ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

Ռ. Խ. ԱԴԱՄՅԱՆ

ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱ

Երկու հատորով

Հատոր 1

ՈՉԱՆՑՈՒՄԱՅԻՆ ՏԱՐՐԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

ԳԻՐՔ 2

ԵՊՀ ՀՐԱՏԱՐԱԿՉՈՒԹՅՈՒՆ

ԵՐԵՎԱՆ

2018

ՀՏԴ 546(075.8)
ԳՄԴ 24.1g73
Ա 192

ՀՀ ԿԳ նախարարության կողմից հաստատվել է
որպես բուհական դասագիրք

Հրատարակության է երաշխավորել
ԵՊՀ քիմիայի ֆակուլտետի գիտական խորհուրդը

Խմբագիր՝ քիմ. գիտ. դոկտոր, պրոֆեսոր Ռ. Ս. Հարությունյան

Ադամյան Ռ. Խ.

Ա 192 Անօրգանական քիմիա (երկու հատորով)/ Ռ. Խ. Ադամյան . -Եր.:
ԵՊՀ հրատ., 2018:
Հատոր 1: Գիրք 2: Ոչանցումային տարրերի քիմիա, 388 էջ:

Առաջին անգամ ներկայացվում է «Անօրգանական քիմիա» առարկայի հայերեն դասագիրք, որը համապատասխանում է Երևանի պետական համալսարանի «Անօրգանական քիմիա» առարկայի ուսումնական ծրագրին: Այն ընդգրկում է **S** և **P** տարրերի ու դրանց միացությունների քիմիան տրամաբանական հերթականությամբ և շարադրված է պարբերական համակարգի երկար պարբերությունների տարբերակով:

Դասագիրքը նախատեսված է քիմիա, կիրառական քիմիա, դեղագիտական քիմիա մասնագիտությունների, կենսաբանության, աշխարհագրության և երկրաբանության ֆակուլտետների ուսանողների համար: Այն կարող է օգտակար լինել նաև այլ բուհերի ուսանողներին, քիմիկոս գիտաշխատողներին, մագիստրանտներին, հայցորդներին, ասպիրանտներին ու հանրակրթական դպրոցների ուսուցիչներին, ինչպես նաև առհասարակ քիմիայով հետաքրքրվողներին:

ՀՏԴ 546(075.8)
ԳՄԴ 24.1g73

ISBN 978-5-8084-2302-2

© ԵՊՀ հրատ., 2018
© Ադամյան Ռ. Խ., 2018

ԳԼՈՒԽ 6

ՊԱՐԲԵՐԱԿԱՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ 15-ՐԴ ԽՈՒՄԲ

6.1. ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

15-րդ խմբի տարրերն են **ազոտը՝** $_{7}$N, **ֆոսֆորը՝** $_{15}$P, **արսենը՝** $_{33}$As, **անտիմոնը՝** $_{51}$Sb, **բիսմուտը՝** $_{83}$Bi: Դրանք կրում են պինկտոգեններ (խեղդող, վատ հոտ արձակող, ինչը վերաբերում է հիմնականում դրանց ջրածնային միացություններին) ընդհանուր անունը:

Պնիկտոգենների ատոմների էլեկտրոնային ուրվագծերը և որոշ բնութագրեր բերված են աղ. 6.1-ում:

Աղյուսակ 6.1

Պնիկտոգենների հատկությունները

Հատկությունները	N	P	As	Sb	Bi
Հիմնական վիճակում էլեկտրոնային ուրվագիծը	$[He]2s^2 2p^3$	$[Ne]\ 3s^2 3p^3$	$[Ar]3d^{10}4s^2 4p^3$	$[Kr]4d^{10}5s^2 5p^3$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^3$
Իոնացման էներգիան, կՋ/մոլ					
I_1	1402	1012	947	834	703
I_2	2856	1903	1798	1595	1610
I_3	4577	2910	2736	2443	2466
$I_2 + I_3$	8835	5825	5481	4872	4779
$I_4 + I_5$	16920	11220	10880	9363	9776
էլեկտրոնային խնամակցության էներգիան, կՋ/մոլ	-7	44	78	101	91
էլեկտրաբացասականությունն ըստ Պոլինգի ըստ Օլլրեդ - Ռոխովի	 3,0 3,1	 2,1 2,1	 2,0 2,2	 1,9 1,8	 1,9 1,7
Կովալենտային շառավիղը,* նմ	0,7	1,1	1,2	1,4	1,5
Իոնային շառավիղը, նմ					
$Э^{3+}$	0,16	0,44	0,58	0,76	1,03
$Э^{5+}$	0,13	0,38	0,46	0,60	0,76

* Վեց կոորդինացման թվի համար

Հիմնական վիճակում պնիկտոգենների ատոմները ունեն չզույգված երեք **p** էլեկտրոններով ns^2np^3 էլեկտրոնային ուրվագիծ:

N – Bi շարքում ատոմների չափերը մեծանում են, իսկ իոնացման էներգիան՝ փոքրանում (աղ. 6.1), ինչը բերում է մետաղական հատկությունների մեծացման, **ազոտը** և **ֆոսֆորը** տիպիկ ոչ մետաղներ են, **արսենը** և **անտիմոնը՝** մետաղանմաններ, իսկ **բիսմուտը՝** մետաղ: Շառավղի մեծացմանը զուգահեռ մեծանում են նաև ատոմների կոորդինացիման թվերը: **Ազոտի** համար բնութագրական են **1-4** կոորդինացման թվերը, **ֆոսֆորի** համար սովորաբար իրականացվում է **4** կոորդինացման թվով քառանիստային շրջապատում, սակայն հալոգենների հետ առաջացրած միացություններում այն կարող է ունենալ ավելի մեծ կոորդինացման թիվ, նույնիսկ՝ վեց: **Արսենը** և **անտիմոնը** ցուցաբերում են **4** և **6**, իսկ **բիսմուտը՝ 7**, **8** և **9** կոորդինացման թվեր:

Բարձր էլեկտրաբացասականության և փոքր շառավիղի պատճառով **ազոտը** տարբերվում է խմբի մնացած տարրերից: Էներգիապես մատչելի ազատ d ենթամակարդակի բացակայությունը հանգեցնում է նրան, որ ազոտի ատոմը առավելագույնը առաջացնում է չորս կովալենտային կապեր, ընդ որում՝ մեկը դոնորակցեպտորային մեխանիզմով:

N – Bi շարքում, պայմանավորված ատոմների շառավղի աճով և ատոմային **p** օրբիտալների վերածածկմամբ, **σ** միակի կապի ամրությունը ընկնում է (աղ. 6.2):

Աղյուսակ 6.2

Պնիկտոգենների ատոմների քիմիական կապերի էներգիան (կՋ/մոլ)

Կապը	N	P	As	Sb	Bi
Э – Э	160	209	146	121	104
Э = Э	418	310	-	-	-
Э ≡ Э	942	480	380	295	192

N – N կապի փոքր կայունությունը (**P – P** կապի համեմատ) պայմանավորված է ազոտի ատոմի փոքր չափերով և դրա հետևանքով ուժեղ միջէլեկտրոնային վանումով:

Ատոմային օրբիտալների չափերի մեծացմանը զուգահեռ բազմապատիկ կապերի կայունությունը նվազում է, և որպես դրա հետևանք՝ թուլանում է դրանց π տեսակի վերածածկումը: Այսպիսով՝ ամենակայունն **ազոտի** բազմապատիկ կապերն են: Աղ. 6.2-ից նաև հետևում է, որ ազոտի կրկնակի σ + π և σ + π + π եռակի կապերի էներգիաներն ավելի մեծ են, քան միակի կապի էներգիայի (կՋ/մոլ) կրկնապատիկը կամ եռապատիկը: Այլ խոսքով՝ ազոտը հակում ունի ինչպես կրկնակի **N = N** և եռակի՝ **N ≡ N**

հոմոմիջուկային կապեր առաջացնելու, այնպես էլ կապեր առաջացնելու պարբերության մեջ հարևան թթվածնի և ածխածնի ատոմների հետ $N \equiv O^-$, $C \equiv N^-$: **Ֆոսֆորի** և **արսենի** համար, ընդհակառակը, երկու և երեք միակի σ կապերն առաջացնելն էներգիապես ավելի շահավետ է, քան մեկ կրկնակի (σ + π) և եռակի (σ + π + π) կապերը, օրինակ՝ E(P = P) = 310<209 • 2 կջ/մոլ: Այսպիսով՝ տարբեր միացություններում, լինեն դրանք գծային, թե օղակաձև կառուցվածքներով, ֆոսֆորին բնութագրական են միակի կապերը: Հատկապես դրանով է բացատրվում, N_2, NO, N_3^- և N_2^+ միացություններում ազոտին բնութագրական բազմապատիկ կապերով ֆոսֆորի միացությունների բացակայությունը: Միևնույն ժամանակ ֆոսֆորի և արսենի տարբեր ձևափոխություններում նկատվում է կատենացիայի երևույթը. միատիպ ատոմներից առաջանում են շղթաներ, ցիկլեր, շերտեր և կլաստերներ:

Ֆոսֆորի և փոքր աստիճանով դրան հաջորդող տարրերի թթվածնային միացությունների համար ենթադրվում է Э - O կապի բազմապատիկություն և էներգիան մեծացնող pπ – dπ վերածածկում: Պատմականորեն հենց այդ վերածածկման առկայությամբ էր բացատրվում այն փաստը, որ, ի տարբերություն ազոտի նման միացությունների, ֆոսֆորի միացությունները չեն ցուցաբերում օքսիդիչ հատկություններ: Իրոք, ջրային լուծույթներում նույնիսկ ամենաուժեղ վերականգնիչներով **ֆոսֆատները** հնարավոր չէ վերականգնել: Սակայն, պետք է նշել, որ ժամանակակից հաշվարկներով d օրբիտալների ներդրումը չնչին է՝ 2-3%: Ֆոսֆատների մեծ կայունությունը և դրանց թույլ օքսիդիչ հատկությունը պայմանավորված են ֆոսֆորի ատոմի շուրջը թթվածնի չորս ատոմների ամենաբարենպաստ կոորդինացիայով: PO_4 քառանիստն այնքան ամուր է, որ չի փլուզվում նույնիսկ պրոտոնացնելիս:

Պնիկտոգենները ցուցաբերում են օքսիդացման տարբեր աստիճաններ: **Ազոտի** համար բնութագրական են -3-ից մինչև +5 օքսիդացման աստիճանները: **Ֆոսֆորին** բացասական օքսիդացման աստիճանները քիչ են բնութագրական: Միևնույն ժամանակ բարձր օքսիդացման աստիճանով միացությունների կայունությունը մեծանում է, ինչը պայմանավորված է ֆոսֆորի ատոմի էլեկտրաբացասականության, ինչպես նաև բոլոր ns և np էլեկտրոնների իոնացման էներգիաների փոքրացմամբ և առաջացող P – L (L = O, Cl և այլն) հինգ կապերի կայունությունների մեծացմամբ (աղ. 6.3.):

Աղյուսակ 6.3

Պնիկոտգենների կովալենտային կապի էներգիան (կՋ/մոլ)

(կոորդինացման թիվ՝ 3)

Э	Э	H	F	Cl	O
N	160	391	272	312	201
P	210	322	490	319	340
As	180	247	464	317	330
Sb	-121	-	440	312	-
Bi	-	-	393	280	-

Արսենը և **անտիմոնը** հիմնականում ցուցաբերում են **+3** և **+5** օքսիդացման աստիճաններ, իսկ **բիսմուտը**, որպես կանոն՝ **+3**:

Տարբեր գործոնների (ատոմի շառավղի աճ, **pπ – pπ** վերածածկման աստիճանի փոքրացում, արտաքին **s** էլեկտրոնների էկրանացման աստիճանի մեծացում և այլն) գումարային ազդեցության շնորհիվ ֆոսֆորի և խմբում դրան հաջորդող տարրերի միացությունների կայունությունը և օքսիդիչ հատկությունները փոխվում են ոչ միալար:

Բարձր օքսիդացման աստիճանով միացություններն առավել կայուն են **ֆոսֆորի** և **անտիմոնի** համար, միաժամանակ պետք է նշել, որ **+5** օքսիդացման աստիճանով **արսենի**, առավել ևս **բիսմուտի** միացությունները հաճախ անկայուն են կամ գոյություն չունեն: Օրինակ՝ եթե PCl_5-ը **167** ^0C-ում ցնդում է առանց քայքայման, $SbCl_3$-ը կայուն է մինչև **140** ^0C, իսկ $AsCl_5$-ը՝ **-50** ^0C-ից ցած, ապա **+5** օքսիդացման աստիճանով բիսմուտի քլորիդ ընդհանրապես չի ստացվում:

Բարձր օքսիդացման աստիճանով միացությունների օքսիդիչ հատկությունների և կայունությունների նման ոչ միալար փոփոխություն նկատվում է նաև 16-րդ և 17-րդ խմբերում (հաճախ անվանում են երկրորդական պարբերականություն):

Դասական է դարձել **պարբերականության** բացատրությունը բևեռացման տեսության շրջանակներում: Ժամանակակից մակարդակով այդ երևույթը կարելի է մեկնաբանել՝ օգտագործելով օրբիտալների չափերի մասին պատկերացումները, ինչպես նաև՝ **d** և **f** սեղմելիությունների ազդեցությունները: Հայտնի է, որ հնարավոր գլխավոր քվանտային թվի ամենափոքր արժեքին համապատասխան որոշակի ձևի օրբիտալները (օրինակ՝ **2p**, **3d**, **4f**) **r > O** արժեքի դեպքում չունեն հանգույցներ, օժտված են անկանոն փոքր չափերով և հետևաբար էլեկտրոնային մեծ խտությամբ: Օրինակ՝ **2s** օրբիտալը մեծ է **2p** օրբիտալից այն դեպքում, երբ **3s** և **3p** օրբիտալներն ունեն մոտավորապես միևնույն չափերը: **2p** օրբիտալների չափազանց փոքր չափերը

պայմանավորում են **pπ – pπ** ուժեղ կապակցումը, որը բնութագրական է երկրորդ պարբերության տարրերի (O_2, N_2) համար: **3d** օրբիտալները չափազանց ամփոփ են և միջուկից վատ են էկրանացնում **4s** օրբիտալը: Դա բերում է **ալյումինի** և **գալիումի**, **սիլիցիումի** և **գերմանիումի** ատոմային շառավիղների մոտիկության, դրանց հատկությունների նմանության (**d** սեղմելիություն), ինչպես նաև չորրորդ պարբերության հետանցումային տարրերի բարձր օքսիդացման աստիճանով միացությունների անկայունության (**արսեն, սելեն** և **բրոմ**): **4d** օրբիտալները ծավալով կտրուկ աճում են, դառնում ավելի փխրուն ու դիֆուզվող: Դրանք ընդունակ են ուժեղ էկրանացնելու հինգերորդ մակարդակի **s** օրբիտալները, որի պատճառով հինգերորդ պարբերության վերջում գտնվող **անտիմոնը, տելուրը** և **յոդը** հեշտությամբ կորցնում են բոլոր արժեքական էլեկտրոնները: Քանի որ **5d** օրբիտալներն ավելի փխրուն են, քան **4d** օրբիտալները, ապա տրամաբանորեն կարելի է ենթադրել, որ վեցերորդ պարբերության վերջին տարրերի համար բարձր օքսիդացման աստիճանները կլինեն ավելի հեշտ հասանելի: Սակայն այդ դեպքում սկսում է գործել մեկ այլ գործոն՝ կապված **6**-րդ պարբերությունում **4f** օրբիտալների ի հայտ գալու հետ. դրանք, լինելով ամփոփ, թույլ էկրանացող ազդեցություն են ցուցաբերում **6s** օրբիտալների վրա, և այդ պատճառով **բիսմուտի, պոլոնիումի** ու **աստատի** բարձր օքսիդացման աստիճանները կրկին դառնում են անկայուն:

Բիսմուտ (V) միացությունները՝ **բիսմուտատները,** ուժեղ օքսիդիչներ են: Դա պայմանավորված է միջուկի հետ $6s^2$ էլեկտրոնների կապի կայունության մեծացմամբ, ինչը կարելի է բացատրել լրացված $5d^{10}$ և $4f^{14}$ թաղանթների էկրանացնող ազդեցությամբ:

15-րդ խմբի տարրերը **+3** օքսիդացման աստիճանում պահպանում են չբաժանված էլեկտրոնային զույգը, ինչը պայմանավորում է դրանց տարածական քիմիան և դոնորային հատկությունները: Օրինակ՝ պահպանված էլեկտրոնային զույգի և նիկելի ազատ d օրբիտալի միջև տեղի ունեցող **pπ – pπ** փոխազդեցության հաշվին ֆոսֆորի եռֆտորիդը ընդունակ է նիկելի կարբոնիլում տեղակալել **CO**-ի մոլեկուլներին՝ առաջացնելով կոմպլեքսային միացություն.

$$4PF_3 + Ni(CO)_4 = Ni(PF_3)_4 + 4CO:$$

Ի հաշիվ էլեկտրոններով լրացված նիկելի **d** օրբիտալների էլեկտրոնային խտության տեղափոխության PF_3-ի ազատ փխրեցնող π օրբիտալների վրա՝ **Ni – P** կապի առաջացման մեջ ներդրում ունի նաև π դատիվային փոխազդեցությունը:

6.2. ԱԶՈՏ: ՏԱՐԱԾՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ: ԻԶՈՏՈՊԱՅԻՆ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՎ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Ազոտը գրեթե միաժամանակ հայտնաբերվել է մի քանի հետազոտողների կողմից: 1772 թվականին անգլիացի Գ. Կևենդիշը, օդը շիկացած պղնձի վրայով անցկացնելով, այնուհետև ածխաթթու գազը հիմքով կլանելով, ստացավ նոր գազ, սակայն անվանում չառաջարկեց, միայն այդ գազի մասին նշեց որպես **«խեղդող»**: Գրեթե նույն ժամանակ Ջ. Պրիստլին նկատել է, որ այրվող մոմը փակ միջավայրում երկար չի այրվում ու այրումից հետո մնացած օդը պիտանի չէ շնչառության համար և նա այդ օդը անվանեց **«ֆլոգիստոնացված»**: 1775 թվականին շվեդացի Կ. Շեելեն, նույն ձևով ինչպես Կևենդիշը, օդից ստացավ ազոտ և անվանեց **«փչացած»** օդ: Հատկությունների ուսումնասիրությունների պայմանավորված՝ ազոտի տվել են տարբեր անվանումներ՝ **«նիտրոգեն»** («սելիտրա ծնող»), **«ալկալիգեն»** («հիմք ծնող», հնում ամոնիակը անվանվել է «թռչող հիմք»): 1787 թվականին Ա. Լավուազյեի առաջարկով անվանվել է **«ազոտ»**, այսինքն՝ **«անկյանք»** (հունական «զոյե» կյանք բառից, իսկ ա-ն ժխտական ածանց է):

15-րդ խմբի տարրերից միայն ազոտն է, որ բնության մեջ գտնվում է պարզ նյութի ձևով: Ազոտը կազմում է օդի հիմնական բաղադրիչը՝ **78 %**՝ ըստ ծավալի և **76 %**՝ ըստ զանգվածի, իսկ տիեզերքում տարածվածությամբ այն չորրորդն է՝ ջրածնից, հելիումից և թթվածնից հետո: Ազոտը NH_3-ի և NH_4Cl-ի ձևով գտնվում է հրաբխային գազերի բաղադրության մեջ, օրգանական միացությունների ձևով՝ նավթի բաղադրությունում: Կենդանի օրգանիզմները բարդ օրգանական միացությունների ձևով պարունակում են **0,3 %** ազոտ: Դրանց ոչնչացման և մնացորդների փտման հետևանքով առաջանում են ազոտի ավելի պարզ միացություններ, որոնք բարենպաստ պայմանների (հատկապես խոնավության բացակայության) դեպքում առաջացնում են կուտակումներ, հենց այդպիսի ծագում ունեն **չիլիական՝ $NaNO_3$** և **հնդկական՝ KNO_3 սելիտրաները**: Ազոտ պարունակող միացությունների ձևով այն գտնվում է հողում: Քանի որ որպես կանոն այն հողում առկա է և՛ դրական (NO_3^-), և՛ բացասական (NH_4^+) օքսիդացման աստիճաններով, ապա այդպիսի իոնների փոխազդեցությունը հանգեցնում է մթնոլորտ հեռացող N_2 մոլեկուլների առաջացման:

Բնական ազոտը կազմված է երկու կայուն իզոտոպներից՝ **^{14}N (99,634 %)** և **^{15}N (0,363%)**: Բացի դրանից՝ ազոտը առաջացնում է նաև ճառագայթաակտիվ իզոտոպներ, մասամբ **^{13}N** իզոտոպը ենթարկվում է պոզիտրոնային տրոհման **($T_{1/2}$ = 9,93 րոպ)**:

Ավելի անկայուն է ^{16}N իզոտոպը ($T_{1/2}$ = 8 վրկ), որը ճառագայթակտիվ տրոհման ժամանակ անջատում է β մասնիկներ: Ազոտի իզոտոպները մեծ դեր են կատարում մթնոլորտում տեղի ունեցող միջուկային ռեակցիաներում: Այսպես՝ տիեզերական ճառագայթների ազդեցությունից առաջացած նեյտրոնների հետ ազոտի միջուկի ռեակցիան հանգեցնում է ^{14}C իզոտոպի առաջացման ($^{14}N(n, p)^{14}C$):

Արդյունաբերության մեջ **ազոտը** ստացվում է օդի չափազատման թորումով, ինչը հիմնված է հեղուկ թթվածնի և հեղուկ ազոտի եռման ջերմաստիճանի տարբերության վրա (համապատասխանաբար՝ -183 ^0C և -195 ^0C): Թորման արդյունքում ստացված ազոտը թթվածնի հետքերից մաքրելու համար անցկացնում են շիկացած պղնձի վրայով կամ պիրոգալոլի հիմնային լուծույթով, և թթվածինը կլանվում է.

$$2Cu + O_2 = 2CuO,$$

$$2C_6H_3(OH)_3 + O_2 = 2C_6H_4O_3 + 2H_2O:$$

Լաբորատոր պայմաններում ազոտ ստացվում է հետևյալ եղանակներով:

ա) Ամոնիումի նիտրիտի խիտ լուծույթը, կամ ամոնիումի քլորիդի և նատրիումի նիտրիտի խիտ լուծույթների խառնուրդը 70 ^0C-ում տաքացնելով.

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O,$$

$$NH_4Cl + NaNO_2 = N_2 + NaCl + 2H_2O:$$

Ստացված ազոտը կարող է պարունակել որոշ քանակությամբ NO, որից ազատվելու համար գազային խառնուրդը անցկացնում են ծծմբական թթվով թթվեցրած կալիումի երկքրոմատի լուծույթով: Պետք է նշել, որ ազոտի ստացման ժամանակ չի կարելի օգտագործել չոր NH_4NO_2, քանի որ անջատված գազային նյութերի պատճառով կարող է տեղի ունենալ պայթյուն:

բ) Ամոնիումի երկքրոմատի քայքայումով.

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = N_2 + Cr_2O_3 + 2H_2O:$$

գ) Շիկացած պղնձի օքսիդի և ամոնիակի փոխազդեցությամբ.

$$3CuO + 2NH_3 = 3Cu + N_2 + 3H_2O:$$

դ) Երկաթի խարտվածքի և կալիումի նիտրատի խառնուրդի շիկացումով.

$$6KNO_3 + 10Fe = 5Fe_2O_3 + 3N_2 + 3K_2O:$$

ե) Ամոնիակի ջրային լուծույթի և բրոմաջրի փոխազդեցությամբ.

$$8NH_3 + 3Br_2 = N_2 + 6NH_4Br:$$

գ) Մաքուր **ազոտ** ստացվում է ալկալիական մետաղների ազիդների ջերմային քայքայումով.

$$2LiN_3 = 2Li + 3N_2:$$

Մոլեկուլային **ազոտը** հիմնականում օգտագործվում է ամոնիակի արտադրությունում որպես չեզոք գազ՝ էլեկտրալամպերի գլանանոթների (բալոնների) լցման համար: Հեղուկ ազոտը լայնորեն օգտագործվում է՝ ցածր ջերմաստիճան ստանալու համար:

6.3. ԱԶՈՏԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ԵՎ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Սովորական պայմաններում **ազոտը** երկատոմանի մոլեկուլով անգույն, անհոտ գազ է: Մոլեկուլային ազոտի ֆիզիկական հատկությունները բնութագրում են դրա պատկանելիությունը, այսպես կոչված, հաստատուն գազերին: Ազոտն ունի շատ ցածր հալման և եռման ջերմաստիճաններ ($t_{հալ}$ = -210 ^{0}C, $t_{եռ}$ = -195,8 ^{0}C), կրիտիկական ջերմաստիճանը -147,18 ^{0}C է, կրիտիկական ճնշումը՝ 33,49 մթն, այդ պատճառով սովորական ջերմաստիճանում պարզ սեղմումով հնարավոր չէ այն փոխարկել հեղուկի: Հեղուկ ազոտը, ի տարբերություն հեղուկ թթվածնի, անգույն է: Պինդ ազոտը կառուցված է թույլ Վանդերվալսյան ուժերով կապված N_2 մոլեկուլներից: Ազոտի մոլեկուլի կայունությունը շատ բարձր է. N ≡ N եռակի կապի էներգիան 942 կՋ/մոլ է, իսկ միջմիջուկային հեռավորությունը կազմում է 0,1098 նմ: Հետաքրքիր է, որ N ≡ N եռակի կապի էներգիան համարժեք է N – N վեց միակի կապերի էներգիային այն դեպքում, երբ ացետիլենում C ≡ C եռակի կապի էներգիան (831,8 կՋ/մոլ) համարժեք է 2,5 C – C միակի կապերի էներգիային: Սակայն պետք է հաշվի առնել, որ N – N միակի կապը իր կայունությամբ (167 կՋ/մոլ) զգալիորեն զիջում է C – C միակի կապին (346 կ//Ջ/մոլ): Պարբերությունում իրար մոտ գտնվող տարրերի հոմոատոմային միակի կապի կայունության այդպիսի տարբերությունը բացատրվում է միակի կապի առաջացմանը չմասնակցող, բայց այն թուլացնող, ազոտի չկապակցող էլեկտրոնների առկայությամբ, որոնք գծային հոմոատոմական շղթաներում ուժեղացնում են միջատոմական վանումը: Հատկապես դրանով է պայմանավորված – N – N – N – գծային շղթայիկների անկայունությունը:

Ազոտի երկու ատոմներից N ≡ N մոլեկուլի առաջացման ժամանակ ատոմների էլեկտրոնների վերադասավորությունը կարելի է ներկայացնել հետևյալ ձևով.

$$2N^{O} = 2\left[2s^2 2p^3\right] = N_2\left[\left(1\sigma^4\right)^2\left(2\sigma^*\right)^2\left(1\pi^4\right)^2\left(3\sigma^4\right)^2\right]:$$

Մոլեկուլային օրբիտալների տրամագրից (նկ. 6.1) հետևում է, որ N_2 մոլեկուլում էլեկտրոններով լրացված չորս կապակցող օրբիտալներին ($1\sigma^4$, երկու $1\pi^4$ և $3\sigma^4$) համապատասխանում են մեկ լրացված, իսկ երեք թափուր չորս փխրեցնող օրբիտալներ ($2\sigma^*$, երկու $2\pi^*$ և $3\sigma^*$): Այսպիսով N_2-ի մոլեկուլում կապի կարգը հավասար է 3-ի:

Նկ. 6.1. Ազոտի մոլեկուլային օրբիտալների տրամագիրը:

Ազոտի մոլեկուլում եռակի կովալենտային կապը բացարձակ եզակի է. չկա մեկ այլ հոմոատոմային $Э_2$ մոլեկուլ, որում իրականացվի նման տեսակի կայունությամբ կապ:

Կապակցվող 3σ օրբիտալը բնութագրվում է ավելի բարձր էներգիայով, քան 1π կապակցող օրբիտալները, քանի որ լիթիումից (1,9 էՎ) մինչև ազոտ (6,0 էՎ) երկրորդ պարբերության տարրերի 2s և 2p ատոմային օրբիտալների էներգիաների փոքր տարբերության հետևանքով $1\sigma^4$ և $2\sigma^*$ մոլեկուլային օրբիտալների առաջացմանը մասնակցում են ոչ միայն 2s, այլ նաև 2p ատոմային օրբիտալները, իսկ $3\sigma^4$ և $4\sigma^*$ մոլեկուլային օրբիտալների առաջացմանը, 2p օրբիտալներից բացի, ներդրում ունեն նաև 2s օրբիտալները:

Արժեքական կապերի եղանակի համաձայն՝ **ազոտի** երկու ատոմների 2p ենթամակարդակներում գտնվող չզույգված վեց էլեկտրոններն առաջացնում են երեք միակի կովալենտային կապեր, որի հետևանքով մոլեկուլային ազոտը բևեռացված չէ և վատ է լուծվում բևեռային լուծիչներում, օրինակ՝ ջրում (100 ծավալում՝ 2,35 ծավալ):

Մոլեկուլային ազոտի քիմիական հատկությունները հաստատում են դրա անվա-

նումը. չի նպաստում այրմանը և կենդանի օրգանիզմի շնչառությանը, այսինքն՝ քիմիապես չեզոք է, ինչը պայմանավորված է մոլեկուլում կայուն եռակի կապի առկայությամբ և ոչ բևեռայնությամբ: Իրոք, ազոտի մոլեկուլի իոնացման էներգիան **(1402 կՋ/մոլ)** մոտ է արգոնի իոնացման էներգիային **(1520 կՋ/մոլ)**, այլ խոսքով՝ ազոտը վատ վերականգնիչ է:

Մոլեկուլային ազոտի էլեկտրոնային խնամակցությունը **-3,6 էՎ** է, և այդ պատճառով սենյակային ջերմաստիճանում այն փոխազդում է միայն մի քանի ուժեղ վերականգնիչների հետ, օրինակ՝ լիթիումի, ընդ որում՝ փոխազդեցությունը ընթանում է երկու փուլով. նախ տեղի է ունենում $Li^{+}N^{-}_{2}$ անկայուն **պերնիտրիդի** առաջացումով մեկ էլեկտրոնային վերականգնում, այնուհետև՝ փոխարկում **նիտրիդի**.

$$N_2 + 6Li = 2Li_3N:$$

Հետաքրքիր է, որ մնացած ալկալիական մետաղների նիտրիդների ստացման համար պետք է նախօրոք ազոտի մոլեկուլը գրգռել, ինչն էլ իրականացվում է բարձր ջերմաստիճանում վակուումացված խցիկ ալկալիական մետաղի և ազոտի գոլորշիներ միանգամից մտցնելով:

Չնայած նշված է, որ ազոտը չի նպաստում այրմանը, սակայն, եթե ազոտի միջավայր մտցվի այնպիսի ազդանյութ, որը դրա հետ փոխազդեցության ժամանակ անջատում է N_2-ի տրոհմանը անհրաժեշտ էներգիա, ապա տեղի կունենա այրում: Այսպես՝ օդում նախօրոք այրվող մագնեզիումը շարունակվում է այրվել ազոտի միջավայրում, որի արդյունքում ստացվում է **նիտրիդ**.

$$6Mg + 2N_2 = 2Mg_3N_2:$$

Էլեկտրական լիցքում ազոտի մոլեկուլում տեղի է ունենում $\sigma(2p_z)$ օրբիտալից էլեկտրոնի անցում $\pi^*(2p_z)$ օրբիտալի վրա: Այդպիսի գրգռված մոլեկուլները դեղին լուսարձակումով արագ վերադառնում են սովորական վիճակի, սակայն երբեմն այդ գործընթացը լիցքի ազդեցությունը դադարեցնելուց հետո տևում է մի քանի րոպե և այդպիսի գրգռված վիճակում ազոտն օժտված է մեծ ռեակցիաունակությամբ: Իրոք, էլեկտրական լիցքում այն փոխազդում է թթվածնի հետ.

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO:$$

Բարձր ջերմաստիճաններում **(500 ^{0}C)** և ճնշման **(200 մթն)** պայմաններում ազոտը դարձելիորեն փոխազդում է ջրածնի հետ.

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3:$$

Շիկացած ածխի վրայով ազոտ անցկացնելիս ստացվում է **երկցիան.**

$$C + N_2 = (CN)_2,$$

իսկ եթե նույն փոխազդեցությունը իրականացվում է հիմքի առկայությամբ, ապա ստացվում է **ցիանիդ**.

$$2KOH + 4C + N_2 = 2KCN + 2CO + H_2:$$

Ցիանամիդի առաջացումով ազոտի և կալցիումի կարբիդի փոխազդեցությունը տեղի է ունենում 1000 ^{0}C-ում.

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C:$$

Ծծմբի և հալոգենների հետ ազոտը անմիջականորեն չի փոխազդում, այդ տարրերի հետ միացությունները ստացվում են կողմնակի եղանակներով, օրինակ՝

$$6S_2Cl_2 + 4NH_4Cl \xrightarrow{t^0} S_4N_4 + 16HCl + 8S,$$

$$4NH_3 + 3F_2 \xrightarrow{Cu} NF_3 + 3NH_4F:$$

Ֆոսֆորի հետ առաջացնում է նիտրիդներ՝ **PN, P_3N_5** և **P_4N_6**:

6.4. ԱԶՈՏԻ ՋՐԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ԴՐԱՆՑ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԸ

Ազոտը առաջացնում է հետևյալ ջրածնային միացությունները՝ **ամոնիակ (NH_3)**, **հիդրազին (N_2H_4)**, **հիդրոքսիլ ամին (NH_2OH)**, **ազոտաջրածնական թթու (HN_3)**: Գործնական տեսանկյունից դրանցից ամենակարևորը ամոնիակն է (ազոտի հիդրիդ):

Ամոնիակը և դրա աղերը հայտնի են շատ վաղուց:

«Ամիակ» և **«ամոնիում»** անվանումները գալիս են հնադարից: Հին Եգիպտոսում կար Ամմոն աստծու տաճար, որտեղ կրոնական ծիսակատարությունների ժամանակ գրաստներով հաճախում էին հազարավոր աստվածապաշտներ, և այդ պատճառով դրա շրջապատը հագեցված էր օրգանական մնացորդներով: Դրանց քայքայումից առաջանում էին ամոնիումի աղեր՝ **կարբոնատ** և **քլորիդ**: Եգիպտական քրմերն առաջինն էին, որ հողից առանձնացրին այդ աղերը և անվանեցին «Ամմոնի» աղեր, որտեղից էլ առաջացել է «ամոնիում» անվանումը: Հետագայում այդ աղերից ստացվել է ամոնիակ (անվանումը ծագում է նույն արմատներից):

Ինչպես նշվել է, ամոնիակի սինթեզը տեղի է ունենում հավասարակշռական գործ-

ընթացով և ըստ Լե - Շատելյեի սկզբունքի՝ ճնշման բարձրացման և ջերմաստիճանի իջեցման ժամանակ տեղաշարժվում է դեպի աջ: Չնայած ռեակցիան ջերմանջատիչ է (**ΔH = -46 կՋ/մոլ**), այն արագացնելու համար գործընթացը իրականացվում է **500 ^{0}C**-ում: Կախված սարքավորման տեսակից՝ սինթեզի աշտարակում որոշվում է ճնշումը (**10–300 մթ**): Հավասարակշռության արագ հաստատման համար օգտագործվում է կատալիզատոր՝ **սպունգանման երկաթ**: Կատալիզատորի գործունեության ժամանակը երկարացնելու և մեխանիկական հատկությունները բարելավելու համար ավելացվում են կալիումի, կալցիումի, մագնեզիումի, ալյումինի և սիլիցիումի օքսիդներ:

Նշված եղանակը փոխարինել է ավելի էներգատար **ցիանամիդային** և **նիտրիդային** եղանակներին:

Ըստ առաջին եղանակի՝ ամիոնակ ստացվում է կալցիումի ցիանամիդի հիդրոլիզով.

$$CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3:$$

Նիտրիդային եղանակը հիմնված է ալյումինի նիտրիդի հիդրոլիզի վրա.

$$AlN + NaOH + 5H_2O = Na[Al(OH)_4\ (H_2O)_2] + NH_3,$$

իսկ ալյումինի նիտրիդ ստացվում է ազոտի առկայությամբ կորունդի և կոքսի եռակալումով.

$$Al_2O_3 + 3C + N_2 = 3CO + 2AlN:$$

Նշված եղանակները այժմ կարելի է համարել ստացման **լաբորատոր** եղանակներ: Բացի բերվածներից՝ լաբորատոր պայմաններում ամոնիակ կարելի է ստանալ նաև հետևյալ եղանակներով՝ հանգած կրի և ամոնիումի քլորիդի փոխազդեցությամբ.

$$Ca(OH)_2 + 2NH_4Cl = CaCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O,$$

մետաղների նիտրիդների հիդրոլիզով.

$$Mg_3N_2 + 6H_2O = 2NH_3 + 3Mg(OH)_2,$$

ազոտ պարունակող օրգանական միացությունների և հիմքերի փոխազդեցությամբ, օրինակ՝

$$(NH_2)_2CO + 2NaOH = 2NH_3 + Na_2CO_3,$$

ինչպես նաև հիմնային լուծույթներում նիտրիտների կամ նիտրատների վերականգնմամբ.

$$8Al + 3NaNO_3 + 5NaOH + 34H_2O = 8Na[Al(OH)_4\ (H_2O)_2] + 3NH_3:$$

Նշված եղանակներով ստացված ամոնիակի առկայությունը կարելի է ստուգել հոտով, բացահայտիչով (ինդիկատոր) և Նեսլերի ազդանյութով, որը հիմնային միջավայրում ամոնիակի հետ առաջացնում է կարմրագորշ օքսիամիդոերկսնդիկի յոդիդի նստվածք.

$$2K_2[HgI_4] + 3KOH + NH_3 = Hg_2ONH_2I + 7KI + 2H_2O:$$

6.5. ԱՄՈՆԻԱԿԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ ԵՎ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Արժեքական կապերի եղանակի համաձայն՝ **ամոնիակում ազոտի** և **ջրածնի** ատոմների միջև առկա են երեք կովալենտային կապեր: Ամոնիակի մոլեկուլում ազոտի ատոմը կայուն վիճակի է հասնում՝ ազոտի ատոմի **sp**^{3} խաչասերված ատոմային օրբիտալներում ջրածնի երեք ատոմների երեք լրացուցիչ էլեկտրոններ տեղավորելով: Ամոնիակի մոլեկուլն իրենից ներկայացնում է եռանկյուն **բուրգ,** որի գագաթում գտնվում է ազոտի ատոմը, իսկ հիմքում՝ ջրածնի երեք ատոմները (նկ. 6.2).

Նկ. 6.2. Ամոնիակի մոլեկուլի կառուցվածքը:

Ամոնիակի մոլեկուլում կապերի այդպիսի տարածական դասավորվածության պատճառ է հանդիսանում ազոտի ատոմի խաչասերված **sp**^{3} օրբիտալներից մեկում **N – H** կապերի վրա վանողական ազդեցություն ունեցող էլեկտրոնների առկայությունը: Փոխադարձ վանման պատճառով ազոտին շրջապատող չորս էլեկտրոնային զույգերը ամոնիակի մոեկուլում դասավորվում են մոտավորապես բուրգային համաչափությամբ (**HNH** կապերի միջև անկյունը **107,3**^{0}): Քիմիական կապի առաջացմանը չմասնակցող

այդ զույգ էլեկտրոնների առկայությունը հանգեցնում է կարևոր հետևանքի. ազոտը ամոնիակում ցուցաբերում **«նուկլեոֆիլ»** հատկություն. ձգտում է միացնել էլեկտրոնային պակասորդով (**«էլեկտրոֆիլ»** հատկություն ունեցող) ատոմներ կամ իոններ:

Կարելի է բացատրել ամոնիակի երկրաչափական կառուցվածքը՝ առանց օգտվելու խաչասերման տեսությունից:

Ենթադրաբար ընդունվում է, որ **N – H** կապերն առաջացնում են իրար հետ **90^0** անկյան տակ գտնվող ազոտի **2p** օրբիտալների և ջրածնի **1s** օրբիտալների վերածածկումով: Ազոտի և ջրածնի էլեկտրաբացասականությունների մեծ տարբերության հետևանքով **N – H** կապի խտությունը տեղաշարժվում է դեպի ազոտը, իսկ ջրածնի ատոմի վրա առաջանում է դրական լիցք՝ **δ^+**: Իրար մոտ գտնվող ջրածնի ատոմների վանումը հանգեցնում է **HNH** անկյան մեծացման՝ մոտ **107,3^0**:

Ամոնիակի մոլեկուլում կապող և չկապող էլեկտրոնային զույգերի դիպոլ մոմենտներն ունեն նման կողմնորոշում, ինչը հանգեցնում է մոլեկուլի գումարային մեծ դիպոլ մոմենտի և բարձր բևեռայնության:

Ամոնիակը բնութագրական սուր հոտով, օդից **1,7** անգամ թեթև գազ է: Չկապակցող էլեկտրոնային զույգով և **N – H** կապի բևեռայնությամբ է պայմանավորված **NH_3**-ի մոլեկուլների միջև ջրածնային կապերի առաջացումը, որոնք էլ պայմանավորում են դրա հալման **(- 78 ^{0}C)** և եռման **(- 33 ^{0}C)** բավականին բարձր ջերմաստիճանները: Կրիտիկական ջերմաստիճանը՝ **132 ^{0}C**, կրիտիկական ճնշումը՝ **112,2 մթ**, այդ պատճառով ամոնիակն առանց նախօրոք սառեցման, բարձր ճնշման ազդեցությամբ, ինչպես նաև առանց բարձր ճնշման՝ ուժեղ սառեցմամբ, հնարավոր է բերել հեղուկ վիճակի:

6.6. ԱՄՈՆԻԱԿԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ամոնիակը շատ ռեակցիաունակ նյութ է, ինչը պայմանավորված է մոլեկուլի բևեռայնությամբ **(1,47 D)**: Դրան հատուկ են **միացման, օքսիդացման** և **տեղակալման** ռեակցիաներ:

Ամոնիակը, ի տարբերություն մնացած պնիկտոգենների հիդրիդների, շատ լավ լուծվում է ջրում. **0 ^{0}C**-ում մեկ ծավալ ջրում՝ **1200** ծավալ, ինչը համարժեք է **1լ NH_3**-ի լուծելիությանը **1 լ** ջրում: Հետաքրքիր է, որ ամոնիակի կոնցենտրացիայի մեծացման հետ լուծույթի խտությունը ընկնում է (**1 %**-անոց լուծույթի խտությունը՝ **0,992 գ/սմ^3, 30 %**-անոց լուծույթի խտությունը՝ **0,89 գ/սմ^3**): Ամոնիակը հեշտությամբ գոլորշիանում է,

այդ պատճառով նույնիսկ նոսր լուծույթներն ունեն **«անուշատրի սպիրտի»** հոտ: Ամոնիակի մեծ լուծելիությունը պայմանավորված է NH_3-ի և H_2O-ի միջև ջրածնային կապերի և տարբեր բաղադրություններով $NH_3 \cdot nH_2O$ հիդրատների առաջացմամբ, ինչի արդյունքում լուծման գործընթացը ջերմանջատիչ է. **1մոլ** NH_3-ի լուծման ժամանակ անջատվում է **37 կՋ** ջերմություն:

Ջրում լուծված ամոնիակի բանաձևը նախկինում ընդունված էր ներկայացնել NH_4OH-ի ձևով: Ոչ պինդ վիճակում, ոչ ջրային լուծույթում այդպիսի միացություն գոյություն չունի, սակայն ցածր ջերմաստիճաններում բաղադրությամբ դրան նման հիդրատը՝ $NH_3 \cdot H_2O$, հայտնի է: Իրոք, $NH_3 - H_2O$ համակարգի տրամագրից (նկ. 6.3) երևում է, որ **-79** ^{0}**C**-ից ցածր ջերմաստիճանում ամոնիակի պինդ հիդրատները որոշակի բաղադրությամբ միացություններ են՝ $NH_3 \cdot H_2O$ և $2NH_3 \cdot 2H_2O$, որոնք կառուցված են եռաչափ հիմնակմախքում NH_3-ի մոլեկուլներով միացած ջրի շղթաներից.

