամենակայունը IrO_2 -ն է։ Խիտ աղաթթուն այն փոխարկում է $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$ -ի։



իսկ հիմքերի կամ կարբոնատների հետ հալելիս առաջացնում է իրիդատներ (IV)։



Պլատինի և պալադիումի (II) օքսիդները նմանակառույց են և առաջացնում են քառանիստային ցանց (նկ. 9. 4)։



Նկ. 9.4. PdO և PtO օքսիդների կառուցվածքը:

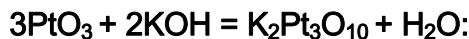
Մետաղի ատոմները գտնվում են հարթ քառանիստի գագաթներում տեղավորված 4 թթվածնի շրջապատում: Առանձին քառանկյունները շղթայում միացած են ընդհանուր կողմերով:

Պալադիումի (II) օքսիդը թթուներում չի լուծվում, իսկ **PtO**-ն լուծվում է միայն արքայաջրում:

Պլատինի էլեկտրոդներ օգտագործելիս հիմնային լուծույթների էլեկտրոլիզի ժամանակ անոդի վրա առաջանում է **պլատինի (VI) օքսիդ**, որը սենյակային ջերմաստիճանում քայքայվում է և ցուցաբերում օքսիդիչ հատկություն.



Հիմքերի հետ փոխազդելիս ստացվում են $\text{M}_2\text{Pt}_3\text{O}_{10}$ բաղադրություններով պլատինատներ.



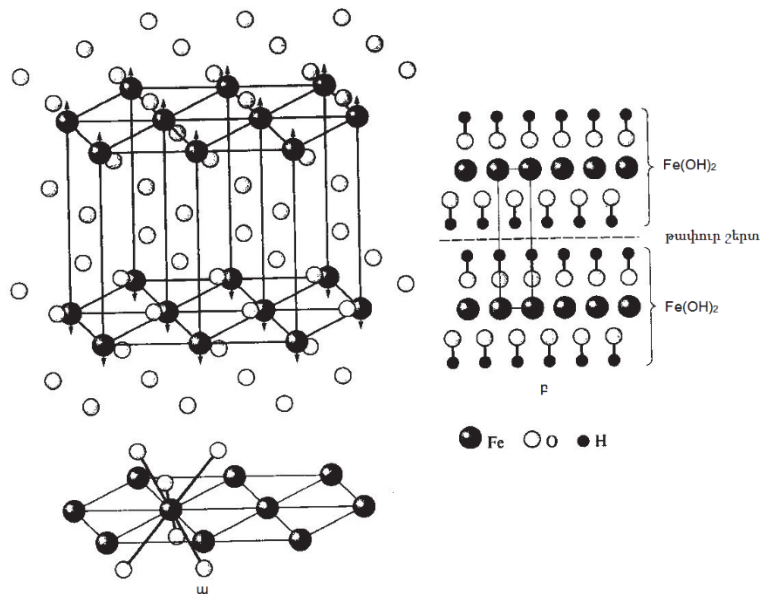
Պլատինի համար հայտնի են նաև Pt_3O_4 խառը օքսիդը և PtO_2 ը:

9.8. ՈՒԹԻՑ ՏԱՄՆԵՐՈՐԴ ԽՄԲԵՐԻ ՀԻՂՐՕՔՍԻԴՆԵՐԸ

Քանի որ երկաթի ընտանիքի երկարժեք օքսիդները ջրում չեն լուծվում, ապա դրանց ցածրարժեք հիդրօքսիդները ստացվում են կողմնակի ճանապարհով:

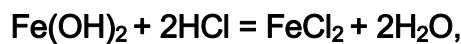
Երկաթի (II) հիդրօքսիդը սպիտակ (խոշոր բյուրեղները՝ բաց կանաչ) նստվածքի ձևով ստացվում է երկաթի (II) աղերի լուծույթների վրա հիմք ավելացնելիս: Հաշվի առնելով, որ դա արագ օքսիդանում է, սինթեզը տարվում է չեզոք միջավայրում:

Երկաթի հիդրօքսիդը նմանակառույց է մագնեզիումի հիդրօքսիդին: Դրա համար զարմանալի չէ իրենից խառը հիդրօքսիդ $((\text{Mg,Fe})(\text{OH})_2)$ ներկայացնող **ամակինիտ** հանքատեսակի գոյությունը: Երկու նյութն էլ ունեն շերտավոր կառուցվածք, որոնցում անիոնները առաջացնում են թեթև ձևափոխված վեցանիստային խիտ դասավորություն, որոնց ութանիստային դատարկություններում տեղավորված են կատիոնները (նկ. 9.5): Շերտավոր կառուցվածք ձեռք է բերվում նրա շնորհիվ, որ կատիոնները դատարկությունները լրացնում են ոչ թե հավասարաչափ, այլ հաջորդաբար՝ զբաղեցնելով յուրաքանչյուր երկրորդ շերտը: Դա հանգեցնում է իրար զուգահեռ MX_2 բաղադրությամբ շերտերի ձևավորման, որոնք իրար հետ կապված են վանդերվալսյան ուժերով:

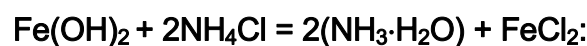


Նկ. 9.5. Երկաթի (II) հիդրօքսիդի կառուցվածքը. տարրական բջիջը (ա) և առաջաձգությունը (պրոեկցիան) (բ)

Թթուների հետ փոխազդեցության ժամանակ առաջացնում է երկարժեք աղեր: Այդ միացության թույլ երկդիմիությունը ցուցաբերվում է միայն շատ խիտ հիմնային միջավայրում ($\text{pH} > 13,5$), որտեղ այն դանդաղորեն լուծվում է՝ առաջացնելով **հիդրօքսոկոմպլեքսներ** $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{2-}$ և $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{4-}$.

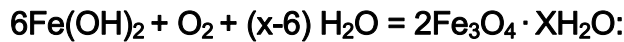


Երկաթի (II) հիդրօքսիդը լուծվում է ոչ միայն թթուներում և հիմքերում, այլ նաև ամոնիումի աղերի խիտ լուծույթներում.

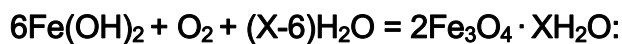


Փոխազդեցությունը տեղի է ունենում թույլ դիսոցվող $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -ի առաջացման հաշվին:

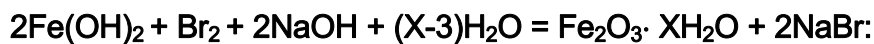
Օդում հեշտ օքսիդանում է: Հիդրօքսիդի սպիտակ նստվածքը գործնականում ակնթարթորեն մգանում է՝ փոխարկվելով երկարժեք և եռարժեք երկաթի ատոմներ պարունակող կեղտոտ կանաչ նստվածքի. դա անվանվում է «կանաչ ժանգաբիծ» և երբեմն պայմանականորեն ներկայացվում է հիդրատացված մագնետիտի տեսքով.



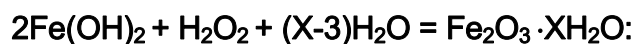
Օդում երկար մնալուց նստվածքը դառնում է գորշ գույնի այդպիսի փոփոխությունը համապատասխանում է երկաթի լրիվ օքսիդացմանը.



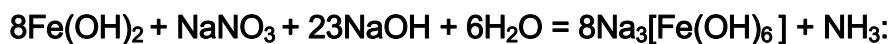
Ավելի ուժեղ օքսիդիչները, օրինակ՝ բրոմաջուրը, միանգամից թույլ են տալիս արագ ստանալ երկաթի (III) հիդրատացված օքսիդ.



Հիմնային միջավայրում որպես օքսիդիչ կարելի է օգտագործել ջրածնի պերօքսիդ.



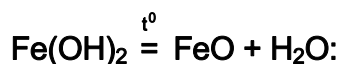
Երկաթի (II) հիդրօքսիդի բարձր վերականգնիչ ակտիվությունը ցույց է տալիս այն փաստը, որ այն ընդունակ է նիտրատ իոնը վերականգնել ամոնիակի.



Սենյակային ջերմաստիճանում չեզոք միջավայրում երկաթի (II) հիդրօքսիդը աստիճանաբար քայքայվում է.



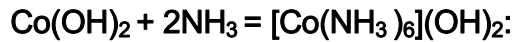
իսկ արագ տաքացման ժամանակ (200°C) ջրազրկվում է՝ փոխարկվելով վյուստիտի.



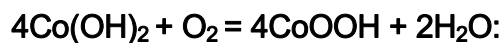
Կոբալտի (II) բաց վարդագույն **հիդրօքսիդը** ստացվում է կոբալտի (II) աղերի ջրային լուծույթի վրա հիմքով ազդելով: Սկզբից ստացվում է քիչ լուծվող հիմնային աղերի ($\text{Co}(\text{OH})_n \cdot \text{X}_{2-n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$) կապույտ նստվածք, այնուհետև՝ հիմնային աղը հիմքի հետագա ավելացման ժամանակ, փոխարկվում է հիդրօքսիդի:

Կոբալտի (II) հիդրօքսիդը նմանակառույց է երկաթի (II) հիդրօքսիդին:

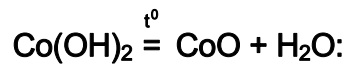
Այն լուծվում է, ինչպես թթուներում (առաջացնելով Co^{2+} աղեր), այնպես էլ հիմքերի խիտ լուծույթներում և ամոնիակում, այսինքն՝ երկդիմի միացություն է: Հիմքի ավելցուկի ժամանակ առաջանում է քառանիստային կառուցվածքով **հիդրոկոնալեքս**, իսկ ամոնիակի ավելցուկի դեպքում՝ **ամոնիակային կոնալեքս**.



Օքսիդացման հետևանքով օդում կոբալտի հիդրօքսիդ (II)-ի վարդագույնը աստիճանաբար դառնում է դարչնագույն:

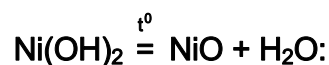


Վակուումում 168°C տաքացնելիս քայքայվում է.



Նիկելի երկարժեք աղերի ջրային լուծույթների վրա հիմքերով ազդելիս նստում է **խնձորականաչ Ni(OH)_2** -ի դոնդողանման նստվածք, ընդ որում՝ այդ դեպքում առաջանում է նիկելի հիդրօքսիդի հիդրատի ($\text{Ni(OH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) նստվածք, որը 200°C -ում ջրազրկվում է: Ժամանակի ընթացքում այն ձեռք է բերում երկաթի (II) և կոբալտի (II) հիդրօքսիդների կառուցվածք: Նիկելի (II) հիդրօքսիդը հիմք է և ի տարբերություն կոբալտի (II) հիդրօքսիդի՝ չի լուծվում նույնիսկ խիտ հիմքերի լուծույթներում, բայց թթուների ազդեցությամբ փոխարկվում է Ni^{2+} աղերի, իսկ խիտ ամոնիակի լուծույթում առաջացնում է $[\text{Ni(NH}_3)_6]^{2+}$ կոնալեքսային իոններ:

Նիկելի (II) հիդրօքսիդը 230°C ջրազրկվում է.

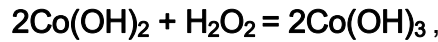


Հիմնային ձևի M(OH)_2 դիսոցուումը նվազում է երկաթից նիկել անցման ժամանակ, ինչը կարող է կապված լինել նույն շարքում M^{2+} իոնների շառավիղների նվազման հետ:

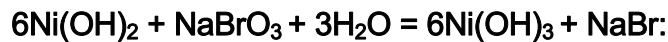
Հիդրօքսիդների պահպանման ժամանակ «ծերացման» հետևանքով **օլյացիայի** և **օկսոլյացիայի** շնորհիվ դրանց լուծելիությունը նվազում է: M(OH)_2 -ի թույլ թթվային հատկության ապացույցը, ավելի ճիշտ՝ M(II) կոնալեկտազոյացման հատկությունն է $[\text{M(OH)}_n]^{2-n}$ կոնալեքսների առաջացումը միայն OH իոնների բարձր կոնցենտրացիայի ժամանակ: Ավելի վառ դա արտահայտվում է Fe(OH)_2 -ի մոտ: Վերականգնիչ հատկությունները Fe(OH)_2 -ից Ni(OH)_2 նվազում են: Այսպես, Fe(OH)_2 -ը օքսիդանում է գործնա-

կանոթեն ակնթարթորեն, իսկ Co(OH)_2 -ը դանդաղ այն դեպքում, երբ Ni(OH)_2 -ը նույն պայմաններում մնում է անփոփոխ:

Կոբալտի հիդրօքսիդը հեշտ օքսիդանում է ջրածնի պերօքսիդով.

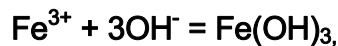


իսկ Ni(OH)_2 -ը կարելի է օքսիդացնել միայն ավելի ուժեղ օքսիդիչով և պարտադիր ուժեղ հիմնային միջավայրում.

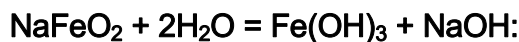


Ni(OH)_2 -ը H_2O_2 -ի քայքայման կատալիզատոր է, այդ պատճառով Ni(OH)_2 -ի օքսիդացման համար այն չի կարելի օգտագործել որպես օքսիդիչ:

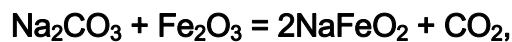
Երկաթի (III) հիդրօքսիդը (Fe(OH)_3 կամ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$) գորշ, ամորֆ նյութի տեսքով ստացվում է երկաթի (III) աղերի լուծույթների վրա հիմքով ազդելով.



կամ պինդ ֆազային ռեակցիայով ստացված ֆեռատների (III) հիդրոլիզով.



Բերված ռեակցիան օգտագործվել է հնում NaOH -ի ստացման համար («Լևիզի եղանակ», առաջին փուլը՝ Na_2CO_3 -ը Fe_2O_3 -ի հետ միահալում.



երկրորդը՝ ստացված արգասիքի հիդրոլիզ):

Դեռևս պարզ չէ՝ երկաթի հիդրօքսիդը գոյություն ունի Fe(OH)_3 -ի ձևով, թե $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ -ի ձևով: Ամենայն հավանականությամբ երկաթի (III) հիդրօքսիդ անվանվող փխրուն նստվածքի բացառիկ ցածր լուծելիությունը ($L_{\text{Fe(OH)}_3} = 6 \cdot 10^{-39}$) կապված է արագ տեղի ունեցող $n\text{Fe(OH)}_3 \rightarrow [\text{Fe(OH)}_3]_n$ պոլիմերացման և միաժամանակ օլովային կամրջակները օքսօօլովայինի փոխարկման պատճառով ջրազրկման հետ: Երկաթի (III) հիդրօքսիդը հիմնային հատկությունների գերակշռմամբ երկդիմի նյութ է: Հեշտորեն լուծվում է թթուներում՝ առաջացնելով երկաթի (III) աղեր, շատ վատ է լուծվում նույնիսկ հիմքերի խիտ տաք լուծույթներում, սակայն այդպիսի լուծույթներից ստացվում են անգույն **հիդրօքսոֆեռատներ**.

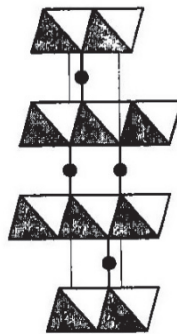


Ծերացման ժամանակ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ -ն փոխարկվում է օքսիհիդրօքսիդի (FeOOH), որը գոյություն ունի մի քանի ձևափոխություններով: Ամենակայունը $\alpha\text{-FeOOH}$ -ն է (դեղին գույնի **գետիտ** հանքատեսակը): Հատկապես դա ամորֆ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -ի ծերացման վերջնանյութն է: Կարևոր ձևափոխություններից է նաև կարմրադարչնագույն $\gamma\text{-FeOOH}$ -ը (**լիպիդոկրոկիտ**), որն առաջանում է երկաթի ժանգոտման ժամանակ: Արհեստականորեն կարելի է ստանալ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -ը NaNO_2 -ով օքսիդացնելով:



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ -ն օգտագործվում է՝ գազերը H_2O -ից մաքրելու համար, ինչպես նաև որպես հակաթույն՝ արսենի միացություններով թունավորման ժամանակ (դրանց հետ առաջանում է դժվարալույծ միացություններ):

Կոբալտի (III) հիդրօքսիդը ($\text{Co}(\text{OH})_3$ կամ $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) դարչնագույն նստվածքի ձևով ստացվում է կոբալտի եռարժեք աղերի հիդրոլիզով կամ դրանց վրա հիմքի լուծույթով ազդելով: Պահելիս կամ թույլ տաքացման ժամանակ փոխարկվում է բնական **հետերոգենիտին** համապատասխանող կայուն **օքսիհիդրօքս** ձևի (CoOOH): Դրա կառուցվածքում $[\text{CoO}_6]$ ութանիստերը ընդհանուր կողերով հողակապված են իրար հետ ջրածնական կապերով ընդհանրացված շերտերում (նկ. 9.6).

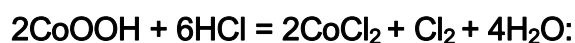


Նկ. 9.6. CoOOH -ի կառուցվածքը

Օքսիհիդրօքսիդի նստվածքը ծծմբական թթվում չի լուծվում, բայց դրա և ջրածնի պերօքսիդի կամ նատրիումի նիտրիտի խառնուրդում վերականգնվում է կոբալտի (II) աղի և անցնում լուծույթ:



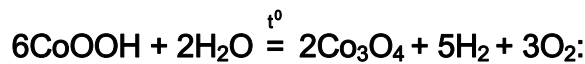
Լուծվում է աղաթթվում՝ անջատելով քլոր:



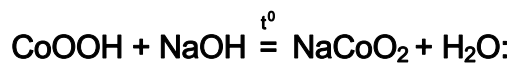
Այսինքն՝ ունի օքսիդիչ հատկություններ.



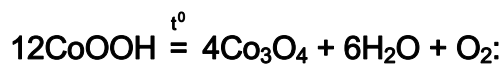
Նույնիսկ առանց վերականգնիչի արկայության փոխազդում է ջրի հետ.



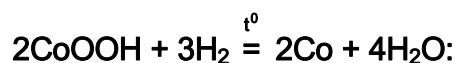
Հիմքերի հետ հալելիս առաջացնում է կոբալտատներ (III), օրինակ՝



Տաքացնելիս փոխարկվում է Co_3O_4 -ի.



Տարբեր վերականգնիչներով վերականգնվում է մետաղական կոբալտի, օրինակ՝



Կոբալտի հիդրօքսիդը հանդիսանում է H_2O_2 -ի, NaOCl -ի, $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ -ի քայքայման կատալիզատոր և ինդիգոկարմինի գունազերծման նյութ:

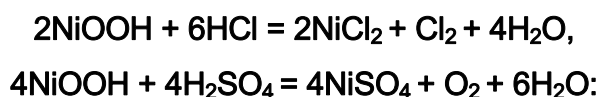
Նիկելի երկարժեք միացությունների կայունությունը հնարավոր է դարձնում նիկելի ավելի բարձրարժեք միացությունները ստանալ՝ միայն ուժեղ օքսիդիչներ օգտագործելով: Այսպես, նիկելի (II) աղերի հիմնային լուծույթների վրա բրոմով ազդելիս ստացվում է օքսհիդրօքսիդի (NiOOH) սև նստվածք.



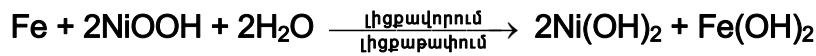
Պահպանման կամ թույլ տաքացման ժամանակ փոխարկվում է նիկելի (II) և (III) խառը սև օքսհիդրօքսիդների ($2\text{NiOOH} \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2$ կամ $\text{NiOOH} \cdot \text{NiO}$): Հետագա տաքացումը հանգեցնում է Ni_3O_4 -ի առաջացման.



Նիկելի (III) հիդրօքսիդը ուժեղ օքսիդիչ է.

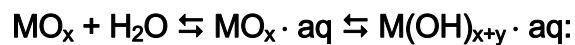


Նշված հատկության շնորհիվ նիկելի (III) հիդրօքսիդը հիմնային կուտակիչներում օգտագործվում է որպես էլեկտրոդ.



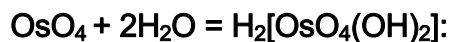
Նիկելի (II) օքսիդի օքսիդացումը թթվածնով կամ պերօքսիդով հիմնային միջավայրում բերում է **նիկելատների** (III) առաջացման (NaNiO_2 կամ Na_5NiO_4):

Պլատինոիդների օքսիդների հիդրատները: Պլատինային մետաղների հիդրատացված օքսիդները ծայրահեղ անկայուն են, հիդրատացման հավասարակշռությունը կտրուկ շեղված է դեպի ձախ.

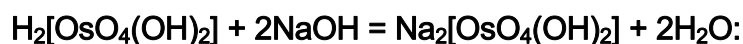


Օքսիդների հիդրատների և դրանցից առաջացող հիդրօքսիդների անկայունությունը բացատրվում է գերակշռելի համարժեքային բնույթ ունեցող օքսիդներում **M-O** կապի թույլ բևեռայնությամբ: Բացի դրանից՝ բնական է, որ եթե **M-O** կապը օքսիդներում թույլ է, ապա հիդրատացված օքսիդներում և հիդրօքսիդներում այն ավելի թույլ է, քանի որ թթվածինը դրանցում կապ է առաջացնում ոչ միայն պլատինային տարրի հետ, այլև հիդրատային ջրի և հիդրօքսիլ իոնների ջրածնի հետ, ինչը ձգում է **M-O** կապին «ծառայող» էլեկտրոնային խտությունը: Այդ պատճառով պլատինային տարրերի օքսիդների մեծ մասը գործնականորեն ջրի հետ չեն փոխազդում և դրանում չեն լուծվում:

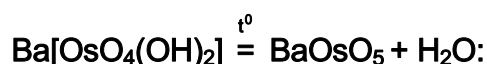
Միայն 8-րդ խմբի **ռութենիումի և օսմիումի** բարձրարժեք օքսիդներն են լուծվում ջրում: Ջրային լուծույթում դրանք իրենց պահում են ինչպես երկդիմի (թթվային հատկությունները գերակշռող) թույլ էլեկտրոլիտներ: **RuO₄**-ի ջրային լուծույթը բավականին արագորեն քայքայվում է: **OsO₄**-ի լուծման ժամանակ ստացվում է միայն ջրային լուծույթում գոյություն ունեցող **պերօսմիական թթու**.



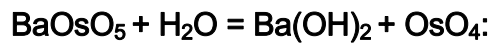
Հիմքերով ստացված արգասիքի վրա ազդելիս ստացվում են կարմիր գույնի բյուրեղային **օսմատների** (VIII) նստվածքներ, օրինակ՝



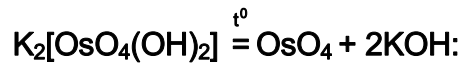
Տաքացման ժամանակ որոշ օսմատներ ջրազրկվում են.



Օդում պահպանման ժամանակ դրանք հիդրոլիզվում են՝ անջատելով ցնդող OsO₄.



Կալիումական աղը տաքացնելիս քայքայվում է.



Ռուբենիումի և օսմիումի ցածրարժեք օքսիդները ջրում չեն լուծվում, սակայն օքսիդների հիդրատները ($\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ և $\text{Os}(\text{OH})_4$) կարելի է ստանալ քառաքլորիդների հիդրոլիզով.

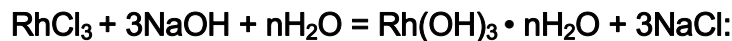


ինչպես նաև բարձրարժեք օքսիդները ջրածնի պերօքսիդով վերականգնելով.

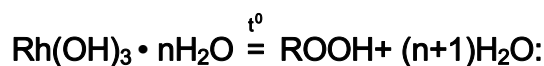


Քանի որ 9-րդ խմբի պլատինային մետաղների (Rh և Ir) օքսիդները ջրում, թթուներում և հիմքերում չեն լուծվում, դրանց օքսիդների հիդրատները ստացվում են կողմնակի ճանապարհով:

Ռոդիումի (III) աղերի լուծույթների վրա հիմքով ազդելիս ստացվում է թթուներում և հիմքերի խիտ լուծույթներում հեշտ լուծվող դեղին գույնի $\text{Rh}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ նստվածք.

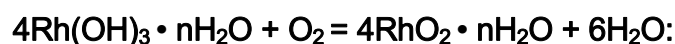


Տաքացման ժամանակ փոխարկվում է օքսիդիդօքսիդի.



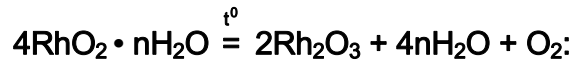
Հետագա տաքացումը հանգեցնում է Rh_2O_3 -ի առաջացման:

Հիմնային միջավայրում թթվածնով օքսիդանում է՝ առաջացնելով մուգ կանաչ ռոդիումի (IV) օքսիդիդրատ.



Ռոդիումի (IV) օքսիդի հիդրատը կարելի է ստանալ նաև հիմնային միջավայրում $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$ -ի անոդային օքսիդացմամբ և RhF_4 -ի հիդրոլիզով:

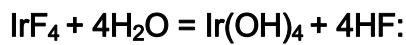
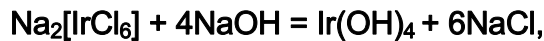
$\text{RhO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -ն տաքացումով հնարավոր չէ ջրազրկել, քանի որ հեշտությամբ կորցնում է թթվածին՝ փոխարկելով Rh_2O_3 -ի.



Անագի (II) միացություններով վերականգնվում է կապույտ գույնի դժվարալույծ երկհիդրօքսիդի.

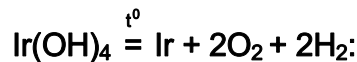
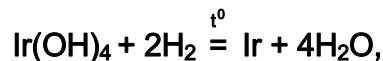


Իրիդիում (IV) հիդրօքսիդը ($\text{Ir}(\text{OH})_4$ կամ $\text{IrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) կապույտ նստվածքի տեսքով ստացվում է $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$ -ը տաք հիմքով մշակելով կամ իրիդիումի քառարժեք աղերի հիդրոլիզով.

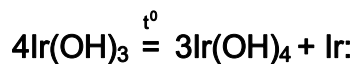


Այն հիմքերում չի լուծվում, աղաթթվում լուծվում է՝ առաջացնելով $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$: Ալկալիական մետաղների օքսիդների կամ հիդրօքսիդների հետ բարձր ջերմաստիճանում եռակալելիս առաջացնում է տարբեր բաղադրություններով (օրինակ՝ Na_2IrO_3 և $\text{Na}_8[\text{IrO}_6]$ և այլ) իրիդատներ (IV):

Ջրածնով վերականգնվում է մինչև մետաղ, իսկ մինչև 1100°C -ում տաքացնելիս քայքայվում է պարզ տարրերի.

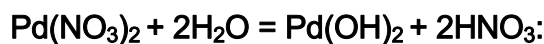
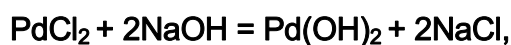


Չեզոք կամ վերականգնիչ միջավայրում $\text{Na}[\text{IrCl}_6]$ -ի վրա հիմքով ազդելիս ստացվում է կանաչ ձիթապտղի գույնի իրիդիումի (III) հիդրօքսիդ ($\text{Ir}(\text{OH})_3$ կամ $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$): Այն լուծվում է միայն թթուներում, իսկ տաքացնելիս քայքայվում է իրիդիումի (IV) հիդրօքսիդի և մետաղական իրիդիումի:

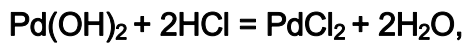


10-րդ խմբի պլատինային տարրերի (Pd և Pt) համար ստացված են +2 և +4 օքսիդացման աստիճաններով հիդրօքսիդներ:

Պալադիումի (II) հիդրօքսիդը ($\text{Pd}(\text{OH})_2$ կամ $\text{PdO} \cdot \text{H}_2\text{O}$) ստացվում է Pd^{2+} աղերի վրա հիմքով ազդելով կամ $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ -ի հիդրոլիզով.



Թարմ ստացված դեղնադարչնագույն նստվածքը լուծվում է և՛ թթուներում, և՛ հիմքերում



$\text{Pd}(\text{OH})_2$ -ը մթության մեջ պահելիս մգանում է, աստիճանաբար կորցնում է ջուր, սակայն պարզ նյութերի մասնակի քայքայման պատճառով լրիվ ջրազրկում հնարավոր չէ:

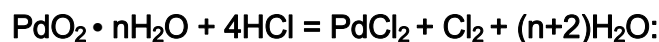
Պալադիումի (IV) օքսիդի հիդրատը ($\text{PdO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) մուգ կարմիր նստվածքի ձևով ստացվում է պալադիումի (IV) միացություններ պարունակող լուծույթների վրա հիմքով ազդելով կամ հեքսաֆտորապալադատի (IV) հիդրոլիզով.



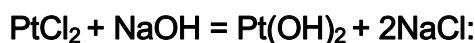
Այն լուծվում է թթուներում և հիմքերում: Մինչև 200°C տաքացնելիս կորցնում է ոչ միայն ջուրը, այլ նաև թթվածնի մի մասը՝ փոխարկվելով PdO -ի.



Ունի ուժեղ արտահայտված օքսիդիչ հատկություններ.



Պլատինի (II) հիդրօքսիդը ($\text{Pt}(\text{OH})_2$ կամ $\text{PtO} \cdot \text{H}_2\text{O}$) կարմիր գույնի նստվածքի ձևով ստացվում է թթվածնի բացակայության պայմաններում պլատինի (II) աղերի վրա հիմքով ազդելով.

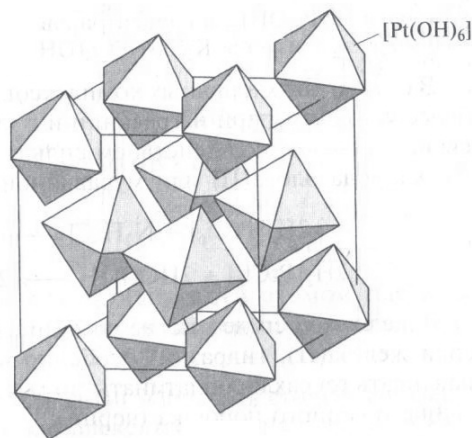


Այն լուծվում է միայն թթուներում՝ առաջացնելով Pt^{2+} աղեր: Ի տարբերություն պալադիումի նման միացության՝ օդում օքսիդանում է սև PtO_2 -ի, իսկ չեզոք միջավայրում տաքացնելիս առաջացնում է PtO_2 -ի և Pt -ի խառնուրդ.

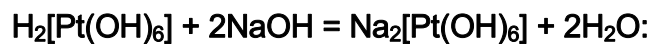


Տաքացման պայմաններում ջրածնով վերականգնվում է:

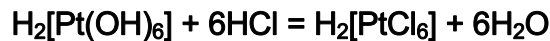
Պլատինի (IV) հիդրատացված օքսիդը ($\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) բաց դեղին նստվածքի ձևով նստում է նատրիումի հեքսաքլորապլատինատի վրա հիմքով ազդելիս առաջացած լուծույթը եռացնելու և այնուհետև քացախաթթու ավելացնելու ժամանակ: Նստվածքի բյուրեղային կառուցվածքի ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ այն կազմված է ջրածնական կապերով կապված $[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ ութանիստերից (նկ. 9.7):

Նկ. 9.7. $H_2[Pt(OH)_6]$ -ի կառուցվածքը

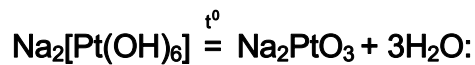
Այսպիսով՝ նյութի բաղադրությունը ճիշտ է ներկայացնել $H_2[Pt(OH)_6]$ տեսքով: Այն երկդիմի հիդրօքսիդ է: Հիմքերի ավելցուկում լուծվում է՝ առաջացնելով **հեքսահիդրօքսոպլատինատներ (IV)**.



Աղաթթուն դրան փոխարկում է **պլատինքլորաջրածնական թթվի**.



Տաքացման ժամանակ հիդրատացված օքսիդը մասամբ ջրազրկվում է, ընդ որում՝ այդ դեպքում ծերացման արդյունքում մզանում է գույնը, իսկ թթուների ու հիմքերի հանդեպ ռեակցիոնունակությունը՝ նվազում: Հեքսահիդրօքսոպլատինատների (IV) ջերմային քայքայումը հանգեցնում է **օքսոպլատինատներ (IV)**-ի առաջացման, օրինակ՝



Նատրիումի նիտրատի հետ $550^{\circ}C$ -ում պլատինքլորաջրածնական թթվի հետ եռակալման ժամանակ առաջացած հալքը ջրով լուծահանելիս ստացվում է մոտավոր $PtO_2 \cdot H_2O$ բաղադրությամբ դարչնագույն փոշի, որը ոչ թե ինքնուրույն միացություն է, այլ խառնուրդ: Այն անվանվում է «**Ադամսի կատալիզատոր**» և օգտագործվում է օլեֆինների ու կարբոնիլային միացությունների ջրածնավորման համար:

9.9. ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՂԵՐՈ

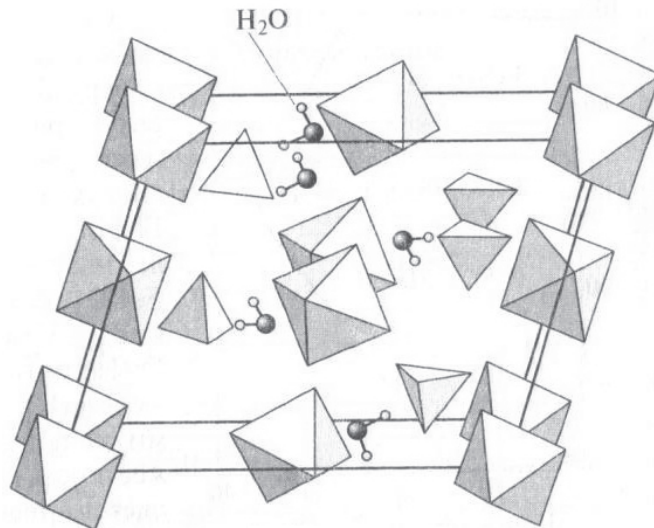
Երկաթի եռյակի տարրերը հայտնի բոլոր օքսաթթուների հետ առաջացնում են աղեր, բացառություն է կազմում միայն երկաթի նիտրիտը, որը Fe^{2+} -ով վերականգնվում է NO -ի արդեն սենյակային ջերմաստիճանում.



MSO_4 բաղադրությամբ սուլֆատները ($FeSO_4$ – անգույն, $CoSO_4$ – վարդագույն, $NiSO_4$ – դեղին) լավ լուծվում են ջրում՝ առաջացնելով մի քանի բյուրեղահիդրատներ, որոնցից ավելի հայտնի են «արջասպները» ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$ – կապտականաչ, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ – բոսորակարմիր և $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – մուգ կանաչ):

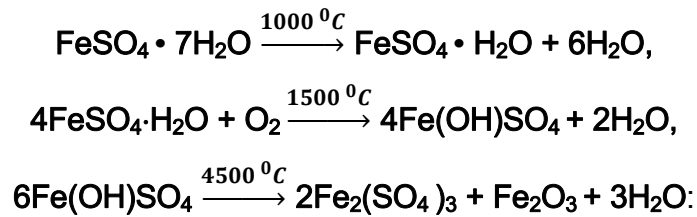
$MSO_4 \cdot 7H_2O$ բյուրեղահիդրատները ստացվում են համապատասխան մետաղների, օքսիդների, հիդրօքսիդների կամ կարբոնատների և նոսր ծծմբական թթվի փոխազդեցությունից առաջացած լուծույթների գոլորշիացմամբ: Երկաթի համար այդ դեպքում պարտադիր պետք է վերականգնիչ միջավայր:

Երկաթի արջասպը երկար պահելիս հողմնահարվում է՝ փոխարկվելով սպիտակ փոշու, իսկ օդում օքսիդացման հետևանքով աստիճանաբար դեղնում է: Հողմնահարումը բացատրվում է նրանով, որ երկաթի արջասպի կառուցվածքում առկա է արտաքին ոլորտային մեկ մոլեկուլ ջուր ($[Fe(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$), որը հեշտությամբ հեռանում է բյուրեղական ցանցից (նկ. 9.8):

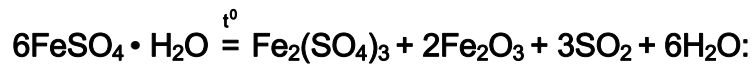


Նկ. 9.8. Երկաթի արջասպի կառուցվածքը

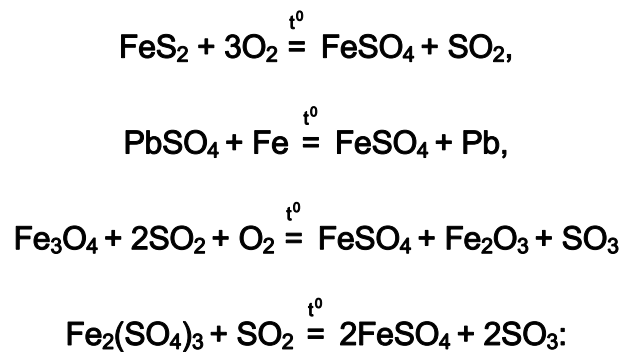
Օդում երկաթի արջասպի ջրագրկունը տեղի է ունենում ըստ հետևյալ փոխարկումների.



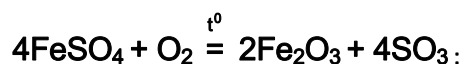
Մոնոհիդրատի որոշ մասը, չհասցնելով օքսիդանալ, կորցնում է ջուրը և 650°C -ում քայքայվում է՝ ըստ հետևյալ հավասարման.



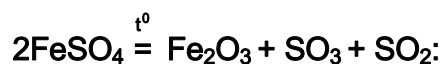
Մոնոհիդրատը ջրածնի միջավայրում 300°C -ում տաքացնելիս ստացվում է անջուր երկաթի (II) սուլֆատ: Բացի նշված եղանակից՝ երկաթի (II) անջուր սուլֆատը ստացվում է նաև հետևյալ փոխազդեցություններով.



Անջուր FeSO_4 -ը թունավոր է: Թթվածնի միջավայրում տաքացնելիս օքսիդանում է.



Առանց թթվածնի տաքացնելիս 650 -ից բարձր ջերմաստիճանում քայքայվում է.



Ալկալիական մետաղների և ամոնիում սուլֆատների հետ առաջացնում է կրկնակի աղեր՝ $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, այդ թվում՝ երկաթի (II) աղերից ամենակայուն **Մորու աղը** ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), որը օգտագործվում է վերլուծական քիմիայում՝ Fe^{2+} ստանդարտ լուծույթներ պատրաստելու համար, օրինակ՝ մանգանաչափությունում.

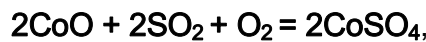


Ստացված են երկաթի (II) և (III) կրկնակի սուլֆատները, օրինակ՝ $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$:

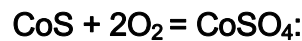
Երկաթի (II) սուլֆատը օգտագործվում է սև թանաքի ստացման, կապույտ, կանաչ, կարմիր և բազմաթիվ այլ գունանյութերի պատրաստման համար:

Կոբալտի և նիկելի արջասպներն ունեն նույն հատկությունները, ինչ երկաթի արջասպը, սակայն այն տարբերությամբ, որ դրանք հեշտ են ջրազրկվում՝ փոխակերպվելով անջուր աղերի:

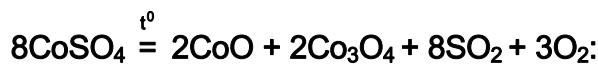
Կոբալտի (II) անջուր սուլֆատը ստացվում է նաև $500-600\text{ }^\circ\text{C}$ -ում շիկացված CoO -ի փոշու վրայով SO_2 և O_2 -ի խառնուրդ փչելով.



իսկ CoO -ով կեղտոտված CoSO_4 ստացվում է ($300-600\text{ }^\circ\text{C}$ -ում)՝ թթվածնի միջավայրում CoS -ը շիկացնելով.

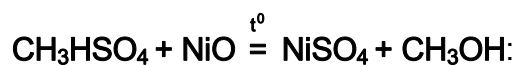


Կոբալտի սուլֆատը օդում տաքացնելիս ($600-700\text{ }^\circ\text{C}$) քայքայվում է.



Կոբալտի (II) սուլֆատի հիդրոլիզի ժամանակ ստացվում են տարբեր բաղադրություններով հիմնային աղեր ($\text{Co}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, $\text{Co}_5(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ և $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$):

Անջուր **նիկելի (II) սուլֆատը** դեղին բյուրեղական նյութի ձևով ստացվում է $160-190\text{ }^\circ\text{C}$ -ում NiO -ի վրա մեթիլ սուլֆատով ազդելիս.



Նիկելի սուլֆատը $700\text{ }^\circ\text{C}$ -ից բարձր ջերմաստիճանում քայքայվում է.

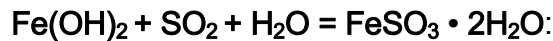


Հիմքի պակասորդով NiSO_4 -ի վրա ազդելիս ստացվում է հիմնային աղը, որը հիմքի ազդեցությամբ փոխարկվում է հիդրօքսիդի.

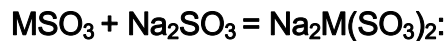


Կոբալտի և նիկելի երկարժեք սուլֆատները երկաթի (II) սուլֆատի նման, ավալիական մետաղների և ամոնիումի սուլֆատների հետ առաջացնում են կրկնակի աղեր ($\text{Na}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$):

Երկաթի եռյակի տարրերի սուլֆիտները ($\text{FeSO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ և $\text{NiSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) առաջանում են՝ համապատասխան հիդրօքսիդների կախույթները ծծմբային գազով հագեցնելով, օրինակ՝



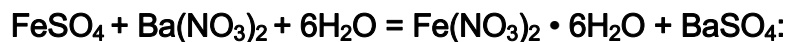
MSO_3 սուլֆիտների և ավալիական մետաղների սուլֆիտների լուծույթների խառնման ժամանակ առաջանում են հիմնային աղեր (օրինակ՝ $\text{NaM}_2(\text{OH})\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, իսկ սուլֆիտ իոնների ավելցուկի դեպքում՝ կոմպլեքսային միացություններ (օրինակ՝ $\text{Na}_2\text{M}(\text{SO}_3)_2$).



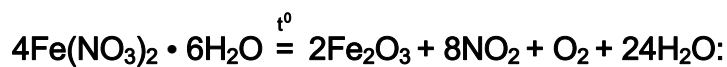
Երկաթի (II) նիտրատի հիդրատը ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) անգույն բյուրեղների ձևով ստացվում է երկաթի խարտվածքի և 3-5 %-անոց ազոտական թթվի փոխազդեցությամբ.



Այն ստացվում է նաև երկաթի (II) սուլֆատի և բարիումի նիտրատի լուծույթների փոխազդեցությամբ:

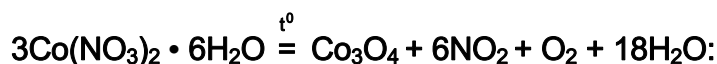


Թույլ տաքացման ժամանակ այն հալվում է իր բյուրեղաջրում՝ անջատելով NO_2 և օքսիդանում է երկաթի (III) օքսիդի:



Կոբալտի և նիկելի նիտրատների հեքսահիդրատները ($\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) համապատասխանաբար կարմիր և գմրուխտե կանաչ բյուրեղական նյութերի տեսքով բյուրեղանում են մետաղների դրանց կարբոնատների և հիմքերի ու նոսր ազոտական թթվի փոխազդեցությունից առաջացած լուծույթներից:

Կոբալտի (II) նիտրատի հեքսահիդրատը 55°C -ում հալվում է, իսկ 60°C -ում կորցնում է բյուրեղաջրի կեսը, այնուհետև քայքայվում է՝ առաջացնելով Co_3O_4 .



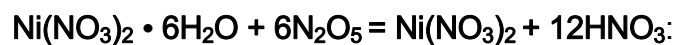
Կոբալտի(II) անջուր նիտրատը ստացվում է կոբալտի փոշու և N_2O_4 -ի փոխազդեցությամբ.



Նիկելի (II) նիտրատի հեքսահիդրատը $150\text{ }^\circ\text{C}$ -ում քայքայվում է՝ առաջացնելով հիմնային աղ, իսկ $350\text{ }^\circ\text{C}$ -ում՝ օքսիդ.

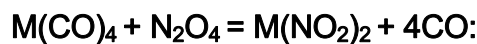


Նիկելի (II) անջուր նիտրատը ստացվում է ազոտական թթվում լուծված հեքսահիդրատի վրա N_2O_5 -ով ազդելով.

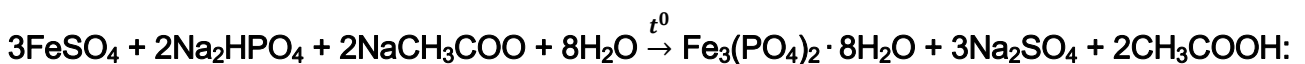


Նիկելի նիտրատը օգտագործվում է խեցեգործությունում:

Կոբալտի և նիկելի համար հայտնի են նաև **նիտրիտները**, որոնք ստացվում են գազային ֆազում հեշտ ընթացող հետևյալ ռեակցիայով.

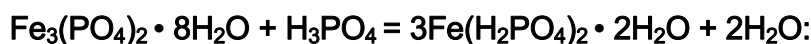


Երկաթի (II) օրթոֆոսֆատը ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) բնության մեջ հանդիպում է **վիվանտիտ** հանքանյութի ձևով: Արհեստական վիվանտիտը սպիտակ փոշի է, որը ստացվում է երկաթի (II) սուլֆատի և նատրիումի հիդրոֆոսֆատի տաք լուծույթների խառնուրդի վրա նատրիումի ագետատ ավելացնելիս.



Օքսիդացման հետևանքով օդում դառնում է վառ կապույտ, այնուհետև՝ կեղտոտ կանաչ:

Երկաթի (II) օրթոֆոսֆատի վրա օրթոֆոսֆորական թթու ավելացնելիս ստացվում է **թթվային աղը**:



Հայտնի է նաև $FeHPO_4(H_2O)_2$ բաղադրությամբ հիդրոֆոսֆոտը, ինչպես նաև տարբեր բաղադրություններով երկաթ (II) և երկաթ (III) կրկնակի ֆոսֆատները ($Fe^{+2}Fe^{+3}OPO_4$, $Fe_4^{+2}Fe_3^{+2}(HPO_4)(PO_4)_5$ և այլն):

Կոբալտի միջին օրթոֆոսֆատը ($Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) ստացվում է կոբալտի (II) աղերի և նատրիումի հիդրոֆոսֆատի փոխազդեցությամբ.



Միջին օրթոֆոսֆատը (վարդագույն) 900 °C-ում կորցնում է բյուրեղաջուրը՝ փոխարկվելով մանուշակագույն փոշու («Մուգ մանուշակագույն կոբալտ»), որը օգտագործվում է որպես գունանյութ :

Եթե նստեցումը իրականացվում է $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -ի լուծույթով, ապա ստացվում է կրկնակի ֆոսֆատ («Բաց մանուշակագույն կոբալտ» գունանյութ)։



Կոբալտի (II) ֆոսֆատը ֆոսֆորական թթվի ազդեցությամբ փոխարկվում են **թթու ֆոսֆատի** ($\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$):

Հայտնի են նաև կոբալտի ֆոսֆիտը ($\text{CoHPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) և **հիպոֆոսֆիտը** ($\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_6$):

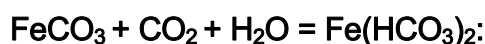
Նիկելի բամբակենման խնձորականաչ ֆոսֆատի ($\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) նստվածքը առաջանում է կոբալտի ֆոսֆատի նման: Ամոնիումի ֆոսֆատով նստեցման ժամանակ նստում է կրկնակի աղը ($[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{NH}_4\text{PO}_4$): Ստացված են նաև ֆոսֆիտը ($\text{NiHPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) և նույնիսկ հիպոֆոսֆիտները ($\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ և $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$):

Երկաթի (II) կարբոնատը բնության մեջ հանդիպում է **սիդերիտ** հանքանյութի ձևով: Ի տարբերություն սիդերիտի՝ արհեստականորեն ստացված FeCO_3 -ն անկայուն է: Այն սպիտակ նստվածքի ձևով ստացվում է առանց օդի մուտքի երկաթի (II) աղերի լուծույթների վրա ալկալիական մետաղների կարբոնատներով կամ հիդրոկարբոնատներով ազդելով:

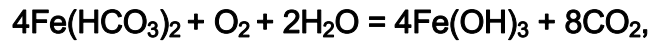


Երկաթի (II) կարբոնատը օդում արագ օքսիդանում է՝ առաջացնելով «կանաչ ժանգ» հիշեցնող, փոփոխական բաղադրությամբ կեղտոտ կանաչ նստվածք ($\text{Fe}_4^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$):

FeCO_3 -ի նստվածքը լուծվում է ջրում CO_2 անցկացնելիս, **հիդրակարբոնատի** առաջացման պատճառով, որը գոյություն ունի միայն ջրային լուծույթներում:

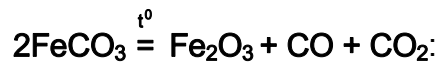


Հիդրոկարբոնատի ձևով երկաթի (II) իոնը կալցիումի և մագնեզիումի իոնների հետ պայմանավորում է բնական ջրերի ժամանակավոր կոշտությունը: Օդում հիդրոկարբոնատը հեշտ օքսիդանում է՝ փոխակերպվելով հիդրօքսիդ (III)-ի:



ինչի արդյունքում երկաթով հարուստ բնական ջրերի ելքի տեղում առաջանում է գորշ փառ:

Միջին կարբոնատը $200\text{ }^\circ\text{C}$ -ում քայքայվում է FeO -ի և CO_2 -ի, իսկ ավելի բարձր ջերմաստիճանում ($400\text{ }^\circ\text{C}$) քայքայումը տեղի է ունենում այլ ընթացքով.