H_2O-ի պարունակությունը, զանգ. %

Նկ. 6.3. H_2O – NH_3 համակարգի վիճակի տրամագիրը:

Ջերմաստիճանը բարձրացնելիս հիմնակմախքը քայքայվում է ամոնիակի և ջրի: Ամոնիակի ջրային լուծույթը ցուցաբերում է թույլ հիմնային հատկություն.

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ \cdot aq + OH^- \cdot aq,$$

$$K = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3 \cdot aq]} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}:$$

Այսպիսով՝ **1 Մ**- անոց NH_3-ի լուծույթը պարունակում է միայն **4,25 • 10^{-3} մոլ/լ** NH_4^+ և OH^- իոններ:

Պրոտոնի հետ դոնորակցեպտորային փոխազդեցության ժամանակ առաջանում է NH_4^+ իոն, օրինակ՝

$$NH_3 + HCl = NH_4^+Cl^-:$$

Չնայած կապերի առաջացման տարբեր մեխանիզմներին՝ NH_4^+ իոնում **N – H** բոլոր կապերը համարժեք են: NH_4^+ իոնը կենտրոնում ազոտի ատոմով քառանիստ է, ընդ որում՝ բոլոր չորս **N – H** կապերի երկարություններին նույնն են **(0,103 նմ)**: էլեկտրադոնորային հատկության շնորհիվ ամոնիակը իրեն է միացնում ոչ միայն պրոտոն, այլ նաև շատ մետաղների կատիոններ՝ առաջացնելով կոմպլեքսային միացություններ (**ամիակատներ**).

$$AgNO_3 + 3NH_3 + H_2O = [Ag(NH_3)_2]OH + NH_4NO_3,$$
$$NiCl_2 + 6NH_3 = [Ni(NH_3)_6]Cl_2:$$

Ավելի մեծ կայունությամբ աչքի են ընկնում անցումային շարքի տարրերի ամիակատները: Այդպիսի միացությունների առաջացման ժամանակ այդ տարրերի ազատ d օրբիտալները լրացվում են ազոտի էլեկտրոններով: Նման կոմպլեքսային միացություններին է պատկանում, օրինակ՝ կոբալտի ամիակատը՝ $[Co(NH_3)_6]^{2+}$:

150-190 ^{0}C-ում և **100-200 մթն** ճնշման տակ ամոնիակի և ածխածնի (IV) օքսիդի փոխազդեցությունը հանգեցնում է արժեքավոր արգասիքի՝ **միզանյութի** առաջացման.

$$2NH_3 + CO_2 = (NH_2)_2CO + H_2O,$$

իսկ սուլֆուրիլ քորիդի հետ փոխազդեցության ժամանակ առաջանում են **սուլֆոամիդ** և **ամոնիումի քլորիդ**.

$$SO_2Cl_2 + 4NH_3 = SO_2(NH_2)_2 + 2NH_4Cl:$$

Ինչպես նշվել է, ամոնիակին հատուկ են նաև տեղակալման ռեակցիաները: Պլատինի առկայությամբ ալկալիական մետաղները հեշտությամբ վերականգնում են ամոնիակի ինքնադիսոցումից առաջացած իոնները, անջատվում է ջրածին.

$$2NH_3 + 2Na = 2NaNH_2 + H_2:$$

Նման փոխազդեցություն տեղի է ունենում նաև գազ ֆազում: Նույն պայմաններում այլ մետաղներ առաջացնում են **նիտրիդներ**, օրինակ՝

$$3Mg + 2NH_3 = Mg_3N_2 + 3H_2:$$

Քանի որ ամոնիակի մոլեկուլում ազոտն ունի ցածրագույն օքսիդացման աստիճան **(-3)**, ապա այն ցուցաբերում է ուժեղ արտահայտված **վերականգնիչ** հատկություն:

Թթվածնի միջավայրում բարձր ջերմաստիճանում ամոնիակը այրվում է.

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O,$$

այրմանը նախորդում է ամոնիակի ջերմային քայքայումը, առաջացած ջրածինը այրվում է, իսկ ազոտը հեռանում է միջավայրից:

Պլատինե կամ պլատին-ռոդիումային կատալիզատորի առկայությամբ NH_3-ը օքսիդանում է **ազոտի (II) օքսիդի,** ռեակցիան տեղի է ունենում նույնիսկ սենյակային ջերմաստիճանում.

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O,$$

$$2NO + O_2 = 2NO_2:$$

Որպես կողմնակի նյութ՝ կարող է առաջանալ ամոնիումի նիտրատ.

$$2NH_3 + 2O_2 = NH_4NO_3 + H_2O:$$

Օքսիդացումը օզոնով հանգեցնում է ամոնիումի նիտրատի առաջացման.

$$2NH_3 + 2O_3 = NH_4NO_3 + O_2 + H_2O:$$

Ամոնիակը հեշտ օքսիդանում է հալոգեններով (բերված է հալոգենների բաժնում):

Բարձր ջերմաստիճաններում որոշ մետաղների օքսիդներին ամոնիակը վերականգնում է կա՛մ մինչև մետաղ, կա՛մ ավելի ցածր օքսիդացման աստիճանով օքսիդի.

$$3CuO + 2NH_3 = 3Cu + N_2 + 3H_2O,$$

$$2CrO_3 + 2NH_3 = Cr_2O_3 + N_2 + 3H_2O:$$

Պերօքսիդների հետ փոխազդեցությունը տեղի է ունենում սենյակային ջերմաստիճանում.

$$2NH_3 + 2KO_2 = N_2 + 2KOH + 2H_2O:$$

Ուժեղ օքսիդիչները NH_3-ին օքսիդացնում են նաև ջրային միջավայրում.

$$6KMnO_4 + 10NH_3 \cdot H_2O + 9H_2SO_4 = 5N_2 + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 34H_2O:$$

Գազային NH_3-ը $KMnO_4$-ի հետ փոխազդում է նաև տաքացման պայմաններում.

$$2KMnO_4 + 2NH_3 = 2MnO_2 + N_2 + 2KOH + 2H_2O,$$

իսկ սառը պայմաններում հնարավոր է MH_4MnO_4-ի առաջացում:

Ամոնիակը հիմնականում օգտագործվում է ազոտական թթվի արտադրությունում և ամոնիումի աղերի ստացման համար:

6.7. ԱՄՈՆԻՈՒՄԻ ԱՂԵՐ

Աղեր առաջացնելու ունակությունը ամոնիակի կարևոր հատկություններից մեկն է: Գործնականում հայտնի են բոլոր թթուների ամոնիումային աղերը: Դրանք ունեն իոնային միացություններին բնութագրական բոլոր հատկությունները և, որպես կանոն, NH_4^+-ի և K^+-ի ու Rb^+-ի իոնային շառավիղների մոտիկության պատճառով նմանակառույց են դրանց աղերին: Սակայն որոշ դեպքերում, պայմանավորված ամոնիակի ցնդելությամբ և ամոնիում իոնի ջրածնային կապեր առաջացմամբ, նկատվում են շեղումներ: Մասամբ, ջրի և թթվածին պարունակող ուրիշ ազդանյութերի, ինչպես նաև էլեկտրաբացասական այլ տարրեր պարունակող միացությունների հետ NH_4^+ իոնների ջրածնային կապեր առաջացնելու հատկությունը պայմանավորում է ստացված միացությունների երբեմն առանձնահատուկ կառուցվածքները: Այսպես՝ KHF_2-ում և NH_4HF_2-ում անիոնները կողմնորոշված են տարբեր ձևերով. առաջին դեպքում կալիումի ամեն մի իոն հավասար հեռավորությամբ շրջապատված է հարևան ութ F^- իոններով այն դեպքում, երբ NH_4HF_2-ում կատիոններն ունեն չորս մոտիկ և չորս ավելի հեռու F^- իոնների շրջապատ: Այդպիսի տարբերությունը վերագրվում է N•••H - F կապերի առկայությանը:

Ամոնիումի աղերը ալկալիական մետաղների աղերից ունեն նաև այլ տարբերություններ: Ի տարբերություն ուժեղ թթուների ալկալիական մետաղների աղերի՝ ամոնիումի նման տեսակի աղերը հակված են հիդրոլիզվելու, օրինակ՝

$$NH_4Cl + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + HCl,$$

այդ պատճառով դրանց ջրային լուծույթներն ունեն թթվային միջավայր (1Մ-անոց NH_4Cl-ի pH = 4,7): Ի տարբերություն ալկալիական մետաղների աղերի՝ ամոնիումի աղերը ջերմաանկայուն են:

Ամոնիումի աղերի ջերմային քայքայումը տեղի է ունենում տարբեր ընթացքներով:

Քայքայման առաջին փուլում տեղի է ունենում ամոնիակի և համապատասխան թթվի առաջացում, իսկ քայքայման հետագա ընթացքը կախված է տվյալ ջերմաստճանում առաջացած թթվի **օքսիդիչ** հատկությունից, **կայունությունից** և **ցնդելիությունից**:

Եթե թթուն ունի օքսիդիչ հատկություն, ապա տեղի է ունենում ամոնիակի օքսիդացում մինչև ազոտի կամ ազոտի (I) օքսիդի, այդ դեպքում քայքայումն անդարձելի է.

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O,$$

$$2NH_4NO_3 = N_2O + 4H_2O:$$

Ավելի բարձր ջերմաստիճանում ամոնիում նիտրատի քայքայումը կարող է ընթանալ ավելի խորը.

$$2NH_4NO_3 = 2N_2 + O_2 + 4H_2O,$$

ինչով և պայմանավորված է դրա պայթուցիկ հատկությունը:

Պայթեցման աշխատանքների գործառույթում օգտագործվող **ամոնալը** դա **ամոնիումի նիտրատի (72 %)**, **ալյումինի փոշու (25 %)** և **ածխի (3 %)** համասեռ խառնուրդ է, որը պայթում է միայն ճայթյունից:

Եթե ստացված թթուն օքսիդիչ հատկություն չունի, ցնդելի չէ և քայքայման ջերմաստիճանում կայուն է, ապա ստացվում է թթու և ամոնիակ, այդ դեպքում քայքայման գործընթացը նորից անդարձելի է, օրինակ՝

$$NH_4PO_3 = NH_3 + HPO_3:$$

Իսկ եթե թթուն կայուն չէ, ապա ամոնիակի հետ ստացվում են դրա անհիդրիդը և ջուր.

$$(NH_4)_2CO_3 = 2NH_3 + CO_2 + H_2O:$$

Երբ թթուն օքսիդիչ հատկություն չունի, բայց ցնդելի է, ապա քայքայման գործընթացը դարձել է, այսինքն՝ սառչելիս քայքայման արգասիքները կրկին միանում են, օրինակ՝

$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl:$$

Նման ձևով են իրենց պահում նաև մնացած հալոգենաջրածինների ամոնիումի աղերը, որոնց ջերմային կայունությունը ընկնում է յոդիդից ֆտորիդ:

Ամոնիումի որոշ աղերի ջերմային քայքայման արգասիքները բերված են աղ. 6,4-ում:

Աղյուսակ 6.4

Ամոնիումի աղերի ջերմային քայքայման արգասիքները

Աղը	Քայքայման ջերմաստիճանը, ^0C	Ռեակցիայի արգասիքները
NH_4NO_3	240	$N_2O + H_2O$
NH_4NO_2	70	$N_2 + H_2O$
NH_4MnO_4	110	$N_2 + MnO_2 + H_2O$
$(NH_4)_2SO_4$	235	$NH_4HSO_4 + NH_3$
$(NH_4)_2HPO_4$	155	$NH_4H_2PO_4 + NH_3$
$NH_4H_2PO_4$	250	$NH_3 + HPO_3 + H_2O$
$(NH_4)_2CO_3$	58	$NH_3 + CO_2 + H_2O$
NH_4HCO_3	60	$NH_3 + CO_2 + H_2O$
NH_4N_3	160	$N_2 + NH_3 + H_2$
$(NH_4)_2Cr_2O_7$	170	$Cr_2O_3 + N_2 + H_2O$
$(NH_4)_2CrO_4$	180	$Cr_2O_3 + N_2 + NH_3 + H_2O$
NH_4ClO_3	102	$N_2 + Cl_2 + O_2 + H_2O$
NH_4Cl	340	$NH_3 + HCl$

Ամոնիումի աղերն ունեն բազմազան կիրառություններ: Բացի որպես պարարտանյութ և պայթուցիկ նյութ լինելուց՝ ամոնիումի **նիտրատը**, ինչպես և **պերքլորատը** մտնում են հրթիռային պինդ վառելիքի բաղադրության մեջ:

Պինդ վառելիքը բաղկացած է **օքսիդիչի, վառելանյութի** և հատուկ նշանակության **հավելանյութի** (ավելացվում է այրման և պահպանման ժամանակ կայունությունը ապահովելու համար) համասեռ խառնուրդից: Ամենահարմար օքսիդիչների թվին են պատկանում ամոնիումի նիտրատը և պերքլորատը, իսկ որպես վառելանյութ ծառայում է կաուչուկի նման արհեստական պոլիմերը: Այդպիսի վառելիքը կարող է պարունակել, օրինակ, **75 % NH_4ClO_4, 22 % վառելանյութ** և **3 % հավելանյութ**:

Բարձր ջերմաստիճանում **ամոնիումի քլորիդը** («անուշատիր») փոխազդում է մետաղների օքսիդների հետ՝ մերկացնելով մաքուր մետաղի մակերևույթը: Դրա վրա է հիմնված մետաղների զոդման ժամանակ ամոնիումի քլորիդի կիրառությունը:

Տաքացման ժամանակ մետաղների օքսիդների հետ **NH_4Cl**-ի փոխազդեցությունը կարող է տեղի ունենալ երկու ընթացքներով.

$$4MO + 2NH_4Cl = MCl_2 + 3M + N_2 + 4H_2O,$$

$$MO + 2NH_4Cl = MCl_2 + 2NH_3 + H_2O:$$

Առաջին դեպքում հիմնական գործընթաց է օքսիդի վերականգնումը ամոնիակով:

Ռեակցիայի այդպիսի ընթացքը բնութագրական է համեմատաբար պասիվ մետաղների օքսիդների համար (օրինակ՝ պղինձ):

Երկրորդ դեպքում փոխազդեցությունը ուղեկցվում է տաքացման ժամանակ միայն ցնդելի քլորիդի առաջացմամբ, այսինքն՝ պարզ իոնափոխանակային ռեակցիա է:

Ամոնիակն առաջացնում է նաև **պերօքսիդային** միացություններ: Հայտնի են **թթվային** և **նորմալ** պերօքսիդներ՝ NH_4OOH և $(NH_4)_2O_2$, դրանց կարելի է դիտարկել որպես ջրածնի պերօքսիդի առաջնային և երկրորդայն աղեր: Դրանք ստացվում են՝ սառեցման պայմաններում ջրածնի պերոքսիդի խիտ լուծույթով ամոնիակ անցկացնելով:

Գոյություն ունի արդյոք **«մետաղական»** NH_4: Եթե ամոնիումի աղերը հատկություններով նման են ալկալիական մետաղաների աղերին, ապա հարց է առաջանում՝ արդյոք չի կարելի NH_4^+ իոնը ալկալիական մետաղների նման վերականգնել NH_4-ի: NH_4 մասնիկները հաջողվել է կայունացնել նատրիումի ամալգամի և ամոնիումի քլորիդի փոխազդեցությունից ստացվող **ամոնիումի ամալգամում**.

$$Na/Hg + NH_4^+ = NH_4Hg + Na^+,$$

ինչպես նաև սնդիկե կատոդով ամոնիումի քլորիդի խիտ լուծույթի էլեկտրոլիզով.

$$xHg + NH_4^+ + e = (NH_4)Hg_x:$$

Ամոնիումի ամալգամը ցածր ջերմաստիճաններում կայուն, իսկ պահելուց և քիչ տաքացման ժամանակ արագ քայքայվող մածուկանման նյութ է.

$$2(NH_4)Hgx = 2NH_3 + H_2 + 2xHg:$$

6.8. ՀԵՂՈՒԿ ԱՄՈՆԻԱԿ

Հեղուկ NH_3-ը, անգույն, ջրին նման դյուրաշարժ հեղուկ է: Այն ոչ միայն տեսքով, այլ նաև հատկություններով նույնպես նման է հեղուկ ջրին, ինչն արդյունք է նրան, որ երկու միացություններն էլ մեծ էլեկտրաբացասականությամբ բնութագրվող երկու տարրերի՝ թթվածնի և ազոտի հիդրիդներ են: Բևեռայնության և ջրածնային կապ առաջացնելու հետևանքով ամոնիակի մոլեկուլները ջրի մոլեկուլների նման հակված են ասոցացման, ինչը, սակայն, հեղուկ ամոնիակում տեղի է ունենում փոքր աստիճանով, և, որպես կանոն, առաջանում են դիմերներ $(NH_3)_2$: Հեղուկ ամոնիակի դիէլեկտրիկ թափանցելիությունը ($\varepsilon = 17$) ջրի համեմատ ($\varepsilon = 81$) բավականին փոքր է, ինչը ցույց է տալիս դրա

ցածր բևեռայնությունը, որի արդյունք է հեղուկ ամոնիակի ինքնադիսոցման հաստատունի փոքր արժեքը.

$$(NH_3)_2 \rightleftharpoons NH_2^- + NH_4^+, \qquad K_{NH_3} = 10^{-33},$$

համեմատության համար.

$$(H_2O)_2 \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-, \qquad K_{H_2O} = 1,8 \cdot 10^{-16}:$$

Հեղուկ ամոնիակում առկա NH_2^- և NH_4^+ իոններով է պայմանավորված դրա էլեկտրահաղորդականությունը:

Օժտված լինելով բևեռային լուծիչների հատկություններով՝ հեղուկ ամոնիակը շատ աղերի համար լավ լուծիչ է, ընդ որում՝ ջրում և հեղուկ ամոնիակում աղերի լուծելիությունները խիստ տարբեր են (աղ. 6.5).

Աղյուսակ 6.5

Որոշ աղերի լուծելիությունները (20 ^{0}C, 100 գ. լուծիչ) հեղուկ NH_3-ում և H_2O-ում

Լուծիչ	AgI	$Ba(NO_3)_2$	KI	NaCl	$BaCl_2$	$ZnCl_2$
H_2O	0	9	144	36	36	367
NH_3	207	37	182	3	0	0

Հեղուկ ամոնիակում լուծվում են ոչ միայն աղերը, այլ նաև ալկալիական և հողալկալիական մետաղները:

Հեղուկ ամոնիակում մետաղական նատրիումի լուծման ժամանակ լուծույթը գունավորվում է վառ կապույտ, ինչը պայմանավորված է սոլվատացված Na^+ իոնների և **սոլվատացված էլեկտրոնների** առաջացմամբ մետաղական նատրիումի դիսոցումով.

$$Na + nNH_3 \rightleftharpoons Na^+ \cdot (n\text{-}x)NH_3 + e \cdot NH_3:$$

Ստացված լուծույթն ունի էլեկտրահաղորդականություն: Հեղուկ ամոնիակում նատրիումի լուծման գործընթացի ուսումնասիրությունը թույլատրել է լուծույթում հայտնաբերել **«ազատ»** էլեկտրոններ, սակայն, քանի որ նատրիումի լուծման ժամանակ կորցված էլեկտրոնները սուլվատացվում են լուծիչով, ապա դա հարաբերական ազատություն է:

Հեղուկ ամոնիակում շատ ռեակցիաներ տեղի են ունենում այլ կերպ, քան ջրում, օրինակ՝ հեղուկ NH_3-ում հեշտությամբ կարելի է իրականացնել ջրային լուծույթում հակառակ ընթացքով տեղի ունեցող հետևյալ փոխանակման ռեակցիան.

$$Ba(NO_3)_2 + 2AgCl = BaCl_2 + 2AgNO_3:$$

Հեղուկ ամոնիակում բազմաթիվ կովալենտային հալոգենիդներ ենթարկվում են ամոնոլիզի, օրինակ՝

$$SiCl_4 + 8NH_3 = Si(NH_2)_4 + 4NH_4Cl:$$

Ամոնոլիզի են ենթարկվում նաև որոշ օրգանական միացություններ, օրինակ՝ բարդ եթերները:

Ամոնիակի մոլեկուլը պրոտոնի ուժեղ **ակցեպտոր** է, և այդ պատճառով թույլ թթուները (օրինակ՝ քացախաթթուն) հեղուկ ամոնիակում դիսոցվում են ամբողջովին:

6.9. ՆԻՏՐԻԴՆԵՐ

Նիտրիդները այլ տարրերի հետ ազոտի առաջացրած երկտարր միացություններն են: Դրանց կարելի է դիտարկել որպես ամոնիակի մոլեկուլում ջրածնի ատոմներն այլ տարրի ատոմներով տեղակալման արգասիքներ: Ջրածնի ատոմների ոչ լրիվ տեղակալման ժամանակ կարող են առաջանալ **ամիդներ** (MNH_2) և **իմիդներ** (M_2NH):

Քիմիական կապի տեսանկյունից և կառուցվածքային հատկանիշներից առաջնորդվելով՝ նիտրիդները կարելի է բաժանել չորս խմբի .

1) **կովալենտային** (ոչ մետաղների նիտրիդներ՝ C_3N_4, P_3N_5, As_4N_4, S_2N_2 և այլն),

2) **աղանման** (N – M կապի իոնային բնույթի գերակշռումով): Նման տեսակի նիտրիդներ առաջացնում են ալկալիական և պարբերական համակարգի 2-րդ, 11-րդ և 12-րդ խմբերի մետաղները (Li_3N, Mg_3N_2, Cu_3N, Zn_3N_2 և այլն), որոնք ամոնիակի անջատումով քայքայվում են ջրում,

3) **ալմաստանման կովալենտային** (13-րդ խմբի տարրերի ՅN բաղադրությամբ գրաֆիտին, ալմաստին և կարբորունդին հավասարաէլեկտրոն նիտրիդները, ինչպես նաև Si_3N_4-ը և Ge_3N_4-ը): Դրանք կայուն են ջերմության և թթուների ազդեցության հանդեպ,

4) **մետաղանման,** որոնցում ազոտը զբաղեցնում է մետաղների բյուրեղական կառուցվածքների դատարկությունները (TiN, CrN, Cr_2N, Fe_4N և այլն): Դրանք դժվարահալ, քիմիապես չեզոք և կարծր նյութեր են:

Ոչ մետաղների նիտրիդները ստացվում են տարբեր եղանակներով: Այսպես՝ երկցիանը $(CN)_2$, բացի անմիջական փոխազդեցությունից, կարելի է ստանալ ջրային լուծույթում Cu(II) աղերով CN^- իոնի օքսիդացումով.

$$2CuSO_4 + 4KCN = (CN)_2 + 2CuCN + 2K_2SO_4:$$

Ծծմբի նիտրիդը ստացվում է հեղուկ NH_3-ի և S-ի փոխազդեցությամբ.

$$10S + 16NH_3 \rightleftharpoons S_4N_4 + 6(NH_4)_2S,$$

իսկ հավասարակշռությունը դեպի աջ տեղաշարժելու համար ավելացվում է սուլֆիդ իոնը կապող արծաթի յոդիդ.

$$(NH_4)_2S + 2AgI = Ag_2S + 2NH_4I:$$

Հեղուկ NH_3-ի և PCl_5-ի փոխազդեցությունը բերում է ամորֆ սպիտակ PN_3H_4 բաղադրությամբ արգասիքի առաջացմանը, որը 400 ^{0}C վակուումում տաքացնելիս փոխարկվում է, այսպես կոչված, **ֆոսֆամի** (PH_2N): Այն ջրում, թթուներում և հիմքերում չլուծվող սպիտակ փոշի է: Ֆոսֆամը 400 ^{0}C-ից բարձր ջերմաստիճանում կորցնում է ամոնիակ՝ փոխարկվելով ֆոսֆորի անգույն հնգարժեք **նիտրիդի**.

$$3PN_2H = P_3N_5 + NH_3:$$

Հետագա տաքացումը (700 ^{0}C) հանգեցնում է PN-ի առաջացման.

$$P_3N_5 = 3PN + N_2:$$

Բացի նշվածներից՝ ֆոսֆորի համար գոյություն ունի նաև P_4N_6 բաղադրությամբ նիտրիդը, որն առաջանում է հեղուկ NH_3-ի և PCl_3-ի փոխազդեցության արգասիքների տաքացման ժամանակ: Ի տարբերություն նախորդների՝ այն օդում ինքնաբոցավառվում է: Բարձր ջերմաստիճաններում և ճնշման տակ բոլոր երեք նիտրիդներն էլ հիդրոլիզվում են.

$$PN + 3H_2O = NH_4H_2PO_3,$$
$$P_3N_5 + 12H_2O = 2(NH_4)_2HPO_4 + NH_4H_2PO_4,$$
$$P_4N_6 + 15H_2O = 2(NH_4)_2HPO_4 + NH_4H_2PO_4 + NH_4H_2PO_3:$$

Վերջին հավասարումից երևում է, որ P_4N_6-ը ֆոսֆորի (III) և (V) խառը նիտրիդ է:

Ֆտորը ակնթարթորեն օքսիդացնում է NH_3-ին.

$$4NH_3 + 3F_2 = NF_3 + 3NH_4F:$$

Ամոնիակի ջրային լուծույթի (NH_4Cl-ի հագեցած լուծույթով) և Cl_2-ի փոխազդեցությունից ստացվում է դեղին, պայթունավտանգ և անկայուն յուղանման հեղուկ՝ NCl_3: Նույն եղանակով ստացվում է նաև NBr_3, իսկ ազոտի եռյոդիդը ստացվում է հետևյալ ռեակցիայով.

$$BN + 3IF = BF_3 + NI_3:$$

Բորի նիտրիդը ստացվում է 900 ^{0}C-ում անմիջական սինթեզով.

$$2B + N_2 = 2BN:$$

Մետաղների նիտրիդները հիմնականում ստացվում են մետաղների վրա ազոտով կամ ամոնիակով ազդելով, ինչպես նաև ամիդների ջերմային քայքայումով.

$$3Ca + N_2 \overset{t^0}{=} Ca_3N_2,$$

$$2Al + 2NH_3 \overset{t^0}{=} 2AlN + 3H_2\,,$$

$$3Zn(NH_2)_2 \overset{t^0}{=} Zn_3N_2 + 4NH_3:$$

Որոշ մետաղների նիտրիդներ ստացվում են՝ տաքացման պայմաններում մետաղների օքսիդների կամ քլորիդների վրա ամոնիակով ազդելով.

$$3Cu_2O + 2NH_3 = 2Cu_3N + 3H_2O,$$
$$CrCl_3 + NH_3 = CrN + 3HCl,$$

կամ հեղուկ ամոնիակում մետաղների անջուր հալոգենիդների և ամիդների փոխազդեցությամբ, օրինակ՝

$$SnI_4 + 4KNH_2 + 8NH_3 = Sn_3N_4 + 4KI + 8NH_4I:$$

Նիտրիդների **կարծրությունը,** քիմիապես **չեզոքությունը** և **ջերմակայունությունը** հնարավորություն են տալիս դրանց օգտագործելու բարձր ջերմաստիճանային տեխնիկայում, ինչպես նաև որպես հղկող և փայլեցնող նյութեր, պինդ քսուքներ և կատալիզատորներ:

6.10. ՀԻԴՐԱԶԻՆ

Հիդրազինը (NH_2NH_2 կամ N_2H_4) ձևականորեն կարելի է դիտել որպես ամոնիակի մոլեկուլում ջրածնի ատոմը ամինախմբով **(NH_2)** տեղակալման արգասիք, այդ պատճառով դրան երբեմն անվանում են **երկամիդ**:

Չնայած հիդրազինում ազոտի օքսիդացման աստիճանը **-2** է, ամոնիակում և հիդ-

ռազինում ազոտի վիճակը նույնն է. երկու դեպքում էլ ազոտի ատոմները առաջացնում են երեք միակի կովալենտային կապեր:

Հիդրազին ստացվում է մի քանի եղանակներով:

Ռաշիգի եղանակով հիդրազին ստացվում է նատրիումի հիպոքլորիտով ամոնիակի օքսիդացումով: Գործընթացը տեղի է ունենում միջանկյալ քլորամինի առաջացումով.

$$NH_3 + NaOCl = NH_2Cl + NaOH,$$

$$NH_2Cl + NH_3 + NaOH = N_2H_4 + NaCl + H_2O,$$

$$2NH_3 + NaOCl = N_2H_4 + NaCl + H_2O:$$

Որոշ ծանր մետաղների իոններ (օրինակ՝ Cu^{2+}) նույնիսկ 10^{-5} **մոլ/լ**-ի առկայության ժամանակ կատալիզում են հիդրազինի քայքայումը.

$$N_2H_4 + 2NH_2Cl = 2N_2 + 2NH_4Cl:$$

Այդ պատճառով ծանր մետաղների իոնները կապելու համար ռեակցման խառնուրդին ավելացնում են ժելատին:

Հաճախ ամոնիակը փոխարինվում է **միզանյութով**.

$$(NH_2)_2CO + NaOCl + 2NaOH = N_2H_4 + NaCl + Na_2CO_3 + H_2O:$$

Նշված եղանակով արդյունաբերական չափաբաժնով ստացված հիդրազինի ելքը կազմում է **70 %**:

Հեռանկարային է հիդրազինի ելքը **90 %**-ի հասցնող **Բայերի** եղանակը, որը նախորդ եղանակից տարբերվում է նրանով, որ հիդրազինը օրգանական ածանցիալի (հիդրազոնի) ձևով հեռացնելու համար ռեակցման միջավայր է մտցվում **ացետոն**: Դրա օգտագործումը հնարավորություն է տալիս նատրիումի հիպոքլորիտը փոխարինելու **ջրածնի պերօքսիդով**.

$$2NH_3 + H_2O_2 = N_2H_4 + 2H_2O:$$

Նշված բոլոր այդ գործընթացներում հիդրազինը ստացվում է ջրածնային կապերով կայունացված, ամոնիակի հոտին հիշեցնող հեղուկ ($t_{հալ}$ = - 51 ^{0}C, $t_{եռ}$ = 120,3 ^{0}C)՝ մոնոնհիդրատի ($N_2H_4 \bullet H_2O$) ձևով: Անջուր հիդրազինը ստացվում է՝ հիդրատը չոր հիմքի հետ տաքացնելով:

Հիդրազինի մոլեկուլի կառուցվածքը նման է ջրածնի պերօքսիդի կառուցվածքին (նկ. 6.4): Ազոտի ատոմների **N – N** միակ կապերի շուրջը NH_2 խմբերը կարող են

պտտվել, և պայմանավորված դրանով՝ հիդրազինը կարող է ընդունել տարբեր երկրաչափական ձևեր, այդ երևույթը կոչվում է **կոնֆորմացիա**: Միացությունները, որոնք տարբերվում են միայն կոնֆորմացիայով, կոչվում են շրջելի իզոմերներ կամ կոնֆորմերներ: Կախված NH_2 մեկ խմբի մյուսի նկատմամբ θ անկյան մեծությունից՝ կարելի է նկատել տարբեր շրջադարձային իզոմերներ (նկ. 6.4.).

ա բ գ դ

Նկ. 6.4. Հիդրազինի ցիս (ա), տրանս (բ), կիսաարգելապատնեշված (գ) և գոշ (դ) ձևերը (կոնֆորմերները):

Ամոնիակի նման հիդրազինը ցուցաբերում է հիմնային հատկություններ, սակայն ազոտի հարևան ատոմների ազատ էլեկտրոնային զույգերի փոխադարձ վանման պատճառով այն ավելի թույլ հիմք է, քան ամոնիակը.

$$N_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons N_2H_5^+ + OH^-,\ K = 8{,}5 \cdot 10^{-10},$$

$$N_2H_5^+ + H_2O \rightleftharpoons N_2H_6^{2+} + OH^-,\ K = 8{,}9 \cdot 10^{-16}:$$

Որպես հիմք՝ հիդրազինն առաջացնում է երկու տեսակի աղեր (հիդրազոնի աղեր), օրինակ՝ $N_2H_6Cl_2$ (երկքլորիդ) և N_2H_5Cl (քլորիդ), վերջինս ստացվում է նաև երկքլորիդի տաքացմամբ.

$$N_2H_6Cl_2 = N_2H_5Cl + HCl:$$

Լուծույթներում $N_2H_6^{2+}$ կատիոնի աղերը ուժեղ հիդրոլիզվում են:

Հիդրազինը և դրա աղերը ուժեղ վերականգնիչներ են: Սովորաբար դրանք օքսիդանում են մինչև մոլեկուլային ազոտ.

$$N_2H_4 + 2H_2O_2 = N_2 + 4H_2O,$$

$$N_2H_5Cl + 4CuCl_2 + 9NaOH = 2Cu_2O + N_2 + 9NaCl + 7H_2O,$$

$$3N_2H_4 + 2KIO_3 = 3N_2 + 2KI + 6H_2O:$$

Հալոգենների հանդեպ հիդրազինը վերականգնիչ հատկություն ցուցաբերում է ոչ միայն հիմնային միջավայրում, այլ նաև թթվային և ջրային լուծույթներում, օրինակ՝

$$N_2H_4 + 2I_2 = N_2 + 4HI:$$

Հիդրազինի այրման ժամանակ անջատված մեծ քանակի ջերմությունը հնարավորություն է տալիս այն, ինչպես նաև ալկիլ տեղակայված դրա ածանցյալները՝ $R_2H_2N_2$ (R = CH_3, C_2H_5 և այլն) օգտագործելու որպես հրթիռային վառելանյութ.

$$N_2H_4 + O_2 = N_2 + 2H_2O,\ \Delta H = -622\ \text{կՋ/մոլ}:$$

Ուժեղ վերականգնիչների (Ti(III), Sn(II), ատոմային ջրածին և այլն) վրա հիդրազինը ազդում է որպես **օքսիդիչ**: Այսպես՝ մանուշակագույն տիտանի (III) քլորիդի աղաթթվային լուծույթի վրա հիդրազիներկքլորիդով ազդելիս տիտան (III)-ը փոխարկվում է տիտան (IV)-ի և նկատվում է գույնի անհետացում.

$$2TiCl_3 + N_2H_6Cl_2 + 4HCl = (NH_4)_2TiCl_6 + H_2[TiCl_6]:$$

Տաքացման ժամանակ հիդրազինը հեշտությամբ քայքայվում է.

$$3N_2H_4 = 4NH_3 + N_2:$$

Հիդրազինը միկրոքանակություններով երկաթի կերամաշման արգելակիչ է, դրա համար ավելացվում է ջրահամակարգերին: Հիդրազինի ածանցյալները օգտագործվում են որպես պոլիմերացման հարուցիչներ, ինչպես նաև հերբիցիդների և դեղանյութերի արտադրություններում:

6.11. ՀԻԴՐՕՔՍԻԼ ԱՄԻՆ

Հիդրօքսիլ ամինը (NH_2OH) հիդրազինի նման կարելի է դիտարկել որպես մեկ ջրածնի ատոմը OH խմբով տեղակալված ամոնիակի ածանցյալ: Հիդրօքսիլ ամին ստացվում է կապարային կատոդի վրա ազոտական թթվի էլեկտրոլիտային վերականգնումով.

$$HNO_3 + 6e + 6H^+ = NH_2OH + 2H_2O:$$

Մեծ ելքով (90 %) հիդրօքսիլ ամին սալֆատի ձևով ստացվում է պալադիումային կատալիզատորի վրա NO-ի վերականգնումով.

$$NO + H_2 + H_2SO_4 = (NH_3OH)_2SO_4:$$

Լաբորատոր եղանակով հիդրօքսիլամինի ստացումը սովորաբար հիմնված է սուլֆոածանցյալների սինթեզի վրա: Առաջին փուլում՝ pH = 2,0 - 4,5 միջակայքում սառեց-

ված նատրիումի նիտրիտի, ամոնիակի և ծծմբային գազի փոխազդեցությունից ստացվում է **հիդրոքսոամինասուլֆոթթվի** ամոնիումային աղը.

$$NH_4NO_2 + NH_3 + 2SO_2 + H_2O = HON(SO_3NH_4)_2:$$

Լուծույթը եռացնելիս այն հիդրոլիզում է.

$$2HON(SO_3NH_4)_2 + 4H_2O = (NH_3OH)_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2NH_4HSO_4:$$

Ազատ հիդրոքսիլամին ստանում են՝ աղի վրա ուժեղ հիմնային ազդանյութով ազդելով.

$$(NH_3OH)_2SO_4 + 2NaOH = 2NH_2OH + Na_2SO_4 + H_2O,$$
$$(NH_3OH)_2SO_4 + 2CH_3ONa = 2NH_2OH + Na_2SO_4 + 2CH_3OH:$$

Հիդրոքսիլ ամինը շատ անկայուն, հեշտ քայքայվող (տաքացման ժամանակ պայթունով), սպիտակ բյուրեղային ($t_{հալ}$ = 33,6 ^{0}C) նյութ է.

$$3NH_2OH = NH_3 + N_2 + 3H_2O:$$

Չբաժանված էլեկտրոնային զույգի հաշվին, ինչպես հիդրազինում, այնպես էլ հիդրոքսիլամինում, ազոտն ի վիճակի է ցուցաբերել հիմնային հատկություն (թթվային միջավայրում միացնել պրոտոն) և հանդիսանալ էլեկտրոնների դոնոր (լիգանդ), սակայն այդ հատկությունները ամոնիակի և հիդրազինի համեմատ թույլ են արտահայտված.

$$NH_2OH + H_2O \rightleftharpoons NH_3OH^+ + OH^-,\ K = 6,6 \cdot 10^{-9},$$

ինչը բացատրվում է ամոնիակի մոլեկուլի H-ի ատոմների համեմատ հիդրոքսիլամինի մոլեկուլում ջրածնի ատոմներից մեկն ավելի նկատելի էլեկտրաբացասականությամբ OH խմբի տեղակալմամբ:

Հիդրոքսիլ ամինը և դրա աղերը վերականգնիչ հատկությունների գերակշռմամբ ունեն օքսիդավերականգնման երկակիություն.

$$2NH_3OHCl + 2I_2 + 6KOH = N_2O + 4KI + 2KCl + 7H_2O,$$

$$4FeCl_3 + 2NH_3OHCl = N_2O + 4FeCl_2 + 6HCl + H_2O,$$

և որպես կանոն օքսիդանում են ազոտի (I) օքսիդի:

Հիդրազինի նման, օքսիդիչ հատկություններն ի հայտ են գալիս թթվածին միջավայրում ուժեղ վերականգնիչների հետ փոխազդեցության ժամանակ.

$$2NH_2OH + 4FeSO_4 + 3H_2SO_4 = 2Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O,$$
$$2TiCl_3 + NH_3OHCl + 6HCl = 2H_2[TiCl_6] + NH_4Cl + H_2O:$$

Մեծ քանակություններով **հիդրոքսիլ ամին** օգտագործվում է արհեստական թելերի, պեստիցիդների և դեղանյութերի արտադրություններում:

6.12. ԱԶԻԴԱԶՐԱԾԻՆ ԵՎ ԱԶԻԴՆԵՐ

Ազիդաջրածինը (ազոտաջրածնական թթու HN_3) նույնպես ազոտի ջրածնային միացություն է, սակայն ամոնիակի ածանցյալը չէ:

Ազիդաջրածնի ջրային լուծույթները ստացվում են՝ հիդրազինը ազոտային թթվով օքսիդացնելով.

$$N_2H_4 + HNO_2 = HN_3 + 2H_2O:$$

Ազիդաջրածինը շատ թունավոր, սուր հոտով, ջրում լուծվող և հեշտ ցնդող անգույն հեղուկ է ($t_{հալ} = -80\ ^0C$, $t_{եռ} = 36\ ^0C$), քայքայվում է պայթյունով.

$$2HN_3 = 3N_2 + H_2:$$

Ազիդ իոնը, N^+-ի արժեքական օրբիտալների **sp** խաչասերմանը համապատասխան, ունի գծային կառուցվածք, **N – N** երկու կապերի հեռավորությունը նույնն է՝ **0,116 նմ**.

$$[:\underset{..}{N} = N^+ = \underset{..}{N}:^-]^-,$$

այն դեպքում, երբ HN_3-ն ունի անկյունային կառուցվածք (**HNN** անկյունը՝ **109º**), ընդ որում՝ HN_3-ի մոլեկուլում պրոտոնացված և կենտրոնական ազոտների ատոմների մինչև հեռավորությունը **(0,124 նմ)** ավելի երկար է, քան կենտրոնական և ծայրային ատոմների միջև եղած հեռավորությունը **(0,113 նմ)**:

Ջրային լուծույթում HN_3-ը ցուցաբերում է թույլ թթվային հատկություն **($K = 1,8 \cdot 10^{-5}$)** և փոխազդելով մետաղների հետ՝ առաջացնում է աղեր՝ **ազիդներ**:

Ազիդաջրածնի լուծույթները ուժեղ օքսիդիչներ են: Դրանք փոխազդում են շատ մետաղների հետ՝ առաջացնելով ազիդներ, իսկ աղաթթվի խառնուրդում լուծում են նույնիսկ պլատինը.

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

$$Pt + 2HN_3 + 8HCl = H_2[PtCl_6] + 2N_2 + NH_4Cl$$

$$Mg + 3HN_3 = Mg(N_3)_2 + N_2 + MH_3:$$

Ազիդները ավելի կայուն են, քան ազոտաջրածնական թթուն: Դրանք, որպես կանոն, անգույն նյութեր են, հատկություններով նման հալոգենիդներին (այսպես կոչ-

ված՝ ազիդները, **«կեղծ»** հալոգենիդներ են): Ալկալիական մետաղների ազիդները, օրինակ՝ նատրիումի ազիդը, որը ելանյութ է մնացած ազիդների ստացման համար, ստացվում է հետևյալ ռեակցիաներով.

$$N_2O + NaNH_2 = NaN_3 + H_2O,$$

$$NaNO_2 + 3NaNH_2 = NaN_3 + 3NaOH + NH_3,$$

իսկ կալիումի ազիդի ստացման համար հարմար եղանակ է կալիումի հիդրոքսիդի սպիրտային լուծույթում բութիլ նիտրիտի և հիդրազին հիդրատի փոխազդեցությունը.

$$C_4H_9NO + N_2H_4 \bullet H_2O + KOH = KN_3 + C_4H_9OH + 3H_2O:$$

Ալկալիական մետաղների ազիդները քայքայվում են առանց պայթյունի.

$$2NaN_3 = 2Na + 3N_2:$$

Ծանր մետաղների ազիդները ($Pb(N_3)_2$, AgN_3 և այլն) պայթուցիկ են և օգտագործվում են որպես ճայթիչներ:

Նատրիումի ազիդի և հիպոքլորիտի խառնուրդի վրա քացախաթթվով ազդելիս ստացվում է անգույն գազային քլորի ազիդ.

$$NaClO + NaN_3 + 2CH_3COOH = N_3Cl + 2NaCH_3COO + H_2O:$$

Բրոմի և **յոդի** ազիդները ստացվում են համապատասխան հալոգենի եթերային լուծույթի և արծաթի ազիդի փոխազդեցությամբ.

$$Ag_3N + X_2 = AgX + N_3X:$$

Բրոմի ազիդը կարմրանարնջագույն հեղուկ է, իսկ յոդի ազիդը բաց դեղին բյուրեղներ են: Երկու միացություններն էլ անկայուն, ջրի առկայությամբ հիդրոլիզվող նյութեր են:

Բարձր ջերմաստիճանում հալոգենները փոխազդում են ազիդների հետ, օրինակ՝

$$2NaN_3 + I_2 = 2NaI + 3N_2,$$

ինչը օգտագործվում է **ազիդների** քանակական որոշման անալիզում:

6.13. ԱԶՈՏԻ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ի տարբերություն մնացած **պնիկտոգենների՝** ազոտն առաջացնում է մեծ թվով թթվածնային միացություններ՝ N_2O, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_5, ինչպես նաև անկայուն N_4O և NO_3: Այդ միացությունների ֆիզիկական հատկությունները և թերմոդինամիկական կայունությունները զգալիորեն տարբեր են (աղ. 6.6)

Աղյուսակ 6.6.

Ազոտի օքսիդների հատկությունները

Օքսիդ	Կառուցվածքը	ΔH°, կՋ/մոլ	Կապի երկարությունը, անկյունը	Լուծելիությունը 1 ծավալ ջրում
N_2O	$N \equiv N^+ - O^-$	82,0	d(NN) = 0,133 նմ d(NO) = 0,119 նմ	1,3 ծավալ
NO	$\cdot N = O$	90,2	d(NO) = 0,115 նմ	0,07 ծավալ
N_2O_3		84	d(NN) = 0,186 նմ d(NO') = 0,114 նմ d(NO) = 0,120 նմ <ONO = 105^0 <ONO = 130^0	Փոխազդում է սառը ջրի հետ՝ առաջացնելով HNO_2:
NO_2		34	d(NO) = 0,119 նմ <ONO = 132^0	Փոխազդում է սառը ջրի հետ՝ առաջացնելով HNO_2 և HNO_3, իսկ տաք ջրի հետ՝ HNO_3 և NO:
N_2O_4		9,2	d(NO) = 0,118 նմ d(NN) = 0,175 նմ <ONO = 134^0	Նույնը ինչ NO_2 - ը
N_2O_5	 $[N^{`}O_2]^+[NO_3]^-$	-43,1	d(NO) = 0,13 - 0,14 նմ d(NO') = 0,118 նմ d(NO) = 0,124 նմ d(N'O) = 0,115 նմ	Փոխազդում է ջրի հետ առաջացնելով HNO_3

Ազոտի օքսիդները հիմնականում գոյություն ունեն դրանց **մոլեկուլային** բնույթը և ցածր կամ համեմատաբար ցածր հալման և եռման ջերմաստիճանները պայմանավորող **N – O** կովալենտային կապերի հաշվին: Բարձր ռեակցիաունակությունը, ինչը դարձնում է ազոտի օքսիդներին անկայուն, դրանց ընդհանուր հատկությունն է: Շատ դեպքերում ազոտի օքսիդների բարձր ռեակցիաունակությունը պայմանավորված է ոչ

թե դրանց թերմոդինամիկական անկայունությամբ, այլ դրանց փոխարկման արգասիքների թերմոդինամիկական կայունությամբ, այսպես՝ հաճախ այդ արգասիքներից մեկը հանդիսանում է մոլեկուլային ազոտը:

Ազոտի (I) օքսիդը (N_2O) ստացվում է հալման ջերմաստիճանից **(170 ^{0}C)** բարձր ջերմաստիճանում **(200 ^{0}C)** ամոնիումի նիտրատի քայքայումով.

$$2NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O:$$

Տաքացումը պետք է կատարել ծայրահեղ զգույշ, առանց գերտաքացման և չպետք է օգտագործել մեծ քանակությամբ նիտրատ, այլապես կարող է տեղի ունենալ պայթյուն: Ստացված N_2O-ն կարող է պարունակել NO, որից ազատվելու համար անջատված գազերն անցկացվում են $FeSO_4$-ի լուծույթով, NO-ն կլանվում է $[Fe(NO)(H_2O)_5]^{2+}$ կոմպլեքսային միացության ձևով: Ե՛վ պայթյունը, և՛ NO-ի առաջացումը պայմանավորված են տեղի ունեցող հետևյալ ռեակցիայով.

$$2NH_4NO_3 = 2NO + N_2 + 4H_2O:$$

Ավելի մաքուր N_2O ստացվում է համարժեք քանակներով վերցրած հիդրոքսիլամինի աղի և նատրիումի նիտրիտի խառնուրդի տաքացումով.

$$NH_3OHCl + NaNO_2 = N_2O + NaCl + H_2O,$$

ինչպես նաև սուլֆոամինական թթուն **73 %**-անոց ազոտական թթվի հետ տաքացնելով.

$$HNO_3 + NH_2SOOH = N_2O + H_2SO_4 + H_2O:$$

Սենյակային ջերմաստիճանում N_2O-ն անգույն, քաղցրահամ գազ է **($t_{հալ}$ = -91 ^{0}C, $t_{եռ}$ = 89 ^{0}C)** և ազոտի օքսիդներից միակն է, որ թունավոր չէ: Քիչ քանակով շնչելիս առաջացնում է թեթև արբեցում և ցնցող ծիծաղ, այդ պատճառով անվանվում է **«ուրախացնող գազ»**: Մեծ քանակների դեպքում ունի թմրեցնող հատկություն և **20 %** թթվածնի ու **80 %** N_2O-ի խառնուրդը վիրաբուժության գործընթացում օգտագործվում է որպես անզգայացնող միջոց:

Ազոտի (I) օքսիդն ունի քիչ բևեռացված գծային կառուցվածք: Արժեքական կապերի եղանակով այն ներկայացվում է երկու ռեզոնանսային կառուցվածքով.

Ազոտի ատոմների միջև կապը **(0,133 նմ)** մի քիչ ավելի երկար է, քան ազոտի մոլեկուլում եռակի կապը **(0,110 նմ)**:

Ազոտի (I) օքսիդը ջրի հետ չի փոխազդում, սակայն քանի որ **ենթաազոտային**

թթվի քայքայումից ստացվում է N_2O, ձևականորեն կարելի է համարել այդ թթվի անհիդրիդը.

$$H_2N_2O_2 = N_2O + H_2O:$$

Ազոտի (I) օքսիդը տաքացման ժամանակ քայքայվում է ջերմության անջատումով (ջերմակլանիչ միացություն է).

$$2N_2O = 2N_2 + O_2,$$

այդ պատճառով բարձր ջերմաստիճաններում հանդիսանում է ուժեղ **օքսիդիչ**: Դրա միջավայրում այրվում են ոչ միայն ֆոսֆորը և ծծումբը, այլ նաև մարխը.

$$5N_2O + 2P = P_2O_5 + 5N_2,$$

$$2N_2O + C = CO_2 + 2N_2:$$

Գազ ֆազում ջրածնով վերականգնվում է պայթյունով.

$$N_2O + H_2 = N_2 + H_2O,$$

իսկ սպունգանման պլատինե կատալիզատորի առկայության ժամանակ՝ առանց պայթյունի.

$$N_2O + 4H_2 = 2NH_3 + H_2O:$$

N_2O-ի և NH_3-ի խառնուրդի այրման ժամանակ տեղի է ունենում խլացուցիչ պայթյուն.

$$3N_2O + 2NH_3 = 4N_2 + 3H_2O:$$

Ջրային լուծույթներում N_2O-ի օքսիդիչ հատկությունները հայտնի չեն: Ուժեղ օքսիդիչների հետ փոխազդեցության ժամանակ ցուցաբերում է **վերականգնիչ** հատկություն, օրինակ՝ դանդաղ գունազրկում է կալիումի պերմանգանատի թթվեցրած լուծույթը.

$$5N_2O + 2KMnO_4 + H_2SO_4 = 10NO + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O:$$

Ազոտի (II) օքսիդը (NO) արդյունաբերական եղանակով ստացվում է 700 ^{0}C-ում պլատին ռոդիումային կատալիզատորի առկայությամբ ամոնիակի կատալիտիկ օքսիդացումով.

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O:$$

Այն կարելի է ստանալ նաև էլեկտրական աղեղի ջերմաստիճանում տարրերի անմիջական փոխազդեցությամբ.

$$N_2 + O_2 = 2NO,$$

սակայն էներգիայի ծախսն այնքան մեծ է, որ տնտեսապես ձեռնտու չէ: Նույն ձևով **NO** ստացվում է մթնոլորտում ամպրոպային լիցքաթափման ժամանակ:

Լաբորատոր եղանակով ազոտի օքսիդը ստացվում է պղնձի և նոսր ազոտական թթվի փոխազդեցությամբ.

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O,$$

ինչպես նաև ծծմբական թթվի միջավայրում երկաթի (II) սուլֆատի տաք լուծույթի և ազոտական թթվի փոխազդեցությամբ (Բերթոլեի եղանակ).

$$2HNO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO + 4H_2O,$$

կամ չոր կալիումի նիտրիտի և կալիումի յոդիդի խառնուրդը ծծմբական թթվով մշակելով.

$$2KNO_2 + 2KI + 2H_2SO_4 = 2NO + 2K_2SO_4 + I_2 + 2H_2O:$$

Շատ մաքուր **NO** ստացվում է՝ $NaNO_3$-ի, $NaNO_2$-ի և Cr_2O_3-ի խառնուրդը **300 ºC**-ում տաքացնելով (որպես նոսրացուցիչ խառնուրդի զանգվածի չափով ավելացվում է Fe_2O_3).

$$NaNO_3 + 3NaNO_2 + Cr_2O_3 = 4NO + 2Na_2CrO_4,$$

ինչպես նաև տաք ազոտական թթվի **(d = 1,15 գ/սմ^3)** լուծույթով ծծմբային գազ անցկացնելով.

$$2HNO_3 + 3SO_2 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO:$$

Սենյակային ջերմաստիճանում **NO**-ն անգույն, անհոտ, թունավոր գազ է **($t_{հալ}$ = -164 ºC, $t_{եռ}$ = -152,2 ºC)**: Անգույն է նաև հեղուկ և պինդ վիճակներում: Ձևականորեն **NO**-ին համապատասխանում է **նիտրոքսիլային** թթուն՝ $H_4N_2O_4$, որը ստացվում է դրա աղերի թթվեցումով:

Ազոտի (II) օքսիդի հատկությունները բնութագրում են դրան որպես կապի ցածր բևեռայնությամբ **(d(N - O) = 0,115 նմ, μ = 0,15 D)** կովալենտային միացություն: Ազոտը և թթվածինը նույն պարբերությունում հարևաններ են, դրանց ատոմային չափսերը փոքր են, ինչը հնարավորություն է տալիս առաջացնելու կայուն կովալենտային միացություն: Սակայն **NO**-ի հատկությունները տարբերվում են և՛ թթվածնի, և՛ ազոտի հատկություններից, օրինակ՝ **NO**-ի եռման և հալման ջերմաստիճանները մոտ **50 ^{0}C**-ով ավելի բարձր են, քան ոչ բևեռային ազոտինը և թթվածնինը:

Ի տարբերություն մոլեկուլային ազոտի՝ **NO**-ն ջերմակլանիչ միացություն է **(ΔH^0 = 90,2 կՋ/մոլ)**, այդ պատճառով **NO**-ի և N_2-ի ջերմային կայունությունները խիստ

տարբերվում են իրարից: Եթե մոլեկուլային ազոտը 1000 ^{0}C-ում գործնականորեն չի դիսոցվում, ապա NO-ն բարձր ճնշման տակ արդեն 30 ^{0}C-ում ենթարկվում է անհամամասնացման.

$$3NO = N_2O + NO_2:$$

NO-ի ջերմային քայքայումը բաղադրիչ մասերի սկսվում է 500 ^{0}C-ից և տեղի է ունենում այնքան արագ, ինչքան բարձր է ջերմաստիճանը: Օրինակ, եթե 627 ^{0}C-ում NO-ի քայքայումը 50 %-ով տեղի է ունենում 123 ժամում, ապա նույն չափով քայքայումը 1427 ^{0}C-ում՝ 5 վարկյանում:

Ազոտի համեմատ ազոտի (II) օքսիդի ցածր ջերմային կայունությունը պայմանավորված է նրանով, որ էլեկտրոնների թիվը NO-ի մոլեկուլում մեկով ավելին է, քան ազոտի մոլեկուլում: Ըստ մոլեկուլային օրբիտալների եղանակի, քանի որ N_2-ի բոլոր կապակցվող օրբիտալները լրացված են էլեկտրոններով, NO-ի այդ «ավելորդ» էլեկտրոնը տեղավորվում է փխրեցնող օրբիտալի վրա:

Ազոտի և NO-ի էլեկտրոնային կառուցվածքների համեմատությունը բերված են ստորև.

$$2N\left[2s^2 2p^3\right] = N_2\left[(1\sigma^{ կ})^2 (2\sigma^*)^2 (1\pi^{ կ})^4 (3\sigma^{ կ})^2\right],$$

$$N\left[2s^2 2p^3\right] + O\left[2s^2 2p^4\right] = NO\left[(1\sigma^{ կ})^2 (2\sigma^*)^2 (1\pi^{ կ})^4 (3\sigma^{ կ})^2 (2\pi^*)^1\right]:$$

Եթե կապի կարգը N_2-ում երեք է, ապա NO-ում այն հավասար է 2,5-ի: Քանի որ չզույգված էլեկտրոնը գտնվում է 2π փխրեցնող օրբիտալի վրա, ապա NO-ն դիմերացված չէ և այդ էլեկտրոնի առկայությունը պայմանավորում է NO ռադիկալի պարամագնիսական հատկությունը:

Սառեցման ժամանակ NO-ն առաջացնում է անկայուն դիամագիսական անգույն հեղուկ՝ N_2O_2: Դիմերման էնթալպիայի փոքր արժեքը (15,5 կՋ/մոլ) և դիմերի անկայունությունը կապված են 2π փխրեցնող օրբիտալի վրա գտնվող էլեկտրոնի հետ:

Փխրեցնող 2π օրբիտալի վրա մեկ էլեկտրոնի առկայության պատճառով ազոտի (II) օքսիդին բնութագրական է **նիտրոզիլ** կատիոնի՝ NO^+ (նիտրոզոնիում) առաջացումով մեկ էլեկտրոնային օքսիդացումը.

$$NO - e = NO^+,$$

ընդ որում՝ այդ դեպքում N – O կապի կարգը դառնում է երեք, իսկ էներգիան 627 (NO)-ից աճում է մինչև 1046 (NO^+) կՋ/մոլ: Նշված փոփոխությունները ցույց են տալիս, որ NO^+ իոնը ավելի կայուն է, քան NO-ն:

Նիտրոզիլի ածանցյալները կարող են լինել **իոնային** և **կովալենտային**: Իոնային ածանցյալների թվին են պատկանում պերքլորատը **($NOClO_4$)**, սելենատը **($(NO)_2SeO_4$)**, հիդրոսուլֆատը **($NOHSO_4$)** և այլն: Վերջինս ստացվում է՝ ծծմբային գազը ծխացող ազոտական թթվի միջով անցկացնելով.

$$HNO_3 + SO_2 = NOHSO_4,$$

կամ ջրային գոլոշու առկայությամբ ծծմբային գազի և ազոտի (IV) օքսիդի փոխազդեցությամբ.

$$2SO_2 + 3NO_2 + H_2O = 2NOHSO_4 + NO:$$

Նիտրոզոնիումի այլ աղեր, նույնպես կարելի է ստանալ խիտ թթուների և ազոտի օքսիդների փոխազդեցությամբ, օրինակ՝

$$N_2O_3 + H_2SeO_4 = (NO)_2SeO_4 + H_2O:$$

Նիտրոզոնիումի **իոնային** միացությունները ջերմապես անկայուն են, իսկ ջրի առկայությամբ հիդրոլիզվում են անդարձելիորեն.

$$2NOHSO_4 + H_2O = 2H_2SO_4 + NO_2 + NO:$$

Նիտրոզոնիումի **կովալենտային** ածանցյալներից են **NOX** բաղադրությամբ հալոգենիդները:

Նիտրոզիլ քլորիդը (NOCl) կարմրանարնջագույն գազի ձևով **($t_{հալ}$ = -65 °C, $t_{եռ}$ = -6 °C)** ստացվում է ակտիվացված ածխի առկայությամբ **NO**-ի քլորացումով.

$$2NO + Cl_2 = 2NOCl,$$

նիտրիտների և քլորաջրածնի փոխազդեցությամբ.

$$NaNO_2 + 2HCl = NaCl + NOCl + H_2O,$$

կամ նիտրոզինիումի աղերի անիոնի փոխանակման ռեակցիայով.

$$NOHSO_4 + NaCl = NaHSO_4 + NOCl:$$

Նույն եղանակով ստացվում են նաև նիտրոզոնիումի մնացած հալոգենիդները:

Ազոտի (II) օքսիդը տիպիկ **վերականգնիչ է** և շատ հեշտորեն օքսիդանում է թթվածնով.

$$2NO + O_2 = 2NO_2:$$

Քանի որ ռեակցող երկու մասնիկներն էլ հանդիսանում են ռադիկալ, ապա գործըն-

թացը տեղի է ունենում շատ մեծ արագությամբ: Ենթադրվում է, որ ռեակցիայի առաջին ակտով տեղի է ունենում միջանկյալ ONOONO-ի առաջացում, որը տրոհվում է երկու մոլեկուլ NO_2-ի: Նույնիսկ ջրային լուծույթներում ուժեղ օքսիդիչները NO-ին օքսիդացնում են ավելի բարձր օքսիդացման աստիճանների.

$$NO + 2HNO_3 = 3NO_2 + H_2O,$$
$$2NO + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = 2HNO_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 3H_2O,$$
$$10NO + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 = 10HNO_3 + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 4H_2O:$$

Պետք է նշել, որ ըստ վերջին գրականական տվյալների՝ բերված ռեակցիաներում առաջանում է ոչ թե ազոտական թթու, այլ դրա աղը.

$$5NO + 3KMnO_4 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 3KNO_3 + Mn(NO_3)_2 + 2H_2O:$$

Ազոտի (II) օքսիդը կարող է ցուցաբերել նաև **օքսիդիչ** հատկություններ, այսպես՝ հեղուկ ամոնիակում ակտիվ մետաղների հետ փոխազդեցության ժամանակ NO-ն կարող է ընդունել էլեկտրոն.

$$NO + e = NO^-,$$
$$Na + NO = NaNO:$$

NO^--ի ածանցյալները շատ անկայուն են և քիչ են ուսումնասիրված:

Այրվող P-ը, Mg-ը, S-ը և C-ը շարունակում են այրվել NO-ի միջավայրում.

$$10NO + 4P = 5N_2 + 2P_2O_5:$$

Ռոդիումային կատալիզատորի վրա NO-ն օքսիդացնում է շմոլ գազին.

$$2NO + 2CO = N_2 + 2CO_2:$$

Մթնոլորտի կեղտոտող թունավոր գազերից խուսափելու համար նման կատալիզատորներ տեղադրում են մեքենաների արտանետման խողովակներում:

Հալված հիմքի հետ փոխազդելիս NO-ն անհամամասնացվում է, օրինակ՝

$$6NO + 4NaOH = N_2 + 4NaNO_2 + 2H_2O:$$

Անցման շարքի մետաղների դատարկ օրբիտալներին NO-ի մոլեկուլների էլեկտրոնների փոխանցումով է պայմանավորված դրանց բազմաթիվ **նիտրոզիլային** կոմպլեքսային միացությունների առաջացումը: Օրինակ կարող է հանդիսանալ նիտրատ իոնի որոշման որակական ռեակցիան, այսպես կոչված՝ **«գորշ օղակի»** ռեակցիան, որն իրականացվում է ծծմբական թթվով թթվեցրած երկաթի (II) սուլֆատի լուծույթում: Նախ նիտրատ իոնը Fe(II)-ով վերականգնվում է NO-ի, այնուհետև Fe^{2+}-ի ավելցուկի հետ

NO-ն առաջացնում է գորշ նիտրոզիլային կոմպլեքս.

$$6FeSO_4 + 2NaNO_3 + 4H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 2NO + 4H_2O,$$
$$FeSO_4 + NO + 5H_2O = [Fe(NO)(H_2O)_5]SO_4:$$

Լուծույթի տաքացման ժամանակ կոմպլեքսը քայքայվում է՝ անջատելով **NO**:

Հարկ է նշել, որ այժմ փորձնականորեն հաստատված է, որ այդ կոմպլեքսում երկաթը գտնվում է **+3** օքսիդացման աստիճանում, իսկ լիգանդ հանդիսանում է NO^- իոնը:

Ազոտի (III) օքսիդ (ազոտային անհիդրիդ՝ N_2O_3), ստացվում է՝ արսենի (III) օքսիդով կամ օսլայով **50 %**-անոց ազոտական թթվի վերականգնման ժամանակ ստացված **NO**-ի և NO_2-ի հավասարամոլային խառնուրդը **-36 ^{0}C** սառեցնելով.

$$2HNO_3 + As_2O_3 + 2H_2O = 3H_3AsO_4 + N_2O_3,$$
$$C_6H_{10}O_5 + 12HNO_3 = 6N_2O_3 + 6CO_2 + 11H_2O:$$

Ազոտի (III) օքսիդը շատ անկայուն է և գոյություն ունի միայն ցածր ջերմաստիճաններում: Պինդ և հեղուկ վիճակներում **($t_{հալ}$ = -100 ^{0}C)** գունավորված է վառ կապույտ և **0 ^{0}C**-ից սկսում է քայքայվել.

$$N_2O_3 = NO + NO_2:$$

Ազոտի (III) օքսիդի մոլեկուլն ունի **N – N (0,186 նմ)** անկայուն կապով կապված, **ON – NO_2** հատվածներից կազմված հարթ կառուցվածք: Հայտնի է նաև ցածր ջերմաստիճաններում գոյություն ունեցող ավելի անկայուն իզոմերը՝ **ON – O – NO**: Պինդ N_2O_3-ը իոնային միացություն է՝ $NO^+NO_2^-$:

Ի տարբերություն ազոտի նախորդ երկու օքսիդների՝ N_2O_3-ը տիպիկ թթվային օքսիդ է, սառցաջրում լուծվելով՝ այն առաջացնում է ազոտային թթվի կապույտ լուծույթ.

$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2,$$

իսկ տաք ջրում ենթարկվում է անհամամասնացման.

$$3N_2O_3 + H_2O = 2HNO_3 + 4NO:$$

Ուժեղ թթվային միջավայրում տեղի է ունենում **NO – NO_2** կապի հետերոլիտիկ տրոհում, որի արդյունքում ստացվում է նիտրոզոնիումի աղ.

$$N_2O_3 + H_2SO_4 = 2NO^+ + H_3O^+ + 3HSO_4^-:$$

Ազոտի (IV) օքսիդ (NO_2) արդյունաբերական եղանակով ստացվում է ամոնիակի կատալիտիկ օքսիդացումով ստացված ազոտի (II) օքսիդը թթվածնով օքսիդացնելով.

$$NO + O_2 = 2NO_2,\ \Delta H = -114 \text{ կՋ/մոլ:}$$

Հետաքրքիր է, որ ռեակցիան դարձելի է և 200 ^{0}C-ում նկատելիորեն թեքված է դեպի ձախ: Լաբորատոր եղանակով ազոտի (IV) օքսիդ ստացվում է տաք խիտ ազոտական թթվի և պղնձի փոխազդեցությամբ, ինչպես նաև ծանր մետաղների լավ չորացված նիտրատների քայքայումով.

$$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + H_2O,$$

$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2,$$

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

Անջատված թթվածինը խոչընդոտում է ազոտի ցածրարժեք օքսիդների առաջացմանը:

Ազոտի (IV) օքսիդը ջերմաստիճանային լայն միջակայքում գոյություն ունի NO_2-ի մոնոմերի և N_2O_4-ի դիմերի հավասարակշռային խառնուրդի ձևով.

$$NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4,\ \Delta H = -57{,}2 \text{ կՋ/մոլ:}$$

Հավասարակշռությունը խիստ կախված է ջերմաստիճանից: Քանի որ պինդ N_2O_4-ը կազմված է միայն N_2O_4 մոլեկուլներից, ապա մինչև հալման ջերմաստիճանը (t_h = -12,8 ^{0}C) անգույն է: Տաքացման ժամանակ հայտնվում է գորշ գույն, ինչը, կախված խառնուրդում մոնոմերի մոլային բաժնից, ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգընթաց՝ մգանում է: Եռման ջերմաստիճանում ($t_{եռ}$ = 21,5 ^{0}C) հեղուկ ֆազը պարունակում է 0,1 % NO_2, իսկ գազ ֆազը նույն ջերմաստիճանում՝ 15,99 %, որն արդեն 135 ^{0}C-ում՝ մինչև 99,9 %:

NO_2-ի մոլեկուլն ունի անկյունային կառուցվածք (<ONO = 132^0), N – O կապի երկարությունը կազմում է 1,5 կապի կարգին համապատասխանող 0,119 նմ:

Ըստ արժեքային կապերի եղանակի՝ ազոտի երկօքսիդի կառուցվածքը ներկայացվում է երկու ռեզոնանսային ձևերի օգնությամբ.

Ենթադրվում է, որ ազոտի ատոմը գտնվում է sp^2 խաչասերված վիճակում: N - O σ կապի առաջացմանը մասնակցում են ազոտի sp^2 խաչասերված օրբիտալները, և վանումը բերում է ONO անկյան մեծացման՝ 120^0-ից մինչև 132^0: Խաչասերված sp^2 օրբիտալներից մեկը զբաղեցնում է չզույգավորված էլեկտրոնը, որը պայմանավորում է NO_2-

ի **պարամագնիսային** հատկությունը **(μ = 0,29 D)**, **դիմերացումը** և **քիմիական ակտիվությունը**:

Ըստ մոլեկուլային օրբիտալների եղանակի՝ **NO**-ի համեմատ **NO_2**-ի հեշտ դիմերացումը բացատրվում է նրանով, որ կենտ էլեկտրոնը, ի տարբերություն **NO**-ի փխրեցնող օրբիտալի վրա գտնվող կենտ էլեկտրոնի, **NO_2**-ում գտնվում է կապակցող օրբիտալի վրա:

Ազոտի երկօքսիդի դիմերի կառուցվածքը գոյություն ունի երկու ձևերի հավասարակշռությամբ.

$$O_2N - NO_2 \rightleftharpoons ON - O - NO_2,$$

Այսինքն՝ մոնոմերային **NO_2**-ի դիմերացումը կարող է տեղի ունենալ և՛ թթվածնի, և՛ ազոտի միջոցով:

Հեղուկ **N_2O_4**-ը դիսոցվում է իոնների.

$$N_2O_4 \rightleftharpoons NO^+ + NO_3^-:$$

Շատ դոնորային լուծիչներ (ացետիլեն, էթիլացետատ և այլն) ուժեղացնում են դիսոցումը, ինչն օգտագործվում է անջուր նիտրատների ստացման համար, օրինակ՝

$$Zn + 2N_2O_4 = Zn(NO_3)_2 + 2NO:$$

Ազոտի (IV) օքսիդը (ինչպես մոնոմերը, այնպես էլ դիմերը), լուծվելով ջրում, փոխազդում է դրա հետ: Քանի որ ջրային լուծույթներում զույգ օքսիդացման աստիճանով ազոտի միացություններ գոյություն չունեն, ապա լուծման ժամանակ սառը ջրում ենթարկվում է անհամամասնացման

$$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2,$$

իսկ սենյակային ջերմաստիճանում և տաք ջրում.

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO:$$

Թթվածնի առկայությամբ ազոտի (IV) օսքիդը ջրով ամբողջովին կլանվում է.

$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3:$$

Հիմքերի ջրային լուծույթում առաջացնում է նիտրատ և նիտրիտ, օրինակ՝

$$2NaOH + 2NO_2 = NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O:$$

Տաքացնելիս **(150-650 ^{0}C)** ազոտի երկօքսիդը քայքայվում է բաղադրիչ մասերի, և այդ պատճառով այն հանդիսանում է ուժեղ օքսիդիչ: Նախօրոք տաքացված **(200 - 300**

^{0}C) մագնեզիումը, ցինկը, պղինձը, ինչպես նաև այրվող ծծումբը, ֆոսֆորը և մարխը շարունակվում են այրվել դրա միջավայրում: Պլատինե կամ նիկելի կատալիզատորի առկայությամբ NO_2-ը H_2-ով վերականգնվում է ամոնիակի.

$$2NO_2 + 7H_2 = 2NH_3 + 4H_2O:$$

Նույնիսկ ջրային լուծույթում NO_2-ը հեշտությամբ օքսիդացնում է ծծմբաջրածնին.

$$NO_2 + H_2S = S + NO + H_2O,$$

իսկ գազային ֆազում՝ քլորաջրածնին մինչև քլոր.

$$2NO_2 + 4HCl = 2NOCl + 2H_2O + Cl_2:$$

Ազոտի (IV) օքսիդի օքսիդիչ հատկություններն օգտագործվում են նիտրոզային եղանակով ծծմբական թթվի արտադրության ժամանակ: Ազոտի հեղուկ (IV) օքսիդը լայնորեն կիրառվում է սինթետիկ քիմիայում որպես ոչ ջրային լուծիչ, ինչպես նաև տիեզերանավերի շարժիչներում որպես վառելանյութ օգտագործվող մեթիլ կամ երկմեթիլ հիդրազինի օքսիդիչ:

Ազոտի (V) օքսիդը (ազոտական անհիդրիդ՝ N_2O_5), անգույն, պայթունավտանգ, շատ խոնավածուծ և հեշտորեն ցնդող **($t_{սուբ}$ = 32,3 ^{0}C)** բյուրեղների տեսքով ստացվում է՝ սառը պայմաններում P_2O_5-ով ազոտական թթվից ջուր պոկելով, ազոտի (IV) օքսիդի և օզոնի **(-78 ^{0}C)**, ինչպես նաև չոր արծաթի նիտրատի և քլորի փոխազդեցությամբ.

$$2HNO_3 + P_2O_5 = N_2O_5 + 2HPO_3,$$
$$2NO_2 + O_3 = N_2O_5 + O_2,$$
$$4AgNO_3 + 2Cl_2 = 4AgCl + 2N_2O_5 + O_2:$$

Վերջին փոխազդեցության ժամանակ հնարավոր է նաև որպես միջանկյալ արգասիք NO_2Cl-ի առաջացումը:

Պինդ N_2O_5-ը կազմված է ազոտ-թթվածին կովալենտային կապ պարունակող NO_2^+ և NO_3^- իոններից, այսինքն՝ այն կարելի է դիտարկել որպես աղ՝ **«նիտրոնիումի նիտրատ»:** Նիտրոնիում կատիոնը՝ NO_2^+, ունի գծային կառուցվածք, իսկ անիոնը՝ NO_3^- կենտրոնում ազոտի ատոմով, եռանկյունային կառուցվածք:

Գազային վիճակում և լուծույթում (CCl_4-ում, $CHCl_3$-ում) N_2O_5-ը կազմված է O_2N - O - NO_2 հարթ մոլեկուլներից:

Ազոտական անհիդրիդը շատ անկայուն է և լույսի ազդեցությամբ ու սենյակային ջերմաստիճանում քայքայվում է մի քանի ժամվա ընթացքում, իսկ տաքացնելիս՝ պայթունով.

$$2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2:$$

Բուռն փոխազդում է ջրի հետ՝ առաջացնելով **ազոտական թթու**: Շատ մետաղների և ոչ մետաղների հանդեպ հանդիսանում է ուժեղ օքսիդիչ, օրինակ՝

$$N_2O_5 + Na = NaNO_3 + NO_2,$$

$$N_2O_5 + I_2 = I_2O_5 + N_2:$$

Անջուր թթուներում (ծծմբական, ազոտական, ֆոսֆորական և այլն) N_2O_5-ը տրոհվում է՝ փոխարկվելով **նիտրոնիումի** կատիոնի, օրինակ՝

$$N_2O_5 + HClO_4 = NO_2^+ClO_4^- + HNO_3:$$

Նիտրոնիումի աղերը ուժեղ օքսիդիչներ են, իսկ ջրային լուծույթում անդարձելիորեն հիդրոլիզվում են.

$$NO_2ClO_4 + H_2O = HNO_3 + HClO_4:$$

Ազոտի (V) օքսիդը օգտագործվում է անջուր նիտրատների ստացման համար, օրինակ՝

$$TiCl_4 + 4N_2O_5 = Ti(NO_3)_4 + 4NO_2Cl,$$

$$Cr(CO)_6 + 2N_2O_5 = Cr(NO_3)_3 + 2NO_2 + 6CO:$$

Ինչպես նշվել է, ազոտը թթվածնի հետ առաջացնում է թթվածնով և՛ **աղքատ**, և՛ **հարուստ** միացություններ:

Թթվածնով աղքատ ազոտի օքսիդը (նիտրոսուլազիդ՝ N_4O), ծայրահեղ անկայուն միացություն է, ցածր ջերմաստիճաններում ստացվում է հետևյալ ռեակցիայով.

$$NaN_3 + NOCl = N_4O + NaCl:$$

Նիտրոսուլազիդը **-50 ^{0}C**-ում անկյունային կառուցվածքով, բաց դեղին պինդ նյութ է:

Նշված ջերմաստիճանից բարձր ջերմաստիճանում այն անհամամասնացվում է.

$$N_4O = N_2O + N_2:$$

Թթվածնով **հարուստ** ազոտի միացությունը (**նիտրոզիլ պերօքսիդ՝ NO_3**), ըստ կինետիկական ուսումնասիրությունների, որպես միջանկյալ նյութ ստացվում է ազոտի (IV) օքսիդը օզոնով օքսիդացնելիս և արագորեն քայքայվում է.

$$NO_2 + O_3 = NO_3 + O_2,$$

$$2NO_3 = 2NO_2 + O_2:$$

Քանի որ այն ջրի հետ փոխազդում է ըստ հետևյալ ռեակցիայի.

$$2NO_3 + H_2O = HNO_3 + HNO_2 + O_2,$$

ապա ամենայն հավանականությամբ դրա կառուցվածքային բանաձևը պետք է ունենա հետևյալ տեսքը.

$$O_2N – O – O – NO_2:$$

6.14. ԱԶՈՏԻ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԸ

Ազոտը առաջացնում է շատ թթվածնային թթուներ, սակայն, բացառության ազոտականի՝ դրանք բոլորն էլ անկայուն են:

Ենթաազոտային (հիպոազոտային) թթուն ($H_2N_2O_2$), ձևականորեն կարելի է դիտել որպես ազոտի (I) օքսիդի մոնոհիդրատ՝ $N_2O \cdot H_2O$: Ենթաազոտային թթուն ստացվում է դրա աղերի եթերային լուծույթների և թթուների փոխազդեցությամբ, ինչպես նաև հիդրոքսիլ ամինի օքսիդացումով.

$$AgN_2O_2 + 2HCl = 2AgCl + H_2N_2O_2,$$

$$H_2NOH + HNO_2 = H_2N_2O_2 + H_2O,$$

$$2Ag_2O + H_2NOH = 4Ag + H_2N_2O_2 + 2H_2O:$$

Ենթաազոտային թթուն պայթունավտանգ, ջրում, սպիրտում և եթերում լավ լուծվող սպիտակ բյուրեղային նյութ է: Հանդիսանում է թույլ թթու ($K_1 = 1,3 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 2,5 \cdot 10^{-12}$), շատ անկայուն է, քայքայվում է անդարձելիորեն.

$$H_2N_2O_2 = N_2O + H_2O:$$

Ենթաազոտային թթուն և դրա աղերը ցուցաբերում են ուժեղ արտահայտված **վերականգնիչ** հատկություններ.

$$2H_2N_2O_2 + 3O_2 = 2HNO_3 + 2HNO_2,$$

$$Na_2N_2O_2 + 3I_2 + 3H_2O = NaNO_3 + 6HI + NaNO_2,$$

$$5H_2N_2O_2 + 8KMnO_4 + 12H_2SO_4 = 10HNO_3 + 8MnSO_4 + 12H_2O + 4K_2SO_4:$$

Օքսիդիչ հատկությունը դրա մոտ շատ թույլ է արտահայտված, մեծ դժվարությամբ վերականգնվում է միայն ատոմային ջրածնով.

$$H_2N_2O_2 + 6H^{\bullet} = N_2H_4 + 2H_2O:$$

Ենթաազոտային թթվի աղերը ստացվում են՝ համապատասխան մետաղի նիտրիտը նույն մետաղի ամալգամով վերականգնելով, ինչպես նաև ազոտի (II) օքսիդի և ալկալիական մետաղի օքսիդի փոխազդեցությամբ, օրինակ՝

$$2NaNO_2 + 4NaHg + 2H_2O = Na_2N_2O_2 + 4NaOH + 4Hg,$$

$$2Na_2O + 4NO = Na_2N_2O_2 + 2NaNO_2:$$

Նույն աղը կարելի է ստանալ նաև նատրիումի էթիլատի միջավայրում հիդրոքսիլ ամինով ալկիլնիտրիտների վերականգնումով.

$$NH_2OH + C_2H_5ONO + 2NaOC_2H_5 = Na_2N_2O_2 + 3C_2H_5OH:$$

Հիպոնիտրիտները օդում տաքացնելիս քայքայվում են՝ երբեմն պայթյունով.

$$2Na_2N_2O_2 + O_2 = NaNO_3 + NaNO_2 + N_2 + Na_2O:$$

Նիտրոքսիլային թթուն ($H_4N_2O_4$) շատ անկայունության պատճառով նույնիսկ ջային լուծույթում հայտնի չէ: Հայտնի է դրա նատրիումական աղը՝ նատրիումի **նիտրոքսիլատը ($Na_4N_2O_4$)**, որը դեղին նստվածքի ձևով ստացվում է՝ հեղուկ ամոնիակի լուծույթում նատրիումի նիտրիտը մետաղական նատրիումով վերականգնելով.

$$2NaNO_2 + 2Na = Na_4N_2O_4:$$

Ստացված արգասիքը կայուն է միայն խոնավության լրիվ բացակայության պայմաններում, նույնիսկ խոնավության հետքերի առկայության ժամանակ քայքայվում է պայթունով:

Նտրոքսիլային թթուն կարելի է դիտել որպես հիդրազինի ածանցյալ՝ ջրածնի բոլոր ատոմները փոխարինված OH խմբերով.

Երկնիտրազային թթու կամ երկնիտրամիդ (HN_3O_4) ստացվում է եթերային լուծույթում դրա աղերի և քլորաջրածնի փոխազդեցությամբ.

$$NH_4N_3O_4 + HCl = HN_3O_4 + NH_4Cl:$$

Երկնիտրազային թթուն անգույն, շարժուն հեղուկ է: Նույնիսկ ջրային խիտ լուծույթներում այն քայքայվում է.

$$HN_3O_4 = HNO_3 + N_2O:$$

Նոսր լուծույթներում բավականին կայուն է և ամենաուժեղ թթուներից մեկն է (K = -5,62): Դրան բնութագրական են ներմոլեկուլային ջրածնային կապերով NH և OH ձևերի հավասարակշռությունը.

իսկ $N_3O_4^-$ անիոնի կառուցվածքը նման է N_2O_5-ի կառուցվածքին, դրանում կենտրոնական թթվածնի ատոմը փոխարինված է բացասական լիցքավորված ազոտի ատոմով.

Այդ թթվի աղերը բավականին կայուն են, և դրանցից կիրառական նշանակություն ունի ամոնիումի աղը, ինչը օգտագործվում է որպես հրթիռային պինդ վառելանյութի օքսիդիչ: Ստացվում է նիտրոնիումի աղերով ամոնիակի նիտրացումով.

$$2NH_3 + 2NO_2X = NH_4N_3O_4 + 2HX, (X = BF_4^-, HS_2O_7^-):$$

Երկնիտրազային թթվի աղերը կարող են ստացվել նաև N, N - երկնիտրամինի և հիմքերի փոխազդեցությամբ, օրինակ.

$$(NO_2)_2NCH_2CH_2CN + KOH = KN_3O_4 + CH_2 = CHCN + H_2O:$$

Ազոտային թթուն (HNO_2) գոյություն ունի միայն նոսր ջրային լուծույթներում: Ստացվում է սառը պայմաններում ալկալիական մետաղների նիտրիտների և խիտ ծծմբական թթվի փոխազդեցությամբ.

$$NaNO_2 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_2:$$

Եթե պետք է ստանալ ազոտային թթվի լուծույթ առանց կողմնակի իոնների, ապա սինթեզի համար օգտագործվում են բարիումի նիտրիտի և ծծմբական թթվի կամ արծաթի նիտրիտի ու աղաթթվի փոխազդեցությունները.

$$Ba(NO_2)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HNO_2,$$

$$AgNO_2 + HCl = AgCl + HNO_2:$$

Ազոտային թթվի կառուցվածքը ուսումնասիրված է գազային ֆազում, այն ունի հարթ կառուցվածք (նկ. 6.5).

Նկ. 6.5. Ազոտային թթվի մոլեկուլի կառուցվածքը:

Նիտրիտ անիոնը ունի անկյունային կառուցվածք, և դրա ոչ գծային կառուցվածքը պայմանավորված է ազոտի ատոմի մոտ չբաժանված էլեկտրոնային զույգի առկայությամբ:

Համաձայն արժեքակային կապերի եղանակի՝ ազոտը առաջացնում է երեք sp^2 խաչասերված օրբիտալներ, որոնցից մեկը զբաղեցված է չբաժանված էլեկտրոնային զույգով, իսկ մյուս երկուսը օգտագործվում են թթվածնի ատոմների հետ 6 կապերի առաջացման համար: Ազոտի և թթվածնի p_z օրբիտալներն առաջացնում են NO_2^- իոնում N – O կապի կարգը բարձրացնող **π կապ**: Ազոտային թթվի համար հավանական է երկու տաուտոմեր իզոմերների գոյությունը.

Հայտնի են երկու կառուցվածքին էլ համապատասխանող օրգանական ածանցյալներ: Առաջին շարքին պատկանող միացությունները հեշտությամբ փոխազդում են ջրի հետ՝ առաջացնելով ազոտային թթու և սպիրտ, իսկ ատոմական ջրածնով վերականգնվում են սպիրտի և ամոնիակի: Երկրորդ կառուցվածքին համապատասխանող միացությունների վերականգնումից ստացվում է օրգանական **ամին՝ R - NH_2**, այսինքն՝ նիտրոմիացություններում ազոտը անմիջականորեն միացած է **ալկիլ** խմբի հետ:

Ազոտային թթվի լուծույթները գունավորված են կապույտ և հարաբերականորեն կայուն են 0 ^{0}C-ում, իսկ սկսած սենյակային ջերմաստիճանից՝ քայքայվում են.

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O:$$

Ի տարբերություն ազոտական թթվի՝ ազոտային թթուն թույլ թթու է ($K = 6,9 \cdot 10^{-4}$), այսինքն՝ դիսոցումը տեղի է ունենում ոչ լրիվ: Ազոտական թթվի համեմատ, դրա թթվային հատկությունների «թույլության» պատճառը NO_2^- անիոնի փոքր չափերի հետևանքով այդ իոնի և պրոտոնի ավելի մեծ էլեկտրաստատիկ փոխազդեցությունը, բացի դրանից, ազոտային թթվի եզրային թթվածնի մեկ ատոմի մակածման երևույթը

բավարար չեն՝ **H - O** կապի մեծ բևեռացում առաջացնելու համար:

Քանի որ ազոտային թթվում ազոտի ատոմը ունի միջանկյալ օքսիդացման աստիճան **(+3)**, ապա այն ցուցաբերում է և՛ **օքսիդիչ**, և՛ **վերականգնիչ** հատկություններ:

Չնայած **HNO_2**-ում ազոտի ավելի ցածր օքսիդացման աստիճանին, այն ավելի ուժեղ օքսիդիչ է, քան ազոտական թթուն:

Ազոտական և ազոտային թթուների օքսիդիչ հատկությունները և կայունությունները հարմար է համեմատել վոլտ- համարժեք օքսիդացման աստիճան տրամագրի օգնությամբ (նկ. 6.6).