Քանի որ **կոբալտի և նիկելի** հիդրօքսիդները ցուցաբերում են պակաս հիմնային հատկություններ, քան երկաթի (II) հիդրօքսիդը, ապա, ի տարբերություն Fe^{2+} -ի, Co^{2+} -ի և Ni^{2+} -ի աղերի վրա ակալիական մետաղների կարբոնատների լուծույթներով ազդելիս նստում են ոչ թե միջին աղերը, այլ տարբեր բաղադրություններով **հիմնային աղեր**, օրինակ՝



Այնուամենայնիվ, միջին աղերը կարելի է ստանալ, բայց ավելի պակաս հիմնային միջավայրում՝ CO_2 -ով հագցած նատրիումի հիդրոկարբոնատի լուծույթով ազդելով, ընդ որում՝ դրանք նստում են **հեքսահիդրատների** ձևով (համապատասխանաբար վարդամանուշակագույն և կապույտ բյուրեղական նյութեր).

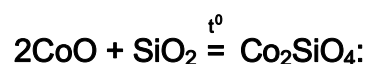


Նիկելի կարբոնատը խեցեգործությունում օգտագործվում է որպես գունանյութ:

Երկաթի (II) օքսիդը սիլիկահողի հետ հալելիս ստացվում են FeSiO_3 և Fe_2SiO_4 բաղադրություններով **սիլիկատները**: Երկաթի կրկնակի սիլիկատները լայն տարածված են բնության մեջ: Օրինակ կարող են հանդիպել **օլիվին** ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$) և **նոնաքար ավանդիդը** ($\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$):

Ջրային լուծույթներից ստացվում է $\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ բաղադրությամբ հիմնային աղը:

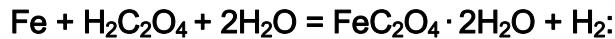
Կոբալտի(II) սիլիկատը (Co_2SiO_4) մանուշակագույն բյուրեղական նյութի տեսքով ստացվում է $1400\text{ }^\circ\text{C}$ -ում CoO -ի և SiO_2 -ի խառնուրդը համահալելով.



Կոբալտի սիլիկատը ապակու արտադրությունում օգտագործվում է որպես գունանյութ:

Նիկելի սիլիկատներից ավելի հայտնի է բնության մեջ **լիբնիբերդիտ** հանքանյութի ձևով գտնվող **օրթոսիլիկատը** (Ni_2SiO_4):

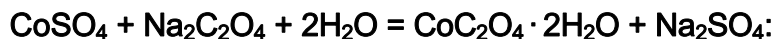
Երկաթի (II) օքսալատը ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) դեղին բյուրեղային նյութի տեսքով անջատվում է Մորի աղի վրա նատրիումի օքսալատով ազդելիս կամ երկաթի և օքսալաթթվի լուծույթի փոխազդեցությամբ.



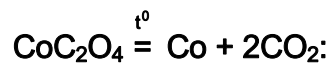
Երկաթի (II) օքսալատի քայքայման ժամանակ ստացվում է հրակիր երկաթի (II) օքսիդ (ժամանակին այդ նյութը համարում էին երկաթ).



Վարդակարմիր կոբալտի (II) օքսալատը ստացվում է փոխանակման ռեակցիայով.



Չեզոք միջավայրում քայքայվում է հրակիր կոբալտի և ածխաթթու գազի.

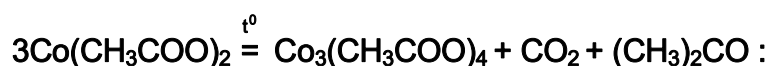


Նիկելի (II) օքսալատը ստացմամբ, կառուցվածքով և հատկություններով շատ մոտ է կոբալտի (II) օքսալատին:

Երկաթի ընտանիքի տարրերի օքսալատների քայքայման տարբեր ընթացքը ավելորդ անգամ ցույց է տալիս երկաթի համեմատությամբ կոբալտի և նիկելի ցածր օքսիդացման աստիճանի անցման հակումը:

Երկաթի եռյակի քացախատները ջրային լուծույթներից բյուրեղանում են քառահիդրատի ձևով ($\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$): Ջրային լուծույթում երկաթի ացետատը հիդրոլիզվում է՝ առաջացնելով ցիկլիկ եռաչափեր՝ ($[\text{Fe}_3(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_6]$):

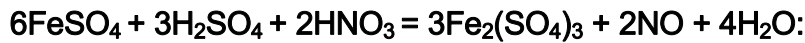
Կոբալտի ացետատը 140°C -ում կորցնում է բյուրեղաջուրը, իսկ 270°C -ում քայքայվում.



Նույն ձևով է իրեն պահում նաև **նիկելի ացետատը**:

Ի տարբերություն օքսիդավերականգնման հանդեպ կոբալտի և նիկելի երկարժեք միացությունների՝ երկաթի (II) միացությունները ուժեղ վերականգնիչներ են. գունազրկում են պերմանգանատի, քլորաջրի և բրոմաջրի լուծույթները, երկքրոմատներին

վերականգնում են մինչև քրոմի (III) աղերի, սակայն դրանց օքսիդացման համար հարմար է օգտագործել ազոտական թթու.

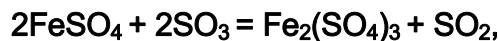


Եռարժեք միացությունները հայտնի են միայն երկաթի և կոբալտի համար: Երկաթը **+3** օքսիդացման աստիճանում գործնականորեն բոլոր թթուների հետ առաջացնում է աղեր:

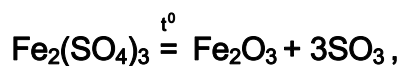
Երկաթի (III) սուլֆատը ջրային լուծույթներից բյուրեղանում է մինչև տասը մոլեկուլ ջուր պարունակող տարբեր հիդրատների ձևով: Զգույշ տաքացման ժամանակ դրանք բոլորը ջրազրկվում են՝ փոխարկելով անջուր սուլֆատի.



Բացի նշված եղանակից՝ երկաթի (III) անջուր սուլֆատ կարելի է ստանալ նաև հետևյալ փոխազդեցություններով.

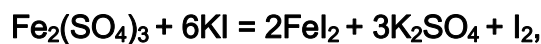


Անջուր երկաթի (III) սուլֆատը շատ խոնավածուծ, սպիտակադեղնագույն նյութ է, այն **>600 °C** ժամանակ քայքայվում է **SO₃**-ի անջատմամբ,



ինչը նախկին ժամանակներում օգտագործում էին ծծմբական թթվի («արջասպային յուղ») ստացման համար:

Երկաթի (III) սուլֆատը ցուցաբերում է օքսիդիչ հատկություններ.

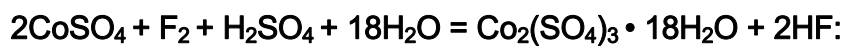


Եռլիցքավորված մնացած կատիոնների նման երկաթի (III) սուլֆատը ալկալիական մետաղների և ամոնիումի սուլֆատների հետ առաջացնում է շիբեր (**KAl(SO₄)₂ • 12H₂O**) և (**(NH₄)Fe(SO₄)₂ • 12H₂O**), որոնք բյուրեղանում են բաց մանուշակագույն ութանիստի ձևով: Դրանց լուծույթները եռացնելիս հիդրոլիզվում են՝ փոխարկվելով բնության մեջ հանդիպող **յարրոզիտ** հանքանյութի (**KFe₃(SO₄)₂ • (OH)₆**) և **Մաուսշենի աղի** (**K₅Fe₃O(SO₄)₆(H₂O)₁₀**):

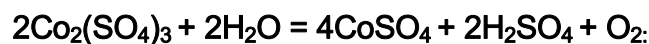
Հիդրոլիզվելու հատկության շնորհիվ երկաթի (III) սուլֆատը օգտագործվում է որպես ազդանյութ խմելու ջրի մաքրման համար: Դրա հիդրոլիզի ժամանակ առաջացած հիդրօքսիդի փաթիլները մակակլանում են շատ խառնուրդներ: Այն օգտագործվում է նաև ջրամետաղագործության եղանակով պղնձի հանքերի մշակման ժամանակ որպես ազդանյութ:

Կոբալտի (III) սուլֆատի բյուրեղահիդրատի ($\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) կապույտ թիթեղաձև բյուրեղները անջատվում են մինչև 0°C սառեցված անոդի վրա 40%-անոց ծծմբական թթվում հազեցած կոբալտի (II) սուլֆատի էլեկտրոլիզի ընթացքում:

Որպես օքսիդիչ կարելի է օգրագործել նաև F_2 .



Սուլֆատային համակարգում ջրի պարունակության ավելացումը հանգեցնում է ջրով կոբալտ (III)-ի վերականգնման.



Միևնույն ժամանակ չոր վիճակում չնայած ջուրը մտնում է բյուրեղահիդրատի բաղադրության մեջ, այն ամբողջովին կայուն է: Ամենայն հավանականությամբ $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ -ում ջրի մոլեկուլների հետ չկա Co^{3+} -ի ուղիղ հպում, քանի որ Co^{3+} -ի կոորդինացման ոլորտը լրացված է սուլֆատ իոնների թթվածնով, ինչը և էկրանացնում է Co^{3+} -ը ջրի վերականգնիչ ազդեցությունը:

Կոբալտի (III) սուլֆատը HCl -ի, KI -ի և այլ վերականգնիչների հանդեպ ցուցաբերում է օքսիդիչ հատկություններ.

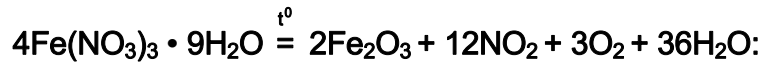


Կոբալտ (III)-ի համար հայտնի են նաև շիբերը, այսպես, կոբալտի (III) սուլֆատի բյուրեղահիդրատի վրա ցեզիումի սուլֆատի լուծույթ ավելացնելիս բյուրեղանում է մուգ կապույտ, օդում կայուն $\text{CsCo}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ բաղադրությամբ շիբը:

Երկաթի եռարժեք նիտրատը հեշտ է ստանալ երկաթի և 50%-անոց ազոտական թթվի փոխազդեցությամբ.



Աղը բյուրեղանում է 9-ը ջրով բյուրեղահիդրատի բաց մանուշակագույն բյուրեղների ձևով: Թույլ տաքացման ժամանակ այն հալվում է սեփական բյուրեղաջրում, իսկ 125°C -ում՝ քայքայվում.



Հիդրոլիզի հետևանքով երկաթի (III) նիտրատի լուծույթները ունեն գորշ գույն: Անջուր $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ստացվում է մետաղի և ազոտի երկօքսիդի փոխազդեցությամբ.



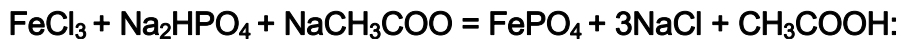
Կոբալտի (III) անջուր նիտրատը ստացվում է սենյակային ջերմաստիճանում CoF_3 -ի և N_2O_5 -ի փոխազդեցությամբ.



Խոնավածուծ $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ կանաչ բյուրեղները ջրով վերականգնվում են.

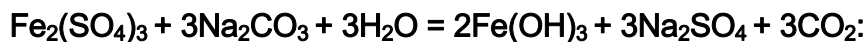


Երկաթի օրթոֆոսֆատը ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) դեղին նստվածքի տեսքով ստացվում է երկաթի (III) աղերի վրա նատրիումի ացետատի առկայությամբ նատրիումի հիդրոֆոսֆատով ազդելիս.



Երկաթի միջին ֆոսֆատը լուծվում է հանքային թթուներում, սակայն քացախաթթվում չի լուծվում: Հայտնի են շատ թվով թթվային և կրկնակի աղեր ($\text{FeHPO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Fe}_3(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_4$):

Չնայած շենգրենիտ ($\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_6 \cdot \text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) հանքանյութի և օքսկարբոնատի ($\text{Fe}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) գոյությանը երկաթի (III) կարբոնատը ստացված չէ: Երկաթի եռարժեք աղերի լուծույթների վրա սոդայով ազդելիս փոխադարձ ուժեղացող հիդրոլիզի հետևանքով նստում է եռարժեք հիդրօքսիդ.



Կոբալտի (III) և նիկելի (III) կարբոնատները օքսիդավերականգնման և հիդրոլիզային անկայունության հետևանքով նույնպես հնարավոր չէ ստանալ:

Երկաթի (III) աղերի և սիլիկատների փոխազդեցության ռեակցիան հանգեցնում է հիդրոսիլիկատների ($\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ - ֆեռիպիրոֆիլիտ հանքանյութ) առաջացման:

Երկաթի (III) ացետատը ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$) կարելի է սինթեզել միայն քացախաթթվի խիտ լուծույթներում, քանի որ ջրում ուժեղ հիդրոլիզվում է:

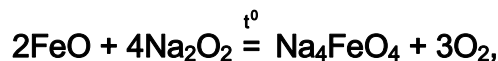
Երկաթի (III) աղերի վրա նատրիումի ացետատով ազդելիս առաջանում է մուգ գորշ գունավորում, որը պայմանավորված է երկաթի կոորդինացման ոլորտում ացե-

տատ իոնի գտնվելով: Այդպիսի լուծույթներից ժամանակի ընթացքում բյուրեղանում է $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{X}$ (X-լուծույթում գտնվող անիոն) բաղադրությամբ օքսիդացնալու:

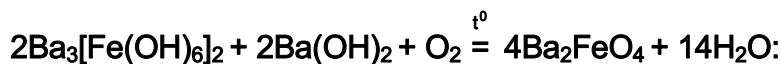
Կոբալտի (III) ացետատը՝ $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, ստացվում է կոբալտի (II) ացետատի էլեկտրոլիզի ժամանակ (քացախաթթվի միջավայր):

Բարձր օքսիդացման աստիճաններում տարրերի միացությունները: Երկաթի +4,+5,+6 օքսիդացման աստիճաններում, միացությունները ներկայացված են քառանիստային FeO_4^{n-} իոններ ($n=2-4$) պարունակող **ֆեռատներով**: Երկաթի օքսիդացման աստիճանի ավելացման հետ π -կապակցման հաշվին տեղի է ունենում Fe-O կապի ամրացում, ինչը հանգեցնում է FeO_4^{5-} (0,189 նմ), FeO_4^{4-} (0,181 նմ), FeO_4^{3-} (0,172 նմ) և FeO_4^{2-} (0,165 նմ) շարքում կապի երկարության փոքրացման:

Ֆեռատներ (IV)-ի սև փոշիներ ստացվում են՝ չեզոք միջավայրում երկաթի (II) օքսիդը նատրիումի պերօքսիդով օքսիդացնելով.



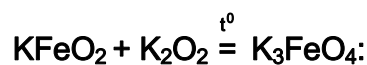
կամ էլ թթվածնի միջավայրում հիդրօքսֆեռատները (III) հիմքի հետ եռակալելով.



Ջրում ֆեռատներ (IV)-ը անհամասնացվում են.

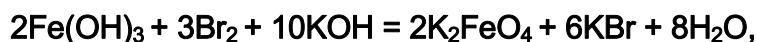


Ֆեռատներ (V) ստացվում են՝ 700 °C-ում ֆեռատները (VI) հիմքի հետ միահալելով կամ ֆեռատները (III) 350 °C-ում կալիումի պերօքսիդով օքսիդացնելով.

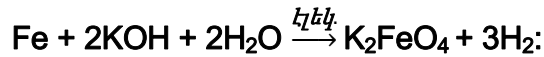


Ջրում դրանք քառարժեք ֆեռատների նման քայքայվում են:

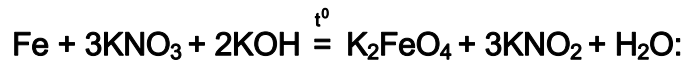
Բարձր օքսիդացման աստիճանով երկաթի միացություններից ջրում կայուն են կարմրամանուշակագույն լուծույթներ առաջացնող ֆեռատները (VI): Դրանք ստացվում են՝ հիմնային միջավայրում երկաթի (III) հիդրօքսիդը հիպոքլորիտով, բրոմով կամ քլորով օքսիդացնելով.



ինչպես նաև հիմնային միջավայրում երկաթի անոդային օքսիդացմամբ.



Այն նաև ստացվում է հիմքաօքսիդիչ խառնուրդում երկաթը հալելով.



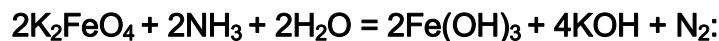
Պինդ ֆեռատները (VI) ջերմապես այնքան էլ կայուն չեն, այդ պատճառով տաքացնելիս դրանք վերականգնվում են.



Ավելի բարձր ջերմաստիճանում քայքայվում է նաև K_3FeO_4 -ը.



Ֆեռատները ուժեղ օքսիդիչներ են, հատկապես թթվային միջավայրում.



Ֆեռատների ջրային լուծույթները ժամանակի ընթացքում քայքայվում են.



գործընթացը շատ արագանում է նույնիսկ թույլ թթվեցման ժամանակ.



Բերված փոխազդեցությունից երևում է, որ թթվային միջավայրում ֆեռատ իոնը հեշտությամբ վերականգնվում է եռարժեք երկաթի, ինչի պատճառով H_2FeO_4 թթուն և դրա անհիդրիդը (FeO_3) ստացված չեն:

Ապացուցված է երկաթ (VIII)-ի ածանցյալների գոյությունը, հատկապես տարրաչափությամբ OsO_4 -ի նման FeO_4 -ը, որը ստացվում է ուժեղ հիմնային լուծույթներում Fe^{+6} -ի անհամաձայնացմամբ.

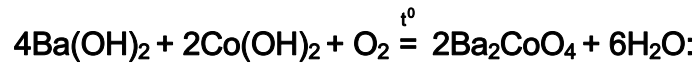
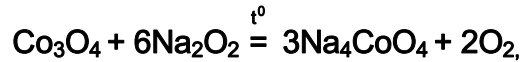


Լուծույթում FeO_4 -ի պարունակությունը հասնում է մինչև 10%: Լուծույթի պահպանման ժամանակ FeO_4 -ը քայքայվում է՝ թթվածնի անջատմամբ փոխարկվելով Fe^{4+} -ի ածանցյալների:

Համարում են, որ ուժեղ հիմնային միջավայրում կորալտի աղերը օգոնով կամ նատրիումի հիպոքլորիտով օքսիդացման ժամանակ ստացվող կորալտի երկօքսիդի հիդրատի սև փոշին սահման է.



Կոբալտի +4 օքսիդացման աստիճանով կարմրադարչնագույն կոբալտատները (IV) ստացվում են հետևյալ ռեակցիաներով.



Հայտնի են նաև նիկելատներ (IV) $((\text{NH}_4)_2\text{NiO}_3$ և BaNiO_4):

Այսպիսով, երկաթի եռյակի տարրերի բարձրարժեք միացությունների կայունությունը Fe-ից Ni նվազում է, ընդ որում՝ դրանց օքսիդիչ հատկությունները շատ բարձր են, օրինակ՝ CrO_4^{2-} - MnO_4^{2-} - FeO_4^{2-} շարքում օքսիդացնող ունակությունը աճում է.



Պլատինոդների թթվածնային աղերը: Պլատինային տարրերի համար կատիոնային վիճակի անկայունության պատճառով այդ տարրերի կատիոն ձև պարունակող աղերը շատ քիչ են:

Պարբերական համակարգի 8-րդ խմբի տարրերից Ru-ի և Os-ի համար բնորոշ չեն աղեր, որոնցում դրանք ներկա են կատիոնի ձևով:

Կարելի է հիշատակել դեղին ռուբենիումի նիտրատը $(\text{Ru}(\text{NO}_3)_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ և ռուբենիումի օքսոացետատները $[\text{Ru}_3^{\text{III,III}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$ և $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]\text{CH}_3\text{COO}$, ինչպես նաև քիչ լուծվող օսմիումի սև սուլֆիտը (OsSO_3) :

+4 օքսիդացման աստիճանը ավելի կայուն է օսմիումի համար և սովորական է ռուբենիումի համար, որոնցից շատ միացություններ հեշտորեն վերականգնվում են մինչև եռարժեք վիճակի, երբեմն ինքնաբերաբար: Ռուբենիումի քառօքսիդը ջրածնի պերօքսիդով վերականգնման ժամանակ նստում է հիդրատացված $\text{RuO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ -ի սև նստվածք:



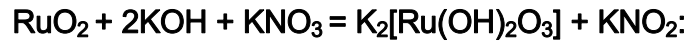
Այն թթուներում լուծելիս առաջանում են տարբեր կատիոնային ձևեր, որոնք պարունակում են $[\text{RuO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ և ցիկլիկ քառաչափ $[\text{Ru}_4\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4+}$:

Ռուբենիումի (IV)-ը կարելի է կայունացնել պարզ կամ բարդ օքսիդներով (ռուբենատներով (IV)), օրինակ՝ Na_2RuO_3 , SrRuO_3 և այլն:

Օսմիումի համար հայտնի են բազմաթիվ սուլֆիտային կոմպլեքսներ, օրինակ՝ $\text{Na}_6[\text{Os}(\text{SO}_3)_6]$:

+5 օքսիդացման աստիճանով թթվածնային աղեր հայտնի են միայն ռութենիումի համար՝ ռութենատներ ($\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$ և $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{11}$):

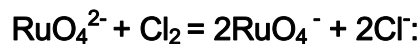
Ռութենիումի երկօքսիդը հիմքերի և նիտրատների հետ հալեցնելիս առաջանում է մուգ կանաչ ռութենատներ (VI).



Վեցարժեք ռութենատները կայուն են հիմնային միջավայրում, թթվեցնելիս մանգանատներ (VI)-ի նման անհամամասնացվում են.



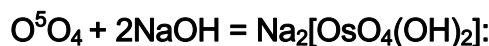
Ռութենատներ (VI)-ի կարմրանարնջագույն լուծույթներով քլոր անցկացնելիս ստացվում են RuO_4^- իոններ պարունակող պերութենատների կանաչ լուծույթներ.



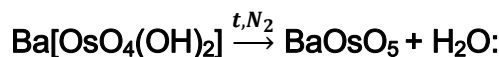
Կալիումի պերութենատի սև բյուրեղները կալիումի պերմանգանատի նման ուժեղ հիմնային միջավայրում կամ տաքացնելիս վերականգնվում են մինչև ռութենատ (VI).



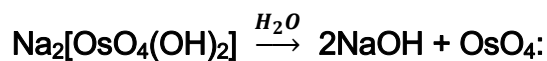
Հիմքերի հետ օսմիումի քառօքսիդի փոխազդեցության ժամանակ առաջանում են միայն ջրային լուծույթում գոյություն ունեցող թույլ թթվի $\text{H}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$ աղեր.



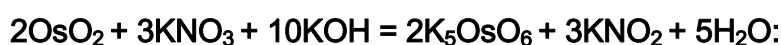
Տաքացման ժամանակ որոշ պերօսմատներ ենթարկվում են ջրազրկման.



Խոնավ օդում ենթարկվում են հիդրոլիզի.



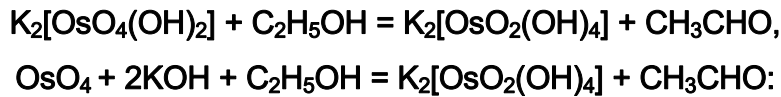
Քառանիստային OsO_4^- իոն պարունակող օսմատների (VII) սինթեզը իրականացվում է սպիրտային լուծույթում OsO_4 -ի և KI -ի փոխազդեցությամբ կամ OsO_2 -ը հիմքաօքսիդիչ խառնուրդի հետ միահալելով, օրինակ՝



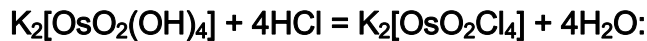
Ջային լուծույթում դրանք անկայուն են և ենթարկվում են անհամամասնացման.



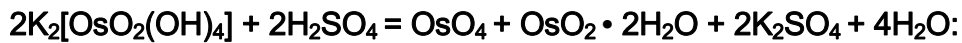
Օսմատներ (VI)-ի սինթեզը իրականացվում է պերօսմատները էթանոլով վերականգնելով կամ սպիրտային լուծույթում OsO_4 -ի ու հիմքերի փոխազդեցությամբ, առաջացող ծիրանակարմիր լուծույթները պարունակում են $[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ իոններ.



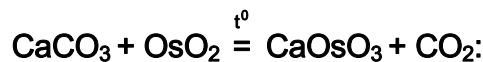
Օսմիատներ (VI)-ի վրա աղաթթվով ազդելիս ստացվում է քլորիդային կոմպլեքս.



Այդ դեպքում օքսիդավերականգնման ռեակցիա տեղի չի ունենում, ինչը ցույց է տալիս այդ միացությունների թույլ օքսիդիչ հատկությունները: Ջրային լուծույթում դանդաղ հիդրոլիզվում են, իսկ ծծմբական թթվի ազդեցությամբ անհամամասնացվում.



Քառարժեք և հնգարժեք օսմատները ունեն սև գույն: Կալցիումի քառարժեք օսմատը ստացվում է կրաքարի և օսմիումի երկօքսիդի խառնուրդը միահալելով.