Նկ. 6.6. Թթվային (հոծ գիծ) և հիմնային (կետագիծ) լուծույթներում ազոտի համար վոլտ - համարժեք օքսիդացման աստիճան տրամագիրը:

Հեշտ է նկատել, որ **HNO_2**-ի վոլտ-համարժեքը գտնվում է **NO** և **HNO_3** վոլտ համարժեքները միացնող գծից վերև, հետևաբար անհամամասնացման ռեակցիայի **ΔG**-ն փոքր է **0**-ից: Այլ խոսքով, **NHO_2**-ը հանդիսանում է թույլ թթու և ձգտում է անհամամասնացվել **NO**-ի և **HNO_3**-ի: Պարզված է, որ նույն կոնցենտրացիայի նոսր լուծույթներում **(0,1 Մ) HNO_2**-ն ավելի ուժեղ օքսիդիչ է, քան ազոտական թթուն: Այսպես՝ նատրիումի նիտրիտի ծծմբական թթվով թթվեցրած լուծույթում առաջացած **0, 05 Մ**-անոց ազոտային թթուն ակնթարթորեն օքսիդացնում է կալիումի յոդիդին.

$$2NaNO_2 + 2KI + 2H_2SO_4 = I_2 + 2NO + Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2H_2O,$$

իսկ նույն կոնցենտրացիայի ազոտական թթուն **KI**-ի հետ չի փոխազդում:

Ազոտային թթվի բարձր օքսիդիչ հատկությունը կարելի է բացատրել նաև HNO_2-ում թթվածնի ատոմով ազոտի ատոմի թույլ էկրանացմամբ (NO_3^- իոնի համեմատ), որի հետևանքով ազոտի ատոմը HNO_2-ում վերականգնիչի ազդեցությանը ավելի մատչելի է, քան NO_3^- իոնում:

Ավելացնենք նաև, որ ի տարբերություն KI-ի՝ KBr-ը ազոտային թթվով չի օքսիդանում, քանի որ ավելի թույլ վերականգնիչ է:

Ուժեղ օքսիդիչների առկայությամբ ազոտային թթուն և դրա աղերը ցուցաբերում են վերականգնիչ հատկություններ.

$$HNO_2 + Br_2 + H_2O = HNO_3 + HBr,$$

$$3KNO_2 + K_2Cr_2O_7 + 5H_2SO_4 = 3KNO_3 + Cr_2(SO_4)_3 + 2KHSO_4 + 2H_2O:$$

Նիտրիտի թթվեցրած լուծույթի և արծաթի բրոմիտի փոխազդեցությունը օգտագործվում է քիմիական անալիզում.

$$Ag^+ + BrO_2^- + 2NO_2^- = AgBr + 2NO_3^-:$$

Ազոտային թթվի աղերը՝ **նիտրիտները**, ստացվում են հավասարամոլ NO-ի և NO_2-ի խառնուրդի ու հիմքերի կամ կարբոնատների սառը լուծույթների փոխազդեցությամբ, ինչպես նաև ածխածնով կամ մետաղով (Pb, Fe և այլն) չոր նիտրատների չափավոր վերականգնումով.

$$NO + NO_2 + 2NaOH = 2NaNO_2 + H_2O,$$

$$KNO_3 + Pb = KNO_2 + PbO:$$

Ալկալիական և հողալկալիական մետաղների նիտրիտները լավ լուծվում են ջրում և հալվում են առանց քայքայման:

Անցումային շարքի մետաղների նիտրիտները դժվարալույծ են, իսկ տաքացնելիս հեշտությամբ քայքայվում են, օրինակ՝ արծաթի նիտրիտի լուծույթը թույլ տաքացման ժամանակ անհամամասնացվում է.

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

իսկ չոր աղը 140 ^{0}C տաքացնելիս փոխարկվում է Ag-ի և NO_2-ի.

$$AgNO_2 = Ag + NO_2:$$

Ազոտային թթվի նման նիտրիտներն ունեն և՛ օքսիդիչ, և՛ վերականգնիչ հատկություններ:

Ե՛վ ազոտի, և՛ թթվածնի մոտ գտնվող չբաժանված էլեկտրոնային զույգի առ-

կայության շնորհիվ նիտրիտ իոնը մետաղներով կարող է կոորդինացվել ինչպես ըստ ազոտի, այնպես էլ ըստ թթվածնի: Կոմպլեքսները, որոնցում կա **M – NO_2** կապ, անվանում են **նիտրոկոմպլեքսներ**, իսկ **M – ONO** կապով կոմպլեքսները՝ **նիտրիտոկոմպլեքսներ**: Կոորդինացման ձևը որոշվում է մետաղի բնույթով, առաջին հերթին՝ դրա կոշտությամբ: Քանի որ թթվածնի ատոմի կոշտությունը գերազանցում է ազոտի կոշտությանը, ապա Պիրսոնի սկզբունքի համաձայն՝ նիտրոկոմպլեքսներ առաջանում են հիմնականում փափուկ կատիոններով (**$K_3[Cu(NO_2)_5]$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$**):

Նիտրիտներից կիրառական նշանակություն ունի նատրիումի նիտրիտը, որն օգտագործվում է օրգանական սինթեզում (երկազոտացման ժամանակ, ինչպես նաև սննդի արդյունաբերությունում (երշիկի արտադրության ժամանակ դրա չնչին ավելցուկը երշիկին տալիս է բնական մսի գույն):

Պետք է հիշել, որ նիտրիտները թունավոր են:

Կալիումի օքսիդի և նիտրիտի խառնուրդը արծաթի առկայությամբ **330 ^{0}C**-ում երկար տաքացնելիս ստացվում է կալիումի **օրթոնիտրիտ.**

$$KNO_2 + K_2O = K_3NO_3,$$

այն բավականին անկայուն է, իսկ ջրային լուծույթում անդարձելիորեն հիդրոլիզվում է.

$$K_3NO_3 + H_2O = KNO_2 + 2KOH:$$

Ազոտը առաջացնում է նաև **+3** օքսիդացման աստիճանով պերօքսիդային թթու (**HNO_3**), այն բաղադրությամբ նման է ազոտական թթվին, սակայն կառուցածքով տարբերվում է.

$$H-O-O-N=O:$$

Նոսր ծծմբական թթվով թթվեցրած կալիումի նիտրիտի և ջրածնի պերօքսիդի խառնուրդը բրոմիդներից ակնթարթորեն անջատում է բրոմ այն դեպքում, երբ նույն պայմաններում ջրածնի պերօքսիդը, կալիումի նիտրիտը և նիտրատը նման ռեակցիա չեն տալիս, այսինքն՝ միջանկյալ ստացվում է **Br^-** իոնին օքսիդացնող ավելի ուժեղ օքսիդիչ՝ **պերոքսոազոտային թթու.**

$$2KNO_2 + 2H_2O_2 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HNO_3 + 2H_2O,$$
$$2HNO_3 + 2Br^- = Br_2 + 2NO_2 + 2OH^-:$$

Նույն միացությունը նարնջակարմրագույն, շատ անկայուն լուծույթի ձևով ստացվում է նաև հիմնային ազիդների ջրային լուծույթի վրա օզոնով ազդելիս.

$$2NaN_3 + 6O_3 + 4H_2O = 6HNO_3 + 2NaOH + O_2:$$

Ազոտական թթուն՝ HNO_3-ը, ազոտի թթվածնային և անօրգանական թթուների շարքում ամենակարևորներից մեկն է:

Արդյունաբերությունում ազոտական թթուն ստացվում է՝ պլատինե կատալիզատորի առկայությամբ օդի թթվածնով ամոնիակի օքսիդացումից ստացված ազոտի (II) օքսիդի հետագա օքսիդացումով և ստացված ազոտի (IV) օքսիդը թթվածնի ավելցուկի առկայությամբ ջրով կլանելով.

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O,$$

$$2NO + O_2 = 2NO_2,$$

$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3:$$

Լաբորատոր եղանակով ազոտական թթուն ստացվում է դեռևս ալքիմիկներին հայտնի եղանակով, այն է՝ տաքացման պայմաններում խիտ ծծմբական թթվով պինդ նատրիումի կամ կալիումի նիտրատի վրա ազդելով.

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3:$$

Անջուր ազոտական թթուն ստացվում է դրա խիտ լուծույթները ջուր կլանող նյութերի (P_4O_{10} , խիտ H_2SO_4 և այլն) առկայությամբ թորելով:

Ազոտական թթվի մոլեկուլը, ինչպես գազային, այնպես էլ՝ հեղուկ և պինդ վիճակներում ունի հարթ կառուցվածք (նկ. 6.7).

Նկ. 6.7. Ազոտական թթվի մոլեկուլի կառուցվածքը:

Ըստ արժեքական կապերի եղանակի՝ ազոտական թթվի կառուցվածքի բացատրությունը ներկայացվում է հետևյալ ձևով: Ազոտի ատոմը գտնվում է sp^2 խաչասերված վիճակում: Երեք խաչասերված sp^2 օրբիտալները մասնակցում են թթվածնի **2p** օրբիտալների հետ երեք **σ** կապերի առաջացմանը (**2p** օրբիտալներից մեկը արդեն միացած է ջրածնի հետ): Բոլոր **σ** կապերը գտնվում են նույն հարթությունում: Բացի դրանից՝ ազոտի մոտ դեռևս մնում է **σ** կապերի հարթությանը ուղղահայաց մեկ **2p** օրբիտալ, որը մասնակցում է նույն հարթության մեջ գտնվող թթվածնի երկու ատոմների հետ **σ** վերածածկմանը: Այսպիսով՝ ազոտ թթվածին կապի կարգը դառնում է **1,5**: Ազոտական թթվի մոլեկուլում թթվածնի երեք ատոմների և կապակցող մոլեկուլային օրբիտալներում մեծ թվով էլեկտրոնների առկայությունները բացատրում է ազոտի մնացած թթվածնային

թթուների համեմատ դրա բարձր կայունությունը:

Ազոտական թթուն սուր հոտով, ցնդող, ջրում ցանկացած հարաբերությամբ լուծվող հեղուկ է ($t_{հալ}$ = - 42 ^{0}C, $t_{եռ}$ = 83 ^{0}C, խտությանը 1,5 գ/սմ^3, դիէլեկտրիկական թափանցելիությունը՝ ε = 50): Մաքուր (100 %-անոց) HNO_3-ը օդում ծխում է (առաջանում է ազոտական թթվի մանրագույն կաթիլներից կազմված ամպ), և այդ պատճառով այն անվանվում է ծխացող:

Սովորաբար լաբորատոր նպատակների համար օգտագործվում է ոչ թե ծխացող ազոտական թթու, այլ HNO_3 – H_2O համակարգում **ազեոտրոպ** բաղադրությանը համապատասխանող 68 %-անոց թթու:

Ծխացող կամ խիտ ազոտական թթուն լույսի ազդեցության տակ քայքայվում է՝ ձեռք բերելով գորշ գույն, ինչն արդյունք է դրանում քայքայման ժամանակ անջատված NO_2-ի լուծման.

$$4HNO_3 = 4NO_2 + O_2 + 2H_2O:$$

Այդ պատճառով ազոտական թթվի խիտ լուծույթները պահվում են կամ մուգ ապակյա տարաներում կամ մթության մեջ: Տաքացման ժամանակ քայքայումը կարող է տեղի ունենալ ավելի խորը՝ մինչև ազոտի (I) օքսիդի կամ ազոտի.

$$2HNO_3 = N_2O + 2O_2 + H_2O,$$
$$4HNO_3 = 2N_2 + 5O_2 + 2H_2O:$$

Ազոտական թթուն ուժեղ հանքային թթու է, դրա թվացող դիսոցման աստիճանը 25 ^{0}C-ում հավասար է 0,93 (0,1 մոլյարանոց լուծույթի համար), այսինքն՝ գրեթե տեղի է ունենում լրիվ դիսոցում:

Որպես թթու՝ ազոտական թթուն **նիտրատների** առաջացումով փոխազդում է հիմքերի, օքսիդների և կարբոնատների հետ:

Խիտ լուծույթներում տեղի է ունենում ազոտական թթվի **ինքնաիոնացում.**

$$3HNO_3 \rightleftharpoons NO_2^+ + 2NO_3^- + H_3O^+,$$

առաջացած **նիտրոնիում** իոնով են պայմանավորված ազոտական թթվի ուժեղ օքսիդիչ ակտիվությունը և շատ օրգանական միացություններին նիտրացնելու ունակությունը: Շատ արոմատիկ նիտրոմիացություններ գունավոր են, և դրանով է բացատրվում այն փաստը, որ ֆենոլային խումբ պարունակող սպիտակուցներն ազոտական թթվի հետ շփվելիս դեղնում են: Դրա վառ ապացույցն է մաշկի վրա ազոտական թթվի ազդեցությամբ դեղին բծի առաջացումը: Նիտրացման ժամանակ սովորաբար օգտագործվում է

ոչ թե մաքուր ազոտական թթու, այլ **նիտրացնող** խառնուրդ՝ ազոտական և ծծմբական թթուների խառնուրդ: Ծծմբական թթվի ավելացումը հանգեցնում է նիտրոնիում իոնի կոնցենտրացիայի ավելացման.

$$HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2O + HSO_4^- + NO_2^+:$$

Ազոտական թթվին բնորոշ է բարձր **օքսիդիչ** հատկությունը, ընդ որում՝ թերմոդինամիկայի տեսանկյունից այն կարող է վերականգնվել տարբեր օքսիդացման աստիճաններով ազոտի միացությունների (նկ. 6.6): Առանձնահատուկ օքսիդիչ հատկություններով է օժտված ծխացող ազոտական թթուն: Որոշ օրգանական միացություններ, օրինակ՝ տերպենները դրա հետ շփվելիս վառվում են.

$$C_{10}H_{16} + 56HNO_3 = 10CO_2 + 56NO_2 + 36H_2O:$$

Տաքացման ժամանակ ազոտական թթուն հեշտորեն օքսիդացնում է շատ ոչ մետաղների (յոդ, ծծումբ, ֆոսֆոր և այլն), իսկ սառը պայմաններում՝ յոդաջրածնին, ծծմբաջրածնին և դրանց աղերին.

$$6HI + 2HNO_3 = 3I_2 + 2NO + 4H_2O,$$

$$FeS + 12HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + H_2SO_4 + 9NO_2 + 5H_2O:$$

Մետաղների և ազոտական թթվի փոխազդեցության ժամանակ հաճախ առաջանում է արգասիքների բարդ խառնուրդ, որի բաղադրությունը հիմնականում որոշվում է ազոտական թթվի խտությամբ և մետաղի բնույթով: Ինչքան ակտիվ է մետաղը, նոսր է թթուն, այնքան խորն է ընթանում վերականգնումը:

Իրական պայմաններում, թերմոդինամիկորեն թույլատրելի են HNO_3-ի վերականգնման բոլոր ռեակցիաները, դրանք վերահսկվում են միայն կինետիկորեն և ընթանում են միաժամանակ: Ռեակցիայի գործընթացում փոխվում են HNO_3-ի կոնցետրացիան, ջերմաստիճանը, հետևաբար նաև HNO_3-ի վերականգնման արգասիքների բաղադրությունը: Այս կամ այն ուղիով գործընթացի ուղղությունը որոշվում է նաև լուծույթում գազային ֆազի առաջացման դժվարությամբ և ռեակցման խառնուրդում N_2, N_2O, NO և NO_2 գազերի լուծելությամբ:

Կախված մետաղի բնույթից՝ նոսր (3-20%) ազոտական թթուն կարող է վերականգնվել ջրում վատ լուծվող գազերի՝ N_2, N_2O, NO, H_2 կամ ամոնիում իոնի:

Ապացուցված է, որ մանգանի, մագնեզիումի և թալիումի ու 10-20 %-անոց ազոտական թթվի փոխազդեցության ժամանակ առաջանում են գազային խառնուրդներ (N_2, N_2O, NO և H_2), որոնցում **ջրածնի** պարունակությունը մինչև 80 % է, այսինքն՝ կարելի է

ասել, որ այդ մետաղները նոսր ազոտական թթվի հետ փոխազդում են հետևյալ գերակշռող ռեակցիայով.

$$M + 2H^+ = M^{2+} + H_2:$$

Այլ մետաղներ, օրինակ՝ ցինկ և այլ ակտիվ մետաղներ, փոխազդում են N_2O կամ N_2 առաջացման գերակշռությամբ.

$$5Zn + 12HNO_3\,(10\ \%) = 5Zn(NO_3)_2 + N_2 + 6H_2O:$$

Շատ նոսրացված (5 %-ից քիչ) ազոտական թթվում տեղի է ունենում նիտրատ իոնի լրիվ վերականգնում մինչև NH_4^+ իոնի: Ռեակցիան տեղի է ունենում մի քանի օրվա ընթացքում: Ամոնիում իոնը լուծույթում ստեղծում է վերականգնիչ միջավայր, այդ պատճառով ստացվում են մետաղների ցածր օքսիդացման աստիճանով աղեր (նկ. 6.8).

$$4M + 10HNO_3\,(3\ \%) = 4M(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

$$(M = Sn, Fe):$$

Նկ. 6.8. Կախված թթվի կոնցենտրացիայից՝ երկաթով ազոտական թթվի վերականգնման արգասիքների բաղադրությունը:

Միջին խտության (20-60 %) ազոտական թթվի լուծույթները մետաղներով վերականգնվում են հիմնականում NO-ի.

$$Fe + 4HNO_3(30\ \%) = Fe(NO_3)_3 + 2N0 + 2H_2O,$$

$$3Hg + 8HNO_3(30\ \%) = 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O:$$

Այսինքն, ի տարբերություն մնացած թթուների, մետաղների և միջին ուժեղության ազոտական թվի փոխազդեցության ժամանակ ջրածին չի անջատվում: Սակայն եթե ռեակցիային մասնակցում են այնպիսի ակտիվ մետաղներ, ինչպիսիք են Ca-ը կամ Mg-ը, ապա ամենայն հավանականությամբ ռեակցիայի առաջին փուլում անջատվում է ջրածին.

$$Ca + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + 2H^{\bullet},$$

որը, լինելով ուժեղ վերականգնիչ, անմիջապես փոխազդում է ուժեղ օքսիդիչ ազոտական թթվի հետ՝ օքսիդանալով մինչև ջուր.

$$HNO_3 + H^{\bullet} = NO + H_2O:$$

Ազոտական թթվի խիտ լուծույթներում (60 %-ից բարձր) օքսիդիչ է NO_2-ի վերականգնվող նիտրոնիումի կատիոնը.

$$M + NO_2^+ = M^+ + NO_2,$$

այդ պատճառով, անկախ ակտիվությունից, գրեթե բոլոր մետաղները, փոխազդելով խիտ ազոտական թթվի հետ, վերականգնում են դրան մինչև ազոտի (IV) օքսիդի.

$$M + 4HNO_3\ (68\ \%) = M(NO_3)_2 + 2NO_2 + H_2O$$ (M = Mg, Zn, Cu և այլն):

Ազոտի (IV) օքսիդի առաջացման պատճառ է նաև այն, որ ազոտի +4 օսիդացման աստիճանից ցածր բոլոր թթվածնային միացությունները խիտ ազոտական թթվով օքսիդանում են մինչև NO_2, օրինակ՝

$$2HNO_3 + NO = 3NO_2 + H_2O:$$

Հարկ է նշել, որ ազոտական թթվի խիտ լուծույթներում ռեակցիայի արագության վրա նկատելի ազդեցություն են թողնում մետաղի մակերևույթի ակտիվությունը և ստացված աղի լուծելիությունը: Որոշ մետաղներ (Fe, Cr, Al) սենյակային ջերմաստիճանում օքսիդի պաշտպանիչ թաղանթի առաջացման պատճառով պասիվանում են, օրինակ՝

$$2Al + 6HNO_3 = Al_2O_3 + 6NO_2 + 3H_2O:$$

Այլ մետաղներ (Ca, Ba) խիտ ազոտական թթվում նիտրատների ծայրահեղ ցածր լուծելիության պատճառով գործնականում չեն փոխազդում:

Ընդհանրացնելով՝ կարելի է ասել, որ ջրազրկված ազոտական թթվի օքսիդիչ հատկություններն այնքան ուժեղ են, որ թերմոդինամիկորեն հնարավոր է նույնիսկ ոսկու և պլատինի ուղղակի օքսիդացումը ազոտական թթվով, իհարկե, շատ դանդաղ, գրեթե աննկատելի:

Ավելի բարձր օքսդիչ հատկություններով օժտված են ազոտական թթվի խառնուրդները պլավիկյան և քլորաջրածնական թթուների հետ: Երեք ծավալ աղաթթվի և մեկ ծավալ ազոտական թթվի խառնուրդը **(«արքայաջուր»)** ի վիճակի է նույնիսկ լուծել ոսկին և պլատինը: «Արքայաջրի» օքսիդիչ հատկությունը պայմանավորված է ելանյութերի հետ հավասարակշռության մեջ գտնվող **նիտրոզիլ** քլորիդի և **քլորի** առկայությամբ.

$$4H_3O^+ + 3Cl^- + NO_3^- \rightleftharpoons NOCl + Cl_2 + H_2O:$$

Քլորիդային կայուն կոմպլեքսների առաջացման շնորհիվ աղաթթուն օժանդակում է $Pt^0 \rightarrow Pt^{+4}$ կամ $Au^0 \rightarrow Au^{3+}$ հավասարակշռության տեղաշարժին.

$$3Pt + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2[PtCl_6] + 4NO + 8H_2O,$$
$$Au + HNO_3 + 4HCl = H[AuCl_4] + NO + 2H_2O:$$

Բերված հավասարումները ներկայացված են տեղի ունեցող փոխազդեցությունների վերջնական տեքով, սակայն այդ ժամանակ տեղ են ունենում հետևյալ գործընթացները, օրինակ՝ ոսկու լուծման ժամանակ.

$$HNO_3 + 2HCl = HNO_2 + 2Cl + H_2O,$$
$$HNO_2 + HCl = NOCl + H_2O,$$
$$NOCl = NO + Cl,$$
$$Au + 2NOCl + Cl = AuCl_3 + NO,$$
$$AuCl_3 + HCl = H[AuCl_4],$$
$$AuCl_3 + NOCl = NO[AuCl_4]:$$

Ֆտորիդային կայուն կոմպլեքս առաջացնող մետաղների (**Ti, Zr, Nb** և այլն) լուծման համար «արքայաջրի» փոխարեն օգտագործվում է ազոտական և պլավիկյան թթուների խառնուրդը, օրինակ՝

$$3Zr + 4HNO_3 + 21HF = 3H_3[ZrF_7] + 4NO + 8H_2O:$$

Բերված գործընթացը կարելի է բացատրել տեղի ունեցող հետևյալ փոխազդեցություններով.

$$3Zr + 4HNO_3 = 3ZrO_2 + 4NO + 2H_2O,$$
$$3ZrO_2 + 12HF = 3ZrF_4 + 6H_2O,$$
$$3ZrF_4 + 9HF = 3H_3[ZrF_7]:$$

Ազոտական թթուն օգտագործվում է պարարտանյութերի, պայթուցիկ նյութերի և ներկանյութերի արտադրություններում: Հատուկ նշանակություն ունեն ազոտական թթվի օրգանական ածանցյալները, հատկապես բջջանյութի նիտրացումով ստացվող, ուժանակի հիմնական մասը կազմող եռնիտրոցելյուլոզան ($[C_6H_7O_5(NO_2)_3]_n$).

$$[C_6H_{10}O_5]_n + 3nHNO_3 = [C_6H_7O_5(NO_2)_3]_n + 3nH_2O:$$

Ուժանակի պայթյունը տեղի է ունենում դրա քայքայման արդյունքում.

$$2[C_6H_7O_5(NO_2)_3]_n = 3nN_2 + 9nCO + 3nCO_2 + 7nH_2O:$$

Քայքայման ջերմաստիճանում բոլոր արգասիքները գազային են, ինչով և պայմանավորված է դրա հզորությունը:

Նիտրատները, ինչպես նշվել է, ջրային լուծույթներում ստացվում են համապատասխան մետաղների օքսիդների, հիդրօքսիդների և կարբոնատների ու ազոտական թթվի փոխազդեցություններով, իսկ անջուր նիտրատների ստացումը բերված է ազոտի թթվածնային միացությունների բաժնում:

Նիտրատները, որպես կանոն, լավ լուծվում են ջրում, իսկ լուծույթներում գործնականորեն լրիվ դիսոցվում են: Համեմատաբար դժվար լուծելի են օրգանական ածանցյալները, իսկ $C_{20}H_{15}N_4 \bullet HNO_3$ բաղադրությամբ միացությունը անլուծելի է և օգտագործվում է կշռային եղանակով NO_3^- իոնի քանակական որոշման համար:

Քանի որ կուլոնյան փոխազդեցության հետևանքով աղերի բյուրեղացանցի էներգիան մեծանում է, ապա դրանք ջերմապես ավելի կայուն են, քան համապատասխան թթուները: Այդ ընդհանուր դրույթից զերծ չեն նաև նիտրատները: Այսպես՝ ալկալիական և հողալկալիական մետաղների նիտրատները հալվում են առանց քայքայման, իհարկե, ավելի բարձր ջերմաստիճաններում դրանք քայքայվում են: Ավանդաբար համարվում է, որ **ալկալիական** մետաղների նիտրատների քայքայման ժամանակ որպես արգասիք ստացվում են համապատասխան **նիտրիտ** և **թթվածին**: Իրականում նիտրիտ ստացվում է միայն կալիումի նիտրատի քայքայման ժամանակ.

$$2KNO_3 \overset{t^0}{=} 2KNO_2 + O_2:$$

Ինչպես երևում է աղ. 6.7-ից, լիթիումի և նատրիումի նիտրիտները ջերմապես ավելի անկայուն են, քան նիտրատները և ջերմային քայքայումով չեն կարող ստացվել:

Աղյուսակ 6.7

Ալկալիական մետաղների նիտրատների և նիտրիտների հալման և քայքայման ջերմաստիճանները

M	MNO_3		MNO_2	
	$t_հ$ ^0C	$t_{քայք}$, ^0C	$t_հ$, ^0C	$t_{քայք}$, ^0C
Li	253	470	223	330
Na	310	530	271	320
K	333	530	440	580
Rb	313	550	տվյալ չկա	տվյալ չկա
Cs	414	580	տվյալ չկա	տվյալ չկա

Լիթիումի նիտրատի քայքայման ժամանակ ստացվում է LI_2O, իսկ **նատրիումի նիտրատը** քայքայվում է միանգամից երկու ուղղությամբ.

$$4LiNO_3 = 2Li_2O + 2N_2 + 5O_2,$$

$$2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2,$$

$$4NaNO_3 = 2Na_2O + 2N_2 + 5O_2:$$

Երկրորդ խմբի մետաղների նիտրատները միանգամից քայքայվում են մինչև օքսիդ (դրանց նիտրիտները կայուն են 230 ^0C-ից ցածր).

$$2Ca(NO_3)_2 = 2CaO + 4NO_2 + O_2:$$

Օքսիդներ առաջանում են նաև **անցումային** և **հետանցումային** մետաղների նիտրատների քայքայման ժամանակ, օրինակ՝

$$2Zn(NO_3)_2 = 2ZnO + 4NO_2 + O_2:$$

Բացառություն են կազմում **սնդիկի** և **արծաթի** նիտարտները, քանի որ քայքայման ջերմաստիճանում այդ մետաղների նիտրիտները և օքսիդները կայուն չեն և քայքայվում են մինչև մետաղ.

$$2Ag(NO_3)_2 = 2Ag + 2NO_2 + O_2:$$

Ընդհանրացնելով՝ վերը նշված օրինակներից պարզ է դառնում, որ միջանկյալ ռեակցիաների արդյունքում առաջանում են և՛ նիտրիտներ, և՛ օքսիդներ:

Եթե քայքայման է ենթարկվում ցածր օքսիդացման աստիճանում գտնվող մետաղի նիտրատը, ապա անջատված թթվածինը օքսիդացնում է մետաղին.

$$Mn(NO_3)_2 \overset{t^0}{=} MnO_2 + 2NO_2,$$

$$Sn(NO_3)_2 \overset{t^0}{=} SnO_2 + 2NO_2:$$

Պինդ վիճակում բոլոր նիտարտներն ուժեղ օքսիդիչներ են և մտնում են տարբեր հրատեխնիկական խառնուրդների բաղադրության մեջ: Դրանցից ամենատարածվածը սև վառոդն է, որը կազմված է կալիումի նիտրատից, ծծմբից և ածխից: Դրա այրումը պարզեցված ձևով կարելի է ներկայացնել հետևյալ ռեակցիայով.

$$2KNO_3 + 3C + S = K_2S + N_2 + 3CO_2:$$

Ձրային լուծույթներում նիտրատները օքսիդիչ հատկություն չեն ցուցաբերում և կարող են վերականգնվել միայն շատ ուժեղ վերականգնիչներով, օրինակ՝ ջրածինը անջատման պահին.

$$8Al + 3KNO_3 + 5KOH + 34H_2O = 8K[Al(OH)_4(H_2O)_2] + 3NH_3:$$

Ամոնիումի, կալիումի, նատրիումի և կալցիումի նիտրատները (սելիտրաներ) օգտագործվում են որպես պարարտանյութեր:

Չնայած որ **օրթոազոտական թթու** (H_3NO_4) ստացված չէ, սակայն ստացված են M_3NO_4 բաղադրությամբ դրա նատրիումական և կալիումական աղերը՝ **օրթոնիտրատները:** Դրանք ստացվում են 300 ^{0}C-ում արծաթե հալքանոթում մի քանի օրվա ընթացքում, համապատասխան մետաղի նիտրատի և օքսիդի խառնուրդի փոխազդեցությամբ, օրինակ՝

$$NaNO_3 + Na_2O = Na_3NO_4:$$

Օրթոնիտրատ իոնը կանոնավոր քառանիստ է, որում N – O կապի երկարությունը **0,139 նմ** է, այսինքն՝ ավելին է, քան NO_3^- իոնում **(0,121 նմ)** և ազոտի այլ թթվածնային միացություններում:

Օրթոնիտրատներն օդի խոնավության և CO_2-ի ազդեցությունների հանդեպ շատ զգայուն, սպիտակ բյուրեղային նյութեր են.

$$Na_3NO_4 + CO_2 = NaNO_3 + Na_2CO_3:$$

Ազոտն առաջացնում է նաև **+5** օքսիդացման աստիճանով **պերօքսոթթու** (HNO_4), որն ստացվում է **-80** ^{0}C -ում **100 %**-անոց ջրածնի պերօքսիդի և ազոտի (V) օքսիդի փոխազդեցությամբ: Լուծույթում այն մասամբ առաջանում է **100 %**-անոց ջրածնի պերօքսիդի և ծխացող HNO_3-ի փոխազդեցությամբ.

$$H_2O_2 + HNO_3 \rightleftharpoons HNO_4 + H_2O:$$

Պերօքսոազոտական թթուն քլորակրին բնութագրական հոտով շատ պայթյունավտանգ նյութ է:

6.15. ՖՈՍՖՈՐ

Ֆոսֆորի հայտնաբերումը վերագրվում է համբուրգցի ալքիմիկ Խ. Բրանդին: Վերջինս իբր ոչ ազնիվ մետաղները ոսկու փոխարկող **«փիլիսոփայական քարի»** որոնումների ժամանակ մեզի գոլորշիացումից ստացված չոր մնացորդի թորումով բաժանեց երկնագույն լույս արձակող նյութ: Ահա այդպես, լրիվ պատահականորեն 1669 թվականին հայտնաբերվեց լուսարձակում առաջացնող **սպիտակ ֆոսֆորը**: Սկզբում Բրանդը չէր կասկածում, որ առանց կրակի լուսարձակում կարող է տալ միայն որոնվող «փիլիսոփայական քարը», սակայն շուտով նա հասկացավ, որ իր հայտնագործած նյութը որևէ այլ հրաշագործ հատկություն չունի, և իր գաղտնիքը վաճառեց ուրիշ ալքիմիկի, որն էլ իր հերթին վաճառեց այն երրորդին, և այսպես շարունակ: «Ֆոսֆորային բիզնեսի» վերջը դրեց անգլիացի Ռ. Բոյլը, ով 1680 թվականին գտավ ֆոսֆորի ստացման ավելի պարզ և մատչելի եղանակ:

1777 թվականին շվեդացի քիմիկոս Կ. Շեյլեն պարզեց կենդանիների ոսկորներում և կոտոշներում կրի հետ կապված ֆոսֆորական թթվի ձևով ֆոսֆորի առկայությունը՝ առաջարկելով ոսկրային մոխրից ֆոսֆորի ստացման եղանակը, որը կիրառվում էր արդյունաբերությունում ընդհուպ մինչև XX դարը:

Տարրի անվանումը ծագել է հունարեն **«ֆոս»** (լույս) և **«ֆորոս»** (կրող) բառերից: Հին ժամանակներից **«ֆոսֆորներ»** անվանումը վերագրվում էր այն նյութերին, որոնք ունեն մթության մեջ լուսարձակվելու հատկություն, իսկ սառը լուսարձակման երևույթը անվանվեց **ֆոսֆորեսցենտում** (ֆոսֆորափայլում):

Ֆոսֆորը քարամետ տարր է, այն տարածված է ավելի շատ, քան ազոտը: **Ֆոսֆատների** ձևով երկրակեղևում դրան բաժին է հասնում ընդհանուր ատոմների **0,04 %**-ը: Ավելի տարածված հանքատեսակներ են **ապատիտները՝ հիդրոքսոապատիտը** ($Ca_5(PO_4)_3OH$) և **ֆտորապատիտը** $Ca_3(PO_4)_3F$, ինչպես նաև ֆոսֆորիտը՝ $Ca_3(PO_4)_2$: Արդյունաբերական մեծ նշանակություն ունեն նաև ֆոսֆոր պարունակող այլ հանքատեսակներ, օրինակ՝ **մունացիտը՝** $(Ce,Ca,Th)PO_4$:

Ֆոսֆորը միայնակ տարր է և ունի միայն մեկ կայուն իզոտոպ՝ ^{31}P:

Ֆոսֆորը ունի նաև β ճառագայթող ^{32}P ճառագայթաակտիվ իզոտոպը, որը ստացվում է ^{31}P իզոտոպից՝ միջուկային ռեակցիաներով, օրինակ՝

$$^{31}_{15}P + ^{1}_{0}n = ^{32}_{15}P + Y :$$

Ֆոսֆորի ճառագայթակտիվ իզոտոպը հետազոտման համար ունի բավականին հարմար կիսատրոհման պարբերություն ($T_{1/2}$ = 14,3 օր), որի շնորհիվ քիմիական, կենսաբանական և այլ հետազոտական աշխատանքներում օգտագործվում է որպես նշանակիր ատոմ:

6.16. ՖՈՍՖՈՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Ֆոսֆորը ստացվում է SiO_2-ի առկայությամբ (ավելացվում է կալցիումը կապելու համար) կոքսով **կալցիումի ֆոսֆատի** վերականգնումով: Գործընթացը կատարվում է էլեկտրական վառարանում 1400-1500 °C-ում: Այդ ջերմաստիճանում ֆոսֆորը առաջացնում է P ≡ P մոլեկուլ, որը սառելիս դիմերացվում է.

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C = P_4 + 6CaSiO_3 + 10CO:$$

Ֆոսֆորի գոլորշիները հեռացվում են և խտացվում սառը ջրի տակ **սպիտակ ֆոսֆորի** ձևով:

Բերված ռեակցիայի համար առաջարկված է **երկու** մեխանիզմ, ընդ որում՝ երկուսն էլ բավականին իրական են: Ըստ առաջին մեխանիզմի՝ ֆոսֆատը ռեակցում է հալված սիլիցիումի (IV) օքսիդի հետ՝ առաջացնելով կալցիումի սիլիկատ և ֆոսֆորի (V) օքսիդ, որը այնուհետև վերականգնվում է կոքսով.

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 = 6CaSiO_3 + P_4O_{10},$$
$$P_4O_{10} + 10C = P_4 + 10CO:$$

Երկրորդ մեխանիզմը նախընտրում է ֆոսֆատի ուղիղ վերականգնումը ածխածնի (II) օքսիդով, որն ուղեկցում է սիլիկատի առաջացումով կալցիումի օքսիդի և սիլիցիումի (IV) օքսիդի միջև տեղի ունեցող ռեակցիային.

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 10CO = 6CaO + 10CO_2 + P_4,$$
$$6CaO + 6SiO_2 = 6CaSiO_3,$$
$$10CO_2 + 10C = 20CO:$$

Կալցիումի ֆոսֆատի վերականգնումը կարելի է կատարել նաև առանց SiO_2-ի՝ ֆոսֆատի և կոքսի խառնուրդը շիկացնելով ըստ տեղի ունեցող հետևյալ փոխարկումների.

$$Ca_3(PO_4)_2 + 8C = Ca_3P_2 + 8CO,$$

$$3Ca_3(PO_4)_2 + 5Ca_3P_2 = 4P_4 + 24CaO:$$

Այսինքն՝ տեղի ունեցող գործընթացը կարելի է ներկայացնել հետևյալ գումարային հավասարումով.

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 10C = 6CaO + P_4 + 10CO:$$

Ֆոսֆատի փոխարեն կարելի է վերականգնման ենթարկել նաև ֆոսֆոր պարունակող այլ միացություններ, օրինակ՝ **մետաֆոսֆորական թթուն.**

$$4HPO_3 + 12C = P_4 + 2H_2 + 12CO:$$

Լաբորատոր եղանակով ֆոսֆոր ստացվում է տաքացման պայմաններում SiO_2-ի առկայությամբ նատրիումի **մետաֆոսֆատը** վերականգնելով.

$$12NaPO_3 + 20Al + 6SiO_2 = 3P_4 + 10Al_2O_3 + 6Na_2SiO_3:$$

Նատրիումի մետաֆոսֆոտ կարելի է ստանալ **նատրիումամոնիումային հիդրոֆոսֆատի** շիկացումով.

$$NaNH_4HPO_4 \bullet 4H_2O = NaPO_3 + NH_3 + 5H_2O:$$

Ֆոսֆորը արդյունաբերական արտադրության կարևոր արգասիք է, հումք՝ ֆոսֆոր պարունակող շատ անօրգանական և օրգանական միացությունների սինթեզում օգտագործվող մաքուր **ֆոսֆորական թթվի** ստացման համար, մետաղագործությունում կիրառվում է որպես թթվածնազրկող, օգտագործվում է նաև լուցկու արտադրությունում և այլն:

6.17. ՖՈՍՖՈՐԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Որպես պարզ տարր՝ ֆոսֆորը առաջացնում է երեք ալոտրոպ ձևափոխություններ՝ **սպիտակ, կարմիր** և **սև**:

Սպիտակ ֆոսֆորը (խառնուրդների պատճառով երբեմն ունի դեղին երանգ) սխտորի տհաճ հոտով, մոմենման, քիմիապես ակտիվ և շատ թունավոր բյուրեղական նյութ է: Գործնականորեն այն ջրում չի լուծվում, ինչի շնորհիվ օդի թթվածնով օքսիդա-

ցումից պաշտպանելու համար պահում են ջրի տակ, քիչ լուծվում է բենզոլում և քլորոֆորմում, լավ՝ ծծմբաածխածնում:

Հայտնի են սպիտակ ֆոսֆորի երկու բյուրեղական ձևափոխություններ՝ **խորանարդային** և **շեղանկյունաձև**, որոնք իրարից մի քիչ տարբերվում են տեսակարար զանգվածներով (համապատասխանաբար՝ **1,82** և **1,88 գ/սմ**^{3}): Խորանարդային ձևափոխությունը անցնում է շեղանկյունայինի **-77** ^{0}**C**-ում: Սպիտակ ֆոսֆորի մոլեկուլներն ունեն **P**$_4$ բաղադրությունը, որը հաստատվել է դրա գոլորշիների ճնշման տվյալներով և էբուլիոսկոպոպիական չափումների արդյունքով:

Սպիտակ ֆոսֆորն ունի մոլեկուլային ցանց, որի հանգույցներում գտնվում են **P**$_4$ քառանիստային մոլեկուլները (նկ. 6.9, ա):

Նկ. 6. 9. Սպիտակ (ա) և կարմիր ֆոսֆորի կառուցվածքը. խողովակների դասավորությունը (բ), խողովակներից մեկի կառուցվածքը (գ), կարմիր ֆոսֆորի հատվածի կառուցվածքը (CuI)$_3$P$_{12}$ ֆոսֆիդում (դ):

Փորձնական տվյալները **P–P–P** անկյունների **(60°)** մասին, ինչպես նաև լուսաէլեկտրոնային սպեկտրներով հաշված կապի էներգիայի արժեքը վկայում են, որ **P**$_4$ մոլեկուլում քիմիական կապերը հիմնականում առաջանում են **3s** ատոմային օրբիտալների փոխազդեցությունների հաշվին: **3p** ատոմային օրբիտալները առաջացնում են չկապակցող մոլեկուլային օրբիտալներ, իսկ կապի առաջացմանը դրանց ինչ-որ չափով մասնակցությունը **P**$_4$ քառանիստում ստեղծում է լարվածություն: Դա բացատրում է սպիտակ ֆոսֆորի բարձր ռեակցիաունակությունը ու լուսավորման կամ չնչին տաքաց-

ման ժամանակ ֆոսֆորի ատոմներից կազմված շղթաներ կամ օղակներ պարունակող ավելի կայուն ձևափոխությունների անցումը:

Սպիտակ ֆոսֆորը մթության մեջ լուսարձակում է, որի մեխանիզմը մինչև այժմ պարզ չէ, ըստ երևույթին, դրա պատճառը դանդաղ օքսիդացման ժամանակ անջատված էներգիան է, որն ուղեկցվում է ցածր օքսիդացման աստիճանով ֆոսֆորի միջանկյալ անկայուն օքսիդների առաջացումով:

Կարմիր ֆոսֆորը, որն առաջանում է առանց օդի հոսքի **320 ^{0}C**-ում սպիտակ ֆոսֆորը տաքացնելիս, ռենտգենաֆորմ է, հետագա տաքացումը՝ մինչև **560 ^{0}C**, հանգեցնում է ամորֆից բյուրեղական վիճակի անցման: Տաքացման ժամանակ սպիտակ ֆոսֆորից կարմիրի անցումը տեղի է ունենում յուրաքանչյուր **P_4** քառանիստի **P–P** մեկ կապի խզման և մնացած **P_4** խմբերի օղակներում, շղթաներում ու խողովակներում հետագա միացման հաշվին: Այդպիսի պոլիմերացումը հանգեցնում է **P–P–P** կապերի կայունացման, տեսակարար զանգվածի **(2,16 գ/սմ^3)**, ատոմացման էներգիայի ավելացման, համապատասխանաբար նաև հագեցած գոլորշու ճնշման ու քիմիական ակտիվության նվազման: Ի տարբերություն սպիտակ ֆոսֆորի՝ կարմիր ֆոսֆորը ծծմբածխածնում չի լուծվում, որի պատճառը, ինչպես նաև հալվելու և եռալու (առանց կառուցվածքի փոփոխության) անընդունակությունը նույնպես պայմանավորված են դրա պոլիմերային կառուցվածքով:

Կարմիր ֆոսֆորը լավ լուծվում է հալված բիսմուտում և կապարում: Նման բյուրեղներ առաջին անգամ ստացվել են Գիտտորֆի կողմից (1865 թ.)՝ հալված կապարում կարմիր ֆոսֆորի լուծույթը սառեցնելով: Երկար ժամանակ Գիտտորֆի կողմից ստացած նյութը համարում էին առանձին բյուրեղական ձևափոխություն՝ **մանուշակագույն ֆոսֆոր**: Գիտտորֆի ֆոսֆորը կազմված է **P_8** և **P_9** խմբավորումներից, որոնք կապված են ֆոսֆորի երկու ատոմների կամրջակներով՝ առաջացնելով խողովակներ, որոնց հատույթը ենթադրում է հնգանկյուն (նկ. 6.9 բ և գ): Խողովակներն իրենց հերթին միավորվում են շերտերում: Ֆոսֆորի յուրաքանչյուր ատոմի կոորդինացման թիվը երեք է, իսկ ատոմների մինչև անկյունները մոտավորապես հավասար է **100^0**: Ժամանակակից հետազոտությունները ցույց են տվել, որ **ֆոսֆիդները**, որոնք առաջանում են կարմիր ֆոսֆորը որոշ մետաղների (պղինձ,արծաթ և բարիում) հետ տաքացնելիս, ունեն Գիտտորֆի ֆոսֆորին մոտ կառուցվածք (նկ. 6. 9 դ): Այդ բոլորը թույլ է տալիս ենթադրել, որ մանուշակագույն ֆոսֆորը կարմիր ֆոսֆորի խոշոր բյուրեղական ձևն է: Ներկայումս նման կարծիքը համընդհանուր է:

Կարմիր ֆոսֆորը **1200 մթն** ճնշման տակ **200** ^{0}**C**-ում տաքացնելիս փոխարկվում է **սև ֆոսֆորի**, որն իր հերթին ունի մի քանի ձևափոխություններ (**խորանարդային, շեղանկյունային** և **վեցանիստային**), որոնք տարբերվում են տեսակարար զանգվածներով (համապատասխանաբար՝ **2,69; 3,56** և **3,88 գ/սմ**^{3}): Սև ֆոսֆորն ունի շերտավոր կառուցվածք (նկ. 6.10):

Նկ. 6.10. Սև ֆոսֆորի բազմաձևությունները. խորանարդային (ա), շեղանկյունային (բ) և վեցանիստային (գ):

Ֆոսֆորի բազմաձևություններից թերմոդինամիկորեն ամենակայունը սև ֆոսֆորն է: Ֆոսֆորի բոլոր ձևափոխությունները հալչելիս առաջացնում են **հեղուկ ֆազ**, որում հայտնաբերվում են **P**$_4$ քառանիստային մոլեկուլներ: Այդպիսի մոլեկուլային ձև գոյություն ունի նաև **գոլորշում**, սակայն ցածր ճնշման տակ **800** ^{0}**C**-ից բարձր ջերմաստիճանում տեղի է ունենում **P**$_4$-ի տրոհումը երկու **P**$_2$ մոլեկուլների: Մթնոլորտային ճնշման տակ **1800** ^{0}**C**-ում **P**$_4$-ը **50 %**-ով տրոհվում է **P**$_2$-ի, իսկ **2800** ^{0}**C**-ում **P**$_2$-ը՝ **50 %**-ով երկու **P**-ի:

6.18. ՖՈՍՖՈՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ֆոսֆորի ռեակցիաունակությունը ավելի բարձր է, քան ազոտինը: **Սպիտակ ֆոսֆորն** ակտիվորեն փոխազդում է ոչ մետաղների, առաջին հերթին՝ թթվածնի հետ՝ առաջացնելով (կախված թթվածնի քանակությունից) կամ **ֆոսֆորային (P**$_4$**O**$_6$**)** կամ **ֆոսֆորական (P**$_4$**O**$_{10}$**)** անհիդրիդներ: Փոխազդեցությունը տեղի է ունենում նույնիսկ ջրի տակ

(առանց նախօրոք այրելու) թթվածնի շիթի ազդեցությամբ, իսկ մանրադիսպերս սպիտակ ֆոսֆորը օդում ինքնաբոցավառվում է:

Հալոգենների հետ սպիտակ ֆոսֆորի փոխազդեցությունը, որը հանգեցնում է **եռհալոգենիդների** կամ **հնգահալոգենիդների** (կախված բաղադրիչների մոլային հարաբերությունից) առաջացման, նույնպես տեղի է ունենում շատ բուռն:

Ծծմբի հետ փոխազդում է հալույթում՝ առաջացնելով տարբեր բաղադրություններով (P_4S_3, P_2S_5 և այլն) սուլֆիդներ:

Մետաղների հետ չեզոք միջավայրում սպիտակ ֆոսֆորը տաքացնելիս առաջանում են կառուցվածքով և բաղադրությամբ իրարից խիստ տարբերվող **ֆոսֆիդներ**: Օրինակ՝ կալցիումի և սպիտակ ֆոսֆորի փոխազդեցության ժամանակ առաջանում են հետևյալ ֆոսֆիդները. $Ca_3P_2([Ca^{2+}]_3[P^{3-}]_2)$, $Ca_4P_3([Ca^{2+}]_8[P_2^{4-}][P^{3-}]_4)$, $Ca_5P_4([Ca^{2+}]_5[P_2^{4-}][P^{3-}]_2)$, և էթանի մոլեկուլին նման կառուցվածքով P_8^{10-} իոն պարունակող $Ca_5P_8([Ca^{2+}]_5[P_8^{20-}])$:

Սպիտակ ֆոսֆորը ջրում (նման քլորին և ծծմբին) անհամամասնացվում է, ինչը երևում է վոլտ - համարժեք օքսիդացման աստիճան տրամագրից (նկ. 6.11):

Նկ. 6.11. 15 - րդ խմբի տարրերի վոլտ - համարժեք օքսիդացման աստիճան տրամագիրը. թթվային (ա) և հիմնային (բ) միջավայրերում:

Ֆոսֆորի վոլտ-համարժեքը գտնվում է PH_3 և H_3PO_2 (H_3PO_3, H_3PO_4) վոլտ – համարժեքները միացնող գծից բարձր.

$$P_4 + 6H_2O = PH_3 + 3H_3PO_2:$$

Չեզոք և թթվային միջավայրերում հավասարակշռությունը խիստ թեքված է դեպի ձախ, և անհամամասնացման ռեակցիան գործնականորեն տեղի չի ունենում, իսկ հիմնային լուծույթում և՛ պղնձի (II), և՛ արծաթի (I) կատիոնների ազդեցությամբ թեքվում է դեպի աջ.

$$P_4 + 3KOH + 3H_2O = PH_3 + 3KH_2PO_2$$

$$P_4 + 10CuSO_4 + 16H_2O = 4H_3PO_4 + 10Cu + 10H_2SO_4,$$

$$P_4 + 20AgNO_3 + 16H_2O = 4H_3PO_4 + 20Ag + 20HNO_3:$$

Բերված վերջին փոխազդեցությունները օգտագործվում են սպիտակ ֆոսֆորի մնացորդների չեզոքացման համար, նույն նպատակով օգտագործվում է նաև կալիումի պերմանգանատի լուծույթ.

$$3P_4 + 20KMnO_4 + 8H_2O = 8K_2HPO_4 + 4KH_2PO_4 + 20MnO_2:$$

Ինչպես նշվել է, **կարմիր ֆոսֆորի** պոլիմերային կառուցվածքը պայմանավորում է դրա քիմիական չեզոքությունը, օրինակ՝ օդում կարմիր ֆոսֆորի այրման ջերմաստիճանը (**210 ^{0}C**) նշանակալիորեն բարձր է, քան սպիտակ ֆոսֆորինը (**< 50 ^{0}C**): Այլ օքսիդիչների հանդեպ կարմիր ֆոսֆորը նույնպես քիչ ակտիվ է, սակայն այնպիսի ուժեղ օքսիդիչ, ինչպիսին կալիումի քլորատն է, կարմիր ֆոսֆորի հետ փոխազդում է շփումից կամ հարվածից.

$$6P + 5KClO_3 = 3P_2O_5 + 5KCl:$$

Այդ ազդանյութերի խառնուրդը օգտագործվում է լուցկու արտադրությունում: Լուցկու հատիկի գլխիկը պարունակում է $KClO_3$-ի և $K_2Cr_2O_7$-ի խառնուրդ, ապակի ու սոսինձ, իսկ լուցկու տուփի կողերին քսված է կարմիր ֆոսֆորի, անտիմոնի (III) սուլֆիդի ու սոսնձի խառնուրդ: Լուցկու գլխիկը տուփի կողի հետ շփելիս բռնկվում է:

Խիտ ազոտական թթվի հետ կարմիր ֆոսֆորի տաքացումը հանգեցնում է դրա փոխարկմանը **ֆոսֆորական թթվի**, որը հարմար եղանակ է լաբորատոր պայմաններում ֆոսֆորական թթվի ստացման համար.

$$P + 5HNO_3 = H_3PO_4 + 5NO_2 + H_2O:$$

Սպիտակ ֆոսֆորի հետ ռեակցիան ընթանում է շատ բուռն, նույնիսկ պայթյունով.

$$4P_4 + 20HNO_3 + 14H_2O = 5N_2 + 10NO + 16H_3PO_4:$$

6.19. ՖՈՍՖՈՐԻ ՋՐԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Քանի որ ֆոսֆորը ջրածնի հետ անմիջականորեն չի փոխազդում, ապա դրա ջրածնային միացությունները ստացվում են կողմնակի ճանապարհով:

Ֆոսֆորը առաջացնում է հետևյալ ջրածնային միացությունները՝ գազային **ֆոսֆորաջրածին՝** PH_3 **(ֆոսֆին),** հեղուկ **երկֆոսֆին** (P_2H_4) և պինդ **ֆոսֆորաջրածին** (P_4H_2) կամ ($P_{12}H_6$), որոնք կառուցվածքով և հատկություններով խիստ տարբերվում են ազոտի ջրածնային միացություններից:

Բնության մեջ գազային ֆոսֆորաջրածին ստացվում է ֆոսֆոր պարունակող օրգանական միացությունների փտումից:

Ինչպես նշվել է, **ֆոսֆին** ստացվում է սպիտակ ֆոսֆորը **30-50 %**-անոց **KOH**-ի լուծույթում եռացնելիս.

$$P_4 + 3KOH + 3H_2O = PH_3 + 3KH_2PO_2:$$

Ֆոսֆինի հետ միաժամանակ ստացվում են նաև **երկֆոսֆին** և **ջրածին՝** ըստ հետևյալ փոխազդեցությունների.

$$3P_4 + 8KOH + 8H_2O = 2P_2H_4 + 8KH_2PO_2,$$
$$P_4 + 4KOH + 4H_2O = 2H_2 + 4KH_2PO_2:$$

Հեղուկ ֆոսֆորաջրածինը ջրային միջավայրում փոխազդում է կալիումի հիդրոքսիդի հետ՝ առաջացնելով **ֆոսֆին, ջրածին** և **կալիումի հիպոֆոսֆիտ**.

$$2P_2H_4 + KOH + H_2O = 3PH_3 + KH_2PO_2,$$
$$P_2H_4 + 2KOH + 2H_2O = 3H_2 + 2KH_2PO_2:$$

Կալիումի հիպոֆոսֆիտը հիմնային միջավայրում փոխարկվում է **ֆոսֆատի.**

$$KH_2PO_2 + 2KOH = K_3PO_4 + 2H_2:$$

Այսինքն, ըստ բերված ռեակցիաների, սպիտակ ֆոսֆորը կալիումի հիդրոքսիդի լուծույթում եռացնելիս ստացվում է ֆոսֆին, ջրածին և կալիումի ֆոսֆատ.

$$P_4 + 6KOH + 2H_2O = 2PH_3 + 2K_3PO_4 + 2H_2:$$

Բերված եղանակով ստացված ֆոսֆինը, քանի որ պարունակում է ինքնաբոցավառվող երկֆոսֆին և ջրածին, օդում բոցավառվում է:

Կալիումի հիդրոքսիդի փոխարեն կարելի է վերցնել նատրիումի, կալցիումի կամ բարիումի հիդրոքսիդներ:

Ինքնաբոցավառվող ֆոսֆին ստացվում է նաև **ֆոսֆիդների** ու ջրի կամ նոսր թթուների հետ փոխազդեցությամբ.

$$Ca_3P_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2PH_3:$$

Միաժամանակ տեղի են ունենում հետևյալ փոխազդեցությունները.

$$Ca_3P_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + P_2H_4 + H_2,$$
$$4P_2H_4 + Ca(OH)_2 + 2H_2O = 6PH_3 + Ca(H_2PO_2)_2,$$
$$P_2H_4 + Ca(OH)_2 + 2H_2O = 3H_2 + Ca(H_2PO_2)_2:$$

Ֆոսֆիդների և թթուների փոխազդեցության ժամանակ տեղի են ունենում հետևյալ փոխարկումները.

$$Ca_3P_2 + 6HCl = 3CaCl_2 + 2PH_3,$$
$$Ca_3P_2 + 6HCl = 3CaCl_2 + P_2H_4 + H_2:$$

Մաքուր վիճակում ֆոսֆին ստացվում է ֆոսֆորային և հիպոֆոսֆորային թթուների քայքայումով.

$$4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3,$$
$$2H_3PO_2 = H_3PO_4 + PH_3,$$

ինչպես նաև PCl_3-ը լիթումալյումինահիդրիդով վերականգնելով.

$$4PCl_3 + 3LiAlH_4 = 4PH_3 + 3LiCl + 3AlCl_3,$$

իսկ առավել մաքուր PH_3 ստացվում է ֆոսֆոնիումի յոդիդի հիմնային հիդրոլիզով.

$$PH_4I + KOH = PH_3 + KI + H_2O:$$

Ֆոսֆինը օգտագործվում է ֆոսֆորօրգանական միացությունների և բարձր մաքրությամբ ֆոսֆորի ստացման համար:

Սովորական պայմաններում **ֆոսֆինը** անգույն, տհաճ հոտով (հիշեցնում է նեխած ձկան հոտ) շատ թունավոր գազ է: Ի տարբերություն NH_3-ի՝ ֆոսֆինը ջրում վատ է լուծվում (**17** ^{0}**C**-ում **100 մլ** ջրում՝ **26 մլ**), լավ լուծվում է օրգանական լուծիչներում, օրինակ՝ **22** ^{0}**C**-ում **100 մլ** բենզոլում՝ **726 մլ**:

Հակառակ ամոնիակի ջրային լուծույթի՝ ֆոսֆինի ջրային լուծույթը հիմնային հատկություններ չի ցուցաբերում, միևնույն ժամանակ այն համարվում է **թթու**. ակտիվ մետաղները դրա մոլեկուլում տեղակալում են ջրածնի մեկ ատոմ՝ առաջացնելով ֆոսֆինիդ՝ $MePH_2$: Ֆոսֆինի թթվային հատկությունները մի քանի անգամ գերազանցում են

NH_3-ի թթվային հատկություններին, որը երևում է երկու հիդրիդների փոխազդեցությունից.

$$NH_3 + PH_3 = NH_4^+PH_2^- :$$

Ամոնիակի և ֆոսֆինի հատկությունների այդ սկզբունքային տարբերությունները պայմանավորված են դրանց կառուցվածքների տարբերությամբ:

Ֆոսֆորի ատոմը ավելի խոշոր է, քան ազոտինը, այդ պատճառով **P – H** կովալենտ կապի կայունությունը **N – H** կապի համեմատ փոքր է, իսկ **P – H** կապի երկարությունը **(0,142 նմ)** ավելի մեծ է, քան **N – H** կապի երկարությունը **(0,104 նմ)**: Միևնույն ժամանակ NH_3-ի մոլեկուլի բևեռայնությունը (դիպոլ մոմենտը **1,47 D**) զգալիորեն գերկշռում է ֆոսֆինի բևեռայնությանը (դիպոլ մոմենտը **0,55 D**):

Համաձայն արժեքային կապերի եղանակի՝ ֆոսֆինի և ամոնիակի հատկությունների տարբերությունը բացատրվում է ֆոսֆինի մոլեկուլում օրբիտալների sp^3 խաչասերման բացակայությամբ, որը բնութագրական է NH_3-ին: Իրոք, PH_3-ում **HPH** անկյունները հավասար են $93,3^0$, այսինքն՝ մոտ է 90^0-ին (նկ. 6.12), ինչը խոսում է **P – H** կապի առաջացման ժամանակ **P**-ի ատոմի միայն **p** օրբիտալների օգտագործման, հետևաբար նաև sp^3 խաչասերման բացակայության մասին:

Նկ. 6.12. Ֆոսֆինի մոլեկուլի կառուցվածքը:

PH_3-ում ֆոսֆորի չբաժանված էլեկտրոնային զույգը **($3s^2$)** տեղակայված է «մաքուր» **s** օրբիտալի վրա և ունի գնդաձև համաչափություն: Ֆոսֆինի այդպիսի կառուցվածքը դժվարացնում է դրա մասնակցությամբ դոնորակցեպտորային կապերի առաջացումը:

Ֆոսֆորի ատոմի դժվարացած sp^3 խաչասերումն է պայմանավորում PH_3-ի դիպոլ մոմենտի փոքր արժեքը, թույլ արտահայտված դոնորային և հիմնային հատկությունները:

Քանի որ ֆոսֆորի չբաժանված էլեկտրոնային զույգը գտնվում է գնդաձև **s** օրբիտալում, ապա PH_3-ը, ի տարբերություն NH_3-ի, ընդունակ չէ ջրածնային կապ առաջաց-

նելու: Պոլիմերման բացակայության մյուս պատճառը **P – H** կապի ոչ բևեռային բնույթն է (ֆոսֆորի և ջրածնի էլեկտրաբացասականությունների արժեքների մոտ լինելու պատճառով):

Ֆոսֆինն օդի հետ առաջացնում է պայթուցիկ խառնուրդներ, իսկ վառելիս այրվում է՝ փոխարկվելով **մետաֆոսֆորական թթվի**.

$$PH_3 + 2O_2 = HPO_3 + H_2O:$$

Ֆոսֆինը հաճախ ինքնաբոցավառվում է, ինչը վկայում է դրանում երկֆոսֆինի առկայության մասին:

Ֆոսֆինը ավելի ուժեղ վերականգնիչ է, քան ամոնիակը, պասիվ մետաղների աղերի լուծույթից վերականգնում է դրանց.

$$6AgNO_3 + PH_3 + 3H_2O = 6HNO_3 + H_3PO_3 + 6Ag,$$
$$3CuSO_4 + PH_3 + 3H_2O = 3H_2SO_4 + H_3PO_3 + 3Cu:$$

Այդ փոխազդեցությունների ժամանակ կարող է առաջանալ նաև **ֆոսֆիդ.**

$$3CuSO_4 + PH_3 = Cu_3P_2 + 3H_2SO_4:$$

Ֆոսֆինը փոխազդում է քլորի հետ պայթունով, և կախված ելանյութերի քանակությունից՝ կարող է առաջանալ PCl_3 կամ PCl_5.

$$PH_3 + 3Cl_2 = PCl_3 + 3HCl,$$
$$PH_3 + 4Cl_2 = PCl_5 + 3HCl:$$

Ֆոսֆինը վերականգնում է նաև ազոտական, ծծմբական և ծծմբային թթուները, օրինակ՝

$$PH_3 + 3H_2SO_4 = H_3PO_3 + 3SO_2 + 3H_2O:$$

Պղնձի աղերը ($CuSO_4$, $CuCl_2$) կլանում են գազային ֆոսֆորաջրածին, ինչը օգտագործվում է ֆոսֆորաջրածինը ջրածնից բաժանելու համար:

Ֆոսֆինը փոխազդում է թթուների հետ միայն ջրի բացակայության պայմաններում, և առաջանում են ամոնիումի աղերին նման **ֆոսֆոնիումի** աղեր: Քանի որ ֆոսֆորի մոտ դոնոր-ակցեպտորային կապ առաջացնելու հատկությունը թույլ է արտահայտված, ապա ֆոսֆոնիումի աղերն ավելի անկայուն են, քան ամոնիումի աղերը:

Ֆոսֆոնիումի աղերի կայունությունը աճում է անիոնի շառավիղի մեծացման և օքսիդիչ հատկության նվազման հետ: Ավելի կայուն են PH_4I և PH_4ClO_4, այսինքն՝ ուժեղ թթուների աղերը:

Ֆոսֆոնիումի յոդիդը փայլուն, խորանարդային բյուրեղների տեսքով ստացվում է ֆոսֆինի և յոդաջրածնի փոխազդեցությամբ.

$$PH_3 + HI = PH_4I:$$

Դրա ստացման հարմար եղանակ է սպիտակ ֆոսֆորի և ֆոսֆորի երկյոդիդի խառնուրդի մասնակի հիդրոլիզը.

$$10P_2I_4 + 13P_4 + 128H_2O = 40PH_4I + 32H_3PO_4:$$

Ռեակցիան ջերմանջատիչ է, և անջատված ջերմության ազդեցությամբ ֆոսֆոնիումի յոդիդը ցնդում է: Չնայած իոնային կառուցվածքին՝ ֆոսֆոնիումի յոդիդն ունի գոլորշիների բարձր ճնշում (63 ^{0}C-ում 1 մթն) և հալման ցածր ջերմաստիճան (-134 ^{0}C): Ֆոսֆոնիումի քլորիդը և բրոմիդը հնարավոր է ստանալ միայն շատ ցածր ջերմաստիճաններում, իսկ ֆտորիդը ընդհանրապես գոյություն չունի:

Ձրային միջավայրում ֆոսֆոնիումի իոնը շատ անկայուն է և ակնթարթորեն հիդրոլիզվում է.

$$PH_4^+ + H_2O = PH_3 + H_3O^+,$$

(հիդրոքսոնիում իոնը թերմոդինամիկորեն ավելի կայուն է, քան ֆոսֆոնիում իոնը):

$PH_4^+X^-$ ($X = Cl^-, Br^-, I^-$ և OR^-) միացությունների համեմատ նշանակելիորեն ավելի կայուն են PH_4^+ կատիոնում օրգանական ռադիկալներով ջրածնի տեղակալման արգասիքները, օրինակ՝ $[R_4P]^+OH^-$-ը, որը հանդիսանում է ուժեղ հիմք: Այդ տեսակի միացությունները տաքացման ժամանակ առաջացնում են ֆոսֆինօքսիդի ածանցյալներ, մասամբ եռֆենիլֆոսֆինօքսիդ ($(C_6H_5)_5PO_4$), որն օգտագործվում է որպես լիգանդ լուծահանման գործընթացներում:

Ֆոսֆորի հաջորդ ջրածնային միացությունը՝ **երկֆոսֆինը** կամ **հեղուկ ֆոսֆորաջրածինը**, ինչպես նշվել է, ստացվում է ֆոսֆինի հետ միաժամանակ որպես կողմնակի արգասիք, բայց դրանց եռման և հալման ջերմաստիճանների մեծ տարբերության շնորհիվ ֆոսֆինը և երկֆոսֆինը կարելի է բաժանել, եթե գազային խառնուրդը անցկացվի մինչև 0 ^{0}C սառեցված խողովակով:

Երկֆոսֆինը սովորական պայմաններում 60 ^{0}C-ում եռացող, -99 ^{0}C-ում պնդացող և ջրի հետ չխառնվող անգույն հեղուկ է: Օդում ինքնաբոցավառվում է պայծառ բոցով: Քանի որ ֆոսֆինը և երկֆոսֆինը ստացվում են միաժամանակ, ապա հեշտ ցնդող ֆոսֆինը ռեակցման միջավայրից հեռանում է՝ իր հետ տանելով նաև երկֆոսֆինի գոլորշիներ, որը օդում անմիջապես բռնկվում է՝ անջատելով բավականին ջերմություն.

$$2P_2H_4 + 7O_2 = 2H_4P_2O_7:$$

Անջատված ջերմության հետևանքով բռնկվում է նաև ֆոսֆինը և այդ երևույթը, որը տեղի է ունենում նաև գերեզմանոցներում, հայտնի է **«օդային հրդեհ»** անունով:

Լույսի ազդեցությամբ երկֆոսֆինը քայքայվում է ֆոսֆինի և ֆոսֆորի.

$$3P_2H_4 = 4PH_3 + 2P:$$

Ստացված ֆոսֆորը մասամբ կլանում է ֆոսֆինին, առաջացնելով, այսպես կոչված, **պինդ ֆոսֆորաջրածին**.

$$2PH_3 + 2P = P_4H_2 + 2H_2,$$

այսինքն՝ երկֆոսֆինի քայքայման արգասիքներն են ֆոսֆինը՝ պինդ ֆոսֆորաջրածինը և ջրածինը.

$$3P_2H_4 = 2PH_3 + P_4H_2 + 2H_2:$$

Ֆոսֆորի թույլ դոնոր-ակցեպտորային հնարավորության պատճառով, ի տարբերություն հիդրազինի, երկֆոսֆինը հիմնային հատկություններ չի ցուցաբերում:

Բացի վերը նշված եղանակից՝ պինդ ֆոսֆորաջրածինը՝ P_4H_2 ($P_{12}H_6$), ստացվում է՝ PH_3-ի և P_2H_4-ի խառնուրդը HCl-ով մշակելով.

$$PH_3 + 5P_2H_4 + 7HCl = P_4H_2 + 7PH_4Cl:$$

Պինդ ֆոսֆորաջրածինը կայուն, 160 ^{0}C-ում այրվող դեղին փոշի է, որը քայքայվում է ջրածնի և կարմիր ֆոսֆորի:

Պետք է նշել, որ ֆոսֆորի բոլոր ջրածնային միացությունները ստացվում են (տարբեր եղանակներով) գրեթե համատեղ:

6.20. ՖՈՍՖԻԴՆԵՐ

Տարբեր տարրերի հետ ֆոսֆորի երկտարր միացությունները՝ **ֆոսֆիդները**, կարելի է դիտել որպես ֆոսֆորի ջրածնային միացություններում այլ տարրերի ատոմներով ջրածնի տեղակալման արգասիքներ:

Սակայն ֆոսֆիդները հաճախ ստանում են ոչ թե ֆոսֆինից, այլ ֆոսֆորի և համապատասխան պարզ նյութի փոխազդեցությամբ:

Ֆոսֆիդները դասակարգվում են հետևյալ խմբերի.

1) **կովալենտային** ցնդելի ոչ մետաղների ֆոսֆիդներ (սելենի, տելուրի և այլն),

2) **իոնային** (**P – M** կապի իոնային բնույթի գերակշռմամբ): Դրանք առաջացնում են ալկալիական, հողալկալիական և հազվագյուտ հողանային տարրերը (**Na_3P, Ca_3P_2** և այլն): Այդ միացությունները ջրում հիդրոլիզվում են՝ առաջացնելով ֆոսֆորի ջրածնային միացություններ,

3) ջրում և թթուներում չլուծվող կովալենտային **պոլիմերային**, օրինակ՝ **BP**,

4) շատ բարդ կառուցվածքով **մետաղանման**, օրինակ՝ **Fe_2P**: Նման տեսակի ֆոսֆիդները ջրում անլուծելի են և օժտված են էլեկտրոնային հաղորդականությամբ:

Շատ ֆոսֆիդներ հումք են կիսահաղորդիչային նյութերի ստացման համար:

6.21. ՖՈՍՖՈՐԻ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ֆոսֆորը առաջացնում է ավելի քիչ տարատեսակ օքսիդներ, քան ազոտը: Քիմիայի և տեխնոլոգիայի համար կարևոր նշանակություն ունեն **ֆոսֆորի (III)** և **(V)** օքսիդները: Հայտնի են նաև **PO, P_4O_7, P_4O_8** և **P_4O_9** օքսիդները, որոնք սովորական պայմաններում անկայուն են, սակայն որպես միջանկյալ նյութեր կարևոր դեր են կատարում ֆոսֆորի և ֆոսֆոր պարունակող միացությունների օքսիդացման ժամանակ:

Ֆոսֆորի (III) օքսիդը՝ P_4O_6 (ֆոսֆորային անհիդրիդ), 60 % ելքով ստացվում է՝ սպիտակ ֆոսֆորը **90 մմ. սնդիկի սյան** ճնշման տակ **50 ^{0}C**-ում օդի թթվածնով օքսիդացնելով կամ այն **75 % O_2** և **25 % N_2** պարունակող խառնուրդում այրելով:

Օքսիդացման գործընթացը ընթանում է լուսարձակումով, որի պատճառը, ըստ երևույթին, ազատ վիճակում գոյություն չունեցող, միայն գազային ֆազում սպեկտրալ անալիզով հայտնաբերված միջանկյալ անկայուն **PO**-ի առաջացումն է:

Հարկ է նշել, որ սպիտակ ֆոսֆորի օքսիդացման ժամանակ միջանկյալ ստացվում է նաև **օզոն** (բերված է օզոնի բաժնում):

Ֆոսֆորի (III) օքսիդն օրգանական լուծիչներում լավ լուծվող, հեշտ ցնդող, բյուրեղային ու փխրուն սպիտակ փոշի է (**$t_{հալ}$ = 24 ^{0}C, $t_{եռ}$ = 174 ^{0}C**): Ֆոսֆորի (III) օքսիդի մոլեկուլները կազմված են ընդհանուր գագաթներով **P_4** քառանիստում միացված չորս ուղղանկյուն **PO_3** բուրգերից (նկ. 6. 13):

Նկ. 6.13. Ֆոսֆորի (III) օքսիդի կառուցվածքը:

Ֆոսֆորի (III) օքսիդը դանդաղ փոխազդում է սառը ջրի հետ՝ առաջացնելով **ֆոսֆորային թթու**, այդ է պատճառը, որ այն անվանվում է նաև ֆոսֆորային անհիդրիդ.

$$P_4O_6 + 6H_2O = 4H_3PO_3,$$

Տաք ջրի հետ այն փոխազդում է շատ բուռն՝ ենթարկվելով անհամամասնացման.

$$P_4O_6 + 6H_2O = 3H_3PO_4 + PH_3:$$

Ֆոսֆորային անհիդրիդը քայքայվում է նաև գազային HCl-ի ազդեցությամբ.

$$P_4O_6 + 6HCl = 2H_3PO_3 + 2PCl_3:$$

Ֆոսֆորի (III) օքսիդում ֆոսֆորը կոորդինապես հագեցված չէ, և այդպիսի վիճակը դրա համար համարվում է անկայուն, որի պատճառով արդեն 20-50 ^{0}C-ում օդի թթվածնով (ֆոսֆորի առկայությամբ ինքնաբերաբար) հեշտորեն օքսիդանում է.

$$P_4O_6 + 2O_2 = P_4O_{10}:$$

Օքսիդացման գործընթացում տեղի է ունենում ֆոսֆորի ատոմներին թթվածնի ատոմների աստիճանական միացում, որի արդյունքում հաջորդաբար ստացվում են P_4O_7, P_4O_8, P_4O_9 և վերջապես P_4O_{10} (նկ. 6. 14):

Նկ. 6. 14. P_4O_6-ի օքսիդացումը P_4O_{10}-ի:

Նշված օքսիդների խառնուրդները կարմիր ֆոսֆորի հետ միաժամանակ ստացվում են նաև վակուումում **200-400** ^{0}**C**-ում P_4O_6-ի անհամամասնացման ժամանակ, օրինակ՝

$$4P_4O_6 = 3P_4O_8 + 4P:$$

P_4O_7-ը և P_4O_9-ը կարելի է դիտել որպես միայն ծայրային թթվածնի ատոմների թվով տարբերվող P_4O_{10}-ի կառուցվածքային նմանակներ, իսկ P_4O_8-ը՝ որպես ֆոսֆորի (III) և (V) օքսիդների միացություն, ջրում լուծում է՝ առաջացնելով ֆոսֆորային և ֆոսֆորական թթուների խառնուրդ.

$$P_4O_8 + 6H_2O = 2H_3PO_4 + 2H_3PO_3:$$

Ֆոսֆորի (V) օքսիդը՝ P_4O_{10} (**ֆոսֆորական անհիդրիդ** կամ **երկֆոսֆորի հնգօքսիդ**) ֆոսֆորի օքսիդներից ամենակայունն է: Այն մի քանի ձևափոխություններ ունեցող, օդում ճապաղվող և **360** ^{0}**C**-ում ցնդող սպիտակ փխրուն փոշի է: **Վեցանիստային** ձևափոխությունը (ստացվում է օդի ավելցուկում ֆոսֆորի այրումով) կառուցված է ընդհանուր գագաթներով իրար միացած P_4O_{10} մոլեկուլներից (նկ. 6. 15):

Նկ. 6.15. Ֆոսֆորական անհիդրիդի մոլեկուլային (ա) և պոլիմերային (բ) կառուցվածքները:

Երկֆոսֆորի հնգօքսիդում ֆոսֆորի յուրաքանչյուր ատոմ շրջապատված է եռանկյուն բուրգ առաջացնող թթվածնի չորս ատոմներով, ընդ որում՝ **P - O** կամրջակային **12** կապերն ունեն **0,160 նմ** երկարություն, իսկ **P - O** ծայրային **4** կապերը բավականին կարճ են՝ **0,143 նմ**: Այդպիսով՝ **16 P - O** կապերից կրկնակի են միայն **4**-ը, իսկ մնացածը՝ միակի, այդ պատճառով սխալ չի լինել ասել, որ P_4O_{10}-ի մոլեկուլում ֆոսֆորի յուրաքանչյուր ատոմ առաջացնում է հինգ կովալենտային կապ: Արժեքային կապերի եղանակը դա բացատրում է թթվածնի ատոմների (**p** էլեկտրոններ) և ֆոսֆորի ատոմների (ազատ **d** օրբիտալներ) միչև π կապերի առաջացմամբ: Ազատ d օրբիտալներ չունեցող ազոտի թթվածնային միացությունների համար այդպիսի կառուցվածք հնարավոր չէ:

Սակայն π կապեր առաջացնելու համար ֆոսֆորի **3d** օրբիտալների էներգիան թթվածնի **2p** օրբիտալների համեմատ բավականին բարձր է, և այդ պատճառով, ֆոսֆորի հինգ կովալենտայնությունը մոլեկուլային օրբիտալների եղանակով բացատրվում է ֆոսֆորի ելային ատոմային օրբիտալների էներգիաներից ավել ցածր էներգիա ունեցող չկապակցող մոլեկուլային օրբիտալների օգտագործմամբ:

Ֆոսֆորական անհիդրիդը նույնիսկ գոլորշի վիճակում չի տրոհվում մոնոմերների և առկա է P_4O_{10} ձևով, այսինքն՝ ֆոսֆորի (V) օքսիդն ունի ավելի մեծ թերմոդինամիկական կայունություն, քան ազոտի (V) օքսիդը:

Ֆոսֆորական անհիդրիդի թերմոդինամիկական կայունությունը պայմանավորված է մոլեկուլում մեծ թվով **P - O** կապերով, ազոտի ու թթվածնի ատոմների համեմատ՝ ֆոսֆորի և թթվածնի ատոմների էլեկտրաբացասականությունների մեծ տարբերությամբ:

Հալման ժամանակ (ճնշման տակ **560** ^{0}**C**) P_4O_{10}-ի օղակաձև մոլեկուլների մի քանի կապեր խզվում են և փոխարկվում շերտերում միացած PO_4 քառանիստերից կազմված պոլիմերի (նկ. 6.15, բ):

Մեծ քանակով (**292 կՋ/մոլ**) ջերմության անջատումով ֆոսֆորի (V) օքսիդը միանում է ջրի հետ՝ առաջացնելով տարբեր բաղադրություններով **մետաֆոսֆորական թթուներ** պարունակող բարդ խառնուրդներ, որոնք եռացնելիս հիդրոլիզվում են մինչև **օրթոֆոսֆորական** թթու:

Սառցաջրին փոքր բաժիններով և զգուշորեն P_4O_{10} ավելացնելիս ստացվում է **ցիկլոքառամետաֆոսֆորական թթու** $(HPO_3)_4$:

Ֆոսֆորական անհիդրիդը ջուր է խլում նույնիսկ քիմիական կապով կապված բարդ միացություններից, օրինակ՝

$$4HNO_3 + P_4O_{10} = 4HPO_3 + 2N_2O_5:$$

Ֆոսֆորի (V) օքսիդին օքսիդիչ հատկություններ բնութագրական չեն, այն փոխազդում է մետաղների օքսիդների և հիդրօքսիդների հետ՝ առաջացնելով տարբեր բաղադրություններով աղեր:

Ջրի հանդեպ մեծ խնամակցության շնորհիվ ֆոսֆորական անհիդրիդը լայնորեն օգտագործվում է որպես **չորացնող** և **ջրազրկող նյութ**:

Բացի նշված թթվածնային միացություններից՝ ֆոսֆորը առաջացնում է նաև թթվածնով ավելի հարուստ միացություններ՝ **պերօքսիդ** և **օզոնիդ**:

Ֆոսֆորի պերօքսիդը (P_4O_{12}), ստացվում է P_4O_{10}-ի գոլորշիների և թթվածնի խառնուրդի վրա դանդաղ էլեկտրական լիցքով ազդելով.

$$P_4O_{10} + O_2 = P_4O_{12},$$

այն ջրում լուծվում է՝ առաջացնելով անկայուն պերֆոսֆորական թթու՝ $H_4P_2O_8$:

Ֆոսֆորի օզոնիդը (P_4O_{18}), ստացվում է՝ **-70** ^{0}**C**-ում P_4O_6-ի և օզոնի փոխազդեցությամբ: Այն ունի P_4O_{10}-ի նման կառուցվածք, սակայն ծայրային **P = O** կապերի փոխարեն պարունակում է PO_3 խմբավորումներ: Ֆոսֆորի բոլոր ատոմներն ունեն հինգ կոորդինացման թիվ:

6.22. ՖՈՍՖՈՐԻ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԸ ԵՎ ԴՐԱՆՑ ԱՂԵՐԸ

Իր առաջացրած օքսոթթուների և դրանց աղերի տեսակներով ֆոսֆորը գերազանցում է պարբերական համակարգում ցանկացած տարրի: Ֆոսֆորի թթվածնային թթուների մի մասն ունի մոլեկուլային կառուցվածք, մյուսները համարվում են պոլիմերներ: Բոլոր թթուներում ֆոսֆորի ատոմն ունի չորս կոորդինացման թիվ, այսինքն՝ այն գտնվում է ինչպես ջրածնով, այնպես էլ թթվածնով առաջացած քառանիստի կենտրոնում:

Ֆոսֆորի օքսոթթուները կարելի է բաժանել երեք տեսակի՝

1. թթուներ, որոնց կառուցվածքում առկա է **P - H** կապ,
2. թթուներ **P - P** կապով,
3. թթուներ, որոնց կառուցվածքում չկան **P - P** և **P - H** կապեր:

Առաջին երկու տեսակների համապատասխան միացությունները, որոնցում ֆոսֆորը ունի **+3** և **+4** օքսիդացման աստիճաններ, ցուցաբերում են վերականգնիչ հատկություններ:

Ֆոսֆորի բարձրարժեք թթուները կազմված են տարբեր չափսերի շղթաներում կամ օղակներում իրար միացած մեկ կամ մի քանի թթվածնաֆոսֆորային PO_4 քառանիստերից: Ի տարբերություն ազոտական թթվի՝ դրանք ջրային լուծույթում գործնականորեն օքսիդիչ հատկություններ չեն ցուցաբերում, որը կարելի է բացատրել ֆոսֆորի փոքր էլեկտրաբացասականությամբ և նաև նրանով, որ ի տարբերություն ազոտի՝ այդ թթուներում ֆոսֆորը լրիվ էկրանացված է ու մատչելի չէ վերականգնիչի համար:

Ֆոսֆորը առաջացնում է թթուների մի ամբողջ շարք, որոնցում ֆոսֆորի օքսիդացման աստճանը ցածր է **+5**-ից:

Ենթաֆոսֆորային (հիպոֆոսֆորային) թթվի՝ H_3PO_2**-ի** լուծույթը հեշտորեն ստացվում է բարիումի հիպոֆոսֆիտի վրա ծծմբական թթվով ազդելիս.

$$Ba(H_2PO_2)_2 + H_4SO_4 = BaSO_4 + 2H_3PO_2:$$

Հիպոֆոսֆորային թթուն լավ լուծվում է օրգանական լուծիչներում, և այդ պատճառով ջրային լուծույթից այն լուծահանում են եթերով: Եթերային լուծամզուքի (էքստրակտ) գոլորշիացմամբ ստացվում է անգույն բյուրեղների տեսքով ($t_{հալ}$ = 27 ^{0}C) H_3PO_2:

Ձրում լուծվող բարիումի ելային աղը ստացվում է 80 ^{0}C-ում սպիտակ ֆոսֆորի և բարիումի հիդրօքսիդի փոխազդեցությամբ.

$$2P_4 + 3Ba(OH)_2 + 6H_2O = 2PH_3 + 3Ba(H_2PO_2)_2,$$

առաջացած լուծույթը ֆիլտրում են, որպեսզի բաժանեն որպես կողմնակի նյութ ստացված բարիումի ֆոսֆիտից.

$$2P_4 + 3Ba(OH)_2 + 6H_2O = 2PH_3 + BaHPO_3:$$

Ենթաֆոսֆորային թթուն միջին ուժեղության (K = 0,058) միահիմն թթու է:

Չնայած բաղադրությունում առկա են ջրածնի երեք ատոմներ, սակայն, քանի որ ջրածնի մյուս երկու ատոմներն անմիջականորեն կապված են ֆոսֆորի ատոմների հետ, ապա դիսոցվելիս անջատվում է միայն դրանից մեկը.

Ենթաֆոսֆորային թթուն և դրա աղերը ուժեղ վերականգնիչներ են, ($E^0(H_3PO_3/(H_3PO_2)$ = -0,59Վ, ($E^0(H_3PO_3^{2-}/(H_3PO_2^-)$ = -1,65Վ), բրոմին և յոդին վերականգնում են բրոմաջրածնական և յոդաջրածնական թթունների, օրինակ՝

$$H_3PO_2 + 2I_2 + 2H_2O = H_3PO_4 + 4HI:$$

Նատրումի **հիպոֆոսֆիտի** վրա արծաթի նիտրատ ավելացնելիս նույնիսկ առանց տաքացման անջատվում է արծաթ.

$$NaH_2PO_2 + 4AgNO_3 + 2H_2O = 4Ag + H_3PO_4 + NaNO_3 + 3HNO_3:$$

Բոլոր **հիպոֆոսֆիտները** լավ լուծվում են ջրում, սակայն, անցման շարքի մետաղների աղերը գործնականում ակնթարթորեն քայքայվում են տեղի ունեցող հետևյալ օքսիդավերականգնման ռեակցիայի հետևանքով.

$$H_2PO_2^- + 2OH^- + Ni^{2+} = Ni + H_2PO_3^- + H_2O:$$

Դրա վրա է հիմնված որպես վերականգնիչ նատրիումի հիպոֆոսֆիտի $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$, կիրառությունը մետաղական և ոչ մետաղական մակերևույթների նիկելապատման ժամանակ:

Ենթաֆոսֆորային թթուն օքսիդիչ հատկություն ցուցաբերում է միայն այնպիսի ուժեղ վերականգնիչի հետ փոխազդեցության ժամանակ, ինչպիսին է ջրածինը «ծնման» պահին.

$$H_3PO_2 + 4H^{\bullet} = PH_3 + 2H_2O:$$

Ֆոսֆորային թթուն (H_3PO_3) ստացվում է ֆոսֆորի եռհալոգենիդների հիդրոլիզով, օրինակ՝

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl:$$

Լաբորատորիայում ռեակցիան իրականացվում է՝ մինչև 0 ^{0}C սառեցված ջրի վրա փոքր բաժիններով ֆոսֆորի եռքլորիդ ավելացնելով, իսկ արդյունաբերության մեջ գործընթացն իրականացվում է գազային ֆազում՝ 170 ^{0}C-ում:

Ազատ վիճակում ֆոսֆորային թթուն ջրում և սպիրտում լուծվող անգույն նյութ է ($t_{հալ}$ = 74 ^{0}C, $t_{քայ}$ = 197 ^{0}C):

Չնայած H_3PO_3-ում ֆոսֆորի կոորդինացման թիվը չորս է, սակայն, քանի որ P – O և P – H կապերը հավասարարժեք չեն, ապա HPO_3^- օքսոանիոնը աղավաղված քառանիստ է.

Բացի դրանից՝ H_3PO_3-ում երեք պրոտոններից միայն երկուսն են ֆոսֆորի հետ կապված թթվածնի միջոցով: Իրոք, ջրային լուծույթում այն դիսոցվում է երկու աստիճանով ($K_1 = 1,6 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 7 \cdot 10^{-7}$), այսինքն՝ երկհիմն թթու է և, ըստ դրա, առաջացնում է (միջին) ու մեկտեղակալված (թթվային) աղեր, օրինակ՝ Na_2HPO_3 և NaH_2PO_3:

Սակայն հայտնի են օրգանական միացություններ, օրինակ՝ $P(OR)_3$ բաղադրությամբ եթերներ, որոնց կարելի է համարել եռհիմն H_3PO_3-ի ածանցյալներ: Նշված նյութերը ստացվում են հետևյալ փոխազդեցությամբ.

$$PCl_3 + 3C_2H_5ONa = P(OC_2H_5)_3 + 3NaCl,$$

ինչը վկայում է հետևյալ տաուտոմեր հավասարակշռության գոյությունը.