Այն չեզոք է ջրի, թթուների և հիմքերի հանդեպ:

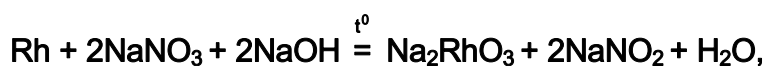
Պարբերական համակարգի 9-րդ խմբի տարրերի համար թթվածնավոր թթուների աղերից +3 օքսիդացման աստիճանում սինթեզված են **սուլֆատները** ($(\text{M}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ և **շիբերը** ($\text{UUM}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$): Հայտնի է նաև **ռոդիումի** խոնավածուծ **նիտրատը** ($\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$), **ֆոսֆատը** (RhPO_4) և **արսենատը** (RhAsO_4): Երկու մետաղներն էլ առաջացնում են օքսոացետատներ՝ $[\text{M}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{CH}_3\text{COO})$: Գոյություն ունի նաև **ռոդիումի (II) ացետատը**՝ $[\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{H}_2\text{O}]_2$:

Շատ դեպքերում **ռոդիումի** և **իրիդիումի** աղերի կայունացումը պայմանավորված է բյուրեղահիդրատների առաջացմամբ:

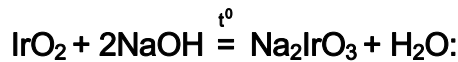
Ռոդիումի օքսիդը ($\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) հիմքերի հետ համահալելիս փոխարկվում է **ռոդիտների (III)**, օրինակ՝



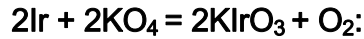
Ռոդիումի փոշին հիմքաօքսիդիչ խառնուրդի հետ միահալելիս ստացվում է **ռոդատ (IV)**, օրինակ՝



Իսկ **իրիդիումի** նման միացությունը ստացվում է IrO_2 -ը հիմքերի հետ համահալելիս՝



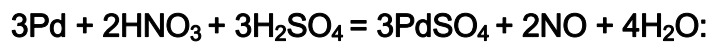
Հայտնի է նաև **իրիդատ (V)**-ը (օրինակ՝ KIrO_3), որը ստացվում է փոշի իրիդիումը կալիումի գերպերօքսիդի հեռ եռակալելիս.



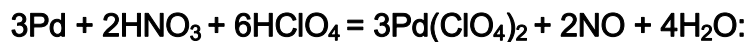
Ավելի շատ են **10-րդ խմբի պլատինային տարրերի** թթվածնավոր թթուների աղերը:

Ազոտական թթվում պալադիումի լուծման ժամանակ առաջացած լուծույթներից բյուրեղանում են մոլեկուլային կառուցվածք ունեցող $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ -ի դարչնագույն բյուրեղներ: Լուծույթի նոսրացման ժամանակ տեղի է ունենում հիդրոլիզ, որն ավարտվում է դոմդոլանման **հիդրատացված** դեղնադարչնագույն $\text{PdO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -ի առաջացմամբ: Պալադիումի հիդրատացված օքսիդի և հիմքերի փոխազդեցության արդունքում ստացվում են **քառահիդրօքսոպալադատներ (II)** $[\text{Pd}(\text{OH})_4]^{2-}$:

Պալադիումի և ծծմբական ու ազոտական թթուների խառնուրդից առաջացած լուծույթի գոլորշիացումից անջատվում են մուգ կարմիր **սուլֆատի** բյուրեղներ.

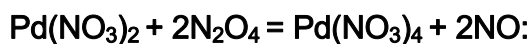


Դարչնագույն պալադիումի **պերքլորատը** ($\text{Pd}(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$) անջատվում է քլորական և ազոտական թթուների խառնուրդում պալադիումի լուծույթի գոլորշիացումից.

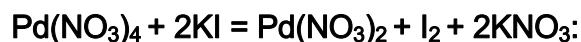


Հայտնի են պալադիումի եռաչափ **ացետատի կլաստերը** $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ և **պլատինի** նույնանման **քառաչափ կլաստերը** $[\text{Pt}_4(\text{CH}_3\text{COO})_8]$:

Պալադիումի (II) նիտրատի օքսիդացումը N_2O_4 -ով հանգեցնում է անկայուն օքսիդիչ հատկություններով օժտված $\text{Pd}(\text{NO}_3)_4$ -ի առաջացման.

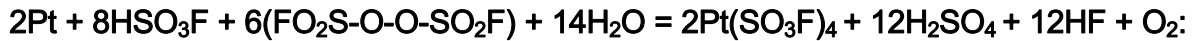


Այն յոդիդ իոնը քանակապես օքսիդացնում է մինչև յոդի.



Քառարժեք պալադիումի թթվածնային թթուների այլ աղեր հայտնի չեն:

Թթվածնավոր թթուների **պլատինի քառարժեք** աղերից հայտնի է միայն **ֆտորսուլֆոնատը** ($\text{Pt}(\text{SO}_3\text{F})_4$), որը մուգ դարչնագույն փոշու տեսքով ստացվում է պլատինը ֆտորսուլֆոնական թթվի և պերօքստերկծծմբական թթվի ֆտորանհիդրիդի ($\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_6$) խառնուրդում լուծելիս.



Պլատինի (IV) նիտրատը հայտնի չէ, սակայն կան տվյալներ, որ խիտ ազոտական թթվում լուծված $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ լուծույթին կալիումի իոններ ավելացնելիս բյուրեղանում է $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$:

9.10. ՈՒԹՅՑ ՏԱՍՆԵՐՈՐԴ ԽՄԲԵՐԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՀԱՆՈՎԵՆԻԴՆԵՐԸ

Առաջին անցումային շարքի մետաղներն առաջացնում են միայն ցածր օքսիդացման աստիճաններով հալոգենիդներ: Օքսիդացման աստիճանի և հալոգենի ատոմի բնույթից կախված օրինաչափություններին հաջողվում է հետևել միայն **երկաթի** օրինակով, որի համար ստացված են ինչպես երկհալոգենիդների, այնպես էլ եռհալոգենիդների ամբողջական հավաքածուները: Մետաղ-հալոգեն կապի իոնայնության աստիճանը աճում է հալոգենի կարգաթվի փոքրացման և օքսիդացման աստիճանի նվազման հետ: Այսպիսով, այն առավելագույնն է բարձր հալման ջերմաստիճանով ռուբիլի կառուցվածքով MF_2 ֆտորիդների մոտ: Դրանով է բացատրվում նաև հիրոլիզի հանդեպ եռհալոգենիդների մեծ հակումը:

Երկաթի եռյակի մեջ հուսալի բնութագրված են միայն +2 և +3 օքսիդացման աստիճանով միացությունները (աղ. 9.9):

Երկհալոգենիդների վերականգնիչ ակտիվությունը զգալիորեն թուլանում է **Fe-Co-Ni** և **I-Br-Cl-F** շարքերում, այդ պատճառով, բացառությամբ յոդիդի, երկաթի (II) միացությունները հնարավոր չէ ստանալ ուղղակի սինթեզով: Այսպես, ֆտորի, քլորի և բրոմի հետ փոխազդեցության ժամանակ երկաթը առաջացնում է **եռհալոգենիդներ**, եռբրոմիդը $200\text{ }^\circ\text{C}$ -ում տաքացնելիս փոխարկվում է երկբրոմիդի և միայն յոդի հետ՝ **երկյոդիդ**: Միևնույն ժամանակ նման ռեակցիաները **կոբալտի հետ**, բացառությամբ ֆտորացման, հանգեցնում են **երկհալոգենիդների**, իսկ նիկելը տալիս է **երկհալոգենիդ** նույնիսկ ֆտորի հետ:

Աղյուսակ 9.9

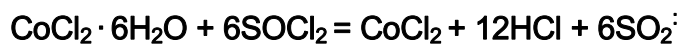
Երկաթի եռյակի տարրերի հալոգենիդների հատկությունները

Միացություն	Գույնը	Ջերմաստիճանը		Բյուրեղական կառուցվածքը	Ստացման եղանակը
		$t_{\text{հալ}}$	$t_{\text{եռ}}$		
FeF_2	սպիտակ	1100	-	Ռուբիլի տեսակ	$\text{Fe} + 2\text{HX} \xrightarrow{t^0} \text{FeX}_2 + \text{H}_2$ $2\text{FeX}_3 + \text{Fe} \xrightarrow{t^0} 3\text{FeX}_2, \text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$
FeCl_2	գունատ դեղին	674	1012	CdCl_2 -ի տեսակ	
FeBr_2	դեղնականաչ	688	986	-	

ՉԼՈՒՄ 9. ՈՒԹՅՑ ՏԱՍՆԵՐՈՐԴ ԽԱՐԵՐԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՔՄԻԱՆ

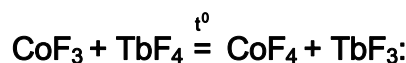
FeI ₂	կարմրա-դարչնագույն	594	935	-	$Fe + I_2 \xrightarrow{t^0} FeI_2$
FeF ₃	գունատ կանաչ	1027	1327	գազաթներով միացած ութանիստ	$Fe(OH)_3 + 3HF + H_2O = FeF_3 \cdot 4H_2O$ $FeF_3 \cdot 4H_2O \xrightarrow{t^0} FeF_3 + 4H_2O$ $Fe + F_2 \xrightarrow{t^0} FeF_3$
FeCl ₃	դարչնագույն	307	315	շերտավոր	$2Fe + X_2 \rightarrow 2FeX_3, X = Cl, Br$
FeBr ₃	մուգ կարմիր	140	-	-	
FeI ₃	սև	-	-	տվյալ չկա	$2(CO)_4FeI_2 + 2I_2 \xrightarrow{h\nu} 2FeI_3 + 8CO$
CoF ₂	վարդագույն	1200	1400	Ռուբիլի տեսակ	$CoCl_2 + 2HF \xrightarrow{t^0} CoF_2 + 2HCl$
CoCl ₂	կապույտ	740	1050	CdCl ₂ -ի տեսակ	$Co + X_2 \xrightarrow{t^0} CoX_2, X = Cl, Br$
CoBr ₂	կանաչ	678	927	CdI ₂ -ի տեսակ	
CoI ₂	սև	-	-	-	$Co + 2HI \xrightarrow{t^0} CoI_2 + H_2$
CoF ₃	դարչնագույն	>400	-	գազաթներով միացած ութանիստ	$2CoCl_2 + 3F_2 \xrightarrow{t^0} 2CoF_3 + 2Cl_2$
NiF ₂	դեղնականաչ	1450	-	Ռուբիլի տեսակ	$NiCl_2 + F_2 \xrightarrow{t^0} NiF_2 + Cl_2$
NiCl ₂	ոսկեգույն	970	-	CdCl ₂ -ի տեսակ	
NiBr ₂	դարչնագույն	919	-	CdI ₂ -ի տեսակ	$Ni + X_2 \xrightarrow{t^0} NiX_2, X = F, Cl, Br, I$ $Ni + 2HX \xrightarrow{t^0} NiX_2 + H_2, X = Cl, Br, I$
NiI ₂	սև	797	-	-	$Ni(OH)_2 + 2HI \rightarrow NiI_2 + 2H_2O$

Երկաթի ընտանիքի տարրերի անջուր երկհալոգենիդները կարելի է ստանալ դրանց բյուրեղահիդրատների ջրազրկմամբ, իսկ բյուրեղահիդրատները հեշտությամբ ստացվում են՝ այդ տարրերի հիդրօքսիդները և կարբոնատները հալոգենաջրածնական թթուներում լուծելով: Հիդրատային ջուրը հեռացնում են վակուումում կամ չոր հալոգենաջրածնի հոսքում տաքացնելով, որի համար որպես աղբյուր հաճախ օգտագործում են թիոնիլ քլորիդ, օրինակ՝

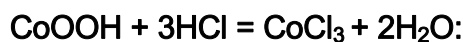


Աղյուսակ 9.9-ում բերված են բյուրեղական վիճակում հայտնի բոլոր հալոգենիդները:

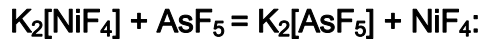
Կոբալտի բարձրարժեք ֆտորիդը (CoF₄) գազ ֆազում ստացվում է CoF₃-ը տերբիումի քառաֆտորիդով օքսիդացնելով՝



Կան տվյալներ նաև անկայուն CoCl₃-ի մասին, որը մուգ կանաչ բյուրեղների ձևով ստացվում է -5°C-ում CoOOH-ի վրա HCl-ով ազդելով.



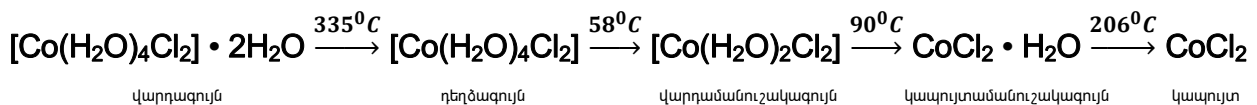
Սև NiF_4 -ը ստացվում է HF -ում $\text{K}_2[\text{NiF}_4]$ -ի և AsF_3 -ի փոխազդեցությամբ.



Երկաթի եռյակի տարրերի բոլոր հալոգենիդները **խոնավածուծ են**, դրանց ջրային լուծույթներից անջատվում են տարբեր բաղադրություններով բյուրեղահիդրատներ, ընդ որում՝ մետաղի կոորդինացման թիվը 6 է (ութանիստային ուրվագիծ), ինչը բնորոշ է նաև այդ տարրերի աղերի ջրային լուծույթներին: Որպես օրինակ կարող են հանդիսանալ՝ $\text{FeF}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoX}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$), $\text{NiX}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{F} - \text{I}$):

Ջրի մոլեկուլների և X^- իոնների տարբեր բևեռացվելիության հետևանքով հաճախ բյուրեղահիդրատների գույնը տարբերվում է անջուր հալոգենիդի գույնից: Այսպես, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ և $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ բյուրեղահիդրատներում կատիոնի կոորդինացման ոլորտը պարունակում է 4 մոլեկուլ ջուր և երկու քլորիդ իոններ:

Ինչպես նշվել է, հալոգենիդների բյուրեղահիդրատները (հատկապես երկարժեք հալոգենիդների) տաքացնելիս ջրազրկվում են: **Կոբալտի (II) երկքլորիդի** դեպքում աստիճանական ջրազրկումը ուղեկցվում է գույնի փոփոխությամբ.

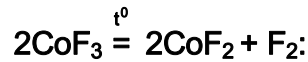


Կոբալտի անջուր երկքլորիդը օդում պահելիս գույնը փոխվում է հակառակ ուղղությամբ:

Կոբալտի երկարժեք աղերի գույնի փոփոխությամբ ուղեկցվող ջրի անջատումը և միացումը կիրառություն են գտել խոնավաչափերում: Կոբալտի (II) աղերի նույն հատկությունը օգտագործվում է անհրաժեշտ խոնավության մակարդակը պահպանելու համար: Հնում կոբալտի (II) աղերից (հիմնականում $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) պատրաստում էին **թանաք**, որը օգտագործվում էր **գաղտնագրության** մեջ: Գունատ դեղին թղթի վրա այդ թանաքով գրվածը հնարավոր էր կարդալ միայն տաքացնելով, իսկ խոնավացնելուց հետո գրվածը նորից անհետանում էր:

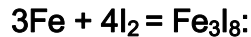
Երկաթի ընտանիքի տարրերի **եռհալոգենիդները** ջերմապես ավելի անկայուն են, քան համապատասխան երկհալոգենիդները: Այսպես, երկաթի եռբրոմիդը արդեն 100°C -ում քայքայվում է FeBr_2 -ի և Br_2 -ի, իսկ եռյոդիդն ավելի անկայուն է:

Կոբալտի եռֆտորիդը ուժեղ օքսիդիչ է և հարմար ֆտորացնող ազդանյութ, որը քայքայվում է մինչև 400°C տաքացնելիս.

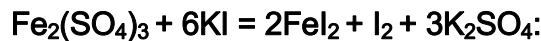


Այն օգտագործվում է որպես ֆտորացնող ազդանյութ, օրինակ՝ ֆուլերենների ֆտոր ածանցյալների ստացման ժամանակ:

Երկաթը յոդի հետ տրորելիս կամ ջրում երկաթը և յոդը տաքացնելիս ստացվում է Fe_3I_8 ($\text{FeI}_2 \cdot 2\text{FeI}_3$), որի փոխազդեցությունը սոդայի կամ պոտաշի հետ ալկալիական մետաղների յոդիդների ստացման եղանակ է.



Ջրային լուծույթներում FeI_3 -ի ստացման փորձերը հանգեցնում են քանակապես ընթացող օքսիդավերականգնման ռեակցիայի.

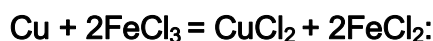


Անջուր երկաթի եռքլորիդն ու եռբրոմիդը ունեն շերտավոր կառուցվածք: Գոլորշում երկաթի (III) քլորիդը կազմված է քլորի երկու կամրջակային ատոմներով Fe_2Cl_6 -ի մոլեկուլներից: Բարձր ջերմաստիճանում քայքայվում է երկքլորիդի և քլորի:

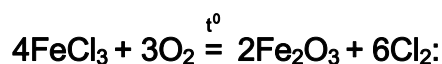
Երկաթի (III) քլորիդը օքսիդիչ հատկություններ է ցուցաբերում KI -ի, SnCl_2 -ի, H_2S -ի և այլ վերականգնիչների հանդեպ.



Օքսիդիչ հատկություն ցուցաբերում է նաև մետաղների, նույնիսկ այնպիսի քիչ ակտիվ մետաղների հանդեպ, ինչպիսին պղինձն է.



Օդի հոսքում տաքացնելիս փոխարկվում է օքսիդի.



Երկաթի (III) քլորիդի հիդրատը օգտագործվում է կտորեղենի ներկման ժամանակ որպես խածանյութ պղնձե մեկուսատախտակի խածագծման համար, խմելու ջրի մաքրման համար՝ որպես մակարդիչ: Անջուր քլորիդը օրգանական քիմիայում կատալիզատոր է:

Պլատինային մետաղների հալոգենիդները: Դրանք ավելի բազմաթիվ են, քան 8-10-րդ խմբերի 3d մետաղների հալոգենիդները (աղ. 9.10): Ընդհանուր օրինաչափություններին համապատասխան՝ ֆտորը և քլորը՝ որպես ուժեղ օքսիդիչներ, օժանդակում են պլատինային մետաղների բարձր օքսիդացման աստիճանով հալոգենիդների առա-

ջացմանը: Պլատինային մետաղների հալոգենիդներում հալոգենի ատոմների առավելագույն թիվը նվազում է ֆտորիդներից յոդիդներ, օրինակ՝ OsF_7 , OsCl_5 , OsBr_4 , OsI_3 :

Ցածրարժեք հալոգենիդներն (MX_2 , MX_3 և MX_4) ունեն աղանման բնույթ: Մետաղի օքսիդացման աստիճանի աճման հետ աճում է համարժեքային բնույթը պլատինային մետաղ-հալոգեն կապում, ինչը հանգեցնում է հիդրոլիզի և օքսիդիչ ունակության ուժեղացման:

Աղյուսակ 9.10

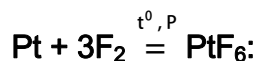
Պլատինային մետաղների հալոգենիդները

Օքսիդացման աստիճան	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
+1	-	OsI	-	-	-	-
+2	RuX_2 , X = Cl, Br, I	OsI_2	RhCl_2	IrX_2 X = Cl, Br, I	PdX_2 X=F, Cl, Br, I	PtX_2 X = Cl, Br, I
+3	RuX_3 X = F, Cl, Br, I	OcX_3 X = Cl, Br, I	RhX_3 X = F - I	IrX_3 X = F X = Cl, Br, I	PdF_3	PtX_3 X = Cl, Br, I
+4	RuX_4 , X = F, Cl	OsX_4 , X = F, Cl, Br	RhF_4	IrX_4 X = F, Cl, Br, I	PdF_4	PtX_4 X = F, Cl, Br, I
+5	Ru_4F_{20}	Os_4F_{20} $\text{Os}_2\text{Cl}_{10}$	Rh_4F_{20}	Ir_4F_{20}	-	PtF_5
+6	RuF_6	OsF_6	RhF_6	IrF_6	PdF_6	PtF_6
+7	-	OsF_7	-	-	-	-

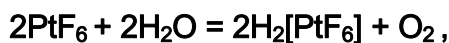
Պլատինային մետաղների յոթարժեք հալոգենիդներից հաստատված է միայն OsF_7 -ը, որը ստացվում է 600 °C-ում 50-60 մթն ճնշման տակ պարզ նյութերի փոխազդեցությամբ: Գունատ դեղին, ցնդող OsF_7 -ը կայուն է միայն 100 °C-ից ցածր ջերմաստիճաններում, ավելի բարձր ջերմաստիճաններում տաքացման ժամանակ անջատում է ֆտոր և փոխարկում հեքսաֆտորիդի:



Մնացած հալոգենիդներից ավելի շատ ռեակցիոնունակությամբ օժտված են հեքսաֆտորիդները, որոնք առաջանում են բարձր ջերմաստիճաններում և 50-60 մթն ճնշման տակ պլատինային մետաղների ֆտորացմամբ, օրինակ.



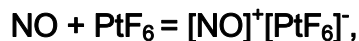
Հեքսաֆտորիդները ջրի հետ բուռն փոխազդող, մոլեկուլային կառուցվածքով, ցնդող նյութեր են.



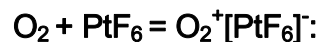


Բոլոր հեքսաֆտորիդները տաքացման ժամանակ անջատում են ֆտոր՝ փոխարկվելով ցածրարժեք ֆտորիդների:

Բոլոր հեքսաֆտորիդները ուժեղ օքսիդիչներ են, ընդ որում՝ դրանց օքսիդիչ ունակությունը պարբերությունում ձախից աջ, այսինքն՝ OsF_6 - IrF_6 - PtF_6 շարքում աճում է: Այսպիսով, ավելի ուժեղ օքսիդիչ հատկությունը արտահայտված է պլատինի հեքսաֆտորիդի մոտ, որը բուռն փոխազդում է ապակու, ազոտի (II) օքսիդի, ֆտորի եռքլորիդի հետ.

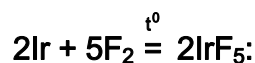


Թթվածնի հետ փոխազդեցությունը բերում է օքսիգենիլի կարմիր գույնի բյուրեղական աղի առաջացման.



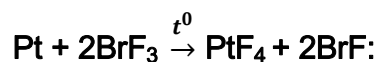
Պլատինի հեքսաֆտորիդը այնպիսի հզոր օքսիդիչ է, որ փոխազդում է նույնիսկ քսենոնի հետ (տե՛ս հ.1, գիրք 1, էջ՝ 370): Պլատինի հեքսաֆտորիդը օքսիդիչ հատկությունով գերազանցում է մոլեկուլային ֆտորին, քանի որ PtF_6 -ում Pt-F կապը ֆտորում F-F կապի համեմատ ավելի անկայուն է: Դա դարձնում է PtF_6 -ին գոյություն ունեցող քիմիական օքսիդիչներից ամենաուժեղը՝ ատոմար ֆտորի աղբյուր:

Հնգաֆտորիդները հայտնի են բոլոր պլատինոիդների համար՝ բացառությամբ պալադիումի: Դրանք ստացվում են 300°C -ում մետաղների ֆտորացմամբ, օրինակ՝



Պինդ վիճակում հնգաֆտորիդներն առաջացնում են ընդհանուր գազաթներով միացած $[\text{MF}_6]$ ութանիստերից կազմված եռաչափեր: Դրանք ջրով հեշտությամբ հիդրոլիզվում են, չնայած ոչ այնքան բուռն, ինչպես հեքսաֆտորիդները:

Պլատինային մետաղների քառաֆտորիդները և եռֆտորիդները ստացվում են բարձրարժեք ֆտորիդների վերականգնմամբ կամ մետաղների ֆտորացմամբ, օրինակ՝



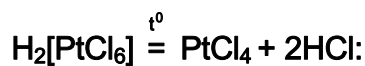
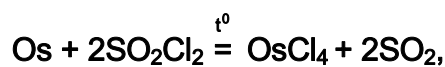
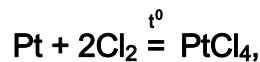
Դրանք ջրով քայքայվում են:

Օսմիումի բարձրարժեք քլորիդը (OsCl_5) պլատինային մետաղների հնգաքլորիդներից միակ հայտնի միացությունն է: Այն սև բյուրեղային նյութի տեսքով ստացվում է օսմիումի քառօքսիդի և ծծրի (II) քլորիդի փոխազդեցությամբ՝



Հեշտ հիդրոլիզվում է, իսկ $160\text{ }^\circ\text{C}$ -ում անջատելով քլոր՝ փոխարկվում է քառաքլորիդի: Այն կազմված է քլորի կամրջակային ատոմներով միացած $\text{Os}_2\text{Cl}_{10}$ երկչափերից: Օսմիումի ատոմների միջև մեծ հեռավորությունը ($0,363\text{ նմ}$) բացառում է մետաղ-մետաղ փոխազդեցությունը:

Պլատինոիդների քառաքլոր քլորիդներից նկարագրված են միայն ռութենիումի, օսմիումի, իրիդիումի և պլատինի համար: Դրանք ստացվում են համապատասխան մետաղի քլորացամբ կամ կոմպլեքսային թթուների քայքայմամբ.



Քառահալոգենիդներից ուսումնասիրված են OsCl_4 -ը և PtCl_4 -ը, որոնք կառուցված են անվերջ շղթայում կողերով միացած $[\text{MCl}_6]$ ութանիստերից: Երկու նյութերն էլ լուծվում են ջրում, չնայած, ի տարբերություն PtCl_4 -ի, OsCl_4 -ը հիդրոլիզվում է.

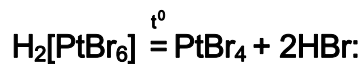


Ջրային լուծույթներից պլատինի քառաքլորիդը անջատվում է իրենցից քլորակվակոմպլեքսներ ներկայացնող (օրինակ՝ $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4](\text{H}_2\text{O})_3$) հիդրատների ձևով:

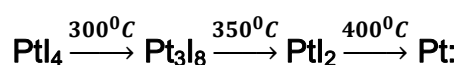
Պլատինի (IV) բրոմիդը և հատկապես յոդիդը ջրում վատ են լուծվում, այդ պատճառով յոդիդը կարելի է ստանալ՝ կալիումի յոդիդով պլատինքլորաջրածնական թթվի վրա ազդելով՝



իսկ PtBr_4 -ը ստացվում է պլատինբրոմաջրածնական թթուն $180\text{ }^\circ\text{C}$ -ում քայքայելով՝



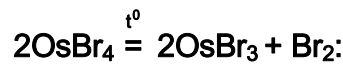
Որպես կանոն, պլատինային մետաղների բրոմիդները և յոդիդները ջերմապես ավելի անկայուն են, քան ֆտորիդները և քլորիդները: Շատ բրոմիդներ և յոդիդներ տաքացնելիս անմիջապես փոխարկվում են պարզ նյութերի, բացառություն է կազմում PtI_4 -ը, որի տաքացումը բերում է յոդի աստիճանական անջատում.



Օսմիումի սև քառաբրոմիդը ստացվում է էթիլ սպիրտում քառօքսիդը բրոմաջրածնով վերականգնմամբ կամ $450\text{ }^\circ\text{C}$ -ում մետաղի բրոմացմամբ.



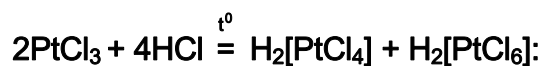
Լինելով ջերմապես անկայուն՝ տաքացնելիս փոխարկվում է եռարժեք բրոմիդի.



Օսմիումի, ռութենիումի, ռոդիումի և իրիդիումի եռքլորիդները ստացվում են մետաղների քլորացմամբ: Ռութենիումի անջուր եռքլորիդը հայտնի է երկու ձևափոխություներով. սև $\alpha\text{-RuCl}_3$ -ը ջրում և սպիրտում չի լուծվում, իսկ դարչնագույն $\beta\text{-RuCl}_3$ -ը լուծվում է սպիրտում: Սպունգաձև ռութենիումի քլորացման ժամանակ ստացվում է β -ձևափոխությունը, որը տաքացման ժամանակ փոխարկվում է շերտավոր կառուցվածքով α -ձևափոխության: Ջրային լուծույթներից ռութենիումի (III) քլորիդը բյուրեղանում է հիդրատի ձևով ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$): Օդում պահելու ժամանակ ռութենիումի (III) քլորիդի հիդրատը մասամբ օքսիդանում է ռութենիումի (IV)-ի:

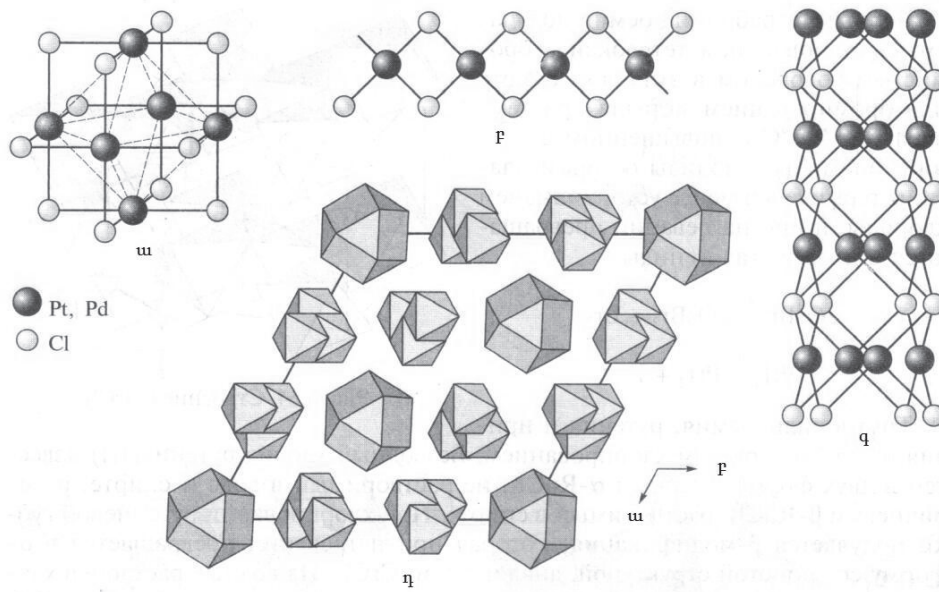
Ռոդիումի և իրիդիումի եռքլորիդները կառուցված են ընդհանուր կողերով միացված $[\text{MCl}_6]$ ութանիստերից: d^6 ցածրասպինային ուրվագծի շնորհիվ քիմիապես չեզոք են և չեն լուծվում ջրում:

Պլատինի եռհալոգենիդները (PtX_3 , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) ստացվում են քառահալոգենիդների կամ հալոգենի հոսքում պլատինահալոգենաջրածնական թթվի քայքայմամբ: Դրանք պարունակում են երկու օքսիդացման աստիճաններով (+2 և +4) մետաղի ատոմ, ինչը երևում է, օրինակ, PtCl_3 -ը HCl -ի լուծույթում տաքացնելիս:



Քլորիդը և բրոմիդը կազմված են ընդհանուր կողերով շղթայում միացած $[\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}]$ կլաստերներից և $[\text{PtCl}_6]$ ութանիստերից (նկ. 9.9, դ): PtI_3 -ը պլատինի (II) հեքսապլատինատ ($\text{Pt}[\text{Pt I}_6]$) է:

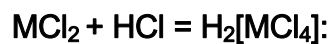
Երկհալոգենիդներից ավելի ուսումնասիրված և կայուն են **պալադիումի և պլատինի երկքլորիդները**: Երկու դեպքում էլ ցածր ջերմաստիճանային սինթեզը (պարզ նյութերից) հանգեցնում է հեքսամերների (M_6Cl_{12}), որում մետաղի ատոմը գտնվում է կամրջակի դեր կատարող քլորի չորս ատոմների հարթ քառանիստային շրջապատման մեջ (նկ. 9.9, ա):



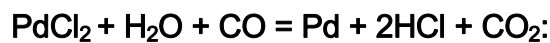
Նկ. 9.9. Պալադիումի և պլատինի քլորիդների կառուցվածքը. β - MCl_2 ($M=Pd$ և Pt) (u), α - $PdCl_2$ (p), α - $PtCl_2$ (q) և $PtCl_3$ (η)

Բարձր ջերմաստիճանային ձևափոխությունները չեն լուծվում ո՛չ ջրում, ո՛չ օրգանական լուծիչներում. դրանք ունեն պոլիմերային կառուցվածք, բայց տարբերվում են իրարից (նկ. 9.9, p և q):

Աղաթթվի խիտ լուծույթով ազդելիս պալադիումի և պլատինի մուգ կարմիր քլորիդները դանդաղ անցնում են լուծույթ՝ առաջացնելով քառաքլորիդային կոմպլեքս.



Ջրային լուծույթում $PdCl_2$ -ը սովորական ջերմաստիճանում CO -ով վերականգնվում է մետաղի.



Բերված ռեակցիան օգտագործվում է գազային խառնուրդում CO -ի որոշման համար:

Պալադիումի աղաթթվային լուծույթից բյուրեղանում է երկհիդրատը ($PdCl_2 \cdot 2H_2O$), որի վրա բրոմիդով կամ յոդիդով ազդելիս նստում է համապատասխան երկհալոգենիդը ($PdBr_2$ և PdI_2):

Պլատինքառաքլոր ջրածնական թթվի վրա յոդիդով ազդելիս նստում է PtI_2 -ը.



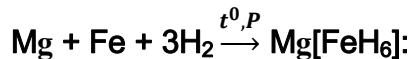
Հայտնի է նաև $[PtI_6]$ ութանիստերից և $[PtI_4]$ քառակուսիներից կազմված խառը յոդիդը (Pt_3I_8):

Պլատինային մետաղների մեկարժեք հալոգենիդներից հայտնի է OsI -ը, որը մետաղական փայլով սև փոշու տեսքով ստացվում է OsO_4 -ի վրա CO_2 -ի միջավայրում HI -ի սպիրտային խիտ լուծույթով ազդելով.



9.11. ԵՐԿՏԱՐՐ ԱՅԼ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

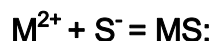
Երկաթի և նիկելի համար հայտնի են տարրաչափական բաղադրություններով FeH , Ni_2H , FeH_2 և FeH_3 պարզ հիդրիդները: Վերջին երկուսն արձանագրվել են միայն արգոնային մատրիցայում (մամլամայր): Հայտնի է նաև $Mg[FeH_6]$ կոմպլեքսային հիդրիդը, որը ստացվում է մագնեզիումի և երկաթի փոշիների խառնուրդը ջրածնի բարձր ճնշման տակ տաքացնելով.



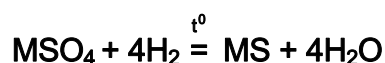
$[FeH_6]^{2-}$ իոնը ութանիստ է, դրա կայունությունը բացատրվում է 18-էլեկտրոնային թաղանթի առկայությամբ:

Քննարկվող խմբերի 3d-մետաղների համար ավելի կայուն են սև գույնի արսենիդի կառուցվածքով, ոչ տարրաչափական բաղադրություններով մոնոսուլֆիդները (MS), որոնք բնության մեջ հանդիպում են որպես հանքանյութեր:

Սուլֆիդները սովորաբար ստանում են փոշի մետաղները ծծմբի հետ համահալելով: Փոխազդեցությունը սկսվում է տաքացման ժամանակ, բայց ուղեկցվում է խառնուրդի շիկացմամբ: Անջատվող ջերմության պատճառով ծծմբի մի մասը գոլորշիանում է, ինչը հանգեցնում է տարրաչափության խախտման և խառնուրդային ֆազի առաջացման, օրինակ՝ Fe_3S_4 (գրեյզիտ հանքանյութ), Fe_7S_8 , $Fe_{11}S_{12}$, Co_9S_8 , Ni_9S_8 և $Ni_{17}S_{18}$: Հենց այդ պատճառով սուլֆիդների ստացման համար օգտագործում են ոչ ջրային լուծիչներով ամոնիումի սուլֆիդով նստեցումը.

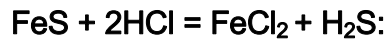


Սուլֆիդների ստացման հարմար եղանակ է ջրածնով կամ ջրածնի և ծծմբաջրածնի խառնուրդով սուլֆատների վերականգնումը՝



Ընտրելով ջերմաստիճանը՝ կարելի է հասնել առանձին ֆազերի քանակապես առաջացմանը, օրինակ՝ Fe_7S_8 (325 °C), Co_9S_8 (525 °C) և Ni_3S_2 (525 °C):

Երկաթի (II) սուլֆիդը (բնական պիրրոտին հանքանյութը) փոխազդեցում է թթուների լուծույթների հետ (նույնիսկ քացախաթթվի)։



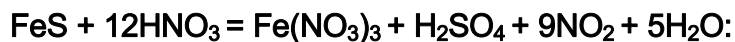
Միևնույն ժամանակ կոբալտի և նիկելի բյուրեղային սուլֆիդները լուծելիության արտադրյալի ցածր արժեքի պատճառով միայն շատ դանդաղ լուծվում են խիտ աղաթթվում, իսկ օքսիդիչ թթուներում՝ շատ արագ։



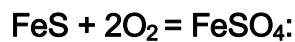
Ազոտական թթուն (50%) երկաթի (II) սուլֆիդին օքսիդացնում է մինչև եռարժեք նիտրատի։



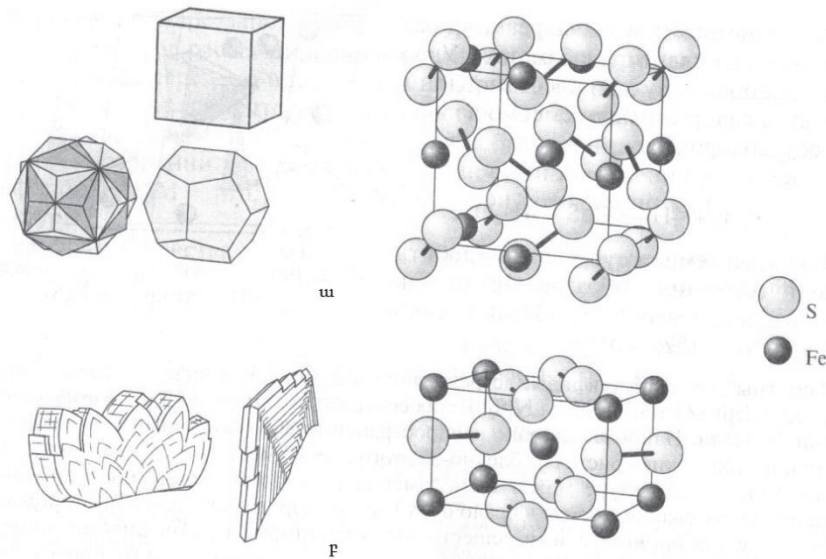
իսկ ավելի խիտ HNO_3 -ի դեպքում ռեակցիան ընթանում է այլ ընթացքով՝



Օդի թթվածինը երկաթի խոնավ սուլֆիդին օքսիդացնում է մինչև FeSO_4 (օքսիդանում է սուլֆիդային ծծումբը)։



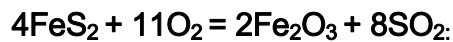
Հայտնի են նաև **երկսուլֆիդները**, որոնք բնության մեջ հանդիպում են հանքանյութերի ձևով՝ FeS_2 (պիրիտ), CoS_2 (գալտերիտ) և NiS_2 (վատսիտ)։ Դրանցում պարունակվում են հանտելի ձև հիշեցնող S_2^{2-} անիոններ։ Ավելի լայնորեն տարածված է հրաքարը՝ խորանարդային բյուրեղներ առաջացնող, մետաղական փայլով գունատ դեղին պիրիտը (երկաթային հրաքար)։ Պիրիտի կառուցվածքը հիշեցնում է NaCl -ի կառուցվածքը, որում նատրիումի ատոմները փոխարինված են երկաթի ատոմներով, իսկ քլորի ատոմները՝ երկսուլֆիդային խմբերով (նկ. 9.10, ա)։



Նկ. 9.10. Պիրիտի բյուրեղների ձևը և կառուցվածքը (ա), մարկագիտի կառուցվածքը (բ)

Բնության մեջ հանդիպում է նաև հաճախ բյուրեղախումբ առաջացնող մարկագիտը (ճառագայթային հրաքար): Այն պիրիտի շեղանկյունային ձևափոխությունն (նկ. 9.10, բ) է:

Առանց օդի հոսքի տաքացնելիս պիրիտը քայքայվում է FeS -ի և S -ի, իսկ օդում շիկացնելիս՝ օքսիդանում.

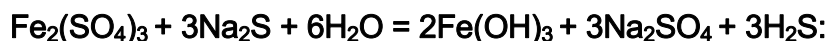


Երկաթի (II) սուլֆիդը օգտագործվում է լիթիումալյումինային բարձր ջերմաստիճանային կուտակիչների արտադրությունում:

Կոբալտի և նիկելի երկսուլֆիդները հումք են այդ մետաղների արտադրության համար:

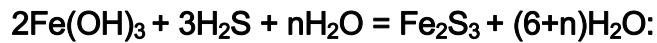
Կոբալտը և նիկելը նույնպես առաջացնում են խառը սուլֆիդներ (II, III) M_3S_4 Շափնելի կառուցվածքով Co_3S_4 (լիննեիտ) և Ni_3S_4 (պոլիդիմիտ):

Երկաթի (III) աղերի և ալկալիական մետաղների սուլֆիդների փոխազդեցության ժամանակ հիդրոլիզի հետևանքով ռեակցիան գերակշռելիորեն ընթանում է հիդրօքսիդի նստվածքի առաջացմամբ.



Ռեակցիան տեղի է ունենում անկայուն երկաթի (III) սուլֆիդի ($\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) առաջացման փուլով, որը սև փոշու ձևով կարելի է նստեցնել 0°C -ից ցածր ջերմաստի-

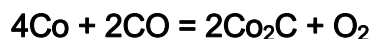
ճանում: Նույն նյութն է առաջանում նաև երկաթի (III) հիդրօքսիդի կախույթով 0°C -ում H_2S անցկացնելիս.



Երկաթի (III) առկայության ապացույց է ցինկի հիդրօքսիդի ամոնիակային լուծույթի փոխազդեցությունը դրա հետ, որը հանգեցնում է երկաթի (III) հիդրօքսիդի գորշ նստվածքի և սպիտակ ZnS -ի առաջացման:

Երկաթը ածխածնի հետ առաջացնում է տարբեր բաղադրություններով **կարբիդներ** (Fe_3C , Fe_2C և այլն), որոնցից կարևոր է **ցեմենտիտը** (Fe_3C): Այն մոխրագույն դժվարահալ ($t_{\text{հալ}}=1770^\circ\text{C}$) բյուրեղական նյութ է Ցեմենտիտը չեզոք է ջրի և քացախաթթվի հանդեպ, դրա վրա է հիմնված չուգունից դրա անջատումը քացախաթթվում լուծելով: Խիտ աղաթթուն քայքայում է ցեմենտիտը՝ անջատելով ջրածին և ածխաջրածինների խառնուրդներ: 600°C -ից ցածր ջերմաստիճանում քայքայվում է բաղադրիչ մասերի:

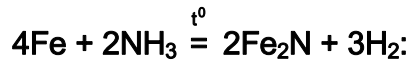
Հայտնի են **կոբալտի երկու կարբիդներ**: Co_2C բաղադրությամբ կարբիդը ստացվում է 200°C -ում կոբալտի և CO -ի փոխազդեցությամբ.



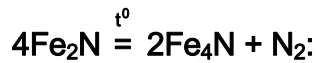
Այն ուղղակի սինթեզով հնարավոր չէ ստանալ, քանի որ 220°C -ից բարձր ջերմաստիճանում քայքայվում է: Կոբալտում ածխածնի պինդ լուծույթից սառեցման ժամանակ անջատվում է Co_3C բաղադրությամբ կարբիդը, որը նման է ցեմենտիտին, սակայն ի տարբերություն դրա՝ ցածր ջերմաստիճաններում անկայուն է: **Նիկելի կարբիդը** (Ni_3C) չնայած ձևականորեն նման է ցեմենտիտին, ավելի ռեակցիոնունակ է, այն ստացվում է Co_3C -ի նման:

Երկաթի ընտանիքի տարրերը **սիլիցիումի** հետ տաքացնելիս առաջացնում են տարբեր բաղադրություններով **սիլիցիդներ** (FeSi , Fe_2Si , FeSi_2 , CoSi , CoSi_2 , NiSi , Ni_2Si և $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$): Դրանք բոլորը դժվարահալ և ջերմապես կայուն նյութեր են:

Երկաթը ազոտի հետ չի փոխազդում: Պողպատի ազոտացումն իրականացվում է 500°C -ում տաքացված մետաղի վրա երկար ժամանակ ազոտով ազդելիս: Ազոտացման ժամանակ ազոտը պողպատի մակերևույթին առաջացնում է **նիտրիդների** շերտ, ինչը զգալիորեն բարձրացնում է դրա կարծրությունը և կերամաշության հանդեպ կայունությունը: Որոշ նիտրիդներ մետաղի բյուրեղական ցանցում ազոտի **ներդրման** միացություններ են ($\text{FeN}_{0,056}$ և $\text{FeN}_{0,076}$), ուրիշները (Fe_4N , Fe_3N և Fe_2N) **ինքնուրույն** ֆազեր են: Երկաթի Fe_2N բաղադրությամբ նիտրիդը ստացվում է թարմ վերականգնված երկաթը զազային ամոնիակի հետ տաքացնելով.



Տաքացնելիս 450°C այն ենթարկվում է ջերմային տրոհման.



Կոբալտի և նիկելի նիտրիդները (Co_2N և Ni_3N) ստացվում են երկաթի նիտրիդների նման: Դրանք փոխազդում են հիմքերի և թթուների լուծույթների հետ: CoN բաղադրության նիտրիդը NaCl -ի կառուցվածքով սև հրակիր նյութ է, այն փոխազդում է ոչ միայն հիմքերի և թթուների լուծույթների հետ, այլ նաև ամոնակի անջատումով ջրի հետ: CoN -ը հեշտորեն ստացվում է կոբալտի ամիդի ($\text{Co}(\text{NH}_2)_3$) քայքայմամբ:

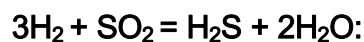
Երկաթը ֆոսֆորի հետ առաջացնում է ֆոսֆիդներ (FeP , Fe_2P , FeP_2 և FeP_4): Դրանք պայմանավորում են պողպատի սառը բեկունությունը:

Հայտնի են կոբալտի երեք (CoP_3 , CoP և Co_2P) և նիկելի ութ ֆոսֆիդներ (Ni_3P , Ni_5P_2 , Ni_{12}P_5 , Ni_2P , Ni_5P_4 , NiP , NiP_2 և NiP_3): Նշված բոլոր ֆոսֆիդները ստացվում են պարզ նյութերի փոխազդեցությամբ, ջրով և նոսր թթուներով չեն քայքայվում:

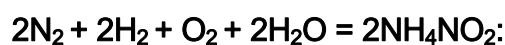
Երկաթի ընտանիքի տարրերի բոլոր **բորիդները** (M_2B , MB , իսկ նիկելի և կոբալտի համար M_3B և MB_2) դժվարահալ նյութեր են:

Պլատինոիդների երկտարր միացությունները: Դեռևս ամբողջովին պարզված չէ մոլեկուլային ջրածնի և պլատինի ու պալադիումի փոխազդեցության մեխանիզմը: Մթնոլորտային ճնշման և 80°C -ում պլատինը կլանում է 100 , իսկ պալադիումը՝ 900 ծավալ H_2 : Մինչև հիմա պարզված չէ՝ այդպիսի գործընթացի ժամանակ տեղի է ունենում քիմիական միացության առաջացում (հիդրիդներ), թե մետաղներում ջրածնի «ֆիզիկական» լուծում: Այսպես թե այնպես, այդ երևույթը իրական է:

Պալադիումի առկայությամբ ջրածինը ակտիվանում է և փոխում իր քիմիական հատկությունները. սենյակային ջերմաստիճանում և մթության մեջ այն ի վիճակի է SO_2 -ը փոխարկելու H_2S -ի, ClO_3^- -ը Cl^- -ի և այլն.



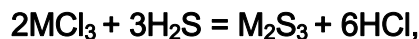
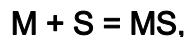
Պալադիումին հազեցրած ջրածինը թթվածնի և ջրի միաժամանակ առկայությամբ N_2 -ին փոխարկում է NH_4NO_2 -ի՝



Այսինքն՝ տեղի է ունենում սովորական ճնշման և ջերմաստիճանի պայմաններում մոլեկուլային ազոտի կապում: Այսպիսով, իր մեջ լուծված ջրածնի վրա պալադիումի կատալիտիկ ազդեցությունը անկասկած է:

Պլատինային մետաղներին ավելի տիպական են **MS** և **MS₂** միացությունները: 8-րդ խմբի տարրերը առաջացնում են միայն **RuS₂** և **OsS₂** **սուլֆիդներ**, իսկ 10-րդ խմբի տարրերը՝ (**Pd** և **Pt**) **մոնո- և երկսուլֆիդներ**: 9-րդ խմբի տարրերի սուլֆիդներն ավելի բազմազան են՝ **MS₂**, **M₂S₃**, **Rh₂S₅**, **IrS_{1.9}**, **IrS_{2.9}**: 8-րդ խմբի պլատինային տարրերը ավելի շատ ունակ են թթվածնի հետ միացություն առաջացնելու, քան ծծմբի հետ, իսկ հակառակը՝ 10-րդ խմբի տարրերն ունեն ծծմբի հանդեպ գերակշռելի խնամակցություն: Այդպիսի օրինաչափությունը պայմանավորված է d-մակարդակի ավարտմանը մոտիկության չափով արժեքական էլեկտրոնների ամպի մեծ փափկությամբ: Այդ փաստը հաստատում է գոյություն ունեցող ավելի «կոշտ» **Ru**-ի և **Os**-ի «**հորիզոնական նմանությունը**» պարբերական համակարգի 7-ր խմբի տարրերին, իսկ ավելի «փափուկ» պալադիումը և պլատինը՝ 11-րդ խմբի տարրերին:

Պլատինային մետաղների սուլֆիդները ստացվում են ուղղակի սինթեզով՝ կա՛մ աղերի, կա՛մ կոմպլեքսային միացությունների լուծույթներով ծծմբաջրածին անցկացնելով.