Սակայն եռհիմն $P(OH)_3$ տաուտոմեր ձևի անօրգանական ածանցյալներ գոյություն չունեն:

Ֆոսֆորային թթուն լավ վերականգնիչ է, չնայած ավելի թույլ է, քան ենթաֆոսֆորային թթուն, որի վկայությունն է անցման շարքի մետաղների ֆոսֆիտների գոյությունը: Օրինակ՝ հայտնի է արծաթի ֆոսֆիտը՝ Ag_2HPO_3, որը ստացվում է հետևյալ փոխազդեցությամբ.

$$Na_2HPO_3 + 2AgNO_3 = Ag_2HPO_3 + 2NaNO_3,$$

թույլ տաքացման կամ երկար պահելու ժամանակ այն հեշտորեն քայքայվում է

$$Ag_2HPO_3 = 2Ag + HPO_3:$$

Ֆոսֆորային թթուն ենթաֆոսֆորային թթվի նման գունազրկում է պերմանգանատի լուծույթը.

$$5H_3PO_3 + 2KMnO_4 = 2Mn(H_2PO_4)_2 + K_2HPO_4 + 3H_2O,$$

ծծմբական թթվով թթվեցնելիս փոխազդեցությունը տեղի է ունենում այլ ընթացքով.

$$5H_3PO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5H_3PO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O:$$

NO_3^- / HNO_2 (0,94 Վ) և H_3PO_4/ H_3PO_3 (-0,28 Վ) էլեկտրոդային պոտենցիալների արժեքների համեմատությունից երևում է, որ ֆոսֆորային թթուն ավելի ուժեղ վերականգնիչ է, քան ազոտային թթուն (ի տարբերություն H_3PO_3-ի՝ HNO_2-ը չի վերականգնում մետաղներին դրանց աղերից):

Ֆոսֆորային թթուն ենթաֆոսֆորային թթվի նման վերականգնվում է ատոմային ջրածնով.

$$H_3PO_3 + 6H = PH_3 + 3H_2O:$$

Ֆոսֆորային թթվից բացի՝ ֆոսֆորն առաջանում է **+3** օքսիդացման աստիճանով ևս երկու երկհիմն **պիրոֆոսֆորային** ($H_4P_2O_5$) և **մետաֆոսֆորային** (HPO_2) անկայուն թթուներ:

Ազատ վիճակում մետաֆոսֆորային թթուն մասամբ առաջանում է ֆոսֆինի այրման ժամանակ:

Բավականին կայուն են պիրոֆոսֆորային թթվի աղերը՝ **պիրոֆոսֆիտները**, որոնք ստացվում են **հիդրոֆոսֆիտների** տաքացման ժամանակ.

$$2NaH_2PO_3 = Na_2H_2P_2O_5 + H_2O:$$

Ֆոսֆորի համար հայտնի են նաև **+4** օքսիդացման աստիճանով օքսոթթուներ:

Ենթաֆոսֆորական թթուն ($H_4P_2O_6$) ստացվում է խոնավ օդում P_2O_3-ի և P_2O_5-ի խառնուրդում կարմիր ֆոսֆորի դանդաղ օքսիդացման ժամանակ.

$$2P + 2O_2 + 2H_2O = H_4P_2O_6:$$

Ենթաֆոսֆորական թթուն 73 ^{0}C-ում քայքայումով հալվող անգույն բյուրեղական նյութ է: Միջին ուժեղությամբ քառահիմն թթու է: Ուժեղ թթվային միջավայրում անհամամասնացվում է ֆոսֆորային և ֆոսֆորական թթուների.

$$H_4P_2O_6 + H_2O = H_3PO_4 + H_3PO_3:$$

Ունի թույլ արտահայտված վերականգնիչ հատկություն. միայն ուժեղ օքսիդիչների ազդեցությամբ այն օքսիդանում է ֆոսֆորական թթվի .

$$5H_4P_2O_6 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 2H_2O = 10H_3PO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4:$$

Ենթաֆոսֆորական թթվի աղերը ստացվում են օքսիդիչի առկայությամբ կարմիր ֆոսֆորի և հիմքերի փոխազդեցությամբ, օրինակ՝

$$2P + 2NaClO_2 + 2NaOH + 6H_2O = Na_2H_2P_2O_6 \bullet 6H_2O + 2NaCi:$$

Բոլոր աղերը (թթվային, օրինակ՝ $Na_2H_2P_2O_6 \bullet 6H_2O$ և միջին, օրինակ՝ $Ba_2P_2O_6$) ջրում վատ են լուծվում: $P_2O_6^{4-}$ անիոնը կազմված է P–P կապով կապված երկու PO_4 քառանիստերից:

Ֆոսֆորի հաջորդ **+4** օքսիդացման աստիճանով թթուն **եռհիմն իզոենթաֆոսֆորական թթուն է** $H_3(HP_2O_6)$, որն ունի ենթաֆոսֆորական թթվի բաղադրությունը, սակայն տարբերվում է կառուցվածքով. չի պարունակում P – P կապեր, բայց կան P - H և P – O – P կապեր.

Իզոենթաֆոսֆորական թթուն ստացվում է 50 ^{0}C-ում չափաքանակով վերցված ջրի առկայությամբ ֆոսֆորի եռքլորիդի և օրթոֆոսֆորական թթվի փոխազդեցությամբ.

$$H_3PO_4 + PCl_3 + 2H_2O = H_3(HP_2O_6) + 3HCl,$$

իսկ եռտեղակալված նատրիումական աղը՝ նատրիումի հիդրոֆոսֆատի և հիդրոֆոսֆիտի քանակաչափական խառնուրդը 180 ^{0}C-ում ջրազրկելով.

$$2(Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O) + 2(NaH_2PO_3 \cdot 2{,}5H_2O)_2 = 2Na_3(HP_2O_6)_2 + 31H_2O:$$

Ֆոսֆորի (V) թթուները: Ֆոսֆորի օքսոթթուների մեջ ամենակարևոր գործնական նշանակություն ունի **օրթոֆոսֆորական** (կամ պարզապես **ֆոսֆորական**) թթուն (H_3PO_4):

Սառը պայմաններում ջրի հետ P_2O_5-ի փոխազդեցության ժամանակ ստացվում է քանակաչափական բաղադրությամբ HPO_3: Արագ գոլորշիացումը հանգեցնում է **մետաֆոսֆորական** թթվի խիտ լուծույթի առաջացման, իսկ HPO_3-ի նոսր լուծույթի եռացման ժամանակ այն փոխարկվում է **օրթոֆոսֆորական թթվի**.

$$HPO_3 + H_2O = H_3PO_4:$$

Այդպիսի փոխարկումը կատալիզվում է ջրածնի իոններով (սովորաբար ավելացվում է քիչ քանակությամբ ծծմբական թթու): Նշված եղանակով ստացված ֆոսֆորական թթուն անվանվում է **«ջերմային»** և օգտագործվում է սննդային ֆոսֆատների ստացման համար:

Օրթոֆոսֆորական թթուն կարելի է ստանալ կարմիր ֆոսֆորի և ջրային գոլորշու փոխազդեցությամբ (700 ^{0}C, Pt կամ Cu կատալիզատոր).

$$2P + 8H_2O = 2H_3PO_4 + 5H_2,$$

ինչպես նաև կարմիր ֆոսֆորի և խիտ ազոտական թթվի փոխազդեցությամբ.

$$P + 5HNO_3 = H_3PO_4 + 5NO_2 + H_2O:$$

Արդյունաբերական եղանակով օրթոֆոսֆորական թթուն ստացվում է՝ բնական ֆոսֆատները (օրինակ՝ ֆոսֆորիտ) ծծմբական թթվով մշակելով.

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 + 6H_2O = 2H_3PO_4 + 3CaSO_4 \cdot 2H_2O,$$

իսկ հանքային պարարտանյութերի ստացման համար օգտագործվող օրթոֆոսֆորական թթուն՝ ապատիտների և ծծմբական թթվի փոխազդեցությամբ.

$$Ca_5(PO_4)_3F + 5H_2SO_4 + 10H_2O = 5CaSO_4 \cdot 2H_2O + 3H_3PO_4 + HF:$$

Օրթոֆոսֆորական թթուն ինքնուրույն վիճակում շատ խոնավածուծ, ջրում լուծվող անգույն բյուրեղական նյութ է ($t_{հալ}$ = 42 ^{0}C): Բյուրեղական վիճակում այն կառուցված է երկչափ շերտերում ջրածնային կապերով կապված $PO(OH)_3$ մոլեկուլներից: Սակայն պինդ ֆոսֆորական թթու ստանալը այնքան էլ հեշտ չէ, քանի որ լուծույթի խտացումը մեծ թվով ջրածնային կապերի շնորհիվ հանգեցնում է մածուցիկ նյութի առաջացման, որը բյուրեղանում է միայն ժամանակի ընթացքում: Օրթոֆոսֆորական թթվի հալույթը նույնպես օժտված է մեծ մածուցիկությամբ և հակված է գերսառեցման: Չնայած մեծ մածուցիկությանը՝ օրթոֆոսֆորական թթվի հալույթը լավ հաղորդում է էլեկտրական հոսանք, ինչը բացատրվում է տեղի ունեցող ինքնադիսոցումով.

$$3H_3PO_4 \rightleftarrows H_3O^+ + H_2PO_4^- + H_4P_2O_7:$$

Ֆոսֆորական թթվի նկատելի երկդիմի հատկությունը երևում է $HClO_4$-ի հետ դրա փոխազդեցությունից: Անջուր պերքլորական և ֆոսորական թթվի փոխազդեցությունից ստացվում է 47 ^{0}C-ում հալվող, աղանման բյուրեղական նյութ.

$$PO(OH)_3 + HClO_4 = [P(OH)_4]ClO_4:$$

Նման ձևով H_3PO_4-ը փոխազդում է նաև ծծմբական թթվի հետ:

Ջրային լուծույթներում օրթոֆոսֆորական թթուն միջին ուժեղության եռհիմն թթու է ($K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 4,2 \cdot 10^{-13}$) և առաջացնում է երեք տեսակի աղեր, օրինակ՝ միջին Na_3PO_4, և երկու թթվային՝ **երկհիդրոֆոսֆատ՝** NaH_2PO_4, **հիդրոֆոսֆատ՝** Na_2HPO_4:

Միջին աղերը՝ օրթոֆոսֆատները, ստացվում են հիմքով օրթոֆոսֆորական թթվի լրիվ չեզոքացման ժամանակ:

Լուծույթում տարբեր ձևերի անիոնների պարունակությունը կախված է լուծույթի pH-ից (նկ. 6. 16):

Նկ. 6. 16. ֆոսֆորական թթվի տարբեր ձևերի անիոնների կոնցենտրացիայի կախվածությունը լուծույթի pH-ից:

Ալկալիական մետաղների և ամոնիումի բոլոր ֆոսֆատները ջրում լավ լուծելի են: Մնացած մետաղների համար լուծելի են միայն երկհիդրոֆոսֆատները, օրինակ՝ $Mn(H_2PO_4)_2$:

Ալկալիական մետաղների միջին աղերը ջրային լուծույթում լավ հիդրոլիզվում են.

$$Na_3PO_4 + H_2O \leftrightarrows NaOH + Na_2HPO_4:$$

Հիդրոլիզի հաստատունը ($K_h = 2,4 \cdot 10^{-2}$) բավականին մեծ է և այդ պատճառով ալկալիական մետաղների օրթոֆոսֆատների նոսր լուծույթների pH-ը մեծ է 10-ից (0,1Մ-անոց Na_3PO_4-ի լուծույթի pH = 12,7): Այդպիսի պայմաններում հնարավոր չէ ստանալ այլ մետաղների միջին ֆոսֆատներ. լուծույթներից նստում են կա՛մ հիմնային աղեր.

$$4Na_3PO_4 + 5CaCl_2 + H_2O = Ca_5(PO_4)_3OH + 10NaCl + Na_2HPO_4,$$

կա՛մ հիդրոքսիդներ, կա՛մ օքսիդներ.

$$2AgNO_3 + 2Na_3PO_4 + H_2O = Ag_2O + 2Na_2HPO_4 + 2NaNO_3:$$

Միջին աղերի ստացման համար անհրաժեշտ է իջեցնել միջավայրի pH-ը, որը իրականացվում է՝ ամոնիակի առկայությամբ հիդրոֆոսֆատի լուծույթ օգտագործելով.

$$2Na_2HPO_4 + 3CaCl_2 + 2NH_3 = Ca_3(PO_4)_2 + 2NH_4Cl + 4NaCl,$$

$$Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 + NH_3 = Ag_3PO_4 + NH_4NO_3 + 2NaNO_3:$$

Միջին աղերի համեմատությամբ լուծված **հիդրոֆոսֆատները** հիդրոլիզվում են ավելի փոքր աստիճանով.

$$Na_2HPO_4 + H_2O = NaOH + NaH_2PO_4:$$

Այդ դեպքում հիդրոլիզի հաստատունը ($K_h = 1,6 \cdot 10^{-7}$) մեծ է աղ առաջացնող թթվի դիսոցման հաստատունից, որի պատճառով ալկալիական մետաղների հիդրոֆոսֆատների լուծույթների pH-ը մոտ է 8-ի (1 %-անոց լուծույթի pH = 8,9): Երկլիցք կատիոնների հետ դրանց փոխազդեցության ժամանակ ստացվում են հիդրոօրթոֆոսֆատների նստվածքներ.

$$Na_2HPO_4 + MCl_2 = MHPO_4 + 2NaCl$$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Pb և այլն):

Հանգած կրով ֆոսֆորական թթվի չեզոքացումը նույնպես հանգեցնում է հիդրոֆոսֆատի նստեցման.

$$Ca(OH)_2 + H_3PO_4 = CaHPO_4 \cdot 2H_2O:$$

Մանր փոշու ձևով այն օգտագործվում է ատամի մածուկների բաղադրությունում որպես փափուկ մաքրող նյութ: 130 ^{0}C տաքացման ժամանակ հիդրոֆոսֆատը կորցնում է բյուրեղաջուրը, իսկ 430 ^{0}C-ում փոխարկվում է **պիրոֆոսֆատի**.

$$2(CaHPO_4 \cdot 2H_2O) = Ca_2P_2O_7 + 5H_2O:$$

Եռացող ջրում այն հիդրոլիզվում է մինչև **հիդրոքսոապատիտի** և **օրթոֆոսֆորական թթվի**.

$$40(CaHPO_4 \cdot 2H_2O) = 8Ca_5(PO_4)_3OH + 16H_3PO_4 + 72H_2O:$$

Ներկայումս արդյունաբերական մեծ չափերով կրկնակի **սուպերֆոսֆատ** ստանում են՝ ապատիտների վրա խիտ ֆոսֆորական թթվով ազդելով.

$$Ca_2(PO_4)_3F + 7H_3PO_4 + 5H_2O = 5Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + HF:$$

Ինչպես նշվել է, կալցիումի **մոնոհիդրիրֆոսֆատ (պրեցիպիտար)** ստացվում է՝ օրթոֆոսֆորական թթուն հանգած կրով չեզոքացնելով:

Քանի որ օրթոֆոսֆորական թթվի երկրորդ աստիճանի դիսոցման հաստատունը.

$$H_2PO_4^- \leftrightarrows HPO_4^{2+} + H^+, K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$$

գերազանցում է հիդրոլիզի հաստատունին.

$$H_2PO_4^- + H_2O \leftrightarrows H_3PO_4 + OH^-, K_{հիդ} = 1,3 \cdot 10^{-12},$$

ապա ալկալիական մետաղների երկհիդրոֆոստատները տալիս են թույլ թթվային լուծույթներ:

Բարձր ջերմաստիճաններում միջին աղերը չեն քայքայվում: Հիդրոֆոսֆատները տաքացման ժամանակ փոխարկվում են **պիրոֆոսֆատի.**

$$2Na_2HPO_4 \xrightarrow{200\ ^0C} Na_4PO_2O_7 + H_2O$$

Երկհիդրոֆոսֆատները, ջերմաստիճանից կախված, տաքացման ժամանակ քայքայվում են՝ առաջացնելով տարբեր արգասիքներ, օրինակ՝ NaH_2PO_4-ի քայքայումը տեղի է ունենում հետևյալ գծապատկերով.

$$NaH_2PO_4 \xrightarrow{200\ ^0C} Na_2H_2P_2O_7 \xrightarrow{400\ ^0C} (NaPO_3)_n \xrightarrow{600\ ^0C} (NaPO_3)_3 \xrightarrow{800\ ^0C} (NaPO_3)_n:$$

$$n = 15\text{-}20$$

200 ^0C-ում NaH_2PO_4-ը փոխարկվում է հացաթխման և հրուշակեղենի արտադրություններում օգտագործվող **երկհիդրոպիրոֆոսֆատի**, դրա և սոդայի փոխազդեցությունից առաջացած ածխաթթու գազը խմորը դարձնում է ավելի փխրուն: Ավելի բարձր ջերմաստիճանում նատրիումի երկհիդրոֆոսֆատի քայքայման արգասաիքներ են հանդիսանում տարբեր մետաֆոսֆատներ: 400 ^0C-ում առաջանում է ջրում գործնականում չլուծվող պոլիմեր, դրան երբեմն անվանում են **«անլուծելի մետաֆոսֆատ»** կամ Մադդրելլայի աղ: Դա շատ լավ փայլեցնող նյութ է և $CaHPO_4$-ի փոխարեն օգտագործվում է որոշ ատամի մածուկներում: 600 ^0C-ում ստացվում է սննդարդյունաբերության մեջ օգտագործվող ցիկլիկ **եռմետաֆոսֆատ**, սակայն դրա հիմնական զանգվածը օգտագործվում է շատ լվացող միջոցների բաղադրության մեջ մտնող գծային եռմետաֆոսֆատի ստացման համար.

$$(NaPO_3)_3 + 2NaOH = Na_5P_3O_{10} + H_2O:$$

Այն ստացվում է նաև նատրիումի հիդրո և երկֆիդրոֆսֆատների խառնուրդի տաքացումով.

$$2Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4 = Na_5P_3O_{10} + 2H_2O:$$

700 ^0C-ից բարձր ջերմաստիճանում NaH_2PO_4-ը փոխարկում է հալույթի, որի սառեցումից ստացվում է ջրում լուծելի 15-20 շղթայի երկարությամբ գծային մետաֆոսֆատներից կազմված փայլուն ապակենման զանգված: Այն անվանում են նաև **«հեքսամետաֆոսֆատ»** $(NaPO_3)_6$: Լուծելի մետատաֆոսֆատը օգտագործվում է ջրի փափկացման և կաթսայադիրտի հեռացման համար:

Գյուղատնտեսության համար շատ կարևոր են ազոտաֆոսֆորական և կալիումազոտաֆոսֆորական այնպիսի խառը պարարտանյութերը, ինչպիսիք են **երկամոֆոսը** ($(NH_4)_2HPO_4$), **ամֆոսը** ($NH_4H_2PO_4$-ի և $(NH_4)_2HPO_4$-ի խառնուրդը) ու նիտրոֆոսկան՝ $(NH_4)_2HPO_4$-ի և KNO_3-ի խառնուրդը:

Օրթոֆոսֆորական թթվի և դրա աղերի անալիտիկ ազդանյութ է այսպես կոչված, **«մոլիբդենային հեղուկը»** (5Մ-անոց ազոտական թթվով թթվեցրած ամոնիումի մոլիբդատի լուծույթը), որը ֆոսֆատ իոնի առկայության դեպքում առաջացնում է դեղին $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ բաղադրությամբ ամոնիումի **ֆոսֆորմոլիբդատի** հետերոպոլի միացության նստվածք.

$$12(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 51HNO_3 + 7H_3PO_4 = 7(NH_4)_3PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O + 51NH_4NO_3 + (36 - 7n)H_2O$$

(n-ը կարող է լինել 2 կամ 3):

Խտացված պոլիֆոսֆորական թթուներ: Օրթոֆոսֆորական թթվի տաքացման ժամանակ կամ $H_2O - P_4O_{10}$ համակարգում P_4O_{10}-ի կոնցենտրացիան ավելացնելիս PO_4^{3-} քառանիստ իոնները խտացվելով միանում են ընդհանուր գագաթներով՝ առաջացնելով ցիկլիկ կամ գծային կառուցվածքներով պոլիֆոսֆորական թթուներ (նկ. 6. 17):

Նկ. 6. 17. H_2O - P_4O_{10} համակարգում ֆոսֆորական թթուների կոնցենտրացիայի կախումը P_4O_{10}-ի պարունակությունից:

Գծային կառուցվածքով պոլիֆոսֆորական թթուներն ունեն $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ ընդհանուր բանաձևը, որտեղ $1 < n < 8$: Դրանց ամենապարզ $n + 2$ ներկայացուցիչը **պիրոֆոսֆորական թթուն է** ($H_4P_2O_7$), որը կազմված է ընդհանուր գագաթներով միացած PO_4 երկու քառանիստերից: Այն ստացվում է 210–310 ^0C-ում օրթոֆոսֆորական թթվի ջրազրկմամբ.

Ինքնուրույն վիճակում պիրոֆոսֆորական թթուն անգույն, ապակենման կամ բյուրեղական նյութ է ($t_{հալ}$ = 61 ^{0}C): Նոսր լուծույթներում պիրոֆոսֆորական թթուն ավելի ուժեղ թթու է, քան օրթոֆոսֆորական թթուն (K_1 = 0,1; K_2 = 1,1 • 10^{-2}; K_4 = 2,9 • 10^{-7}, K_4 = 3,6 • 10^{-9}), իսկ – P – O – P - կապերը ջրատարրալուծման տրոհման հանդեպ կայուն են: Քանի որ պիրիոֆոսֆորական թթվի առաջին և երկրորդ աստճանի դիսոցման հաստատունների արժեքները բավականին մոտ են, ապա այն առաջացնում է երեք տեսակի աղեր՝ չեզոք՝ $M_4P_2O_7$ և երկու թթու՝ $M_3HP_2O_7$ և $M_2H_2P_2O_7$:

Միջին աղերից լուծելի են միայն նատրիումի և կալիումի պիրոֆոսֆատները: Ջրային լուծույթում դրանք ուժեղ հիդրոլիզվում են՝ առաջացնելով հիմնային միջավայր (1 %-անոց լուծույթի pH = 10,2).

$$Na_4P_2O_7 + 2H_2O = Na_2H_2P_2O_7 + 2NaOH:$$

Հիդրոլիզի են ենթարկվում միայն միջին աղերը, իսկ թթու աղերի դեպքում (ինչպես երկֆոսֆատների մոտ) պրոտոնացված անիոնի դիսոցումը լուծույթի pH-ի վրա ունենում է գերակշռող ազդեցություն, քանի որ $H_4P_2O_7$-ի թթվային դիսոցման հաստատունների մեծ արժեքները բացառում են դրանց հիդրոլիզի հնարավորությունները ($Na_2H_2P_2O_7$-ի 1 %-անոց լուծույթի pH = 4,2):

Շիկացման ժամանակ $M_2P_2O_7$ (M = Mg, հողալկալիական մետաղներ և Zn) բաղադրությունով պիրոֆոսֆատները քայքայվում են.

$$3M_2P_2O_7 = 2M_3(PO_4)_2 + P_2O_5:$$

Պիրոֆոսֆատները թունավոր են:

Պիրոֆոսֆորական թթվի տաքացումը հանգեցնում է շարունակական խտացման: Շղթայի աճման հետ (3n+1) /n հարաբերությունը հասնում է 3-ի և առաջանում է իրենից գծային պոլիմեր ներկայացնող **պոլիմետաֆոսֆորական թթու** $(HPO_3)_n$: Մնացած ֆոսֆորական թթուններից այն տարբերվում է սպիտակուցը մակարդելու հատկությամբ:

Մետաֆոսֆատները կայուն են ջրային լուծույթներում, սակայն օքսիդների կամ կարբոնատների հետ տաքացման ժամանակ կարող են փոխարկվել օրթոֆոսֆատի.

$$Ca(PO_3)_2 + CaO = Ca_3(PO_4)_2:$$

Ցիկլիկ մետաֆոսֆորական թթուներն ունեն **n = (3 – 8)** ցիկլ պարունակվող $(HPO_3)_n$ ընդհանուր բանաձև: Ցիկլի առաջացումը կարելի է պատկերացնել որպես P_4O_{10}-ի հիդրատացման առաջին փուլ, երբ **–P–O–P -** կապերը ճեղքվում են, և դրանից առաջանում են չորս **P - OH** կապեր (նկ. 6. 18):

Նկ. 6.18. P_4O_{10}-ից ցիկլիկ քառամետաֆոսֆորական թթվի առաջացման գծապատկերը:

Մետաֆոսֆորական թթուն ջրում լուծվող ապակենման փայլուն զանգված է **($t_{հալ}$ = 40 ^{0}C, $t_{եռ}$ = 800 ^{0}C)**: Ձրային լուծույթում այն պոլիմերվում է: **$(HPO_3)_3$**-ի երրորդ աստիճանի դիսոցման հաստատունը՝ **$K_3 = 9 \cdot 10^{-3}$**, իսկ **$(HPO_3)_4$**-ինը՝ **$K_4 = 10^{-4}$** է: Քանի որ առաջին և երկրորդ աստիճանի դիսոցման հասատունների արժեքները պետք է լինեն ավելի մեծ, ապա պարզ է, որ մետաֆոսֆորական թթուն պատկանում է բավականին ուժեղ թթուների շարքին:

Մետաֆոսֆատները մետաֆոսֆորական թթվի նման ունեն պոլիմերայի կառուցվածք: Մետաֆոսֆորային թթվի աղերից լուծելի են միայն ալկալիական մետաղների մետաֆոսֆատները:

Ուժեղ շիկացման ժամանակ մետաֆոսֆատները, անջատելով **P_2O_5**, փոխարկվում են պիրոֆոսֆատի, այնուհետև՝ օրթոֆոսֆատի, օրինակ՝

$$2Ca(PO_3)_2 \xrightarrow{900\ ^0C} Ca_2P_2O_7 + P_2O_5,$$

$$3Ca_2P_2O_7 \xrightarrow{1200\ ^0C} 2Ca_3(PO_4)_2 + P_2O_5:$$

Խտացված ֆոսֆորական թթուների աղերն ունեն մեծ նշանակություն: Օրինակ՝ եռմետաֆոսֆորական թթվի օրգանական եթերների՝ ադենոզինեռֆոսֆատների (ԱՏՖ) հիդրոլիզը մկանային շարժման էներգիայի հիմնական աղբյուրն է: Գծային և ցիկլիկ կառուցվածքով պոլիֆոսֆատները մտնում են ցեմենտի բաղադրության մեջ, օգտագործ-

վում են որպես ֆոսֆոր պարունակող հանքային պարարտանյութեր, ապակու և լվացող նյութերի արտադրություններում և այլն:

Ֆոսֆորի տարբեր թթուների և դրանց աղերի տարբերման համար օգտագործվում են տարբեր ազդանյութեր: Մետաֆոսֆորական և պիրոֆոսֆորական թթուների ու դրանց աղերի հայտնաբերման ռեակցիաները բերված են աղ. 6.9-ում:

Աղյուսակ 6.9

Օրթոֆոսֆատների, պիրոֆոսֆատների և պոլիմետաֆոսֆատների որակական ռեակցիաները

Ազդանյութ	Na_2HPO_4	$Na_2H_2P_2O_7$	$(NaPO_3)_n$
$AgNO_3$	Ag_3PO_4-ի դեղին նստվածք	$Ag_3P_2O_7$-ի սպիտակ նստվածք	$AgPO_3$-ի սպիտակ դոնդողանման նստվածք
$Zn(CH_3COO)_2$	չի ռեակցում	ZnP_2O_7-ի սպիտակ նստվածք	չի փոխազդում
$BaCl_2 + HCl(10\%)$	չի ռեակցում	չի ռեակցում	$(BaPO_3)_2$-ի սպիտակ նստվածք
$(NH_4)_2MoO_4 + HNO_3$	$(NH_4)_3PMO_{12}O_{40} \cdot 2H_2O$ դեղին նստվածք	չի ռեակցում	չի ռեակցում
սպիտակուցի լուծույթ	չի ռեակցում	չի ռեակցում	սպիտակուցի մակարդում

Ինչպես երևում է աղյուսակից, միայն պոլիմետաֆոսֆորական թթվի ածանցյալներն են (նաև պոլիմետաֆոսֆորական թթուները) մակարդում սպիտակուցը, որն ամենայն հավանականությամբ դրանց պոլիմերային կառուցվածքի հետևանքն է. սպիտակուցների մեծ մոլեկուլների հետ ջրածնային կապերի առաջացումը հանգեցնում է պոլիմերային $(HPO_3)_n$ հիմքի վրա դրանց միավորմանը խոշոր մասնիկների:

Ընդհանրացնելով՝ կարելի է համեմատել ֆոսֆորի թթուների հատկությունները: $H_3PO_4 – H_3PO_3 – H_3PO_2$ շարքում թթվի ուժեղությունը աճում է ($pK_1 = -lgK_1$ արժեքը նվազում է), քանի որ H_3PO_4-ում մակածման ազդեցությունը տարածվում է երեք հիդրոքսիլային խմբի վրա, իսկ H_3PO_2-ում՝ մեկ: Նույն շարքում ֆոսֆորի օքսիդացման աստիճանի նվազման հետ մեծանում է քայքայման հակումը և աճում է վերականգնիչ հատկությունը, օրինակ՝ H_3PO_2-ը հեշտորեն քայքայվում է 50 ^{0}C-ում.

$$3H_3PO_2 = PH_3 + 2H_3PO_3,$$

H_3PO_3-ը՝ 200 ^{0}C տաքացնելիս.

$$4H_3PO_3 = PH_3 + 3H_3PO_4,$$

իսկ պոլիմետաֆոսֆորական թթուն հալվում է առանց քայքայման:

Ֆոսֆորի նշված բազմատեսակ թթուներից բացի՝ հայտնի են նաև պերօքսիդային թթուներ **($H_4P_2O_8$)** և **(H_3PO_5)**, որոնք իրենց կառուցվածքով նման են ծծմբի համապատասխան պերօքսիդային թթուներին:

Պերֆոսֆորական թթուն ($H_4P_2O_8$)-ը ստացվում է պիրոֆոսֆորական թթվի և **H_2O_2**-ի փոխազդեցությամբ.

$$H_4P_2O_7 + H_2O_2 = H_4P_2O_8 + H_2O,$$

իսկ դրա աղերը՝ հիդրոֆոսֆատների էլեկտրոլիզով.

$$2K_2HPO_4 \longrightarrow K_4P_2O_8 + H_2:$$

Պերօքսոմիաֆոսֆորական թթուն ստացվում է **P_2O_5**-ի ջրային լուծույթի և **H_2O_2**-ի փոխազդեցությամբ.

$$P_2O_5 + 2H_2O_2 + H_2O = 2H_3PO_5:$$

Այն բնութագրվում է նրանով, որ շատ հեշտությամբ **Mn^{2+}** միացություններին օքսիդացնում է մինչև **$HMnO_4$**.

$$2MnCl_2 + 5H_3PO_5 + 3H_2O = 2HMnO_4 + 5H_3PO_4 + 4HCl:$$

6.23. ՖՈՍՖՈՐԻ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԸ

Ներառյալ խառը հալոգենները, ֆոսֆորը առաջացնում է ութ **եռհալոգենիդ՝** (**PF_3, PF_2Cl, $PFCl_2$, PCl_3, PF_2Br, $PFBr_2$, PBr_3** և **PI_3**), ինը **հնգհալոգենիդ՝** (**PF_5, PCl_5, PF_nCl_{5-n}** (**n = 1 - 4**), **PF_3Br** և **PI_5** (ընդ որում՝ վերջինի գոյությունը կասկածելի է, ամենայն հավանականությամբ, դրան համապատասխանում է **$PI_3 \bullet I_2$** բաղադրությունը) և երեք քառհալոգենիդ՝ (**P_2F_4, P_2Cl_4** և **P_2I_4**): Գոյություն ունեն նաև ֆոսֆորի կոմպլեքսային հալոգենիդներ, օրինակ՝ **[HPF_6],** որը շատ ուժեղ թթու է (համեմատական **$H_2[SiF_6]$**-ին):

Ֆոսֆորի հալոգենիդները ավելի քիչ ռեակցիաունակ են, քան շատ անկայուն, և պայթունավտանգ ազոտի հալոգենիդները: Օրինակ՝ սովորական պայմաններում **PCl_3**-ը կայուն է և չունի դետոնացնող (պայթուցիկ նյութի էներգիայի ալիքաձև տարածող) հատկություն այն դեպքում, երբ **NCl_3**-ը ուժեղագույն դետոնատոր (փշրող պայթուցիկ նյութի լիցք) է, ինչը պայմանավորված է **NCl_3**-ի քայքայման ժամանակ մոլեկուլային ազոտի առաջացմանը ուղեկցող մեծ քանակությամբ (**460 կՋ**, հաշված **1** մոլ **N_2**-ի վրա) ջերմության անջատումով:

Ֆոսֆորի եռքլորիդը և եռբրոմիդը ստացվում են հալոգենի պակասորդի պայմաններում պարզ նյութերի փոխազդեցությամբ, օրինակ՝

$$2P + 3Cl_2 = 2PCl_3,$$

իսկ մուգ կարմիր բյուրեղական **($t_{հալ}$ = 61 ^{0}C) ֆոսֆորի եռյոդիդը**, ընդհակառակը, յոդի ավելցուկի պայմաններում (որպեսզի չստացվի ցածրարժեք հալոգենիդ) նշված եղանակով հնարավոր չէ ստանալ PF_3, և այն ստանում են ֆոսֆորի եռբրոմիդի գոլորշիների ու անջուր ցինկի ֆտորիդի փոխազդեցությամբ.

$$2PBr_3 + 3ZnF_2 = 2PF_3 + 3ZnBr_2:$$

Ֆոսֆորի հնգհալոգենիդները ստացվում են չնչին տաքացման պայմաններում հալոգենի ավելցուկի և ֆոսֆորի փոխազդեցությամբ, սակայն PCl_5-ի սինթեզի ժամանակ պետք է հաշվի առնել, որ տաքացման ժամանակ այն դիսոցվում է.

$$PCl_5 \leftrightarrows PCl_3 + Cl_2:$$

Ֆոսֆորի հալոգենիդները գազեր են, հեշտաեռ հեղուկներ կամ որոշակի ջերմաստիճանում ցնդող բյուրեղական նյութեր:

Չնայած միևնույն քանակաչափական բաղադրությամբ միացությունների մոտ ֆտոր-յոդ շարքում լավ նկատվում է գազային- հեղուկ-պինդ վիճակների անցումը, բայց և այնպես հալոգենիդների ագրեգատային վիճակը կախված չէ միայն հալոգենի բնույթից: Տիպիկ օրինակ են ֆոսֆորի քլորիդները, այսպես, եթե ֆոսֆորի եռքլորիդի մոլեկուլը ֆոսֆորի ատոմի վրա չբաժանված էլեկտրոնային զույգով (որով պայմանավորված է դրա դոնորային հատկությունը).

$$BCl_3 + :PCl_3 = Cl_3B \leftarrow PCl,$$

դյուրաշարժ հեղուկ է, ապա նույն ջերմաստիճանում, բայց քլորի ավելցուկում ստացվող PCl_5-ը բյուրեղական հեշտ ցնդող նյութ է (աղ. 6. 10):

Աղյուսակ 6.10

Ֆոսֆորի հալոգենիդների հատկությունները

Հալոգենիդ	$t_{հալ}$, ^{0}C	$t_{եռ}$, ^{0}C	Գույնը
PF_5	-93,7	-84,5	անգույն
PCl_5	160	159 (ճնշում)	անգույն
PBr_5	106 (քայք)	-	կարմրադեղին
PI_5	40	-	սև
P_2F_4	-86	-6	անգույն

P_2Cl_4	-28	-180 (քայք)	անգույն
P_2I_4	125	քայքայվում է	նարնջագույն
PF_3	-151,5	-101,8	անգույն
PBr_3	-41	173	անգույն
PI_4	61,2	> 200 (քայք)	կարմիր

PCl_3-ի և PCl_5-ի ագրեգատային վիճակների տարբերությունը հնարավոր չէ բացատրել դրանց մոլեկուլում քիմիական կապի տարբեր տեսակով, քանի որ երկու հալոգենիդներում էլ **P - Cl** կապը կրում է կովալենտային բնույթ:

Ֆոսֆորի հնգհաքլորիդի գոլորշիներում առկա են երկբուրգի ձև ունեցող PCl_5-ի մոլեկուլներ (նկ. 6.19, ա), իսկ պինդ վիճակում ֆոսֆորի և քլորի ատոմները առաջացնում են PCl_4^+ և PCl_6^- իոններ, որոնք ստեղծում են բյուրեղական կառուցվածք (նկ. 6.19. բ):

Նկ. 6.19. Գազային ֆազում (ա) և բյուրեղում PCl_5-ի կառուցվածքը:

Ֆոսֆորի հնգաբրոմիդի պինդ վիճակը նույնպես բացատրվում է դրա բյուրեղային կառուցվածքով (**CsCl**-ի նման կառուցվածք), սակայն իոնների բաղադրությունը այլ է՝ PBr_4^+ և Br^- (բրոմի ատոմի մեծ չափսերը խանգարում են PBr_6^- անիոնի գոյությանը):

Ֆոսֆորի հալոգենիդները օժտված են **հալոգենանհիդրիդի** հատկությամբ:

Եռհալոգենիդների հիդրոլիզի հետևանքով ստացվում են հալոգենաջրածնական և ֆոսֆորային թթուներ, օրինակ՝

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl:$$

Հիդրոլիզի արագությունը և խորությունը փոխվում են հետևյալ շարքով՝ **I < Br < Cl > F,** իսկ պնիկտոգենների համար՝ **N < P > As < Sb > Bi**, այսինքն՝ քլորիդներից ամենաշատը հիդրոլիզի է ենթարկվում PCl_3-ը:

Պետք է նշել, որ PCl_3-ը հիդրոլիզի ընթացքով լրիվ տարբերվում է NCl_3-ի հիդրոլիզի ընթացքից.

$$NCl_3 + 3H_2O = NH_3 + 3HOCl,$$

որը բացատրվում է **N - Cl** և **P - Cl** կապերի տարբեր բևեռայնությամբ: Էլեկտրաբացասականությունը նվազում է **N > Cl > P** շարքում, ինչը հանգեցնում է նրան, որ NCl_3-ի մոլեկուլում ջրի մոլեկուլները գրոհում են քլորի ատոմի, իսկ PCl_3-ում՝ ֆոսֆորի ատոմի վրա:

Հեշտ հիդրոլիզվում են նաև ֆոսֆորի **հնգհալոգենիդները**, օրինակ՝

$$PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl,$$

իսկ դրանց մասնակի հիդրոլիզի ժամանակ ստացվում են օքսոհալոգենիդներ.

$$PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2HCl:$$

Ֆոսֆորի օքսոքլորիդը ստացվում է նաև չնչին տաքացման պայմաններում PCl_5-ի և P_4O_{10}-ի փոխազդեցությամբ.

$$6PCl_5 + P_4O_{10} = 10POCl_3,$$

ինչպես նաև օդի թթվածնով PCl_3-ի օքսիդացումով.

$$2PCl_3 + O_2 = 2POCl_3:$$

Սովորական պայմաններում բերված ռեակցիան ընթանում է շատ դանդաղ, սակայն այն կարելի է արագացնել՝ թթվածինը փոխարինելով օզոնով կամ ռեակցիան իրականացնել տաքացված կատալիզատորի (պլատինային սև) առկայությամբ:

Ֆոսֆորի օքսոեռքլորիդը անգույն հեղուկ է ($t_{հալ}$ = 1 ^{0}C, $t_{եռ}$ = 105 ^{0}C), լավ բևեռային լուծիչ է, ջրում դանդաղ հիդրոլիզվում է՝ փոխարկվելով ֆոսֆորական թթվի:

Եթե PCl_5-ը փոխազդում է ոչ թե ջրի, այլ ամոնիակի հետ, ապա տեղի է ունենում **ամոնոլիզ**, և ստացվում է անօրգանական հայտնի պոլիմերներից մեկը՝ **ֆոսֆոնիտրիլ քլորիդ** $(PNCl_2)_3$

$$3PCl_5 + 3NH_3 = (PNCl_2)_3 + 9HCl:$$

Նույն արգասիքն է ստացվում նաև ճնշման տակ PCl_5-ի և ամոնիումի քլորիդի փոխազդեցությունից.

$$3PCl_5 + 3NH_4Cl = (PNCl_2)_3 + 12HCl:$$

Ֆոսֆոնիտրիլ քլորիդն ունի հետևյալ կառուցվածքը.