Ցածրարժեք սուլֆիդները (**Pd₁₆S₇** և **Rh₁₇S₁₅**) մետաղական փայլով նյութեր են: **Կարբիդներից** ստացված են **OsC**-ն և **RuC**-ն:

Պլատինային մետաղների սիլիցիդներն ունեն տարբեր բաղադրություններ՝ **OsSi₂**, **M₂Si₃** (**M** = **Ru**, **Rh**, **Os** և **Ir**), **MSi** (**M** = **Ru**, **Rh**, **Pd**, **Os**, **Ir** և **Pt**) և **M₃Si₂** (**M** = **Ru**, **Rh** և **Ir**):

Հայտնի են նաև տարբեր բաղադրություններով **ֆոսֆիդներ** (**MP₄**, **MP₂**, **MP** և **M₂P**) և **բորիդներ** (**M₂B₅**, **MB₂**, **MB**, **M₃B₂**):

9.12. ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Երկաթի եռյակի տարրերի կոմպլեքս միացությունները (ԿՄ): Այդ տարրերը, լինելով անցումային տարրեր, տիպիկ կոմպլեքսագոյացողներ են:

Ոչ լիովին ձևավորված d-էլեկտրոնային ենթամակարդակի առկայությունը հնարավոր է դարձնում կենտրոնական ատոմի ինչպես ցածրասպինային, այնպես էլ բարձրասպինային վիճակները, և, հետևաբար, ԿՄ-ները կարող են լինել **և՛ ներոլորտային, և՛ արտաոլորտային**: Բացի այդ՝ M^{3+} և M^{2+} կատիոնների փոքր չափսերը օժանդակում են կենտրոնական իոնների և լիգանդների միջև բավականին ամուր իոնական կապի առաջացմանը (իոն-իոնային և իոն-դիպոլային փոխազդեցություն): Այս ամենը լիգանդների բազմազանության հետ մեկտեղ (մոնոդենտատային, բազմադենտատային, թույլ և ուժեղ դաշտի և այլն) հնարավոր է դարձնում գործնականորեն անսահմանափակ թվով տարբեր բաղադրությամբ և հատկություններով ԿՄ-ի սինթեզը:

Երկաթի եռյակի տարրերը առաջացնում են կայուն ԿՄ-ներ՝ գտնվելով **M(II)** և **M(III)** արժեքային վիճակներում: ԿՄ-ի առաջացումը կայունացնում է քիչ կայուն օքսիդացման աստիճաններում միացությունները (**+2** երկաթի համար, **+3** կոբալտի և նիկելի համար):

+2 օքսիդացման աստիճանով ԿՄ-երը: M(II) կոմպլեքսներին, որպես կանոն, բնորոշ են 4 և 6 կոորդինացման թվերը (ԿԹ): ԿԹ = 6-ի դեպքում կոորդինացման բազմանիստ է **ութանիստը** կամ **քառանկյուն երկբուրգը** (աղավաղված ութանիստ): ԿԹ = 4 կոմպլեքսների համար, որոնք առաջացել են թույլ դաշտի լիգանդներով, կոորդինացման բազմանիստն ունի քառանիստ համաչափություն (այլ ոչ թե քառակուսի, ինչը բնորոշ է ուժեղ դաշտի լիգանդներով ԿՄ-ների համար):

Տվյալ համաչափական բաղադրության միևնույն լիգանդների հետ բարձրասպինային կոմպլեքսների համար Fe^{II} -ից Ni^{II} -ին անցման ժամանակ տեղի է ունենում կոմպլեքսների թերմոդինամիկական կայունության աճ: Ղա բացատրվում է պարբերությունում միատեսակ լիցքավորված իոնների d-էլեկտրոնների աճով:

Արժեքական կապերի եղանակի դիրքերից միատեսակ կոմպլեքսների մոտ Fe^{II} -ից Ni^{II} անցնելիս պետք է աճի ոչ միայն թերմոդինամիկական, այլ նաև կինետիկական կայունությունը (իներտությունը), չնայած բոլոր արտաքին օրբիտալային կոմպլեքսները, որոնք 3d-մակարդակի վրա ունեն չորսից (երկաթի համար) մինչև երկու (նիկելի համար) չզույգավորված էլեկտրոններ, պետք է մնան անկայուն: Մոլեկուլային օրբիտալների եղանակի տեսանկյունից այդ կոմպլեքսների անկայունությունը բացատրվում է փխրեցնող օրբիտալների վրա չզույգված էլեկտրոնների առկայությամբ: Իրոք, օրինակ, ամոնիակային կոմպլեքսների ($[M(NH_3)_6]^{2+}$) ջերմային կայունությունը և հիդրոլիզի հանդեպ կայունությունը աճում են երկաթից նիկել: Այսպես, անջուր պայմաններում ստացված $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$ -ը քիչ կայուն է, իսկ ջրով ակնթարթորեն քայքայվում է:



Այն դեպքում, երբ **կոբալտի** կոմպլեքսը կարելի է ստանալ ամոնիակ և ամոնիումի աղի ավելցուկ պարունակող ջրային լուծույթում, իսկ ջրային լուծույթում **նիկելի** նման կոմպլեքսը սինթեզելու համար նույնիսկ չի պահանջվում ամոնիումի աղի ավելցուկ:

M^{2+} -ի մոնոդենտատային լիգանդների հետ առաջացրած բարձրսպինային ութանիստային կոմպլեքսներին են պատկանում $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ **ակվաիոնները**, **հալոգենիդ իոններով** ԿՄ-ները, օրինակ՝ $(\text{U})_2[\text{FeF}_4]$, ինչպես նաև $(\text{U})_2[\text{M}(\text{NCS})_6]$ **ռոդանիդային** կոմպլեքսները:

Բազմադենտատային լիգանդներով ութանիստային կոմպլեքսներ են, օրինակ, կոբալտի և նիկելի **կոմպլեքսոնատները** և **β -երկկետոնատները**: Երկաթի (II)-ը բազմադենտատային լիգանդներով կոմպլեքսներում անկայուն է, քանի որ օդի թթվածնով և ջրով արագ օքսիդանում է՝ անցնելով թերմոդինամիկորեն կայուն Fe^{III} ԿՄ-ների:

B-երկկետոնատներից պարզագույնները՝ **ացետիլացետոնատները**, ջրային լուծույթից նստում են $[\text{M}(\text{AcAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ութանիստ կառուցվածքով բյուրեղահիդրատների տեսքով: Այդ միացությունները, ինչպես նաև $[\text{M}(\text{AcAc})_2\text{L}]$ բաղադրությամբ ութանիստ կոմպլեքսները, որտեղ $\text{L} = \text{dipy}$ (2,2'-երկպիրիդիլ) և phen (1,10-ֆենանտրոլին) ունեն խելատային կառուցվածք և կայուն են, մասնավորապես որոշակի ջերմաստիճաններում ($\sim 200^\circ\text{C}$) ընդունակ են վակուումում ցնդել, ինչը թույլ է տալիս դրանք օգտագործել, կոբալտի և նիկելի խառնուրդները բաժանել չափաբաժանման ցնդման եղանակով:

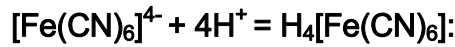
Թույլ դաշտի լիգանդներով առաջացած քառանիստային կառուցվածքով բարձրասպինային ԿՄ-ները պարունակում են **քառահալոգենիդային** կոմպլեքսներ, ինչպիսիք են $(\text{U})_2[\text{FeCl}_4]$, $(\text{U})_2[\text{CoX}_4]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ և Br), ինչպես նաև $(\text{U})_2[\text{NiBr}_4]$: Հայտնի են նաև երկաթի և կոբալտի ԿՄ-ներ, որոնք պարունակում են քառանիստ ռոդանիդ անիոն $[\text{M}(\text{NCS})_4]^{2-}$:

Ուժեղ դաշտի լիգանդները թույլ դաշտի լիգանդների նման M^{2+} իոնների հետ առաջացնում են կենտրոնական ատոմի տարբեր ԿԹ-երով կոմպլեքսներ: Այսպես, լավ հայտնի են **հեքսացիանոֆերատներ (II)** (նախկին անվանումը՝ ֆերոցիանիդ): Դրանք պարունակում են $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ անիոն, այդ թվում՝ նաև **արյան դեղին աղը** ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) և **հեքսացիանոերկաթային թթուն** ($\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$):

Արյան դեղին աղը ջրում լավ լուծվող, շիկացնելիս քայքայվող դեղին բյուրեղական նյութ է:

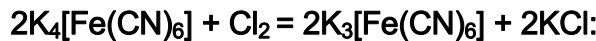


Թթվային լուծույթներում հեքսացիանոֆեռատ (II) իոնը չի քայքայվում, այլ փոխանակման ռեակցիայի շնորհիվ փոխարկվում է համապատասխան թթվի՝



Հեքսացիանոերկաթային թթուն անգույն բյուրեղային նյութ է, ջրային լուծույթում ցուցաբերում է բավականին ուժեղ թթվային հատկություններ: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ անիոնը տարբեր կատիոնների հետ առաջացնում է վատ լուծվող միացություններ ($\text{Ba}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ և այլն):

Լուծույթներում Fe^{2+} իոնի հետ փոխազդեցության ժամանակ նստում է $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ի սպիտակ նստվածք, իսկ Fe^{3+} իոնների հետ՝ «բեռլինյան լաջվարդի» կապույտ նստվածք: Օքսիդիչների ազդեցությամբ արյան դեղին աղը փոխարկվում է արյան կարմիր աղի.

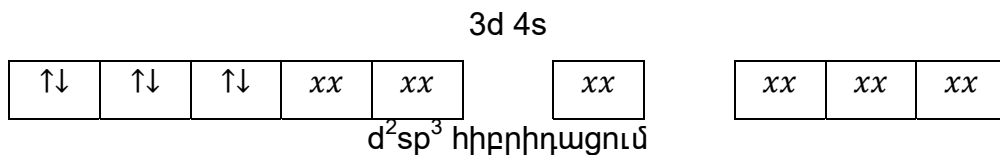


$[\text{Fe}(\text{CN})_4]^{4-}$ իոնը ցածրսպինային, կինետիկորեն իներտ է (անգործունյա), այդ պատճառով դանդաղ է ենթարկվում իոնափոխանակության.

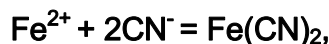


Արյան դեղին աղի կինետիկական իներտությունը դրա ոչ թունավոր լինելու գլխավոր պատճառն է:

Արժեքային կապերի եղանակի տեսանկյունից կոմպլեքսի իներտությունը բացատրվում է նրանով, որ այն ներօրբիտալային ցածրսպինային է (կինետիկական կայունությունը պայմանավորված է ազատ 3d-օրբիտալների բացակայությամբ, ինչպես նաև կենտրոնական ատոմի 3d-օրբիտալների ցածր էներգիայով. այդ օրբիտալները օգտագործվում են կոմպլեքսի վեց d^2sp^3 հիբրիդային օրբիտալների առաջացման համար): Պետք է նշել, որ Fe^{II} -ի d^6 -էլեկտրոնային կառուցվածքը բարենպաստ է (օպտիմալ) ութանիստային ներլորտային կոմպլեքսների առաջացման համար.



Լաբորատորիայում արյան դեղին աղը ստացվում է Fe^{II} -ի աղերի լուծույթի վրա աստիճանաբար կալիումի ցիանիդ ավելացնելով, ընդ որում՝ նախ անջատվում է $\text{Fe}(\text{CN})_2$ -ի դեղնագույն նստվածք.



հետո նստվածքը լուծվում է «նստեցնողի» ավելցուկում.

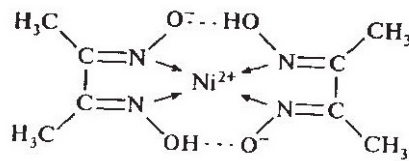


Լուծույթի գոլորշիացման կամ սառեցման ժամանակ բյուրեղանում է $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ բյուրեղահիդրատը:

Կոբալտ (II)-ը ցիանիդ իոնի հետ առաջացնում է կայուն, արտաքին ոլորտում քառաակվիլամոնիումի կատիոնով բյուրեղական կոմպլեքս ($(\text{R}_4\text{N})_3[\text{Co}(\text{CN})_5]$), որտեղ անիոնը քառանկյուն բուրգ է (կենտրոնական ատոմի ԿԹ = 5):

Նիկելի (II) ԿԹ = 4 ցածրասպինային կոմպլեքսների համար, օրինակ $(\text{U})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ առավել բնորոշ է քառակուսային համագործակցումը:

Նիկելի (II) բոլոր քառակուսային կոմպլեքսներն ունեն դեղնակարմիր-վարդագույն երանգ և դիամագնետիկ են: Վերջինս ցույց է տալիս չզույգված էլեկտրոնների բացակայությունը, այսինքն՝ դրանք ցածրասպինային, շատ կայուն ԿԹ-ներ են: Քառակուսային (ցածրասպինային դիամագնիսական) կոմպլեքսի մեկ այլ օրինակ է **նիկելի (II) երկմեթիլգլիօքսիմատը** կամ **երկացետիլերկօքսիմատը**.



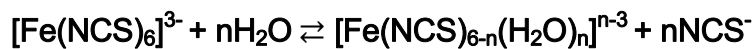
Նշված կոմպլեքսն առաջին անգամ սինթեզվել է Լ. Ա. Չուգակի կողմից: Նիկելի երկմեթիլգլիօքսիմատի կարմիր նստվածքի ստացման «**Չուգակի ռեակցիան**» $\text{N}-\text{OH}$ խմբավորումներում երկմեթիլգլիօքսիմի պրոտոնը Ni^{2+} իոնով փոխանակման մեջ է: Նիկելի երկմեթիլգլիօքսիմատի շատ ցածր լուծելիությունը ջրում օգտագործվում է այդ մետաղի որակական ու քանակական որոշման համար:

Մեծ նշանակություն ունի երկաթի եռյակի տարրերի կոմպլեքսագոյացումը կենսալիզանդների, մասնավորապես պորֆիրինային հատվածներ պարունակող սպիտակուցների հետ: Հատկապես կարևոր է **հեմոգլոբինը**՝ երկաթ պարունակող սպիտակուցային մոլեկուլը, որը կենդանիների և մարդու օրգանիզմներում կատարում է թթվածնի փոխանցողի դեր:

Կոբալտի (II) և որոշ չափով նիկելի (II) պորֆիրինային կոմպլեքսները նույնպես մասնակցում են մետաբոլիզմի գործընթացներին, մասնավորապես կոբալտի պորֆիրինային կոմպլեքսը կենսականորեն անհրաժեշտ վիտամին B_{12} -ն է:

+3 օքսիդացման աստիճան: ԿՄ-ներ առաջացնելու ժամանակ M(III) -ների համար բնորոշ են 6-ի և 4-ի հավասար կոորդինացման թվերը:

Երկաթ (III) թույլ դաշտի լիգանդների հետ առաջացնում է ութանիստային և քառանիստային կոմպլեքսներ: Հայտնի են նաև թույլ դաշտի լիգանդների հետ բարձրասպինային արտաքինօրբիտալային կոմպլեքսներ, օրինակ՝ **ֆտորիդային ԿՄ-ներ** ($(\text{U})[\text{FeF}_4]$, $(\text{U})_2[\text{FeF}_5]$), որոնց կառուցվածքում համապատասխանաբար առկա են $[\text{FeF}_6]$ -ի ութանիստերի շերտեր կամ շղթաներ, մոնոմերային ութանիստ պարունակող $(\text{U})_2[\text{FeF}_6]$ և $(\text{U})_2[\text{FeF}_5(\text{H}_2\text{O})]$ կոմպլեքսներ, ինչպես նաև քառանիստային անիոններով ԿՄ-ներ, օրինակ՝ $(\text{U})[\text{FeCl}_4]$: Անջատված է մուգ կարմիր գույնի բյուրեղական $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{NCS})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ միացությունը: $[\text{Fe}(\text{NCS})]^{3-}$ անիոնը ջրային լուծույթներում նշանակալի աստիճանով դիսոցվում է.



Հեքսառոդանֆեռատ (III)-իոնի կայունության ընդհանուր հաստատունի լոգարիթմը հավասար է 3,2 (հաջորդական հաստատունների լոգարիթմների արժեքները նվազում են 3-ից մինչև -1):

Կանաչ գույնի **կալիումի եռօքսալտոֆեռատ (III)-ը** ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) հետաքրքիր է նրանով, որ լույսի ազդեցության տակ (սկսած $\lambda < 490$ նմ), ի հաշիվ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ իոնների մինչև CO_2 օքսիդացման, քանակապես վերականգնվում է.



Բյուրեղական կալիումի եռօքսալտոֆեռատ (III)-ը ստացվում է երկաթի (III) սուլֆատի, կալիումի և բարիումի օքսալատների փոխազդեցությունից ստացված լուծույթի (BaSO_4 -ը անջատելուց հետո) գոլորշիացմամբ.



Ի տարբերություն մոնոդենտատային կոմպլեքսների՝ խելատ առաջացնող լիգանդների հետ առաջացրած կոմպլեքսները շատ կայուն են: Դեր է խաղում խելատային գործոնը: Օրինակ՝ շատ կայուն են երկաթի (III) ԿՄ-ները β -երկետոնատների հետ: Դրանցից պարզագույնը՝ **եռացետիլացետոնատը** ($[\text{Fe}(\text{AcAc})_3]$), տաքացնելիս ցնդում է առանց քայքայման: Դրա մոլեկուլում առկա է երեք վեցանդամ խելատային օղակ: Անկախ նրանից, որ դա պատկանում է բարձրասպինային միացություններին, իրեն պահում է ինչպես մոլեկուլային կառուցվածքով միացություն: Fe^{III} -լիգանդ կապի իոնային բաղադրիչը էկրանացվում է լիգանդի ածխաջրածնային ռադիկալների կողմից, որի արդյունքում միացության համար բնորոշ է միայն շատ թույլ միջմոլեկուլային փոխազ-

դեցուքունը: Ղրանով են բացատրվում քիչ բևեռային լուծիչներում լուծվելու և հեշտ ցնդելու ($t \sim 150^\circ\text{C}$) այդ նյութի հատկությունները:

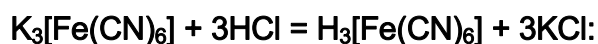
Բարձրասպինայինների թվին են պատկանում նաև **երկաթի կոմպլեքսները կոմպլեքսոնների** հետ, օրինակ՝ $(\text{U})[\text{Fe}(\text{EDTA})]$: Էթիլեներկամինքառաացետատ անիոնը (EDTA^{4-}) այդ կոմպլեքսներում որպես կանոն վեցադենտատային է: Սակայն նշված կոմպլեքսում Fe^{3+} -ի $\text{ԿԹ} = 7$, քանի որ EDTA^{4-} -ի ազոտի երկու և թթվածնի 4 ատոմներից բացի՝ ԿՄ-յան ներքին ոլորտում կա նաև ներոլորտային հիդրատային թթվածնի ատոմ: Մասնավորապես արտաքին ոլորտում նատրիում կատիոն պարունակող երկաթի կոմպլեքսոնատը չոր վիճակում համապատասխանում է $\text{Na}[\text{Fe}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ բանաձևին:

Գերակշռող համարժեքական կապով կոմպլեքսների համար $\text{ԿԹ} = 7$ բնորոշ է:

Ութանիստ համաչափության ուժեղ դաշտում առաջացած ԿՄ-ները պետք է լինեն ավելի կայուն, քան թույլ դաշտի լիգանդներով կոմպլեքսները:

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ իոնի մոտ հնարավոր է Յան-Թելլերի գործոնի թույլ արտահայտությունը, ինչը բերում է ութանիստի աղավաղման, ինչով էլ հավանաբար բացատրվում է այդ իոնի կինետիկական կայունությունը $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ իոնի համեմատությամբ, չնայած վերջինիս թերմոդինամիկական ցածր կայունության: Ղրա հետևանքով, ի տարբերություն արյան դեղին աղի, արյան կարմիր աղը թունավոր է: Արժեքական կապերի եղանակի տեսանկյունից, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ի հետ համեմատած, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ի մեծ անկայունությունը կարելի է բացատրել երկաթի (III) ԿՄ-ում չզույգված էլեկտրոնի առկայությամբ:

Արյան կարմիր աղի և աղաթթվի խիտ լուծույթների փոխազդեցությունից ստացվում է **հեքսացիանտերկաթաթթու (III)**.

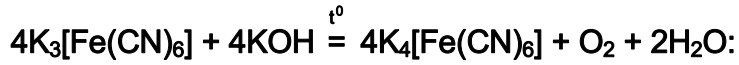


Ջրային լուծույթում այդ թթուն դիսոցման երեք աստիճաններում ցուցաբերում է ուժեղ թթվի հատկություններ, իսկ պինդ վիճակում դարչնագույն բյուրեղներ են:

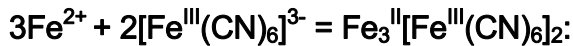
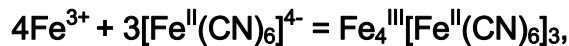
Արյան կարմիր աղը ուժեղ օքսիդիչ է, հատկապես ակտիվ է գործում հիմնային միջավայրում, օրինակ՝ մետաղական վոլֆրամը արյան կարմիր աղով հեշտ օքսիդանում է՝ վոլֆրամատ անիոնի ձևով անցնելով լուծույթ.



KOH-ի լուծույթի հետ 1:1 հարաբերությամբ $K_3[Fe(CN)_6]$ -ը տաքացնելիս Fe(III)-ը վերականգնվում է Fe(II)-ի և անջատվում է թթվածին.

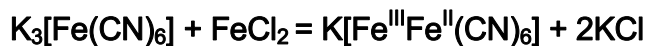
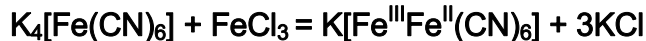


Կարմիր արյան աղի լուծույթի և Fe(III) աղերի լուծույթների փոխազդեցությունն ուղեկցվում է կանաչադարչնագույն երանգավորման առաջացմամբ, իսկ Fe(II) աղերի լուծույթներինը՝ կապույտ նստվածքի (կամ լուծույթի կապույտ գույնի, եթե այն նոսր է): Դրա համար Fe(II) և Fe(III) հեքսացիանոֆեռատները օգտագործվել են՝ համապատասխանաբար Fe(III) և Fe(II) միացությունները հայտնաբերելու համար: Երկար ժամանակ ենթադրվում էր, որ որակական քիմիական անալիզի ընթացքում արյան դեղին և արյան կարմիր աղերի և երկաթի (III) և երկաթի (II) աղերի փոխազդեցության հետևանքով առաջացած կապույտ գույնի նյութերն ունեն տարբեր բաղադրություն. Fe^{III} պարունակող համակարգում առաջանում է, այսպես կոչված, բեռլինյան լաջվարդ ($Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$), իսկ Fe^{II} -ի համակարգում՝ տուրնբուլյան կապույտ ($Fe_3^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_2$).



Սակայն, γ -ռեզոնանսային սպեկտրադիտարկման տվյալներից հետևում է, որ այդ երկու միացությունները նույնն են՝ $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot 6H_2O$ հիդրատացված կոմպլեքսը, որը պարունակում է բարձրասպինային Fe(III), և ցածրասպինային Fe(II)՝ 4:3 հարաբերությամբ:

Բեռլինյան լաջվարդից և տուրնբուլյան կապույտից բացի՝ հայտնի է նաև կապույտ գույնի «լուծելի բեռլինյան լաջվարդը ($K[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]$)», որի առաջացումը կարելի է ներկայացնել հետևյալ ռեակցիաներով.



Երկաթի հեքսացիանիդները առաջարկվում է օգտագործել ՀՀՏ-երի խառնուրդների չափազատման նստեցման եղանակով բաժանման համար, իսկ հեքսացիանիդի ածանցյալը՝ նատրիումի նիտրոպրուսիդը ($Na_2[Fe(NO)(CN)_5] \cdot 2H_2O$ մուգ կարմիր բյուրեղներ), սուլֆիդ և սուլֆիտ իոնների ազդանյութ է, որոնց առկայությամբ համապատասխանաբար առաջանում են մանուշակագույն և կարմիր երանգներ:

Նատրիումի նիտրոպրուսիդը կարելի է ստանալ՝ ազոտական թթվով $Na_3[Fe(CN)_6]$ -ի վրա ազդելով կամ, օրինակ, հետևյալ ռեակցիայով.