Այն մի քանի հայտնի «անօրգանական բենզոլներից» մեկն է:

Ֆոսֆորնիտրիլ քլորիդը անգույն, ջրում չլուծվող, բայց օրգնական լուծիչներում լավ լուծվող բյուրեղական նյութ է: Մինչև 250-300 ^{0}C տաքացումը հանգեցնում է էլաստիկ, փայլուն զանգվածով պոլիմերի առաջացման, իսկ 350 ^{0}C-ից բարձր տեղի է ունենում հակադարձ գործընթաց՝ այդ զանգվածի («անօրգանական կաուչուկ») բազմանդամազերծում (դեպոլիմերացում):

Քիմիական հատկություններով ֆոսֆոնիտրիլ քլորիդը բնութագրվում է որպես ջրի, թթուների ու հիմքերի հանդեպ կայուն նյութ, որը պայմանավորված է ջրում դրա չթրջելիությամբ:

Ֆոսֆորի բոլոր հալոգենիդներին բնութագրական է կտրուկ արտահայտված միացման ռեակցիաների ձգտումը: Դրա դրսևորման մասնակի դեպքերից է արդեն արժեքապես հագեցված հալոգենիդի՝ հեշտությամբ այլ հալոգենի լրացուցիչ մոլեկուլների միացումը: Օրինակ՝ PCl_5-ի և Br_2-ի փոխազդեցությունից ստացվում է $PCl_5 \cdot Br_{10}$ միացությունը: Նույնանման $PCl_3 - Br_2$ համակարգում առաջանում են երկու քլորբրոմիդներ՝ 38 ^{0}C-ում հալվող նարնջակարմիր $PCl_3 \cdot Br_4$-ը և 25 ^{0}C-ում հալվող կարմիր $PCl_3 \cdot Br_{18}$-ը:

Ֆոսֆորի ցածրարժեք հալոգենիդներից լավ ուսումնասիրված է P_2I_4-ը, որը 126 ^{0}C-ում հալվող կարմիր գույնի ասեղնաձև բյուրեղական նյութ է: Այն ստացվում է CS_2-ում ֆոսֆորի ավելցուկի պայմաններում սպիտակ ֆոսֆորի և յոդի փոխազդեցությամբ, տաքացված կարմիր ֆոսֆորի վրա յոդի գոլորշիներով ազդելով կամ PI_3-ը կարմիր ֆոսֆորով վերկանգնելով.

$$4PI_3 + 2P = 3P_2I_4:$$

Այդ միացությունը կազմված է P-P միակի կապ պարունակող մոլեկուլներից: Քանի որ P-P կապը անկայուն է, ապա շատ ռեակցիաներ, որոնց մասնակցում է P_2I_4-ը, հանգեցնում են P-P կապի խզման: Դրա հիդրոլիզի ժամանակ ստացվում է արգասիքների խառնուրդ, որը պարունակում է PH_3, P_2H_4, H_3PO_2 և $H_4P_2O_6$:

Ֆոսֆորի **հալոգենիդները** և **օքսոհալոգենիդները**, լինելով ռեակցիաունակ և հեշտ լուծվող միացություններ, անօրգանական և օրգանական սինթեզում օգտագործվում են ֆոսֆոր և հալոգեն պարունակող միացությունների ստացման համար:

6.24. ՖՈՍՖՈՐԻ ՔԱԼԿՈԳԵՆԻԴՆԵՐԸ

Ֆոսֆորի միացությունները ծծմբի հետ, ի տարբերություն ազոտի նույնանման միացությունների (ծծմբի նիտրիդներ), անվանվում են **ֆոսֆորի սուլֆիդներ**, այլ ոչ թե **ծծմբի ֆոսֆիդներ**՝ դրանով կարծես նշելով, որ ծծմբի էլեկտրաբացասականությունը ավելին է, քան ֆոսֆորինը (ծծմբի նիտրիդներում, հակառակը, ազոտի էլեկտրաբացասականությունը ավելի մեծ է, քան ծծմբինը):

Ֆոսֆորի և ծծմբի խառնուրդի հալույթում (կամ CS_2-ի լուծույթում) պարզ տարրերի փոխազդեցությունից առաջանում է սուլֆիդների խառնուրդ՝ P_4S_{10}, P_4S_9, P_4S_5 և P_4S_3, դրանցից ավելի կայուն է P_4S_3-ը: Մնացած սուլֆիդները չեզոք միջավայրում տաքացնելիս, անջատելով ավելորդ ծծումբը, փոխարկում են դրան:

Ֆոսֆորի սուլֆիդների կառուցվածքների հիմքում ընկած է P_4 քառանիստը, որում ֆոսֆորի ատոմները միացած են ծծմբի ատոմների կամրջակներով (նկ. 6.20):

Նկ. 6. 20. P_4S_3-ի կառուցվածքը:

P_4S_{10}-ն ունի P_4O_{10}-ի կառուցվածքը: Ֆոսֆորի սուլֆիդները խոնավ օդում դանդաղորեն հիդրոլիզվում են՝ անջատելով H_2S, օրինակ՝

$$P_4S_{10} + 16H_2O = 4H_3PO_4 + 10H_2S:$$

Հետաքրքիր է այն փաստը, որ P_4S_6 բաղադրությամբ սուլֆիդ հայտնի չէ:

Ֆոսֆորի նշված սուլֆիդներից բացի՝ գոյություն ունեն նաև **օքսոսուլֆիդներ**, **($P_4O_6S_4$), թիոֆոսֆորական (H_2PS_4), թիֆոսֆորային (H_2PS_3)** և **երկթիոերկֆոսֆորական**

($H_4P_2S_2O_6$) թթուների աղեր, ինչպես նաև շատ թվով **թիոհալոգենիդներ՝** $PSCl_3$, PSF_3, $PSClBr$ և $P_2O_2SCl_4$ ու $P_2O_5S_2Cl_6$ տեսակի **օքսոհալոգենիդներ**:

Նշված բոլոր միացություններն առաջանում են կովալենտային փոխազդեցության հաշվին և այդ պատճառով խառնուրդում և երկար պահելիս չեն փոխում իրենց բաղադրությունը, քանի որ միջմոլեկուլային անտարբերության հետևանքով չեն մտնում փոխանակման ռեակցիայի մեջ՝ չենթարկվելով անհամամասնացման:

Պետք է նշել, որ H_3PS_3-ը, ի տարբերություն H_3PO_3-ի, աղ առաջացնելիս հանդես է գալիս որպես եռհիմն թթու:

Նատրիումի սուլֆիդի և P_4S_{10}-ի փոխազդեցությամբ ստացվում է թիոֆոսֆատ.

$$P_4S_{10} + 6Na_2S = 4Na_3PS_4:$$

Այն ջրում հիդրոլիզվում է մինչև Na_3POS_3, $Na_2PO_2S_2$ և Na_3PO_3S թիոաղերի խառնուրդի.

$$3Na_3PS_4 + 6H_2O = Na_3POS_3 + Na_3PO_2S_2 + Na_3PO_3S + 6H_2S:$$

Ֆոսֆորի P_4S_3 սուլֆիդը օգտագործվում է լուցկու արտադրությունում: Ստացվում են նաև ֆոսֆորի սուլֆիդներին և դրանց ածանցյալների նման մի շարք **սելենիդներ** և **տելուրիդներ**:

6.25. ԱՐՍԵՆԻ ԵՆԹԱԽՈՒՄԲ

Արսենի ենթախմբի տարրերի (As, Sb, Bi) էլեկտրոնային թաղանթների կառուցվածքը (աղ. 6. 1) բնութագրական է հետանցումային տարրերին. **s** և **p** արժեքական էլեկտրոններով թաղանթներին նախորդում է լրացված **18** էլեկտրոնային թաղանթը, որը թույլ է տալիս սպասել, որ ատոմների էլեկտրոնային թաղանթները կունենան ուժեղ բևեռացնող ազդեցություն և միաժամանակ ուժեղ կբևեռացվեն: Այդ ազդեցություններն առանձնապես արտահայտված են բիսմուտի մոտ, քանի որ դրա **18** էլեկտրոնային թաղանթին նախորդում է **32** էլեկտրոնային թաղանթը, որը նույնպես որոշակի ազդեցություն է ունենում արտաքին էլեկտրոնների վրա (համանման **13**-րդ և **14**-րդ խմբերում գտնվող **թալիումին** և **կապարին**):

Արսենի ենթախմբի տարրերի ատոմային զանգվածները և շառավիղները բավականին տարբերվում են (աղ. 6.1): **Sb**-ի և **Bi**-ի ատոմների չափսերի տարբերությունը **As - Sb** զույգի համեմատությամբ ոչ միայն փոքր չէ, այլև նույնիսկ մեծ է: Այսպիսով՝ **Bi**-ի

ատոմների չափերի վրա լանթանիդային սեղմման ազդեցությունը գործնականորեն չի արտահայտվում:

Չնայած **As**-ի ենթախմբի տարրերն ունեն ոչ մետաղներին բնութագրական մի շարք հատկություններ, բայց և այնպես, քանի որ **Sb**-ի և **Bi**-ի ատոմների շառավիղները զգալիորեն գերազանցում են **0,1 նմ**-ը, դրանք դասվում են մետաղների շարքին:

Արսենի միացությունները մարդկությանը հայտնի են շատ վաղուց: Դեռևս մեր թվարկությունից առաջ III - II հազարամյակներում ստացել են **4-5 %** արսեն պարունակող պղնձի համահալվածքները:

Արսեն ավելացնելիս պղնձի գույնի փոփոխությունը սպիտակ արծաթագույնի ալքիմիկները պատկերացնում էին որպես պղնձի փոխարկում արծաթի և պայմանավորում դա արսենի գերհզոր «տղամարդկային» ուժով (ալքիմիկները համարում էին, որ **արսենիկը՝** արսենի ծծմբային միացությունը, ունի ծծմբային բնույթ, իսկ ծծումբը համարվում էր «մետաղների հայրը»): Արդեն մեր թվարկության առաջին դարում բացահայտվել են արսենի թունավոր հատկությունները:

Արսենի լատինական (ինչպես և հունական) անվանումը՝ **«արսենիկում»,** սկզբնավորվում է հունարեն **«արսեն»** բառից, որը նշանակում է **«տղամարդկային»:**

Ռուսերեն «մշյակ» անվանումը հայտնի է շատ վաղուց, հավանական է, որ այն փոխառված է արևելյան լեզուներից, որոնցում արսենը անվանվում էր **«մարգամութ»** (**«մար» - սպանել, «մութ» - մուկ**), այսինքն՝ **«մկան թույն»:**

Արսենի միացությունների թունավորության պատճառով ալքիմիկները դրան պատկերել են բերանը բաց օձի տեսքով: Սակայն հայտնի է, որ արսենի որոշ միացություններ օգտագործվում են որպես դեղանյութեր, և ամենայն հավանականությամբ ներկայիս բժշկական նշանը (օձը թույնը թափում է թասի մեջ) առաջացել է արսենից:

Ստույգ հայտնի չէ, թե երբ է հայտնաբերվել «մետաղական» արսեն, սովորաբար այդ բացահայտումը վերագրվում է գերմանացի ալքիմիկ Ալբերտ Ֆոն Բոլդշտեդին (Ալբերտ Մեծ, 1250 թ.):

Մետաղական տեսքով և միացությունների ձևով **անտիմոնը** նույնպես հայտնի է շատ վաղուց: Արևելքի երկրներում այն օգտագործվել է մեր թվարկությունից դեռևս երեք հազարամյակ առաջ, դրանից պատրաստել են անոթներ, իսկ միացությունները օգտագործվել են ներկերի և դիմահարդարման նյութերի բաղադրություններում: Սակայն հնադարում անտիմոնին չեն համարել ինքնուրույն մետաղ, այն ընդունում էին որպես կապար:

Անտիմոն պարունակող գեղարարական (կոսմետիկ) միջոցները տարբեր երկրներում անվանվում էին տարբեր անվանումներով՝ **«ստիմիտ», «սուրմա», «ստիբի»** և այլն, սակայն այդ բոլորը հիմնականում վերաբերում էր **PbS**-ին: Ալքիմիկները անտիմոնային և կապարային փայլերն անվանում էին **անտիմոնիում**:

Անտիմոնը՝ որպես տարր, տարբեր լեզուներով ունի տարբեր անվանումներ: Ռուսերեն **«սուրմա»** անվանումն առաջացել է թուրքերեն **«սուրմե»** բառից, որը նշանակում է **«գրիմ», «քսուք», «հոնքերի սևացում»**: Այդ նպատակի համար օգտագործվում է բնական Sb_2S_3-ը, որի ձևափոխություններից մեկը սևամանուշակագույն է:

Լատիներեն «ստիբիում» անվանումն առաջացել է կա՛մ հունարեն **«ստիբի»** (այդպես էր անվանվում անտիմոնային փայլ հանքատսակը), կա՛մ **«ստիմմի»** (կոսմետիկական անտիմոնային ներկ) բառից:

«Անտիմոն» անվանումը, որը ընդունված է ԱՄՆ-ում և եվրոպական շատ երկրներում, ունի տարբեր բացատրություններ: Ըստ դրանցից մեկի՝ ներկայացվում է, թե իբր վանահայրը անտիմոնը փորձարկելու համար լցրել է վանականների ճաշի մեջ, որոնք մահացել են («միջոց վանականների դեմ»): Սակայն ամենայն հավանականությամբ այն առաջացել է **«անտի»** (հսկա) ժխտական ածանցով **«մոնոս»** (մեկ) բառից և նշանակում է «առանձնացման հակառակորդ»: Այդ անվանումն ընդգծում է, որ բնական անտիմոնը միշտ հանդիպում է այլ հանքատեսակների հետ:

Չնայած անվան խառնաշփոթությանը՝ ալքիմիկների ժամանակաշրջանում Արևմտյան Եվրոպայում անտիմոնը և դրա միացությունները սահմանազատվեցին կապարից և դրա միացություններից:

Բիսմուտ անվանման պատմությունը բարդ է, քանի որ մինչև 18-րդ դարը այդ տարրը խառնում էին կապարի, անագի և անտիմոնի հետ: Տարբեր անվանումներով որպես մետաղ և միացությունների ձևով այն հայտնի էր Կենտրոնական Եվրոպայում 15-րդ դարից: 16-17-րդ դարերում բիսմուտը օգտագործվում էր համահալվածքներում, իսկ դրա միացությունները՝ բժշկությունում և կոսմետիկայում: Բիսմուտի քիմիական ինքնուրույնությունը հաստատվել է Գ. Պոտտի կողմից 1739 թվականին, սակայն անվանման առաջացումը պարզ չէ: Հավանական է, որ այն առաջացել է **«վելիսե մասսե»** և **«մասսե մատերի»**, այսինքն՝ **«սպիտակ զանգված», «սպիտակ նյութ»** բառերից:

6.26. ՏԱՐԱԾՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲՆՈՒԹՅԱՆ ՄԵՋ: ԻԶՈՏՈՊԱՅԻՆ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ: ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Արսենի ենթախմբի տարրերը պատկանում են քալկոֆիլային տարրերի թվին (հակումը դեպի քալկոգենները) և այդ պատճառով երկրի կեղևում դրանք գտնվում են սուլֆիդների ձևով: Այդ տարրերի ձգտումը դեպի ծծմբի «փափուկ» ատոմը բացատրվում է դրանց մեծ բևեռացնող ակտիվությամբ: Դրանք բնության մեջ ավելի քիչ են տարածված, քան թթև ազոտը և ֆոսֆորը:

Արսենի ենթախմբի տարրերի հիմնական հանքատեսակներն են՝ **As_2S_4 (ռեալգար), As_2S_2 (աուրպինգմենտ), FeAsS (արսենապիրիտ), Sb_2S_3 (անտիմոնիտ կամ անտիմոնային փայլ), Bi_2S_3 (բիսմուտին կամ բիսմուտային փայլ):** Երբեմն դրանք հանդիպում են թթվածնային միացությունների ձևով, օրինակ՝ **$FeAsS \cdot 2H_2O$ (սկորոդիտ)** և **Bi_2O_3 (բիսմիտ):**

Լինելով կենտ համարով՝ այդ տարրերն ունեն քիչ թվով կայուն իզոտոպներ, արսենը մեկ՝ **^{75}As (100 %)**, անտիմոնը երկու՝ **^{121}Sb (57,36 %)** և **Sb (42,64 %)**, իսկ բիսմուտը մեկ՝ **^{209}Bi (100 %)**:

Արդյունաբերության մեջ արսենը ստացվում է արսենապիրիտի ջերմային քայքայումով.

$$FeAsS \xrightarrow{t^0} FeS + As:$$

Երբեմն արսենի սուլֆիդային հանքանյութը օքսիդացնում են մինչև **As_2O_3**-ի և վերականգնում ածխով.

$$As_2O_3 + 3C = 2As + 3CO:$$

Սուլֆիդների օքսիդացումը սովորաբար կատարվում է ոչ թե նպատակային, այլ սուլֆիդների բազմամետաղական հանքերի մշակման ժամանակ, որոնք սովորաբար պարունակում են արսենի սուլֆիդների խառնուրդ:

Լաբորատոր եղանակով արսեն ստացվում է **$AsCl_3$**-ի վերականգնումով.

$$2AsCl_3 + 3SnCl_2 = 2As + 3SnCl_4,$$

$$4AsCl_3 + 3KH_2PO_2 + 6H_2O = 4As + 3H_3PO_4 + 3KCl + 9HCl:$$

Անտիմոնի ստացման համար հարստացված սուլֆիդային հանքը օքսիդացնում են.

$$Sb_2S_3 + 5O_2 = Sb_2O_4 + 3SO_2,$$

այնուհետև **Sb_2O_4**-ը վերականգնում.

$$Sb_2O_4 + 4H_2 = 2Sb + 4H_2O:$$

Անտիմոնը ստացվում է նաև սուլֆիդային հանքը ածխի և սոդայի կամ ածխի ու կալիումի նիտրատի խառնուրդի հետ հալեցնելիս.

$$Sb_2S_3 + 3Na_2CO_3 + 6C = 2Sb + 3Na_2S + 9CO,$$

$$5Sb_2S_3 + 8KNO_3 + 6C = 2Sb + 3K_2SO_4 + K_2CO_3 + 4CO_2 + CO + 4N_2:$$

Լաբորատորիայում անտիմոն ստացվում է՝ աղաթթվային լուծույթներում Sb (III) կամ Sb (V) քլորիդները ցինկով վերականգնելով.

$$2SbCl_3 + 3Zn = 2Sb + 3ZnCl_2:$$

Բիսմուտի ստացումը հիմնված է բազմամետաղական սուլֆիդային հանքերի մշակման վրա, բիսմուտի ստացման աղբյուր է նաև պղնձի զտարկման (ռաֆինացման) ժամանակ անջատված անոդային խարամը:

Բիսմուտի սուլֆիդի օքսիդացումից ստացված օքսիդը վերականգնում են ածխածնով կամ ջրածնով.

$$2Bi_2S_3 + 9O_2 = 2Bi_2O_3 + 6SO_2,$$

$$Bi_2O_3 + 3C = 2Bi + 3CO:$$

Սուլֆիդային հանքերից բիսմուտ կարելի է ստանալ՝ հանքը բարձր ջերմաստիճանում երկաթով վերականգնելով.

$$Bi_2S_3 + 3Fe \xrightarrow{t^0} 2Bi + 3FeS:$$

Օքսիդային հանքերից բիսմուտը ստացվում է՝ հանքը ածխի և սոդայի կամ ածխի ու կավճի խառնուրդի (օգտագործվում են SiO_2-ը կապելու համար) հետ հալեցնելով.

$$Bi_2O_3 + 3C = 2Bi + 3CO:$$

Ստացված բիսմուտը մաքրելու համար այն լուծում են ազոտական թթվում.

$$2Bi + 8HNO_3 = 2Bi(NO_3)_3 + 2NO + 4H_2O,$$

այնուհետև բիսմուտի նիտրատը շիկացնում են և օքսիդը վերականգնում կա՛մ ջրածնով, կա՛մ KCN-ի հետ հալեցնելով.

$$4Bi(NO_3)_3 = 2Bi_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2,$$

$$Bi_2O_3 + 3H_2 = 2Bi + 3H_2O,$$

$$2Bi_2O_3 + 6KCN = 4Bi + 3K_2O_2 + 6C + 3N_2:$$

Լաբորատոր եղանակով բիսմուտը ստացվում է **Bi** (III) միացությունների վերականգնումով, օրինակ՝

$$2Bi(NO_3)_3 + 3Zn = 2Bi + 3Zn(NO_3)_2,$$

$$2Bi(NO_3)_3 + SnCl_2 + 18NaOH = 2Bi + 3Na_2[Sn(OH)_6] + 6NaNO_3 + 6NaCl:$$

6.27. ԱՐՍԵՆԻ ԵՆԹԱԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ֆոսֆորի նման արսենի ենթախմբի տարրերը գոյություն ունեն մի քանի ձևափոխություններով:

«Վատ թուջ» հիշեցնող, **5,73 գ/սմ^3** տեսակարար զանգվածով, շեղանկյունաձև բյուրեղական կառուցվածքով սևամոխրագույն արսենի ձևափոխությունը, որը անվանվում է **մետաղական**, արտաքնապես քիչ է նման մետաղի, սակայն այն արսենի ամենակայուն ձևափոխությունն է: Իհարկե, երբեմն հաջողվում է ստանալ մետաղական փայլով օժտված **«մոխրագույն արսեն»** (օրինակ՝ AsH_3-ի ջերմային քայքայումից ստացված թաղանթը): Այս եղանակով ստացված «մետաղական արսենը»՝ որպես մետաղ, իր էլեկտրահաղորդականությամբ **25** անգամ զիջում է արծաթին:

Արսենի գոլորշիների արագ սառեցման ժամանակ ստացվում է **1,97 գ/սմ^3** տեսակարար զանգվածով, արտաքնապես մետաղի չնմանվող և իր հատկություններով սպիտակ ֆոսֆորին հիշեցնող **«դեղին արսեն»,** որի մոլեկուլային զանգվածը համապատասխանում է As_4 բաղադրությանը: Այն լավ լուծվում է ծծմբածխածնում, օդում հեշտությամբ օքսիդանում է, իսկ տաքացնելիս կամ լույսի ազդեցությամբ հեշտորեն փոխարկվում է «մոխրագույն արսենի»: Հայտնի են նաև արսենի փոփոխակայուն **ամորֆ** ձևափոխությունները, օրինակ՝ **4,7/սմ^3** զանգվածով **«սև արսենը»**: Այն ստացվում է ջրածնի հոսքում արսենի գոլորշիների խտացումով: «Սև արսենը» օդում չի օքսիդանում, բայց **285 ^{0}C**-ում փոխարկվում է սովորական ձևի:

Բոլոր ձևափոխություններով արսենը երկդիմի է, որի պատճառով դրան կարելի է դասել և՛ **մետաղների,** և՛ **ոչ մետաղների** շարքին:

Սկսած **180 ^{0}C**-ից՝ արսենը չեզոք միջավայրում գոլորշիանում է, իսկ **36 մթն** ճնշման տակ հալվում է **814 ^{0}C**-ում: Արսենի գոլորշիները անգույն են, մինչև **800 ^{0}C** կազմված են As_4 մոլեկուլներից, **1700 ^{0}C**-ից բարձր՝ As_2 մոլեկուլներից, իսկ **800 – 1700 ^{0}C** միջակայքում՝ As_4-ի և As_2-ի խառնուրդից:

Անտիմոնը արսենի ծանր նմանակն է. այն ցուցաբերում է ավելի **հիմնային** (մետաղական) հատկություններ, քան արսենը սակայն, անտիմոնի և դրա միացությունների ոչ մետաղական հատկությունները նույնպես ցայտուն արտահայտված են: Այդ պատճառով որպես տարր այն կարելի է դասակարգել **մետաղ - ոչ մետաղ** շարքում, իհարկե, ի տարբերություն արսենի, ավելի ուժեղ արտահայտված մետաղական հատկություններով:

Անտիմոնն ավելի հայտնի է սովորական պայմաններում կայուն շեղանկյունային (նմանակառույց մոխրագույն արսենին) մետաղական ձևափոխությամբ: Այն թեթև (տեսակարար զանգվածը **6,69 գ/սմ^3**), համեմատականորեն հեշտահալ (**$t_{հալ}$ = 630 ^{0}C , $t_{եռ}$ = 1694 ^{0}C**), բաց մոխրագույն խոշոր բյուրեղներով փխրուն մետաղ է: Մետաղական անտիմոնը օժտված է թույլ էլեկտրահաղորդականությամբ (**27** անգամ ցածր արծաթի էլեկտրահաղորդականությունից):

Ջերմաստիճանից կախված՝ անտիմոնի գոլորշիների բաղադրությունը փոխվում է՝ **Sb_4** և **Sb_2**՝ մինչև **1500 ^{0}C**, **Sb_2**՝ **1600 ^{0}C** և **2000 ^{0}C**-ից բարձր՝ **Sb**-ի միատոմանի գոլորշիներ:

Մետաղական ձևափոխություններից բացի՝ հայտնի են նաև անկայուն **դեղին, սև** և **«պայթուցիկ»** ձևափոխություններ: Միայն շատ ցածր ջերմաստիճաններում գոյություն ունեցող և ծծմբածխածնում լավ լուծվող դեղին ձևափոխությունն ստացվում է անտիմոնի գոլորշիների արագ թրծմամբ կամ օզոնացված թթվածնով **-90 ^{0}C**-ում **SbH_3**-ի օքսիդացումով: Այդ ջերմաստիճանից բարձր այն արդեն փոխարկվում է **5,3 գ/սմ^3** տեսակարար զանգվածով թույլ տաքացման ժամանակ սովորական ձևին փոխարկվող սև ձևափոխության, որը ստացվում է նաև անտիմոնի գոլորշիների խտացումով:

Անտիմոնի եռքլորիդի աղաթթվային լուծույթի էլեկտրոլիզի ժամանակ կատոդի վրա նստում է **5,8 գ/սմ^3** տեսակարար զանգվածով, արտաքինից գրաֆիտին նմանվող ամորֆ զանգված, որը իր բաղադրությունում պարունակում է նշանակալի քանակությամբ քլոր: Այդ զանգվածի շփումը հանգեցնում է սպիտակ ծխի առաջացումով, պայթյունով ուղեկցվող ջերմանջատիչ տրոհման, որի համար այն անվանում են **«պայթուցիկ անտիմոն»**: Պայթման պատճառ է դրա կառուցվածքային տարրերում միաժամանակ մետաղի **(Sb)** և աղերի (**$SbCl_2^+$, $SbCl^{2+}$** ու **Cl^-**իոններ) առկայությունը:

Մետաղական **բիսմուտը** (**շեղանկյունաձև** ձևափոխություն) գունավորված է բաց մոխրագույն (վարդագույն երանգով): Բարձր ճնշման տակ հնարավոր է ստանալ բազմաձև ձևափոխություններ (**ասեղնաձև, խորանարդային** և բյուրեղական այլ կառուցվածքներով): Կան տվյալներ, որոնք հնարավոր է ստանալ նաև անտիմոնի նույն վիճա-

կին համապատասխանող **«պայթուցիկ»** բիսմուտ (մետաղը **110** ^{0}**C**-ում **$HClO_4$**-ի **70 %**-անոց լուծույթում տաքացնելով):

Բիսմուտը փխրուն, **9,8 գ/սմ^3** տեսակարար զանգվածով ծանր մետաղ է, էլեկտրահաղորդականությունը կազմում է արծաթի էլեկտրահաղորդականության **1/70**-ը, դասվում է հեշտահալ **($t_{հալ}$ = 271,4 ^{0}C)** մետաղների շարքին, սակայն գոլորշիացման ջերմաստիճանը **($t_{եռ}$ = 1564 ^{0}C)** բարձր է: Դրա գոլորշիները **1600-1700** ^{0}**C**-ում պարունակում են **Bi_2**-ի և չմիավորված ատոմների խառնուրդ, որոնք **2000** ^{0}**C**-ից բարձր դառնում են գոլորշիների միակ բաղադրիչը:

Բիսմուտի սովորական ձևափոխությունը օժտված է մի քանի հետաքրքիր հատկություններով:

Ինչպես երևում է նկ. 6.21-ից, մետաղական բիսմուտի էլեկտրահաղորդականության կախվածությունը ջերմաստիճանից յուրահատուկ է. հալման պահին կտրուկ փոխվում է:

Նկ. 6.21. Կախված ջերմաստիճանից բիսմուտի էլեկտրահաղորդականության փոփոխությունը:

Մետաղական բիսմուտը հալույթ անցնելիս ծավալը նկատելիորեն փոքրանում է, ինչը հակասում է գրեթե մնացած բոլոր նյութերի հատկություններին: Այդ անկանոնության բացատրությունը հիմնվում է բիսմուտի մագնիսական հատկությունների ուսումնասիրության արդյունքների հիման վրա և դրա բյուրեղական կառուցվածքով: Բիսմուտի բյուրեղում յուրաքանչյուր ատոմ շրջապատված է վեց այլ ատոմներով, որոնցից երեքը գտնվում են նրան ավելի մոտ, քան մյուս երեքը (հեռավորությունները համապատասխանաբար **0,0310 նմ** և **0,0347 նմ**): Մագնիսական հատկությունների ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ բիսմուտի բյուրեղում առկա են **կովալենտային** բնույթի կապեր, իսկ հեղուկ վիճակում դրանք բացակայում են: Պինդ բիսմուտի բավականին լավ էլեկտրահաղորդականությունը ցույց է տալիս բյուրեղում նաև **մետաղական** կապի

առկայությունը: Բնական է մտածել, որ բիսմուտի յուրաքանչյուր տվյալ ատոմ բյուրեղում իրեն մոտիկ ատոմների հետ միացած է կովալենտային կապերով, իսկ ավելի հեռուների հետ՝ մետաղական կապերով: Միաժամանակ տարբեր կապերի առկայությունը հնարավորություն չի տալիս պինդ վիճակում իրականացնելու առավել խիտ դասավորություն: Հակառակը, բյուրեղների հալման ժամանակ կովալենտային կապերը փոխարկվում են մետաղականի, և այդպիսի դասավորությունը դառնում է հնարավոր: Արդյունքում ստացվում է հալման ժամանակ ծավալի նկատելի փոքրացում:

6.28. ԱՐՍԵՆԻ ԵՆԹԱԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ֆոսֆորի նման **արսենի** ենթախմբի տարրերի ռեակցիաունակությունն ավելի մեծ է, քան ազոտինը: Նույնիսկ սենյակային ջերմաստիճանում **արսենը** օդում պատվում է օքսիդի նուրբ շերտով, իսկ օդում կամ թթվածնի միջավայրում տաքացնելիս այրվում է կապույտ բոցով՝ փոխարկվելով As_2O_3-ի:

Անտիմոնը սովորական ջերմաստիճանում օդում և թթվածնի միջավայրում չի օքսիդանում, իսկ տաքացման ժամանակ մանրացված անտիմոնը օդում այրվում է՝ առաջացնելով Sb_2O_4 և Sb_2O_3-ի խառնուրդ, իսկ O_3-ով օքսիդանում է Sb_2O_5-ի:

Բիսմուտը նույնպես սովորական ջերմաստիճանում օդում ոչ մի փոփոխության չի ենթարկվում, բայց կարմիր շիկացման ջերմաստիճանում **(t > 600 ^{0}C)** օքսիդանում է Bi_2O_3-ի:

Հալոգենների հետ ռեակցիան նույնպես տեղի է ունենում բուռն. **արսենը** և **բիսմուտը** առաջացնում են **եռահալոգենիդ**, իսկ անտիմոնը՝ **եռահալոգենիդ** և **հնգահալոգենիդ:**

Ծծմբի հետ այդ տարրերը փոխազդում են տաքացման պայմաններում՝ հիմնականում առաջացնելով **եռսուլֆիդներ:** Արսենի ենթախմբի տարրերը ջրածնի հետ չեն փոխազդում. դրանց ջրածնային միացությունները ստացվում են կողմնակի ճանապարհով:

Արսենը փոխազդում է շատ մետաղների հետ՝ առաջացնելով **արսենիդներ**, որոնց կարելի է դիտել որպես **արսինի ածանցյալներ**, իսկ ծանր մետաղների հետ, որոնց հետ չի փոխազդում, առաջացնում է պինդ լուծույթներ, որի հետևանքով մետաղը դառնում է շատ փխրուն: Օրինակ՝ նույնիսկ **1/1000** քանակությամբ արսենի պարունակությունը ոսկուն դարձնում է շատ փխրուն:

Հալված անտիմոնը լուծում է գրեթե բոլոր մետաղները (մեծ մասի հետ առաջացնելով **անտիմոնիդներ**), որի պատճառով ալքիմիկները այն անվանել են «քիմիական գիշատիչ» (անտիմոնը պատկերացվել է երախը բաց գայլի տեսքով): Անտիմոնիդները նույնպես կարելի է համարել **ստիբինի** ածանցյալներ, սակայն բաղադրությամբ և արժեքային հարաբերությամբ դրանք մոտ են միջմետաղական միացություններին:

Արսենի և անտիմոնի նման **բիսմուտը** մետաղների հետ առաջացնում է **բիսմուտիդ** և համահալվածքներ: Վերջիններս ունեն բավականին ցածր հալման ջերմաստիճաններ:

Սովորական պայմաններում այդ տարրերը ջրի հետ չեն փոխազդում, սակայն, անտիմոնը և բիսմուտը բարձր ջերմաստիճանում դարձելիորեն փոխազդում են ջրային գոլորշու հետ.

$$2Sb + 3H_2O_{(g)} \leftrightarrows Sb_2O_3 + 3H_2:$$

$HAsO_2/As$, Sb^{3+}/Sb և **BiO^+/Bi** ստանդարտ պոտենցիալները դրական են, այսինքն՝ դրանք փոխազդում են միայն օքսիդիչ թթուների հետ, սակայն, ի հաշիվ կոմպլեքսագոյացման, անտիմոնը լուծվում է նաև խիտ աղաթթվում.

$$2Sb + 12HCl = 2H_3[SbCl_6] + 3H_2:$$

Ազոտական թթուն **արսենին** օքսիդացնում է մինչև **արսենական թթու**, իսկ խիտ ծծմբական թթուն՝ մինչև **արսենային թթու**.

$$As + 5HNO_3 = H_3AsO_4 + 5NO_2 + H_2O,$$
$$2As + 3H_2SO_4 = 2H_3AsO_3 + 3SO_2:$$

Նոսր ազոտական թթուն **անտիմոնին** օքսիդացնում է մինչև **Sb_2O_3**, խիտ **HNO_3**-ը՝ **$Sb_2O_5 \cdot H_2O$** հիդրատի, իսկ արքայաջուրը՝ **$SbCl_5$**-ի.

$$2Sb + 2HNO_3 = Sb_2O_3 + 5NO + H_2O,$$
$$2Sb + 10HNO_3 = Sb_2O_5 \cdot H_2O + 10NO_2 + 4H_2O,$$
$$2Sb + 15HCl + 5HNO_3 = 3SbCl_5 + 5NO + 10H_2O:$$

Խիտ ծծմբական թթուն անտիմոնին օքսիդացնում է **եռարժեք** սուլֆատի՝ վերականգնվելով մինչև **SO_2**.

$$2Sb + 6H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O:$$

Բիսմուտը խիտ ազոտական թթվում պասիվանում է, նոսրով օքսիդանում է եռարժեք **նիտրատի,** խիտ ծծմբական թթվով՝ **եռսուլֆատի**, իսկ արքայաջրով՝ **եռքլորիդի**.

$$Bi + 4HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + NO + 2H_2O,$$
$$2Bi + 6H_2SO_4 = Bi_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O,$$

$$Bi + 3HCl + HNO_3 = BiCl_3 + NO + 2H_2O:$$

Թթվածնի առկայությամբ բիսմուտը լուծվում է նաև աղաթթվում.

$$4Bi + 12HCl + 3O_2 = 4BiCl_3 + 6H_2O:$$

Արսենը ֆոսֆորի նման փոխազդում է հիմքերի խիտ լուծույթների և հալույթների հետ.

$$2As + 6NaOH = Na_3AsO_3 + 3H_2:$$

Ռեակցիան ավելի հեշտ է տեղի ունենում օքսիդիչի (H_2O_2, NaOCl և այլն) առկայությամբ, այդ դեպքում արսենը փոխարկվում է արսենատ իոնի.

$$2As + 6NaOH + 5NaOCl = 2Na_3AsO_4 + 5NaCl + 3H_2O:$$

Անտիմոնը և բիսմուտը այդ պայմաններում հիմքերի հետ չեն փոխազդում, ինչը հնարավորություն է տալիս արսենը տարբերելու անտիմոնից:

Մետաղական **արսենն** օգտագործվում է կիսահաղորդչային նյութերի սինթեզում, ավելացվում է որոշ համահալվածքներին գույնի փոփոխության համար, ինչպես նաև հրազենային կոտորակի ստացման ժամանակ՝ որպես հավելանյութ կապարին (**0,5 %**): Այդ չնչին քանակության ավելացումը բարձրացնում է կապարի կարծրությունը և թույլ է տալիս դրան պնդանալ կաթիլի ձևով՝ խիստ գնդաձև: Արսենի միացությունները օգտագործվում են բժշկության մեջ, կաշվի, ապակու արտադրություններում: Դրանց օգտագործման հիմնական բնագավառն է գյուղատնտեսությունը, որտեղ արսենի տարբեր ածանցյալները թունաքիմիկատներ են:

Անտիմոնի համահալվածքների յուրահատկությունը դրանց կարծրությունն է և սառչելու ժամանակ ընդարձակվելու հատկությունը, որը հնարավորություն է տալիս անտիմոնը օգտագործելու տպագրական և այլ համահալվածքների ստացման համար: Անտիմոնի միացություններն օգտագործում են լուցկու, ապակու, ներկերի և ռեզինի արտադրություններում:

Բիսմուտը հիմնականում օգտագործվում է տարբեր համահալվածքների ստացման համար, որոնց այն սովորաբար տալիս է հեշտահալություն: Այդ համահալվածքները կարևոր են հակահրդեհային ամրանների, ազդանշանային սարքերի և այլ արտադրություններում:

Բիսմուտի միացությունները հիմնականում օգտագործվում են բժշկությունում, ապակու արտադրությունում և կոսմետիկայում:

6.29. ԱՐՍԵՆԻ ԵՎ ԴՐԱ ԾԱՆՐ ՆՄԱՆԱԿՆԵՐԻ ՋՐԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Արսենի ենթախմբի տարրերն ավելի էլեկտրաբացասական են, քան ջրածինը, սակայն էլեկտրաբացասականությունների արժեքների տարբերությունն այնքան էլ մեծ չէ, որը պայմանավորում է հիդրիդների մոլեկուլներում էլեկտրաստատիկ ուժերի փոխներդրումը և դրանց փոքր կայունությունը:

Արսենի և դրա ծանր նմանակների **հիդրիդներում** այդ տարրերին վերագրվող -3 օքսիդացման աստիճանն (հատկապես SbH_3-ի և BiH_3-ի դեպքում) ունի միայն դասակարգման նշանակություն: Այդ տարրերի հիմնական ջրածնային միացությունները եռհիդրիդներ են՝ $ЭH_3$, որոնք սովորական պայմաններում մոլեկուլային կառուցվածքով գազեր են:

Ատոմների չափերի մեծացմանը զուգընթաց Э – H կովալենտային կապի ամրության փոքրացումը անդրադառնում է ջրածնային միացությունների թերմոդիկական կայունության վրա, որը NH_3 – BiH_3 շարքում խիստ ընկնում է (աղ. 6. 11):

Աղյուսակ 6. 11

5-րդ խմբի տարրերի հիդրիդների հատկությունները

Հիդրիդ	Э - H կապի երկարությունը, նմ	HЭH անկյունը, աստիճան	Դիպոլ մոմենտը, D	$t_{հալ}$, °C	$t_{եռ}$, °C	ΔH, կՋ/մոլ	Э - H կապի էներգիան, կՋ/մոլ
NH_3	0,102	107,3	1,48	-78	-33	-46,2	380
PH_3	0,144	93,3	0,55	-134	-88	5,4	323
AsH_3	0,152	92,1	0,17	-116	-62	66,4	281
SbH_3	0,171	91,6	0,04	-88	-17	145,0	250
BiH_3	-	-	-	անկայուն	-	-	-

BiH_3-ի անկայունությունը պայմանավորված է կովալենտ կապի (այն պետք է կապի բիսմուտի մեծ ատոմը ջրածնի փոքր ատոմի հետ) անկայունությամբ: Ենթադրաբար գոյություն ունեցող BiH_3-ում Bi^{3+} – H^- կամ Bi^{3-} – H^+ իոնային կապերի առկայությունը հնարավոր չէ: Առաջինը Bi^{3+}-ի առկայությամբ հիդրիդ իոնի անկայունության պատճառով, իսկ երկրորդը՝ ուժեղ բևեռացնող պրոտոնի առկայությամբ Bi^{3-} իոնի անկայունության պատճառով: Դա ճիշտ է ոչ միայն բիսմուտի, այլ նաև խմբի թեթև նմանակների համար: Այդ պատճառով խմբի տարրերի համար $[H^+]_3[Э^{3-}]$ կամ $[H^-]_3[Э^{3+}]$ իոնային կապով հիդրիդների փոխարեն պետք է սպասել մոլեկուլային կառուցվածք ունեցող և Э – H կովալենտային կապով $ЭH_3$ բաղադրությամբ հիդրիդների առաջացմանը, որը, սակայն, ազոտի և ֆոսֆորի ծանր նմանակների համար չի կարող կայուն լինել:

Արսենի եռհիդրիդը՝ AsH_3 (արսինը), ստացվում է՝ էլեկտրադրական տարրերի (մետաղների) արսենիդների վրա ոչ օքսիդիչ թթուներով ազդելով, կամ թթվային լուծույթում արսենի ցանկացած միացության վերականգնումով.

$$Mg_3As_2 + 6HCl = MgCl_2 + 2AsH_3,$$

$$As_2O_3 + 3Zn + 3H_2SO_4 = 2AsH_3 + 3ZnSO_4 + 3H_2O:$$

Արսինը ցնդող, մոլեկուլային կառուցվածքով կովալենտային միացություն է, արսենի ամենաթունավոր միացություններից մեկն է, որն ունի սխտորի տհաճ հոտ, այն շնչելիս առաջին պահին զգացվում է, այնուհետև չի զգացվում, ինչը հաճախ պատճառ է դառնում արսինով թունավորման:

Արսինի ցնդելիությունը, ջերմային և թերմոդինամիկական կայունությունը ավելի ցածր են, քան ֆոսֆինինը, որը բացատրվում է մեծ մոլեկուլային զանգվածով և **N – P - As** շարքում **Э - H** կովալենտային կապի ամրության նվազումով:

Արսինը ջրում վատ է լուծվում և դրա հետ չի փոխազդում, ջրային լուծույթում գործնականում հիմնային հատկություն չի ցուցաբերում **(pH = 7)**: Ի տարբերություն ամոնիակի և ֆոսֆինի՝ թթուների հետ չի փոխազդում:

Արսինն ունի ավելի ուժեղ արտահայտված վերականգնիչ հատկություն, քան իր թեթև նմանակների ջրածնային միացությունները: Այն ծանր մետաղներին հեշտությամբ վերականգնում է իրենց աղերից, օրինակ.

$$2AsH_3 + 12AgNO_3 + 3H_2O = 12Ag + As_2O_3 + 12HNO_3:$$

Չոր արծաթի նիտրատի հետ արսինը առաջացնում է դեղնագույն կրկնակի աղ՝ $Ag_3As \cdot 3AgNO_3$, որը համարվում է արսինի հայտնաբերման ռեակցիա.

$$AsH_3 + 6AgNO_3 = Ag_3As \cdot 3AgNO_3 + 3HNO_3:$$

Լուծված վիճակում մետաղական կալիում (կամ նատրիում) պարունակող հեղուկ ամոնիակով AsH_3 անցկացնելիս հեղուկը գունավորվում է վառ դեղին գույնով: Ամոնիակի գոլորշիացումից հետո մնում է բավականին կայուն (ջրածնի անջատումով քայքայվում է **100 ^{0}C**-ում), կալիումի ամիդին նմանակ արսենային ածանցյալը $KAsH_2$:

Արսինը ջերմապես անկայուն է և **t > 500 ^{0}C**-ից սկսում է քայքայվել բաղադրիչ մասերի, այդ հատկությունը օգտագործվում է **Մարշի** եղանակով արսենի հայտնաբերման համար:

Եղանակի էությունը հետևյալն է. նյութը, որում ենթադրվում է արսենի առկայությունը (ցանկացած միացության ձևով, որը շատ կարևոր է դատաբժշկությունում)

թթվային միջավայրում մշակում են ցինկով և ստացված արսինը անցկացնում գազայրիչով տաքացվող ապակե խողովակով: Եթե հետազոտվող նյութը արսեն է պարունակում, ապա խողովակի սառը մասը պատվում է արսենի փայլուն շերտով (**«արսենահայելի»**):

$$2AsH_3 = 2As + 3H_2:$$

«Արսենահայելին» լուծում են նատրիումի հիպոքլորիտի հիմնային լուծույթում և արսենը հայտնաբերում:

Արսինի ցնդելիությունը և հեշտ քայքայման հատկությունը օգտագործվում է կիսահաղորդիչային տեխնիկայում կիրառվող հատուկ մաքրությամբ արսեն ստանալու համար:

Արսինի ածանցյալներն են **արսենիդները՝ ԷxAsy**, որոնք նիտրիդների և ֆոսֆիդների նման կարելի է դասակարգել հետևյալ խմբերի.