Կոբալտը +3 օքսիդացման աստիճանում ունի d^6 -էլեկտրոնային ուրվագիծ, որը կարող է առաջացնել շատ կայուն ցածրասպինային ԿՄ-ներ: Կոբալտ (III)-ը կոմպլեքսագոյացման առաջատարն է: Կոբալտ (III)-ի համար սինթեզված են մի քանի հազար ԿՄ-ներ:

Միայն թույլ դաշտում Co^{3+} իոնը պահպանում է բարձր սպինային վիճակը, ինչը բնորոշ է Co^{3+} չգրգռված իոնին: Այդպիսի իոններ պարունակվում են կոբալտ եռարժեք հեքսաֆտորկոբալտատներում ($(\text{U})_3[\text{CoF}_6]$ երկնագույն բյուրեղներ), որոնց բարձրասպինային բնույթը հաստատվում է հաշվարկային մոտ մագնիսական մոմենտի արժեքով ($\mu_{\text{էֆ}} = 4,3 \text{ էԲ}$): Սակայն արդեն միջին դաշտի լիգանդները, օրինակ NH_3 , Co^{3+} -ի հետ առաջանում են դիամագնիսական ցածրասպինային ԿՄ-ներ, այսինքն՝ տեղի է ունենում Co^{3+} -ի կատիոնի էլեկտրոնների զույգավորում:

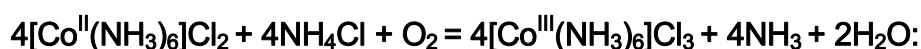
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -ամիակատի կայունությունը շատ ավելի բարձր է, քան $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ պարամագնիսական կոմպլեքսինը:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ իոններ պարունակող պինդ միացությունների ջերմային դիսոցումը սկսվում է միայն $\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ -ում: Այդ իոնը կայուն է խիտ H_2SO_4 -ի հանդեպ: Ծծմբական թթվով NH_3 -ի չեզոքացման բացակայությունը վկայում է այդ ԿՄ-ի իներտության մասին, ինչը կարելի է բացատրել նրանով, որ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -ը ներօրբիտալային կոմպլեքս է:

Կոմպլեքսագոյացումը կտրուկ փոխում է Co(III) -ի օքսիդավերականգնիչ բնութագրերը:

Եթե հիդրատների համար $E^\circ([\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}) = 1,8 \text{ Վ}$, ապա ամիակատների համար $E^\circ([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+})$ -ն կազմում է ընդամենը $0,1 \text{ Վ}$: Ահա թե ինչն է, հեքսաակվակոբալտ (II) իոնի հետ համեմատած, հեքսամինոկոբալտ (II) իոնի ավելի մեծ վերականգնիչ հատկության և $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ իոնի շատ թույլ օքսիդիչ հատկությունների պատճառը: Այսպիսով, նույնիսկ միջին դաշտի լիգանդները կայունացնում են Co(III) -ի միացությունները:

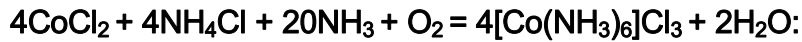
Co^{III} -ի ամիակային կոմպլեքսի ստացման պատրաստուկային եղանակներից է NH_4Cl -ի ավելցուկի առկայությամբ Co^{II} -ի ամիակային լուծույթի հագեցումը օդի թթվածնով.



Նշված եղանակով սինթեզված Co^{III} -ի հեքսամիակատն (կամ հեքսամինը) ունի նարնջագույն երանգ: Ենթադրվում է, որ NH_4Cl -ի դերը լուծույթում լիգանդի ամիակի

բարձր կոնցենտրացիան ապահովելու և միջավայրը չեզոքին մոտ պահելու մեջ (թափարգելային լուծույթ-բուֆեր) է:

Սովորաբար $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ -ը ստանում են՝ կատալիզատորի առկայությամբ (ակտիվացած ածուխ) լուծույթով անընդհատ օդի մղման պայմաններում կոբալտի (II) որևէ աղի լուծույթի վրա ամոնիակով ազդելով.



Եթե օքսիդացման գործընթացի ժամանակ չօգտագործվի կատալիզատոր, ապա՝ կառաջանա ալ կարմիր $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$:

Օդի թթվածնով $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ -ը օքսիդացնելիս հնարավոր է նաև առաջանան թթվային միջավայրում թթվածնի անջատմամբ $\{[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]_2(\text{O}_2)^{2-}\}^{4+}$ պերօքսիդային իոն պարունակող դարչնագույն ներկված միացություններ, ինչպես նաև գերպերօքսիդային $\{[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]_2(\text{O}_2)^-\}^{5+}$ իոն պարունակող կանաչ գույնի պարամագնիսական միացություններ:

Հայտնի են ամոնիակի հետ Co^{III} -ի մեծ թվով տարբեր բաղադրություններով և գույներով կոմպլեքսներ, օրինակ՝ կարմիր գույնի $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$, կանաչ տրանս- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, մանուշակագույն ցիս- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ և այլն:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_3$ կոմպլեքսն ունի ուժեղ հիմնային հատկություններ ($K^{\text{III}} = 10^{-2}$):

Կոբալտը առաջացնում է կոորդինացիոն իզոմերներ, օրինակ՝ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ և $[\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_2)_2]^+[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$, որոնցում կոմպլեքսային կատիոնի և անիոնի կենտրոնական ատոմը նույնն է, իսկ երկու լիգանդները (ամոնիակ և նիտրիտ-իոն) տարբեր ձևով են բաշխված կատիոնի և անիոնի միջև: Դա հնարավոր է կոբալտ (III)-ի ԿՄ-յան կինետիկական արգելակման շնորհիվ: Երկար ժամանակ չի հաստատվում հավասարակշռություն, որը ուղեկցվում է կատիոնային և անիոնային ԿՄ-ների բաղադրության միջինացմամբ:

Շատ մեծ է ուժեղ դաշտի լիգանդների հետ Co^{III} -ի առաջացրած ԿՄ-ների կայունությունը: Օրինակ՝ $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ կոմպլեքսը կառուցվածքով համանման է $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ին: Նշված կոմպլեքսի վրա թթուներով ազդելիս կարելի է ստանալ $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ թթվի անգույն բյուրեղներ: Ջրային լուծույթում դա եռիմն ուժեղ թթու է:

Հետաքրքրական են նաև մեկլիցք և երկլիցք կատիոնների միացությունները հեքսանիտրիտոկոբալտատ (III) ($[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$) անիոնների հետ, ընդ որում՝ կալիումի, ցեզիումի, ամոնիումի և արծաթի աղերը ջրում վատ են լուծվում, իսկ նատրիումի, մագնեզիումի և բարիումի աղերը՝ լավ: Այդ կոմպլեքսներում կոբալտի $\text{ԿԹ} = 6$:

$(\text{U})_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ կոմպլեքսները ստացվում են Co^{II} -ի միացությունների օքսիդացմամբ, օրինակ՝



$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ վատ լուծվող նստվածքի առաջացումը օգտագործվում է լուծույթում K^+ իոնների հայտնաբերման համար:

Նիկել (III)-ը այնքան ուժեղ օքսիդիչ է, որ միայն շատ քիչ թվով լիգանդներ, որոնք կայուն են օքսիդացման հանդեպ, կարող են դրա հետ առաջացնել ԿՄ-ներ: Օրինակ կարող են ծառայել մանուշակագույն, օդում կայուն ութանիստ անիոնով հեքսաֆտորիդային կոմպլեքսները ($(\text{U})_3[\text{NiF}_6]$), սակայն դրանք քայքայվում են ջրով:

Այլ օքսիդացման աստիճաններ: Երկաթի եռյակի տարրերի այլ օքսիդացման աստիճանով առաջացրած ԿՄ-ներից ուշագրավ են կարբոնիլները, որոնցից պարզագույններն ունեն հետևյալ բաղադրությունները՝ $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ և $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$: Չնայած այդ միացություններում կենտրոնական ատոմի զրոյական օքսիդացման աստիճանին՝ դրա կապը ածխածնի հետ շատ կայուն է:

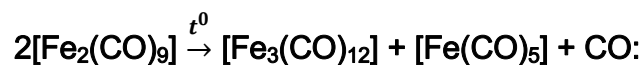
Երկաթի մոնոներային կարբոնիլը ($[\text{Fe}(\text{CO})_5]$) ստացվում է $150\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$ -ում 100 մթն ճնշման տակ նուրբ մանրացված երկաթի և CO -ի անմիջական փոխազդեցությամբ: Երկաթի կարբոնիլը դեղին գույնի հեշտ ցնդող ($t_{\text{հալ}} = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{ցռ}} = 103\text{ }^\circ\text{C}$), շատ թունավոր հեղուկ է: Օդի հետ առաջացնում է պայթուցիկ խառնուրդներ: $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ -ի մոլեկուլը կառուցված է ինչպես եռանկյուն բուրգ: Հիմքերի սպիրտային և ջրային լուծույթների հետ փոխազդում է՝ առաջացնելով հիդրիդային կոմպլեքս:



Մետաղական նատրիումի հետ փոխազդեցությունը հանգեցնում է քառակարբոնիլֆեռատի (-2) առաջացման.



Երկաթի հեղուկ կարբոնիլը ուլտրամանուշակագույնով ճառագայթելիս փոխարկվում է դեղնաոսկեգույն **երկմիջուկային կարբոնիլի** ($[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$) բյուրեղների: $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ -ի մոլեկուլը կարելի է պատկերացնել որպես **Fe-Fe** կապով ընդհանուր կողմ ունեցող երկու ութանիստ (CO -ի երեք խմբերը կամրջակային են): $100\text{ }^\circ\text{C}$ -ում այն քայքայվում է՝ փոխարկվելով $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ -ի և եռանկյունային կարբոնիլային կլաստերի.



Պինդ նյութում $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ -ի մոլեկուլը կարելի է դիտարկել որպես $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ -ի կամրջակային CO խմբերից մեկի $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ -ով տեղակայված արդյունք, ընդ որում՝ երկաթի երրորդ ատոմը գտնվում է առաջին երկուսից միևնույն հեռավորության վրա, այսինքն՝ երկաթի երեք ատոմները գտնվում են հավասարակողմ եռանկյան գագաթներում: Ջերմային տեսանկյունից կայուն են:

Արժեքական կապերի եղանակի դիրքից $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ -ի կայունությունը պայմանավորված է հինգ դոնոր ակցեպտորային կապերի առաջացմամբ (երկաթի արժեքական էլեկտրոնների զույգավորման հետևանքով ներքին օրբիտալների դատարկման արդյունքում).

Fe^0 չգրգռ. 3d 4s



Fe^0 գրգռ $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ -ում

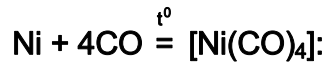


5 մոլեկուլ CO -ի էլեկտրոնները

Ենթադրվում է, որ CO -ի յուրաքանչյուր մոլեկուլ երկաթի ատոմի հետ ընդհանուր օգտագործման համար տրամադրում է ածխածնի ատոմի երկու էլեկտրոն: Իրականում երկաթի կարբոնիլներում քիմիական կապը չի սահմանափակվում դոնոր-ակցեպտորային փոխազդեցությամբ, այլ ներառում է նաև π -դատիվային կապ, նմանապես վերը դիտարկված Fe(II) և Fe(III) հեքսացիանիդների օրինակի: π -դատիվային կապի շնորհիվ կարբոնիլներում երկաթի ատոմի վրա արդյունարար լիցքը (0) ոչ թե բացասական, այլ դրական է:

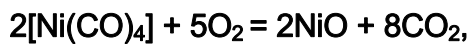
Կորբալտը չի առաջացնում միամիջուկ կարբոնիլ: Մետաղի փոշու CO -ի հետ փոխազդեցության ժամանակ ($150-200$ °C, ճնշումը $2,5 \cdot 10^7$ Պա) առաջանում է կարբոնիլային կլաստերի $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ նարնջակարմիր բյուրեղներ: $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ մոլեկուլը պարունակում է Co-Co կապ և կարող է ներկայացվել ընդհանուր կողով երկու եռանկյուն երկբուրգի տեսքով, այսինքն՝ ունի նույն կառուցվածքը, ինչ $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ -ը, բայց առանց մեկ CO կամրջակային խմբի: Թույլ տաքացման ժամանակ փոխարկվում է սև քառամիջուկային $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ կլաստերի:

Նիկելի քառակարբոնիլը ($[\text{Ni}(\text{CO})_4]$) կարբոնիլային դասի առաջին սինթեզված նյութն է: Այն ստացվել է մանր կտրտված նիկելի և CO -ի փոխազդեցությամբ.



Նիկելի քառակարբոնիլը անգույն, թունավոր հեղուկ է ($t_{\text{հռ}} = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$): $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ -ի մոլեկուլը ունի քառանիստ կառուցվածք: Նիկելի ատոմի և կարբոնիլային խմբի ածխածնի միջև կապը իրականանում է դոնոր-ակցեպտորային և π -դատիվային փոխազդեցության հաշվին: Նիկելի կարբոնիլում բոլոր CO-խմբերը եզրային են, ինչը պայմանավորում է կղզակային կառուցվածքը և համապատասխանաբար այդ միացության հեշտ ցնդելիությունը:

Օդում հեշտ օքսիդանում է.



իսկ հեղուկ ամոնիակում ալկալիական մետաղները դրան վերականգնում են մինչև $[\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}]^{2-}$ և $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ կարբոնիլային կլաստերների.



$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ -ի թունավորությունը և սովորական պայմաններում գոլորշու բարձր ճնշումը բարդացնում են այդ միացության գործնական կիրառությունը, չնայած այն պիտանի է բարձր մաքրության նիկելի ստացման, մասնավորապես գազային ֆազից նիկելի թաղանթային ծածկույթների նստեցման համար (Ni-ի և CO-ի քայքայվում է թույլ տաքացման ժամանակ):

Ածխածնի (II) օքսիդը՝ որպես ուժեղ դաշտի լիզանդ, մտնում է խառը լիզանդային կոմպլեքսների բաղադրության մեջ, օրինակ՝ $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]$, $\text{K}_2[\text{Co}(\text{CO})(\text{CN})_3]$ և $[\text{Ni}(\text{CO})_n(\text{PF}_3)_{4-n}]$, որոնցում կենտրոնական ատոմներն ունեն օքսիդացման ցածր աստիճան: Այն կարող է լինել 0-ից տարբեր, եթե լիզանդներից մի մասն ունի բացասական լիցք, ինչը ամեն դեպքում չի փոխում կարբոնիլային ԿՄ-ներում կապի համարժեքային բնույթը:

Կոբալտը և նիկելը առաջացնում են **ցիանիդային կոմպլեքսներ** ցածր օքսիդացման աստիճաններում՝ $\text{K}_3[\text{Co}^{\text{I}}(\text{CN})_4]$ և $\text{K}_4[\text{Ni}^{\text{0}}(\text{CN})_4]$:

Նիկելի (IV)-ի համար ստացված են կարմիր գույնի դիամագնիսական կոմպլեքսներ $(\text{U})_2[\text{NiF}_6]$, որոնք ուժեղ ֆտորօքսիդիչներ են, ինչպես նաև նատրիումի և կալիումի $(\text{U})[\text{NiO}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ բաղադրությամբ աղերը, դրանց բյուրեղական կառուցվածքում պարունակվում է $[\text{NiO}_6]$ և $[\text{IO}_6]$ ութանիստեր:

Պլատինոիդների կոմպլեքսային միացությունները: Կոմպլեքսագոյացման հակումով պլատինային մետաղներին զիջում են նույնիսկ երկաթի եռյակի տարրերը: Պլատինային

տարրերի էլեկտրոնային թաղանթները լիզանդների դոնորային ատոմների հետ համարժեքային կապ առաջացնելու համար օժտված են բավականին փափկությամբ: Դրա հետևանքով պլատինոիդների կոմպլեքսների նշանակալի մասը նույնիսկ թույլ դաշտի լիզանդների հետ (օրինակ՝ հալոգենիդ իոնների հետ) ցածրասպինային են:

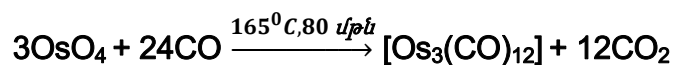
Պլատինային տարրերն առաջացնում են տարբեր տեսակների ԿՄ-ներ.

- **Կատիոնային՝** ջրի, ամոնիակի, ամինների և այլ նման մոնոդենտատային չեզոք լիզանդների հետ,
- **Անիոնային՝** մոնո կամ երկդենտատային լիզանդների հետ (ուժեղ և թույլ թթուների անիոններ) և բազմադենտատային լիզանդների հետ խելատային կոմպլեքսներ,
- **Չեզոք՝** այնպիսի մոնո- կամ երկդենտատային լիզանդների հետ, ինչպիսիք են ածխածնի (II) օքսիդը, եռալկիլ- և եռֆենիլֆոսֆինը և այլն:

Զրոյական օքսիդացման աստիճան պլատինային տարրերը իրականացնում են **կարբոնիլներում**, որոնք պարբերական համակարգում եռյակ առաջացնող ամեն մի խմբի պլատինային տարրի համար տարրաչափությամբ, կառուցվածքով և հատկություններով նույնն են: Այսպես, **8-րդ խմբի պլատինային** մետաղները իրենց թեթև նմանակի նման (երկաթ) առաջացնում են իրենցից ցնդող հեղուկ ներկայացնող **[Ru(CO)₅]** և **[Os(CO)₅]** կարբոնիլներ:

Պարզ կարբոնիլների հետ մեկտեղ ռուբենիումը և օսմիումը առաջացնում են տարատեսակ կարբոնիլային **կլաստերներ**, որոնք բարձրակարգ բորանների նման ենթաբաժանվում են կլոզո-, նիդո- և արեխնոածանցյալների:

Եռմիջուկային օսմիումի կարբոնիլը ստացվում է ավտոկլավում քառօքսիդը **CO**-ի միջավայրում տաքացնելով.



Բազմամիջուկային կլաստերները ջերմապես ավելի կայուն են, քան պարզ կարբոնիլները: Օդում դրանք կայուն են, իսկ տաքացնելիս քայքայվում են, օրինակ՝ օսմիումի դեղին բյուրեղական եռմիջուկային կարբոնիլը **210 °C**-ում քայքայվում է՝ առաջացնելով տարբեր կլաստերների խառնուրդ, որում գերակշռում է հեքսամերը **[Os₆(CO)₁₈]**:

9-րդ խմբի պլատինային տարրերը կոբալտի նման ձևավորում են **M-M** կապ պարունակող հեշտահալ բյուրեղային դիմերային կարբոնիլներ (**[M₂(CO)₈]**): Ռոդիումը և իրիդիումը նույնպես առաջացնում են կլաստերային կարբոնիլներ, որոնք հաճախ պարունակում են մի քանի տասնյակ մետաղի ատոմներ, օրինակ՝ **[Rh₁₄(CO)₂₅]⁴⁺**:

Ի տարբերություն նիկելի՝ 10-րդ խմբի պլատինային տարրեր պալադիումը և պլատինը $[M(CO)_4]$ կարբոնիլներ չեն առաջացնում: Սակայն պալադիումի և պլատինի համար սինթեզված են բազմաթիվ խառը լիգանդային կարբոնիլային կոմպլեքսներ:

+2 օքսիդացման աստիճանը ավելի բնորոշ է պալադիումի և պլատինի կոմպլեքսային միացությունների համար: Դրանք բազմաթիվ քառակուսային համաչափությամբ շատ կայուն կոմպլեքսներ են: Դրանց թվում են ամոնիակով $[M(NH_3)_4]^{2+}$ և հալոգենիդ-իոններով $[MX_4]^{2-}$ կոմպլեքսները (ֆտորիդ իոնի «կոշտության» պատճառով ֆտորիդային ածանցյալները ստացված են միայն պալադիումի համար), ինչպես նաև խառը լիգանդային կոմպլեքսները ($[Pt(NH_3)_nCl_{4-n}]^{n-2}$): Ավելի կայուն են քառացիանոպալադատ (II) և քառացիանոպլատինատ (II) անիոնները: Քառացիանոպլատինային թթուն ($H_2[Pt(CN)_4] \cdot 5H_2O$) ստացված է բյուրեղային վիճակով: Ջրային լուծույթում այն ցուցաբերում է ուժեղ թթվի հատկություն: Պալադիումի (II) և պլատին (II)-ի համար ստացված են օքսալատային ($[M(C_2O_4)]$) ու ռոդանիդային ($[M(SCN)_4]^{2-}$) կոմպլեքսները:

+3 օքսիդացման աստիճանը ավելի բնորոշ է 8-րդ և 9-րդ խմբերի պլատինային տարրերի կոմպլեքսների համար, որոնցում, որպես կանոն, կենտրոնական ատոմի կոորդինացման թիվը 6 է: Որպես լիգանդ՝ մնացածների հետ միասին հանդես են գալիս հալոգենիդ-իոնները և ամոնիակը (մի շարք տարրերի համար ստացված են ներքին ոլորտում ինչպես ամոնիակ, այնպես էլ հալոգենիդ-իոններ պարունակող խառը կոմպլեքսներ), օքսալատ- և ռոդանիդ-իոնները (Ru-ի, Rh-ի և Ir-ի համար) և ցիանիդ-իոններ (Rh-ի և Ir-ի համար):

Բոլոր պլատինային տարրերն առաջացնում են կոմպլեքսային միացություններ, որոնցում դրանք ցուցաբերում են **+4 օքսիդացման աստիճան**: Հիմնականում դրանք ութանիստային համաչափությամբ կոորդինացման բազմանիստ ունեցող ցածրասպինային կոմպլեքսներ են (հալոգենիդային, ամիակատային և խառը լիգանդային): Օքսալատ-իոնը բոլոր այդ կոմպլեքսներին վերականգնում է մինչև պլատինի (II) ածանցյալների.

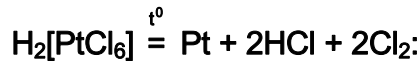


Պլատինի (IV) կոմպլեքսների ստացման ընդհանուր եղանակ է երկարժեք կոմպլեքսների օքսիդացումը, օրինակ՝

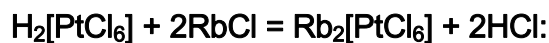


Պլատինքլորաջրածնական (հեքսաքլորապլատինային) թթուն ($H_2[PtCl_6]$) պլատինի (IV) կոմպլեքսների մեջ ամենակարևոր գործնական նյութն է: Դա հիմնականում օգտա-

գործվում է պլատինի այլ միացություններ ստանալու համար, իսկ թթուն ստացվում է **Pt**-ը արքայաջրում լուծելով: Դրա լուծույթը դեղին է, իսկ պինդ վիճակում նման է կարմրադարչնագույն բյուրեղների: Մինչև **600 °C** տաքացնելիս տեղի է ունենում պլատինի անջատումով ջերմատարրալուծում.



Չնայած այդ թթվի բազմալիցք կատիոնների՝ աղերը ջրում լուծվում են, միալիցք կատիոնները (**K⁺, Rb⁺, Cs⁺** և **NH₄⁺**) **[PtCl₆]²⁻** անիոնի հետ առաջացնում են դժվարալույծ աղեր, այդ պատճառով պլատինքլորջրածնական թթուն օգտագործվում է ծանր ալկալիական մետաղների համար որպես ազդանյութ.



Պլատինային տարրերին +5 օքսիդացման աստիճանը բնորոշ է [MF₆]⁻ անիոն պարունակող ֆտորիդային կոմպլեքսներին, այդ թվում՝ O₂[PtF₆] և [XeF][PtF₆]:

Ինչպես և պետք էր սպասել, **+6 օքսիդացման աստիճանը բնորոշ է ռութենիումի և օսմիումի կոմպլեքսների համար:** Գործնականում բոլոր կոմպլեքսային միացությունները խառը լիզանդային են և հալոգենիդ-, ցիանիդ- և այլ անիոնների հետ պարունակում են թթվածնի ատոմներ, օրինակ՝ **(UO₂)₄[OsO₄F₂], (UO₂)₂[OsO₂F₄], (UO₂)₂[OsO₂(C₂O₄)₂]** և այլն, այսինքն՝ **օքսկոմպլեքսներ են:**

9.13. ՈՒԹԻՑ ՏԱՍՆԵՐՈՐԴ ԽՄԲԵՐԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ԴԵՐՈՆ

Երկաթի եռյակի տարրերը կատարում են կենսաբանական կարևոր դեր: **Երկաթը** դասվում է կենսականորեն անհրաժեշտ («անփոխարինելի») տարրերի թվին («կյանքի մետաղներ»): Բույսերում երկաթի զանգվածային բաժինը կազմում է **0,02 %**, իսկ կենդանիների օրգանիզմում՝ **0,01 %**: Մարդու օրգանիզմում 70 կգ կշռին ընկնում է մոտ 5 գ երկաթ: Երկաթը մտնում է շատ խմորիչների (ցիտոքրոմ, գերկատալազներ, պերօքսիդազներ և այլն): Որոշ սպիտակուցներ կատարում են երկաթի տեղափոխիչի դեր. օրգանիզմում երկաթի **57%-ը** բաժին է ընկնում արյան հեմոգլոբինին, **7%-ը** մկաններին (միոգլոբին), **16%-ը** կապված է հյուսվածքների մետաղախմորիչների հետ, իսկ **20%-ը** պաշարն է, որը պահպանվում է լյարդում, ողնուղեղում, փայծաղում և երիկամներում: Օրգանիզմին երկաթի ավելցուկից պաշտպանում է հատուկ **ապոֆերիտին** խմորիչը,

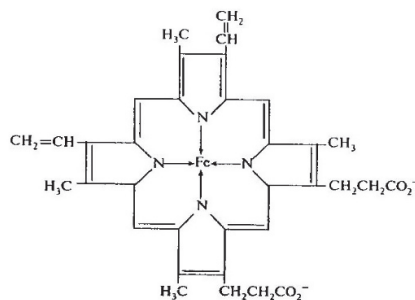
որը գտնվում է աղիքների լորձաթաղանթում և թույլ չի տալիս երկաթի ավելցուկի յուրացումը:

Երկաթի պակասի դեպքում մարդու օրգանիզմում զարգանում է վիճակի ընդհանուր թուլությամբ, մաշկի անբնական գունատությամբ ուղեկցվող արյան հիվանդություն (սակավարյունություն): Երեխայի ուղեղի ձևավորման պարբերությունում երկաթի սակավարյունությունը խանգարում է դրա զարգացմանը, քանի որ թթվածնի փոխադրամիջոց է երկաթը:

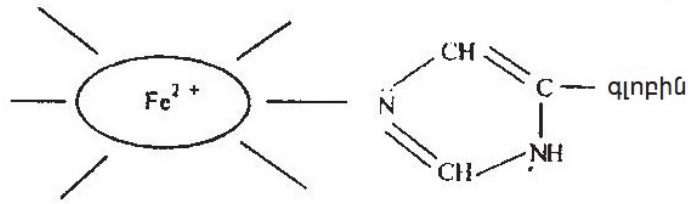
Սննդի միջոցով ստացվող 5 մգ երկաթից միայն 15%-ն է յուրացվում մարդու օրգանիզմի կողմից: Վիտամինները և բուսական սնունդը օժանդակում են երկաթի յուրացմանը, սակայն թրթնջկաթվի և ֆիտինային թթվի առկայության դեպքում այն աղիքներում չի ներծծվում: Ղա պատճառներից մեկն է, որը պայմանավորում է սննդում օգտագործելու մթերքներ, որոնք պարունակում են 2-3 անգամ ավելի երկաթ, քան օրական չափաքանակն է:

Շատ երկաթ է պարունակում սալորի հյութում, դդումի և արևածաղկի սերմերում, խաղողում: Սև հացը, կոպիտ աղացած ալյուրի հացը նույնպես հարուստ են երկաթով: Սակայն երկաթը լավ յուրացվում է կենդանական ծագումով սննդից՝ 15-20%: Եթե բուսական և կենդանական ծագումով սնունդները օգտագործվում են միասին, ապա երկաթի յուրացումը աճում է երեք անգամ:

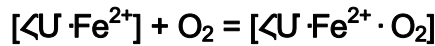
Հեմոգլոբինը (ՀԳ) բաղադրությամբ բարդ սպիտակուց է, որը պարունակում է նաև ոչ սպիտակուցային խումբ՝ **Հեմ**, որին բաժին է ընկնում հեմոգլոբինի մոտ 4%-ը: Հեմը երկաթի (II)-ի կոմպլեքսն է մակրոցիկլիկ լիզանդի՝ **պորֆիրինի** հետ և ունի հարթ կառուցվածք.



Այս կոմպլեքսում երկաթի ատոմը կապված է ազոտի չորս դոնորային ատոմների հետ, ընդ որում՝ երկաթի ատոմը գտնվում է պորֆիրինային օղակի կենտրոնում: Երկաթի ատոմը հինգերորդ կապը առաջացնում է **հիստիդինի** (գլոբինի ամինոթթվային մնացորդ) իմիդազոլային խմբի ազոտի հետ.



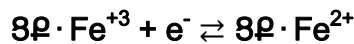
Հենում երկաթի վեցերորդ օրբիտալն օգտագործվում է թթվածինը կապելու համար: Այդ օրբիտալը մասնակցում է նաև օրգանիզմում արտադրված ածխածնի մոնօքսիդի հետ կապի առաջացմանը: Հենոզլոբինի ֆիզիոլոգիական գործառույթը պայմանավորված է թթվածնի հակառակ կլանման և թոքերից հյուսվածքների փոխադրմամբ.



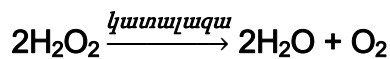
դեզօքսիհենոզլոբին օքսիհենոզլոբին

Նույն սխեմայով է փոխազդում հենոզլոբինը ածխածնի (II) օքսիդի հետ, բայց կարբոնիլհենոզլոբինի ($\text{U} \cdot \text{Fe}^{2+} \cdot \text{CO}$) կայունության հաստատունը գրեթե 200 անգամ մեծ է, քան օքսիհենոզլոբինինը: Այդ պատճառով CO շնչելու ժամանակ հենոզլոբինի մեծ մասը փոխարկվում է կարբոնիլ հենոզլոբինի, ինչը խանգարում է թթվածնի տեղափոխմանը և առաջացնում է օրգանիզմի արագ թունավորմանը: Հենոզլոբինը կորցնում է թթվածին տեղափոխելու և CO_2 -ը օրգանիզմից դուրսնղման ունակությունը:

Մարդու և կենդանիների օրգանիզմում օքսիդավերականգնման գործընթացները կենսական էներգիայի գլխավոր աղբյուրն են: Էլեկտրոնների փոխադրումը այդ դեպքում իրականացվում է երկաթ պարունակող խմորիչների՝ ցիտոքրոմների (**ՑՔ**) մասնակցությամբ.

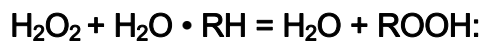


Իր կառուցվածքում հեն ունեցող կատալազա խմորիչը, որի կենտրոնում գտնվում է երկաթ (III), կատալիզում է մետաբոլիզմի ռեակցիաներում առաջացած ջրածնի պերօքսիդի քայքայման ռեակցիան.



Այդ ռեակցիան ընդունում է հսկայական արագությամբ (մեկ մոլեկուլ կատալազան կարող է քայքայել 44 000 մոլեկուլը 1 վրկ-ում): Սա կյանքի էներգիայի կարևոր աղբյուր է:

Մյուս հեմոպարունակող խմորիչը՝ պերօքսիդազան, արագացնում է ջրածնի պերօքսիդով օրգանական նյութերի (RH) օքսիդացումը.



Օրգանիզմում երկաթի ավանդադրումը (կուտակումը) իրականացվում է **ֆեռիտին** սպիտակուցի օգնությամբ, որը 460 000 մոլեկուլային զանգվածով կենսակլաստեր է:

Ռեցիկուլոցիտներ (որտեղ սինթեզվում է հեմոգլոբին) երկաթի իոնների տեղափոխումն իրականացվում է **երկաթ պարունակող սպիտակուցներով**, օրինակ՝ **տրանսֆերիններով**:

Տրանսֆերինը մոտ 80 000 մոլեկուլային զանգվածով **գլիկոպրոտեին** է: Դա կազմված է մեկ պոլիպեպտիդային շղթայից, որը ոլորված է այնպես, որ առաջացնում է երկու կոմպակտ մաս, որոնցից յուրաքանչյուրը ի վիճակի է կապել մեկ իոն երկաթ (III):

Կաթնասունների օրգաններում երկաթը հիմնականում կուտակվում է **ֆեռիտինի և հեմոսիդերինի** ձևով: Հավանաբար հեմոսիդերինը ֆեռիտինի քայքայման արդյունք է: Ֆեռոտինը ջրալույծ սպիտակուց է, որը կազմված է 24 միատեսակ ենթամիավորներից: Դրանք առաջացնում են սնամեջ գնդաձև թաղանթ, որի արտաքին տրամագիծը **0,125 նմ** է, իսկ խոռոչինը՝ **~0,07 նմ**: Ներքին խոռոչում գտնվում է միցելյար միջուկը, որը կազմված է երկաթի (III) կոմպլեքսային օքսիհիդրօքսոֆոսֆատից (**[FeO(OH)]₈·[FeO(H₂PO₄)]**): Երկաթի պարունակությունը միցելյարում մոտ **57 %** է: Սպիտակուցային թաղանթը ծակում են մոտ 1 նմ տրամագծով վեց խողովակներ: Դրանք երկաթի պահեստավորման և դուրս տրման ուղիներ են:

Թթվածնի փոխադրիչներ արյան կարմիր գնդիկներում, որոնք ունեն մոտ **7 մմկ** տրամագիծ և **~2 մմկ** հաստություն, պարունակում են միջինը 280 միլիոն մոլեկուլ հեմոգլոբին, իսկ յուրաքանչյուր մոլեկուլում՝ 1 ատոմ երկաթ: Արյան կարմիր գնդիկները առաջանում են ողնուղեղում, որտեղից ընդունվում են լյարդում և փայծաղում՝ տալով դրանց երկաթը, որը այդտեղ կուտակվում է «մինչև պահանջարկ»: Երկաթը անջատելուց հետո արյան կարմիր գնդիկների մնացորդները օրգանիզմից հեռացվում են նյութափոխանակության այլ արգասիքներով:

Երկաթը անհրաժեշտ է ոչ միայն արյան կարմիր գնդիկների արարման, այլ նաև մկանների աշխատանքի, ինչպես նաև կենսականորեն կարևոր գործողության խթանող, հատկապես ուղեղի գործվածքների, մետաղախմորիչների սինթեզի համար:

Կոբալտը նույնպես կենսականորեն անհրաժեշտ տարր է: Նա պատկանում է միկրոտարրերին, բայց կատարելով բազմազան գործընթացներ՝ կարևոր դեր է խաղում կենդանական ու բուսական աշխարհի կենսագործունեության մեջ: Կոբալտի պարունակությունը բույսերում և կենդանիների օրգանիզմներում կազմում է համապատասխանաբար (**2-10⁻⁵ % և 10⁻⁶-10⁻⁵ %**), իսկ մարդու օրգանիզմում՝ **10⁻⁵-10⁻³ %**:

Կոբալտը օրգանիզմում գտնվում է նախևառաջ **B₁₂ վիտամինի (Co³⁺-ի կոմպլեքսային պորֆիրինատ)** ձևով: Այդ հեմոգլոբինին նման կառուցվածքով կոմպլեքսում կոբալտի կոորդինացման թիվը **6** է:

Շատ խմորիչային համակարգերում գործում է ոչ թե «ազատ» **B₁₂** վիտամին, այլ, այսպես կոչված, **կոֆակտորները**: Կոֆակտորը խմորիչի հեշտ բաժանվող և ակտիվ մասը: Մնացած ոչ ակտիվ սպիտակուցային մասն անվանվում է **ապախմորիչ**: Կոֆերմենտը կատարում է երկու հիմնական գործառույթ. 1) ապահովում է մեթիլային խմբերի փոխադրամիջոցը և 2) մասնակցում է ջրածնի փոխանցման ռեակցիաներին.



Կոբալտը մասնակցում է արյունաստեղծման գործընթացին, ինչպես նաև ազդեցություն է ունենում ածխաջրածնային, սպիտակուցային և ճարպային փոխանակման վրա:

Սակավարյունության հետ բոլոր հիվանդությունների (վարակիչ, թունավոր, չարորակ ուռուցքով) գլխավոր պատճառ է կոբալտի պակասությունը: Սակավարյունության ժամանակ բժիշկները սովորաբար նշանակում են օրական տարբեր պատրաստուկների ձևով 50-150 մգ կոբալտ:

Քանի որ կոբալտն ապահովում է ենթաստամոքսային գեղձի նորմալ գործունեությունը, այն ունի կարևոր նշանակություն շաքարախտով հիվանդների սննդում: Բացի դրանից՝ կոբալտը կարգավորում է փոխանակային գործընթացները, մասամբ՝ արյունում ադրենալինի քանակությունը և անհրաժեշտ է սպիտակուցների առաջացման ժամանակ ամինոթթուների փոխանակմանը: Կոբալտը ծանր հիվանդություններից հետո ակտիվորեն մասնակցում է օրգանիզմի վերականգնմանը:

Սննդամթերքներից կոբալտ պարունակվում է ցորենում և հնդկաձավարում (1 կգ-ում 0,35 մգ), ինչպես նաև եգիպտացորենում և կակաոյում: Կոբալտի հիմնական սննդային աղբյուր են լյարդը, երիկամները, թթու կաթը և ձուն:

Նիկելը խառնուրդային տարր է, սակայն հաստատուն առկա է բուսական ($5 \cdot 10^{-5}$ %) և կենդանական ($1 \cdot 10^{-6}$ %) օրգանիզմներում: Երկաթի և կոբալտի համեմատ մարդու օրգանիզմում նիկելի համեստ դերը պայմանավորված է դրա շատ միացությունների, այդ թվում՝ նաև կոմպլեքսային, բարձր քիմիական պասիվությամբ: Ընդ որում՝ նիկելը կոբալտի նման մասնակցում է արյունաստեղծմանը և ազդում է ածխաջրածնային փոխանակման վրա: Սակայն նիկելը պատկանում է **թունավոր** տարրերի թվին և ընկնելով կենդանի օրգանիզմ՝ առաջացնում է թունավորում:

Պլատինային մետաղների կենսաբանական դերը: Դրանց կենսաբանական դերի մասին տվյալների սակավության պատճառով դժվար է դատել: Սակայն վերջին ժամանակներում իրականացված բազմաթիվ հետազոտությունները ցույց են տվել, մի կողմից, որոշ պլատինային մետաղների թունավոր լինելը, մյուս կողմից՝ մի շարք կոմպլեքսային միացությունների հեռանկարային կիրառությունը այնպիսի վտանգավոր հիվանդության բուժման համար, ինչպիսին է չարորակ ուռուցքը:

Որպես միկրոտարրեր՝ **ռութենիումը և օսմիումը** օրգանիզմի կենսագործունեության համար դեր չեն խաղում, ինչը բացատրվում է մետաղների և տարատոմ միացությունների չեզոքությամբ:

Ռոդիումը և իրիդիումը իրենց քիմիական չեզոքությամբ նույնպես չեն ցուցաբերում նկատելի կենսաբանական ակտիվություն:

Պալադիումի և պլատինի համատոմ և տարատոմ միացությունների չեզոք բնույթը կանխորոշում է դրանց ոչ զգալի կենսաբանական դերը: Սակայն պարզված է, որ պլատինային որոշ կոմպլեքսային միացություններ ունեն հակաուռուցքային ակտիվություն: Այսպես, ցիս-երկթլորերկամինպլատինատ (II)-ը արդյունաբար ճնշում է որոշ տեսակի չարորակ նորագոյացությունների բջիջների աճը:

Չարորակ ուռուցքների վրա այդ նյութի բուժական ազդեցությունը պայմանավորված է այդ կոմպլեքսում քլորիդ իոններն այնպիսի կենսալիզանդներով, ինչպիսին են սպիտակուցների ամինոթթվային հատվածները՝ փոխանակմամբ. հենց որ վերջինները պլատինի ատոմի հետ փոխազդում են ազոտի ատոմի միջոցով, ամոնիակի մոլեկուլները քլորիդ իոնները դուրս են մղվում, նույնպես ենթարկվում են փոխանակման: Արդյունքում պլատինի ատոմները այդ կոմպլեքսներում շրջապատվում են կենսալիզանդի ազոտի չորս ատոմներով:

Պալադիումի միացությունները նույնպես ունեն բուժական գործառույթում կիրառվելու հեռանկար: Այսպես, **տաուրինի** (β-ամինոսուլֆոթթու) հետ պալադիումի կոմպլեքսը կարող է կիրառվել գործնականում թունավորության բացակայության դեպքում որպես հակաառիթմիային պատրաստուկ:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. **Ахметов Н. С.**, Общая и неорганическая химия, М.: «Выше. шк.», 2001.
2. Диаграмма состояний металлических систем, Институт металлургии им. **А. А. Байкова**, М.: «Наука», 1971.
3. **Карапетянц М. Х., Дракин С. И.**, Общая и неорганическая химия, М.: «Химия», 1992.
4. **Котляр Ю. А.**, Металлургия благородных металлов, М.: Академия средств массовой информации, 2002.
5. **Коттон Ф., Уилкинсон Дж.**, Современная неорганическая химия: В 3 т., М.: «Мир», 1969.
6. **Кудрявцев А. А.**, Составление химических уравнений, М.: «Высшая шк.», 1979.
7. **Кудрявцев А. А.**, Составление химических уравнений, М.: «Выше. шк.», 1979.
8. **Михаил Молчанов**, Открытие подтверждено, В мире науки, 2006.
9. **Нараи-Сабо И.**, Неорганическая кристаллохимия, Будапешт: «АНВ», 1969.
10. **Некрасов Г. Б.**, Общая химия, В 2т., М.: «Химия», 1973.
11. **Неницеску К.**, Общая химия, М.: «Мир», 1968.
12. **Оганесян Ю. Ц. и др.**, Синтез нейтронодефицитных изотопов фермия, курчатовия и элемента с атомным номером 106, Письма в ЖЭТФ, 1974.
13. **Пирсон У.**, Кристаллохимия и физика металлов и сплавов, М.: «Мир», 1977.
14. **Реми Г.**, Курс неорганической химии. В 2 т., М.: «Иностранная литература», 1963.
15. **Рипан Р., Четяну И.**, Неорганическая химия: В 3т., М.: «Иностранная литература», 1963.
16. Синтезы неорганических соединений: В 3 т., М.: «Мир», 1971.
17. **Стормс Э.**, Тугоплавкие карбиды, М.: «Атомиздат», 1970.
18. **Тараян В. М.**, Аналитическая химия рения, Е.: «Митк», 1966.
19. **Третьяков Ю. Д., Дрозов А. А., Зломанов В. П., Мазо Г. Х., Спиридонов Ф. М.**, Неорганическая химия: В 3т., М.: «Академия», 2007.
20. **Третьяков Ю. Д., Мартиненко М. И., Григорев А. Н., Цивадзе А. Ю.**, Неорганическая химия: В 2 т., М.: «Академия», 2007.
21. **Фотиев А. А., Трунов В. К., Журавлев В. Д.**, Ванадаты двухвалентных металлов, М.: «Наука», 1985.
22. Химическая энциклопедия: В 5 т., М.: «Российская энциклопедия», 1988 - 1999.

23. Химия справочное руководство, Перевод с немецкого Гаврюченкова и др., М.: «Химия», 1975.
24. Энциклопедия школьника. Неорганическая химия, М.: «Советская энциклопедия», 1975.
25. **Albert Ghiorso et al.**, New Element Hahnium, Atomic Number 105, Physical Review Letters, 1970.
26. **Barber R. C. et al.**, Discovery of the transfermium elements, Pure and Applied Chemistry, 1993.
27. **Flerov G. N. et al.**, On the synthesis of element 105, Nuclear Physics A., 1970.
28. **Hofmann S.**, New elements – approaching Z=117, Reports on Progress in Physics, 1998.
29. **Hofmann S.**, New results on elements 111 and 112, The European Physical Journal A., 2002.
30. **Oganessian Yu. Ts. et al.** 'On spontaneous fission of neutron-deficient isotopes of elements 103, 105 and 107', Nuclear Physics A., 1976.
31. **Wilk P. A. et al.**, Evidence for New Isotopes of element 107: ^{266}Bh and ^{267}Bh , Physical Review Letters, 2000.

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Գլուխ 6. Հինգերորդ խմբի տարրերի քիմիան

6.1. Ընդհանուր բնութագիրը.....	3
6.2. Տարածվածությունը: Իզոտոպային բաղադրությունները.....	6
6.3. Պատմական համառոտ տեղեկություններ	7
6.4. Հինգերորդ խմբի տարրերի ստացումը և կիրառությունները	8
6.5. Հինգերորդ խմբի տարրերի ֆիզիկական և քիմիական հատկությունները.....	12
6.6. Հինգերորդ խմբի տարրերի օքսիդները	15
6.7. Հինգերորդ խմբի տարրերի պերօքսիդային միացությունները.	22
6.8. Հինգերորդ խմբի տարրերի հիդրօքսիդները և թթվածնային թթուների աղերը	24
6.9. Հինգերորդ խմբի տարրերի հալոգենիդները	40
6.10. Հինգերորդ խմբի տարրերի օքսիհալոգենիդները	49
6.11. Հինգերորդ խմբի տարրերի սուլֆիդները և թիոաղերը.....	51
6.12. Երկտարր այլ միացություններ	53
6.13. Հինգերորդ խմբի մետաղների կոմպլեքսային միացությունները.....	55
6.14. Հինգերորդ խմբի տարրերի կենսաբանական դերը	58

Գլուխ 7. Վեցերորդ խմբի տարրերի քիմիան

7.1. Ընդհանուր բնութագիրը.....	59
7.2. Տարածվածությունը: Իզոտոպային բաղադրությունները.....	63
7.3. Պատմական համառոտ ակնարկ	64
7.4. Վեցերորդ խմբի տարրերի ստացումը և կիրառությունները	65
7.5. Վեցերորդ խմբի տարրերի ֆիզիկական և քիմիական հատկությունները	70
7.6. Վեցերորդ խմբի տարրերի թթվածնային միացությունները.....	73
7.7. Պերօքսիդային միացությունները	81
7.8. Հիդրօքսիդները և թթվածնային թթուների աղերը.....	83
7.9. Վեցերորդ խմբի տարրերի հետերոպոլի միացությունները.....	111
7.10. Վեցերորդ խմբի տարրերի հալոգենիդները և օքսիհալոգենիդները.....	117
7.11. Վեցերորդ խմբի տարրերի երկտարր այլ միացությունները.....	133
7.12. Վեցերորդ խմբի մետաղների կոմպլեքս միացությունները.....	137
7.13. Վեցերորդ խմբի տարրերի կենսաբանական դերը	143

Գլուխ 8. Յոթերորդ խմբի տարրերի քիմիան

8.1. Ընդհանուր բնութագիրը 145
8.2. Տարածվածությունը: Իզոտոպային բաղադրությունները 150
8.3. Պատմական համառոտ ակնարկ 151
8.4. Ստացումը և կիրառությունները 152
8.5. Պարզ նյութերի ֆիզիկական և քիմիական հատկությունները 154
8.6. Յոթերորդ խմբի տարրերի թթվածնային միացությունները 158
8.7. Յոթերորդ խմբի տարրերի հիդրօքսիդները, թթուները և թթվածնային աղերը 174
8.8. Յոթերորդ խմբի տարրերի հալոգենիդները 193
8.9. Յոթերորդ խմբի տարրերի երկտարր այլ միացությունները 206
8.10. Յոթերորդ խմբի տարրերի կարբոնիլները 210
8.11. Յոթերորդ խմբի տարրերի կոմպլեքս միացությունները 212
8.12. Յոթերորդ խմբի տարրերի կենսաբանական դերը 215

Գլուխ 9. Ութից տասներորդ խմբերի տարրերի քիմիան

9.1. Ընդհանուր բնութագիրը 217
9.2. Տարածվածությունը բնության մեջ: Իզոտոպային բաղադրությունները 221
9.3. Պատմական համառոտ ակնարկ 225
9.4. Ութից տասներորդ խմբերի տարրերի ստացումը և կիրառությունը 228
9.5. Ութից տասներորդ խմբերի տարրերի ֆիզիկական հատկությունները 236
9.6. Պարզ նյութերի քիմիական հատկությունները 239
9.7. Ութից տասներորդ տարրերի օքսիդները 246
9.8. Ութից տասներորդ խմբերի հիդրօքսիդները 256
9.9. Թթվածնային թթուների աղերը 268
9.10. Ութից տասներորդ խմբերի տարրերի հալոգենիդները 285
9.11. Երկտարր այլ միացությունները 294
9.12. Կոմպլեքսային միացությունները 299
9.13. Ութից տասներորդ խմբերի տարրերի կենսաբանական դերը 314
Գրականության ցանկ 320

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

ՌՈՔԵՐՏ ԽԱԶԻԿԻ ԱՂԱՄՅԱՆ

ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱ

ՀԱՏՈՐ 2

ԳԻՐՔ 2

ԱՆՑՈՒՄԱՅԻՆ ՏԱՐԻԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

Համակարգչային ձևավորումը՝ Կ. Չալաբյանի
Կազմի ձևավորումը՝ Ա. Պատվականյանի
Հրատ. խմբագրումը՝ Մ. Հովհաննիսյանի

Տպագրված է «ՎԱՌՄ» ՍՊԸ-ում:
Ք. Երևան, Տիգրան Մեծի 48, 43

Ստորագրված է տպագրության՝ 23.04.2021:

Չափսը՝ 60x84 ¹/₁₆: Տպ. մամուլը՝ 20.25:

Տպաքանակը՝ 100:

ԵՊՀ հրատարակչություն

ք. Երևան, 0025, Ալեք Մանուկյան 1

www.publishing.am



ՎՐԱՏԱՐԱԿՉՈՒԹՅՈՒՆ
ԵՐԵՎԱՆ 2021
publishing.ysu.am