1. **մոլեկուլային** կառուցվածքով ցնդելի, օրինակ՝ AsH_3:
2. **իոնային** դժվարահալ (**As**-ի միացությունները ալկալիական և հողալկալիական մետաղների հետ):
3. **կովալենտային** չցնդող պոլիմերներ (**AlAs, GaAs** և այլն):
4. **մետաղանման** (**TiAs, NiAs** և այլն):

Արսենիդներում քիմիական կապի տեսակը և դրանց հատկությունները որոշվում են արսենիդ առաջացնող տարրի և արսենի էլեկտրաբացասականությունների տարբերությամբ:

Արսենիդներից ավելի հայտնի է կիսահաղորդչային նյութերի արտադրության ելանյութ հանդիսացող գալիումի արսենիդը՝ **GaAs**, որը ստացվում է գալիումի և արսենի խառնուրդը հալեցնելով:

Գալիումի արսենիդն ունի ալմաստանման կառուցվածք: Ածխածնի, սիլիցիումի և գերմանիումի համեմատությամբ գալիումն ունի արժեքային էլեկտրոնների պակասորդ, որը լրացվում է արսենի էլեկտրոններով, և դրա համար **GaAs**-ը արժեքային էլեկտրոններով հավասարաէլեկտրոնային է նշված տարրերին:

Արսենը ջրածնի հետ առաջացնում է նաև **երկարսին՝ (As_2H_4)**, որն ավելի անկայուն է, քան երկֆոսֆինը, հեշտությամբ քայքայվում է՝ փոխակերպվելով **պինդ արսենաջրածնի՝ $(AsH)_x$** և արսենի:

Անտիմոնի հիդրիդը՝ SbH_3 (ստիբին), ստացվում է նույն եղանակներով, ինչ արսինը: Ստիբինը անդուր հոտով, շատ թունավոր գազ է, ջերմապես և թերմոդինամի-

կորեն ավելի անկայուն, քան իր թեթև նմանակները: Այն ջրում վատ է լուծվում և դիպոլ մոմենտի շատ փոքր արժեքի (D = 0,12) պատճառով, ինչպես և արսինը (D = 0,22), ջրի հետ չի փոխազդում: Օրգանական լուծիչներում ստիբինի լուծելիությունը նկատելիորեն ավելի բարձր է, քան ջրում, օրինակ՝ մեկ ծավալ ծծմբածխածինը կլանում է մինչև 250 ծավալ SbH_3:

Ստիբինի վերականգնիչ հատկություններն ավելի ուժեղ են արտահայտված, քան խմբի ավելի թեթև տարրերի ջրածնային միացություններինը. այն հեշտությամբ օքսիդանում է նույնիսկ NO-ով.

$$4SbH_3 + 6NO = 4Sb + 3N_2 + 6H_2O,$$
$$5SbH_3 + 3NO = 5Sb + 3NH_3 + 3H_2O:$$

Օդում կամ թթվածնի միջավայրում այրվում է բաց կանաչ բոցով.

$$2SbH_3 + 3O_2 = Sb_2O_3 + 3H_2O:$$

Ի տարբերություն արսինի՝ ստիբինը $AgNO_3$-ի լուծույթի հետ փոխազդում է այլ ձևով.

$$3AgNO_3 + SbH_3 = Ag_3Sb + 3HNO_3:$$

Նույն ազդանյութի հանդեպ այդ երկու նյութերի ունեցած տարբեր վարքը հիմք է դրանց տարբերման համար:

Ստիբինը քայքայվում է նույնիսկ սենյակային ջերմաստիճանում, իսկ տաքացման պայմաններում՝ ավելի արագ:

Ստիբինը հայտնաբերվում է նույն եղանակով, ինչ արսինը:

Մարշի եղանակով հայտնաբերման համար, եթե թթվային միջավայրում ցինկով մշակվի արսեն և անտիմոն պարունակող միացությունների խառնուրդը, ապա խողովակի տաքացվող մասում կնստի «անտիմոնահայելին», իսկ սառը մասում՝ «արսենահայելին» (արսենի մեծ ցնդելիության պատճառով): Սա «հայելիների» բնույթի տարբերման մեխանիկական եղանակն է: Դրանց կարելի է տարբերել նաև քիմիական եղանակով: Եթե «արսենահայելին» լուծվում է հիպոքլորիտի հիմնային լուծույթում, ապա «անտիմոնահայելին» չի լուծվում:

Անտիմոնի միացություններն ավելի փոքր էլեկտրաբացասական տարրերի՝ մետաղների հետ (**անտիմոնիդներ**) կարող են ներկայացվել որպես SbH_3-ում ջրածինը համապատասխան կատիոնով տեղակալման արգասիք:

Անտիմոնիդները ստացվում են վակուումում կամ չեզոք միջավայրում անտիմոնը այլ մետաղների հետ հալեցնելիս:

Ալկալիական մետաղների անտիմոնիդները քայքայվում են ջրով, հողալկալիական մետաղների անտիմոնիդները՝ ոչ օքսիդիչ թթուներով, իսկ մնացած մետաղների անտիմոնիդները (**AlSb, Zn_3Sb_2, Cd_3Sb_2** և այլն)՝ օքսիդիչ թթուներով և արքայաջրով: Անտիմոնիդների մեծ մասը ցուցաբերում են կիսահաղորդիչային հատկություններ:

Բիսմուտի հիդրիդը՝ BiH_3 (բիսմուտին) շատ անկայուն է, այն հետքային քանակությամբ ստացվում է մեթիլ բիսմուտինի՝ **(CH_3BiH_2)** քայքայումով, իսկ վերջինս ստացվում է մեթիլբիսմուտքլորիդի և լիթիումի ալյումինահիդրիդի փոխազդեցությամբ.

$$2CH_3BiCl_2 + LiAlH_4 = 2CH_3BiH_2 + LiCl + AlCl_3,$$

$$2CH_3BiH_2 = 2BiH_3 + C_2H_4:$$

Բիսմուտինը շատ անկայուն **($t_{եռ}$ = 17 ^{0}C)** գազ է, որի պատճառով դրա հատկությունները գրեթե ուսումնասիրված չեն: Ի տարբերություն բիսմուտինի՝ բիսմուտիդները կայուն են, ունեն գրեթե նույն հատկությունները, ինչ արսենիդները և անտիմոնիդները, դասակարգվում են դրանց նման:

6.30. ԱՐՍԵՆԻ ԵՆԹԱԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Եթե ազոտի համեմատությամբ ֆոսֆորի թթվածնային միացությունները քիչ են, ապա էլ ավելի քիչ են արսենի և դրա ծանր նմանակների թթվածնային միացությունները:

Արսենը առաջացնում է երկու օքսիդ՝ **As_2O_3** և **As_2O_5**:

Արսենի (III) օքսիդը ստացվում է պարզ նյութերի փոխազդեցությամբ: Ի տարբերություն ֆոսֆորի՝ նույնիսկ թթվածնի ավելցուկի դեպքում առաջանում է **As_2O_3**.

$$4As + 3O_2 = 2As_2O_3:$$

Արսենի (III) օքսիդը ստացվում է նաև արսենի բնական միացությունների, օրինակ՝ սուլֆիդային հանքերի բովման ժամանակ.

$$2FeAsS + 5O_2 = Fe_2O_3 + As_2O_3 + 2SO_2:$$

Շատ գործարաններում, որտեղ մշակվում են արսենային հանքատեսակները, **As_2O_3**, որը հայտնի է նաև **«սպիտակ արսեն»** անվանումով, ստացվում է որպես կողմ-

նակի նյութ՝ սպիտակ ծխի ձևով, այն հայտնի է միջին դարերից և անվանվել է **«հանքային ծուխ»**:

Արսենի (III) օքսիդը կամ արսենային անհիդրիդը քաղցրահամ, սպիտակ փոշի կամ անգույն ապակենման զանգված է, վատ է լուծվում ջրում (մոտ **1մգ/լ**), լավ՝ օրգանական լուծիչներում: Մոտ **200** ^{0}**C**-ում ցնդում է, կայուն է մինչև **1800** ^{0}**C**: As_2O_3-ի գոլորշիներն ունեն As_4O_6 բաղադրությունը, որը պահպանվում է մինչև **800** ^{0}**C**: Հայտնի են As_2O_3-ի չորս ձևափոխություններ, որոնցից մեկը ($t_{հալ}$ = **275** ^{0}**C**) ունի P_4O_6-ի նման կառուցվածք, մնացած ձևափոխությունները կազմված են շերտավոր պոլիմերներում միացած AsO_3 բուրգերից:

Արսենի (III) օքսիդը կամ «սպիտակ արսենը» դեռևս միջին դարերից ունի տխրահռչակ համբավ, որպես ամենատարածված թույներից մեկը: Ոչ քիմիական գրականություններում նշվող **«արսենով»** թունավորման տակ պետք է հասկանալ հենց As_2O_3: Մարդու համար **0,1 գ** As_2O_3-ը արդեն մահացու է, թունավորումը ուղեկցվում է որովայնի ցավերով, սրտխառնոցով և լուծով: Թունավորման դեպքում հակաթույն է **MgO**-ի սուսպենզիան կամ $Fe(OH)_3$-ը, որոնք As_2O_3-ին փոխարկում են անլուծելի միացությունների: Մարդու օրգանիզմի հրաշալի հատկություն է այն, որ As_2O_3-ի քիչ-քիչ քանակության ընդունման դեպքում օրգանիզմը վարժվում է դրան:

Արսենի (III) օքսիդը թթվայինի գերակշռմամբ ունի երկդիմի հատկություններ.

$$As_2O_3 + 4NaOH = 2Na_2AsO_3 + 3H_2O,$$

$$As_2O_3 + 6HCl = 2AsCl_3 + 3H_2O:$$

Ֆոսֆորային անհիդրիդի նման As_2O_3-ն ունի վերականգնիչ հատկություն.

$$As_2O_3 + 2I_2 + 5H_2O = 2H_3AsO_4 + 4HI:$$

Արսենի (III) օքսիդը ելանյութ է արսենի մնացած ածանցյալների ստացման համար: Այն անմիջականորեն օգտագործվում է ապակու արտադրությունում (ապակին գունազրկելու համար) և բժշկության մեջ, սակայն դրա կիրառման հիմնական բնագավառը գյուղատնտեսությունն է, որտեղ օգտագործվում է որպես վնասատուների դեմ պայքարի միջոց:

Արսենի (V) օքսիդը կամ արսենական անհիդրիդը ջերմապես անկայուն միացություն է, որի պատճառով այն հնարավոր չէ ստանալ պարզ նյութերից:

Արսենական անհիդրիդը ստացվում է **170** ^{0}**C**-ում արսենական թթվի ջրազրկումով.

$$2H_3AsO_4 = As_2O_5 + 3H_2O:$$

Ավելի բարձր ջերմաստիճանում As_2O_5-ը կորցնում է թթվածին՝ փոխարկվելով արսենային անհիդրիդի.

$$As_2O_5 = As_2O_3 + O_2:$$

Արսենի (V) օքսիդը եռաչափ հիմնակմախքում միացված AsO_4 քառանիստից և AsO_6 ութանիստից կազմված բարդ կառուցվածքով սպիտակ փոշի է: Լավ լուծվում է ջրում՝ փոխարկվելով արսենական թթվի: Ցածր ջերմաստիճաններում (մոտ – 30 ^{0}C) հնարավոր է անջատել $As_2O_5 \bullet 7H_2O$ բյուրեղահիդրատը: Այն իր բաղադրությամբ համապատասխանում է $H_7[AsO_6]$ թթվին, որից ստացվում են մի շարք տարաբազմաթթուներ և դրանց աղերը (նման ֆոսֆորի նմանատեսակ միացություններին), որոնցից շատերը սովորական ջերմաստիճանում բավականին կայուն են:

Եթե P_2O_5-ին օքսիդիչ հատկությունը գրեթե բնութագրական չէ, ապա As_2O_5-ը հանդիսանում է օքսիդիչ, օրինակ՝

$$As_2O_5 + 10HCl = 2AsCl_3 + 2Cl_2 + 5H_2O:$$

Անտիմոնը թթվածնի հետ առաջացնում է երեք միացություն՝ Sb_2O_3, Sb_2O_4 և Sb_2O_5:

Անտիմոնի (III) օքսիդը՝ Sb_2O_3 (անտիմոնային անհիդրիդ), ստացվում է ուղղակի սինթեզով՝ հալված անտիմոնի օքսիդացումով.

$$4Sb + 3O_2 = 2Sb_2O_3:$$

Ստացվում է նաև անտիմոնային թթվի՝ H_3SbO_3 ($Sb(OH_3)$), ինչպես նաև հիդրոքսոկոմպլեքսների ջրազրկումով.

$$2H_3[Sb(OH)_6] = 2Sb(OH)_3 + 6H_2O = Sb_2O_3 \bullet 3H_2O + 6H_2O:$$

Բացի նշված եղանակներից՝ այն կարելի է ստանալ նաև անտիմոնի (III) քլորիդի աղաթթվային լուծույթից՝ մինչև թույլ հիմնային ռեակցիա նատրիումի կարբոնատ ավելացնելով.

$$2SbCl_3 + 3Na_2CO_3 = Sb_2O_3 + 6NaCl + 3CO_2:$$

Անտիմոնի (III) օքսիդը սպիտակ նյութ է և հալման ջերմաստիճանից ցածր ջերմաստիճանում ($t_{հալ}$ = 652 ^{0}C) ցնդում է: Sb_2O_3-ի գոլորշիների բաղադրությունը համապատասխանում է Sb_2O_6 բանաձևին, որի մոլեկուլն ունի P_4O_6-ի և As_4O_6-ի նման կառուցվածք:

Անտիմոնային անհիդրիդը գոյություն ունի երկու բյուրեղական ձևափոխություններով. 570 ^{0}C-ից ցածր կայուն է **խորանարդային** կառուցվածքը (սենարմոնտիտ հանքա-

տեսակը), իսկ դրանից բարձր ջերմաստիճանում՝ **շեղանկյունային** ձևափոխությունը (վալենտինիտ հանքատեսակը):

Անտիմոնի (III) օքսիդը ջրում չի լուծվում, սակայն փոխազդում է թթուների, հիմքերի և կալիումի հիդրոտարտատի (գինեթթվի կալիումի թթու աղ) հետ.

$$Sb_2O_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2O,$$

$$Sb_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O = 2Na[Sb(OH)_4],$$

$$Sb_2O_3 + 2KHC_4H_4O_6 = 2K](SbOH)C_4H_3O_6] + H_2O:$$

Նույն բաղադրությամբ արսենի և բիսմուտի օքսիդների համեմատությամբ Sb_2O_3-ի յուրահատկությունն այն է, որ 500 ^0C տաքացնելիս փոխարկվում է Sb_2O_4-ի: Հետաքրքիր է, որ անտիմոնի բարձրարժեք օքսիդը (Sb_2O_5), տաքացնելիս ($t > 920\ ^0C$) նույնպես փոխարկվում է Sb_2O_4-ի.

$$Sb_2O_3 \xrightarrow{+O_2} Sb_2O_4 \xleftarrow{-O_2} Sb_2O_5:$$

Անտիմոնի (III) օքսիդը օժտված է օքսիդավերականգնման երկակիությամբ՝ այսպես ցուցաբերելով վերականգնիչ հատկություն, այն պասիվ մետաղների աղերից վերականգնում է դրանց, օրինակ.

$$Sb_2O_3 + 4AgNO_3 + 4NH_3 + 5H_2O = 4Ag + 2H_3SbO_4 + 4NH_4NO_3:$$

Տաքացման պայմաններում փոխազդում է ուժեղ վերականգնիչների հետ որպես օքսիդիչ.

$$Sb_2O_3 + 3H_2\ (C,\ Al.\ Mg\ և\ այլն) = 2Sb + 3H_2O:$$

Անտիմոնի խառը արժեքային օքսիդը (Sb_2O_4), որը պարունակում է անտիմոնի տարբեր (+3 և +5) օքսիդացման աստիճաններով ատոմներ, ինչպես նշվել է, ստացվում է չոր օդում անտիմոնի եռարժեք և հնգարժեք օքսիդների տաքացումով: Sb_2O_4-ը սպիտակադեղնավուն փոշի է, ջրում չի լուծվում, ի տարբերություն Sb_2O_3-ի՝ չի ցնդում: Ունի երկդիմի հատկություններ.

$$Sb_2O_4 + 8HCl = SbCl_3 + SbCl_5 + 4H_2O,$$

$$Sb_2O_4 + 2NaOH = Na_2Sb_2O_5 + H_2O:$$

Իհարկե, Sb_2O_4-ի և HCl-ի փոխազդեցությունը կարելի է պատկերացնել նաև այլ ընթացքով.

$$Sb_2O_4 + 8HCl = 2SbCl_3 + Cl_2 + 4H_2O,$$

որտեղ երևում է Sb_2O_4-ի բաղադրության մեջ գտնվող Sb^{5+}-ի օքսիդիչ հատկությունը:

Անտիմոնին բավականին բնութագրական այդ օքսիդը բարձր ջերմաստիճանում կորցնում է թթվածին՝ փոխարկվելով Sb_2O_3-ի: Այն վերականգնվում է նույն վերականգնիչներով և նույն պայմաններում, ինչ Sb_2O_3-ը:

Անտիմոնի բարձրարժեք օքսիդը՝ Sb_2O_5 (անտիմոնական անհիդրիդ), ստացվում է **275 ^{0}C**-ում մետաղական անտիմոնի և խիտ ազոտական թթվի փոխազդեցությամբ.

$$2Sb + 10HNO_3 = Sb_2O_5 \cdot H_2O + 10NO_2 + 4H_2O,$$

անտիմոնատների վրա ուժեղ թթուներով ազդելով.

$$2K[Sb(OH)_6] + H_2SO_4 + Sb_2O_5 \cdot H_2O + 6H_2O,$$

ինչպես նաև $SbCl_5$-ի և ամոնիակի ջրային լուծույթի փոխազդեցությամբ.

$$2SbCl_5 + 10NH_3 \cdot H_2O = Sb_2O_5 \cdot H_2O + 10NH_4Cl + 4H_2O:$$

Նշված բոլոր դեպքերում Sb_2O_5-ը ստացվում է հիդրատի ձևով, որը չորացնում են **380 ^{0}C**-ում: Անջուր վիճակում Sb_2O_5 կարելի է ստանալ անտիմոնական թթվի ջրազրկումով կամ մետաղական անտիմոնը օզոնով օքսիդացնելով.

$$2(H_3SbO_4 \cdot nH_2O) = (3 + 2n)H_2O + Sb_2O_5,$$
$$4Sb + 4O_3 = 2Sb_2O_5 + O_2:$$

Անտիմոնի (V) օքսիդը դեղին գույնի պինդ նյութ է, որի եռաչափ կառուցվածքը կազմված է կողերով և գագաթներով միացած $[SbO_6]$ ութանիստերից: Վատ է լուծվում ջրում, բայց խոնավ լակմուսի թուղթը գունավորում է կարմիր գույնով: Անտիմոնի (V) օքսիդը լավ լուծվում է խիտ աղաթթվում և հիմքերի խիտ լուծույթներում.

$$Sb_2O_5 + 16HCl = 2H_3[SbCl_6] + 2Cl_2 + 5H_2O,$$
$$Sb_2O_5 + 2KOH + 5H_2O = 2K[Sb(OH)_6]:$$

Sb_2O_5-ը, ալկալիական մետաղների կարբոնատների կամ M^+, M^{2+} և M^{3+} օքսիդների հետ հալեցնելով, ստացվում են տարբեր բաղադրության խառը օքսիդներ, օրինակ՝ **1 : 1** հարաբերության դեպքում՝ $M_2O \cdot Sb_2O_5$, $MO \cdot Sb_2O_5$ և $M_2O_3 \cdot Sb_2O_5$:

Ուժեղ վերականգնիչների (H_2, C և այլն) ազդեցությամբ բարձր ջերմաստիճանում Sb_2O_5-ը վերականգնվում է մետաղական անտիմոնի: Վերականգնումը տեղի է ունենում աստիճանական. նախ առաջանում են անտիմոնի ցածրարժեք օքսիդներ, այնուհետև՝ մետաղական անտիմոն:

Բարձր ջերմաստճանում Sb_2O_5-ը փոխազդում է Cl_2-ի և S-ի հետ.

$$2Sb_2O_5 + 6Cl_2 = 4SbCl_3 + 5O_2,$$

$$2Sb_2O_5 + 13S = 4SbS_3 + 5SO_2:$$

Անտիմոնի օքսիդներն ունեն օգտագործման լայն բնագավառներ: Հնգօքսիդն օգտագործվում է անտիմոնատների ստացման ժամանակ, ինչպես նաև որպես խեցեգործական ելանյութ: Եռօքսիդը միջանկյալ նյութ է՝ գերմաքուր անտիմոնի ստացման համար, նաև արծնի, ապակու և ջնարակի բաղադրիչ է, օգտագործվում է որպես գունանյութ (անտիմոնային սպիտակ):

Բիսմուտը առաջացնում է BiO, Bi_2O_3, BiO_2 **և** Bi_2O_5 (որը մաքուր վիճակում ստացված չէ) օքսիդների շարք: Բիսմուտին առավել բնութագրական է **+3** օքսիդացման աստիճանը:

Բիսմուտի (II) օքսիդը ստացվում է բիսմուտի (III) օքսիդը մետաղական բիսմուտով վերականգնելիս.

$$Bi_2O_3 + Bi = 3BiO:$$

Սովորական պայմաններում սևամոխրագույն կայուն նյութ է: Խոնավ օդում տաքացնելիս օքսիդանում է.

$$4BiO + O_2 = 2Bi_2O_3:$$

Տաքացման պայմաններում վերականգնիչներով հեշտությամբ վերականգնվում է մետաղական բիսմուտի.

$$BiO + CO = Bi + CO_2,$$

իսկ CO_2-ով կամ HCl-ով ազդելիս անհամամասնացվում.

$$5BiO + CO_2 = 2Bi_2O_3 + Bi + CO,$$

$$3BiO + 6HCl = 2BiCl_3 + Bi + 3H_2O:$$

Բիսմուտի (III) օքսիդը (Bi_2O_3) ստացվում է բիսմուտի նիտրատի շիկացումով, մետաղական բիսմուտի օքսիդացումով, բիսմուտի միացությունները սոդայի կամ պոտաշի հետ հալելով, ինչպես նաև բիսմուտի (III) սուլֆիդի օքսիդացումով.

$$4Bi(NO_3)_3 = 2Bi_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2,$$

$$2BiCl_3 + 3Na_2CO_3 = Bi_2O_3 + 6NaCl + 3CO_2,$$

$$2Bi_2S_3 + 9O_2 = 2Bi_2O_3 + 6SO_2:$$

Բիսմուտի (III) օքսիդը դեղին գույնի պինդ նյութ է, ունի աղավաղված :BiO_5 կեղծ ութանիստերից կազմված կառուցվածք:

Ի տարբերություն 15-րդ խմբի տարրերի եռօքսիդների՝ Bi_2O_3-ը թթվային և նույնիսկ երկդիմի հատկություններ չի ցուցաբերում, ունի միայն հիմնային հատկություն, որի պատճառով չի հանդիսանում անհիդրիդ:

Բիսմուտի (III) օքսիդը ջրում չի լուծվում, գործնականորեն չի փոխազդում հիմքերի լուծույթների հետ, իսկ հիմքերի կամ մետաղների օքսիդների հետ հալումը չի ուղեկցվում օքսոանիոնում բիսմուտ պարունակող աղերի առաջացմամբ: Թթուներում արագորեն լուծվում է՝ առաջացնելով Bi^{3+} կատիոն պարունակող աղեր, օրինակ՝

$$Bi_2O_3 + 6HCl = 2BiCl_3 + 3H_2O:$$

Տաքացման ժամանակ վերականգնիչները (ջրածին, ածխածին, ածխածնի օքսիդ, ցիանիդներ, կալցիումի կարբիդ և այլն) Bi_2O_3-ին հեշտությամբ վերականգնում են, օրինակ՝

$$Bi_2O_3 + 3CO = 2Bi + 3CO_2,$$
$$5Bi_2O_3 + 3CaC_2 = 10Bi + 3CaO + 6CO_2:$$

Բիսմուտի (III) օքսիդը օգտագործվում է գունավոր ապակու և հիմնային կուտակիչների կատոդների արտադրությունում, ինչպես նաև բիսմուտի օրգանական ածանցյալների ստացման համար:

Բիսմուտի (IV) օքսիդը (Bi_2O_4 կամ BiO_2) ստացվում է մետաղական Bi-ը կամ Bi_2O_3-ը օզոնով օքսիդացնելիս.

$$2Bi + 2O_3 = 2BiO_2 + O_2,$$
$$Bi_2O_3 + O_3 = 2BiO_2 + O_2:$$

Բիսմուտի (IV) օքսիդը օդում և թթվածնի միջավայրում կայուն դեղնադարչնագույն փոշի է, 300-325 ^{0}C-ում քայքայվում է.

$$4BiO_2 = 2Bi_2O_3 + O_2:$$

Ունի օքսիդիչ հատկություն. քլորաջրածնին օքսիդացնում է մինչև Cl_2, իսկ Mn^{2+}-ին մինչև MnO_4^-:

$$2BiO_2 + 8HCl = 2BiCl_3 + Cl_2 + 4H_2O,$$
$$10BiO_2 + 2MnSO_4 + 13H_2SO_4 = 5Bi_2(SO_4)_3 + 2HMnO_4 + 12H_2O:$$

Բիսմուտի (IV) օքսիդը կարելի է վերականգնել՝ ջրածնի կամ ածխածնի օքսիդի հետ տաքացնելով, ընդ որում՝ կախված ջերմաստիճանից այն կարող է վերականգնվել կամ ցածրարժեք օքսիդի կամ մետաղական բիսմուտի.

$$BiO_2 + H_2 \xrightarrow{265-300\ ^0C} BiO + H_2O,$$

$$BiO_2 + H_2 \xrightarrow{t>300\ ^0C} BiO + 2H_2O,$$

$$2BiO_2 + CO \xrightarrow{200\ ^0C} Bi_2O_3 + CO_2,$$

$$BiO_2 + CO \xrightarrow{250\ ^0C} BiO + CO_2:$$

Բիսմուտի բարձրարժեք օքսիդը մաքուր վիճակում ստացված չէ սևադարչնագույն նստվածքը, որը ստացվում է բիսմուտատների թթվեցման ժամանակ $Bi_2O_5 \cdot nH_2O$ հիդրատն է, որը քայքայվում է ջրազրկելու փորձի ժամանակ: Հարկ է նշել, որ ըստ որոշ գրականական տվյալների՝ բիսմուտատների թթվեցման ժամանակ ստացվում է բիսմուտի (IV) օքսիդ.

$$4NaBiO_3 + 4HNO_3 = 4BiO_2 + 4NaNO_3 + 2H_2O + O_2:$$

6.31. ՕՔՍԻՀԻԴՐԱՏՆԵՐԸ ԵՎ ԴՐԱՆՑ ԱՂԵՐԸ

Արսեն-անտիմոն-բիսմուտ շարքում ատոմի շառավղի աճմանը զուգահեռ $Э(OH)_3$ հիդրօքսիդների թթվային հատկությունները նվազում են, իսկ հիմնայինը՝ աճում: **Արսենային թթուն (H_3AsO_3),** ցուցաբերում է թթվային հատկություններ, **անտիմոնի (III) հիդրօքսիդը** երկդիմի է, իսկ **բիսմուտի (III) հիդրօքսիդը** հիմք է: Պետք է նշել, որ $Э(OH)_3$ բաղադրությամբ հիդրօքսիդը պինդ վիճակում հայտնի է միայն բիսմուտի համար, անտիմոնի դեպքում հաջողվում է անջատել միայն փոփոխական քանակությամբ ջուր պարունակող հիդրատացված օքսիդ՝ $Sb_2O_3 \cdot nH_2O$, այն դեպքում, երբ H_3AsO_3-ը գոյություն ունի միայն ջրային լուծույթում՝ As_2O_3-ի ջրում լուծման ժամանակ:

Սպեկտրային եղանակով ապացուցված է, որ ջրային լուծույթում **արսենային թթվի** մոլեկուլներն ունեն $As(OH)_3$-ի բուրգի ձևը, որը համաձայնեցվում է արսենի ատոմի մոտ չբաժանված էլեկտրոնային զույգի առկայության հետ: Արսենային թթվի լուծույթում փոքր կոնցենտրացիայով առկա են նաև $[As(OH)_2O]^-$ $[As(OH)O_2]^{2-}$ և $[AsO_3]^{3-}$ անիոնները, ինչը վկայում է դրա մասնակի դիսոցման մասին:

Ի տարբերություն ֆոսֆորային թթվի՝ արսենային թթուն As – H կապ չի պարունակում: Եզրային թթվածնի ատոմների բացակայությունը բացատրում է արսենային թթվի թույլ թթվային հատկությունը ($K = 6 \cdot 10^{-10}$):

Արսենային թթուն ցուցաբերում է թույլ արտահայտված երկդիմի հատկություններ, որը, սակայն, դրան այդքան էլ բնութագրական չէ, քանի որ հիմնային դիսոցման հաստատունը.

$$As(OH)_3 = As(OH)^{2+} + OH^-,\ K=10^{-14}$$

հինգ կարգով փոքր է թթվային դիսոցման հաստատունից:

Արսենային թթվի երկդիմությունը բնութագրող հավասարակշռությունը կարելի է ներկայացնել հետևյալ ձևով.

$$H_2O + H^+ + ASO_2^- \leftrightarrows H_3AsO_3 \leftrightarrows As(OH)_3 \leftrightarrows As^{3+} + 3OH^-:$$

Հավասարակշռությունը մինչև վերջ (և ձախ, և աջ) կարելի է տեղաշարժել միայն ուժեղ թթվային կամ ուժեղ հիմնային միջավայրերում:

Արսենային թթվի աղերն հիմնականում ստացվում են արսենային անհիդրիդի և հիմքերի փոխազդեցությամբ.

$$As_2O_3 + 6NaOH = 2Na_3AsO_3 + 3H_2O:$$

Ջրում լուծելի են միայն ալկալիական մետաղների **արսենիտները:**

Արսենային թթուն և դրա աղերն ունեն վերականգնիչ հատկություններ.

$$H_3AsO_3 + I_2 + H_2O = H_3AsO_4 + 2HI,$$

$$Na_3AsO_3 + I_2 + 2NaOH = Na_3AsO_4 + 2NaI + H_2O:$$

Արսենային թթվի մետաձևը՝ $HAsO_2$, ստացված չէ, սակայն դրա ածանցյալները՝ **մետաարսենիտները** (օրինակ՝ $NaAsO_2$), հայտնի են: Պինդ վիճակում մետաարսենիտները թթվածնի ատոմներով կապված AsO_3 բուրգերից կազմված պոլիմերներ են:

Արսենիտներից շատերը բույսերի բուժանյութ են, այսպես՝ լայնորեն կիրառվում են **ֆունգիցիդները՝** $Ca(AsO_2)_2$, $NaAsO_2$, **Շելլեի կանաչը՝** $Cu(AsO_2)_2$ և **«փարիզյան կանաչը»՝** $Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(CH_3COO)_2$:

Օրթոարսենական կամ արսենական թթուն (H_3AsO_4) ստացվում է As_2O_5-ը ջրում լուծելիս, As_2O_5-ը 50 %-անոց կամ խիտ ազոտական թթվով օքսիդացնելիս.

$$As_2O_3 + 2HNO_3 + 2H_2O = 2H_3AsO_4 + NO + NO_2:$$

Բերված ռեակցիայում արսենական թթվի հետ միաժամանակ ստացվում է նիտրացման համար օգտագործվող (օրգանական քիմիայում) ազոտի (IV) և (II) օքսիդների հավասարամոլային խառնուրդ:

Խիտ ազոտական թթվով As_2O_3-ի օքսիդացման ժամանակ ստացվում է NO_2.

$$As_2O_3 + 4HNO_{3(խ)} + H_2O = 2H_3AsO_4 + 4NO_2:$$

Լուծույթի գոլորշիացման ժամանակ արսենական թթուն բյուրեղանում է հիդրատի ձևով՝ $2H_3AsO_4 \cdot H_2O$, որը զգույշ տաքացման ժամանակ ջրազրկվում է:

Իր կառուցվածքով և թթվային հատկություններով արսենական թթուն հիշեցնում է օրթոֆոսֆորական թթուն, չնայած ուժեղությամբ մի քիչ զիջում է՝ $K_1 = 6,3 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-7}$, $K_3 = 3,2 \cdot 10^{-12}$ (25 ^{0}C):

Չնայած նրան, որ H_3AsO_4-ի թթվային հատկություններն արտահայտված են բավականին ուժեղ, այն ցուցաբերում է **երկդիմություն**: Հիմնային միջավայրում ավելի կայուն են արսենատ անիոնները, իսկ ուժեղ թթվային միջավայրում՝ $As^{5+} \cdot aq$ կատիոնները:

Արսենական թթվի դիսոցումը տեղի է ունենում աստիճանական, ուժեղ թթվային և ուժեղ հիմնային միջավայրերում: Դրա վիճակը կարելի է ներկայացնել հետևյալ կարճ սխեմայով.

$$3H^+ + AsO_4^{3-} \leftrightarrows H_3AsO_4 \underset{\rightleftarrows}{+H_2O} As(OH)_5 \leftrightarrows As^{5+} \cdot aq + 5OH^-$$

Արսենական թթուն ցուցաբերում է օքսիդիչ հատկություններ.

$$H_3AsO_4 + HI = H_3AsO_3 + I_2 + H_2O:$$

Լինելով եռհիմն թթու՝ արսենական թթուն առաջացնում է երեք տեսակի աղեր, օրինակ՝ Na_3AsO_4, NaH_2AsO_4, NaH_2AsO_4, որոնք հաճախ նույնաձև են համապատասխան ֆոսֆատներին: Այսպես՝ արծաթի իոնները չեզոք կամ թույլ հիմնային լուծույթներից նստեցնում են Ag_3AsO_4, որը, ի տարբերություն ֆոսֆատի, դարչնագույն է («սուրճը կաթի հետ»).

$$NaH_2AsO_4 + 3AgNO_3 + 2NaOH = Ag_3AsO_4 + 3NaNO_3 + 2H_2O:$$

Բերված ռեակցիան համարվում է արսենատ իոնի որոշման որակական ռեակցիա, իսկ թույլ հիմնային կամ չեզոք միջավայրում ռեակցիայի իրականացման պատճառ է այն, որ թթվային միջավայրում արծաթի արսենատը լուծվում է, իսկ ուժեղ հիմնային միջավայրում փոխարկվում է Ag_2O-ի:

Տաքացման ժամանակ թթու աղերի ջրազրկումը տեղի է ունենում նույն ձևով, ինչ համապատասխան ֆոսֆատինը.

$$NaH_2AsO_4 \xrightarrow{90\ ^0C} Na_2H_2As_3O_7 \xrightarrow{135\ ^0C} Na_2H_2As_3O_{10} \xrightarrow{230\ ^0C} (NaAsO_3)_n:$$

Մետաարսենատ իոնը ունի կամ պոլիմերային կառուցվածք $(NaAsO_3)_n$ կամ օղակաձև $(NaAsO_3)_3$:

Ալկալիական մետաղների **արսենատները** հարմար է ստանալ՝ հիմքի հալույթում արսենը, արսենային անհիդրիդը կամ արսենիտները քլորատով կամ պերօքսիդով օքսիդացնելով, օրինակ՝

$$As_2O_3 + 2Na_2O_2 + 2NaOH = 2Na_3AsO_4 + H_2O:$$

Անտիմոնային թթուն (H_3SbO_3) կամ **անտիմոնի հիդրօքսիդը** $(Sb(OH)_3)$ ջրում Sb_2O_3-ի անլուծելիության պատճառով ստանում են անտիմոնի (III) հալոգենիդների կամ լուծելի այլ աղերի հիդրոլիզով, ինչպես նաև՝ անտիմոնի (III) աղերի լուծույթների վրա հիմք կամ կարբոնատ ավելացնելով: Այսպես, եթե թթվեցրած $SbCl_3$-ի ջրային լուծույթի վրա սառը պայմաններում աստիճանաբար ավելացվի հիմք, ապա հիդրոլիզի արգասիքների նստվածքում կլինի նաև անտիմոնային թթու:

Ինքնուրույն վիճակում անտիմոնային թթուն (կամ հիդրօքսիդը) հնարավոր չէ ստանալ: Դոնդողանման $Sb(OH)_3$-ի արտաքին ոլորտի ջրազրկման փորձերի ժամանակ տեղի է ունենում Sb_2O_3-ի փոխարկումով անտիմոնային թթվի ջրազրկում, որը պահպանում է այս կամ այն քանակով «մնացորդային ջուր» $Sb_2O_3 \cdot nH_2O$.

$$2SbCl_3 + 3Na_2CO_3 + nH_2O = Sb_2O_3 \cdot nH_2O + 3CO_2 + 6NaCl,$$

սակայն պարզության համար բանաձևը այսուհետ կներկայացվի H_3SbO_3-ի կամ $Sb(OH)_3$-ի ձևով:

Անտիմոնային թթվի նստվածքը Sb^{3+}-ի անիոնային ձևի առաջացումով (**անտիմոնատ** (III) կամ **անտիմոնիտ**) լուծվում է հիմքի ավելցուկում, որը հիդրօքսոկոմպլեքս է.

$$Sb(OH)_3 \xrightarrow{3OH^-} [Sb(OH)_6]^{3-}:$$

Անտիմոնի հիդրօքսիդի նստվածքը լուծվում է նաև թթուներում, այսինքն՝ այն **երկդիմի** է.

$$Sb(OH)_2^+ + OH^- \rightleftarrows Sb(OH)_3 = H_3SbO_3 \rightleftarrows H_2SbO_3^- + H^+:$$

Քանի որ **անտիմոնիտները** թույլ և անկայուն անտիմոնային թթվի ածանցյալներ են, ապա դրանք հեշտությամբ հիդրոլիզվում են: Դրանց հիմնային լուծույթի վրա զգուշորեն հանքային թթու ավելացնելիս կարելի է ստանալ անտիմոնային թթու, օրինակ.

$$Na[Sb(OH)_4] + HCl = Sb(OH)_3 + NaCl + H_2O:$$

Հիդրոքսոկոմպլեքսային անտիմոնիտներից բացի՝ գոյություն ունեն նաև պինդ անտիմոնիտներ, որոնք ստացվում են անտիմոնի (III) օքսիդի և հիմքերի խառնուրդ հալույթից, օրինակ՝

$$Sb_2O_3 + 2NaOH = 2NaSbO_2 + H_2O:$$

Անտիմոնի (III) միացությունները կովալենտային են, այդ պատճառով հնարավոր է ստանալ միայն անջուր միջավայրում: Այսպես՝ $Sb_2(SO_4)_3$-ը ստացվում է երկծծմբական (պիրոծծմբական) թթվի և անտիմոնի փոխազդեցությամբ.

$$2Sb + 6H_2S_2O_7 = Sb_2(SO_4)_3 + 6H_2SO_4 + 3SO_2,$$

իսկ օգտագործելով ազոտական անհիդրիդ՝ հնարավոր է ստանալ $Sb(NO_3)_3$.

$$SbCl_3 + 3N_2O_5 = Sb(NO_3)_3 + 3NO_2Cl:$$

Ձրային լուծույթում երկու աղերն էլ ակնթարթորեն հիդրոլիզվում են՝ առաջացնելով տարբեր օքսո- և հիդրոքսո- ձևերի խառնուրդներ, օրինակ՝ $Sb_4O_4(OH)_2(NO_3)_2$, $Sb_4O_5(OH)(NO_3)$, $Sb_2O_7(SO_4)_2$, որոնք բոլորն էլ թթվածնի կամրջակով կապված, կամրջակային նիտրատային կամ սուլֆատային խմբեր պարունակող Sb_2O_3 բուրգերից կազմված պոլիմերներ են:

Նախկինում, երբ այդ միացությունների կառուցվածքը հայտնի չէր, քանի որ դրանցում քանակաչափական բաղադրությունը մոտավոր համապատասխանում է Sb: O = 1 : 1 հարաբերությանը, ապա դրանք պայմանականորեն անվանում էին անտիմոնիլի (SbO^+) աղեր: Օրինակ՝ $Sb_4O_4(OH)_2(NO_3)_2$-ը կարելի է ներկայացնել $(SbO)_2(OH)(NO_3)$ տեսքով:

Անտիմոնիլի աղերի բաղադրությանը լիարժեք համապատասխանում են միայն **օքսոհալոգենիդները**, օրինակ՝ SbOCl (անտիմոնիլ քլորիդ), որը սպիտակ նստվածքի ձևով ստացվում է աղաթթվում լուծված $SbCl_3$-ի լուծույթի նոսրացման ժամանակ. Սակայն նշված միացությունը իրականում նույնպես չի պարունակում SbO^+, այն ունի շերտավոր կառուցվածք, որում քլորի ատոմները ծառայում են որպես անտիմոնի ատոմներ պարունակող շերտերի կապակցող կամրջակներ (նկ. 6. 22):

Նկ. 6. 22. Անտիմոնի քլորիդի (SbOCl) մոլեկուլի կառուցվածքը. տարածական կառուցվածքը (ա), պրոյեկցիան (բ):

Անտիմոնական թթուն H_3SbO_4 հեշտորեն ստացվում է անտիմոնի (V) հալոգենիդների հիդրոլիզով, օրինակ՝

$$SbCi_5 + 4H_2O = H_3SbO_4 + 5HCl:$$

Ստացման եղանակ է նաև խիտ ազոտական թթվով Sb_2O_3-ի օքսիդացումը.

$$Sb_2O_3 + 4HNO_3 + H_2O = 2H_3SbO_4 + 4NO_2:$$

Երբեմն անտիմոնական թթու անվանում են նաև իր **անհիդրիդին՝** Sb_2O_5, որը խոնավ վիճակում աննշան աստիճանով դիսոցվում է.

$$Sb_2O_5 + 7H_2O \leftrightarrows 2H^+ + 2[Sb(OH)_6]^-:$$

Անտիմոնական թթուն ջրում վատ լուծվող պինդ նյութ է: Քանի որ այն միշտ հիդրատացված է, H_3SbO_4 բանաձևը պայմանական է, իսկ դրանում ջրի պարունակությունը կախված է սինթեզի պայմաններից:

$H[Sb(OH)_6]$-ի թթվային դիսոցման հաստատունը հավասար է $4,0 \cdot 10^{-5}$:

Անտիմոնական թթուն ջերմապես անկայուն է և տաքացնելիս կորցնում է հիդրատային և թույլ կապված կառուցվածքային ջուրը՝ փոխարկվելով Sb_2O_5-ի:

Անտիմոնական թթվի աղերը՝ **անտիմոնատները**, ստացվում են Sb_2O_5-ը հիմքում լուծելիս: Դրանք ջրային լուծույթում գոյություն ունեն $[Sb(OH)_6]^-$ իոնի ձևով.

$$Sb_2O_5 + 2NaOH + 5H_2O = 2Na[Sb(OH)_6],$$

իսկ թույլ հիմնային միջավայրում խտացվում են բարդ բազմամիջուկային օքսոհիդրո-**կոմպլեքսի** ձևով, օրինակ՝ $[Sb_8O_{12}(OH)_{20}]^-$:

Մետաղների օքսիդների կամ հիդրոքսիդների հետ Sb_2O_5-ը հալեցնելիս, կախված սինթեզի պայմաններից, կարելի է պինդ վիճակում ստանալ **մետա-**, **օրթո-** և **պիրոան-տիմոնատներ** ($NaSbO_3$, Na_3SbO_4 և $Na_4Sb_2O_7$), օրինակ՝

$$Sb_2O_5 + 2NaOH = 2NaSbO_3 + H_2O:$$

Պինդ անտիմոնատները չեն պարունակում առանձին անտիմոնատ իոններ, ան-տիմոնի ատոմները գտնվում են թթվածնի ատոմի միջոցով շղթայում և շերտում իրար միացած SbO_6 ութանիստի կենտրոնում: Անջուր մետաանտիմոնատներ ստացվում են նաև ջրային լուծույթում ստացված հեքսաանտիմոնատների ջրազրկմամբ.

$$Na[Sb(OH)_6] \xrightarrow{t^0} NaSbO_3 + 3H_2O,$$

ինչպես նաև՝ անտիմոնի օքսիդները կարբոնատների հետ հալեցնելով, օրինակ՝

$$Sb_2O_3 + Na_2CO_3 + O_2 = 2NaSbO_3 + CO_2,$$

$$Sb_2O_5 + K_2CO_3 = 2KSbO_3 + CO_2:$$

Կալիումի անտիմոնատի վրա ջրով ազդելիս ստացվում է կալիումի **երկհիդրոպի-րոանտիմոնատի** լուծույթ.

$$2KSbO_3 + H_2O = K_2H_2Sb_2O_7,$$

լուծույթից այն բյուրեղանում է հեքսահիդրատի ձևով՝ $K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 6H_2O$:

Բիսմուտի հիդրոքսիդը՝ $Bi(OH)_3$, համարվում է հիմք, ստացվում է բիսմուտի աղերի լուծույթների և հիմքերի փոխազդեցությամբ.

$$Bi(NO_3)_3 + 3NaOH = Bi(OH)_3 + NaNO_3:$$

Գործընթացից առաջ բիսմուտի աղերը թթվեցնում են՝ հիմնային աղերի առաջա-ցումը կանխելու համար:

Ստացված դոնդողանման սպիտակ նստվածքն ունի փոփոխական բաղադրու-թյուն և ավելի շուտ այն համապատասխանում է **մետա ձևին՝** $BiOOH$:

Տաքացնելիս հիդրոքսիդը հեշտ կորցնում է ջուր և փոխարկվում օքսիդի:

Բիսմուտի (III) օքսիդը որոշ մետաղների օքսիդների հետ հալեցնելիս առաջանում են M_3BiO_3 և M_5BiO_4 բաղադրությամբ **բիսմուտիտներ**, ինչը վկայում է $Bi(OH)_3$-ի թույլ երկդիմի բնույթը: Ջրային լուծույթներում բիսմուտիտները լրիվ հիդրոլիզվում են մինչև $Bi(OH)_3$:

Բիսմուտի հիդրոքսիդը ցուցաբերում է ինչպես **վերականգնիչ**, այնպես էլ **օքսիդիչ** հատկություններ:

Հիմնային միջավայրում ուժեղ օքսիդիչների առկայությամբ այն փոխարկվում է բիսմուտատի, օրինակ՝

$$Bi(OH)_3 + 3KOH + K_2S_2O_8 = KBiO_3 + 2K_2SO_4 + 3H_2O:$$

Ուժեղ վերականգնիչները, այդ թվում՝ նաև անագի (II) միացությունները, հիդրոքսիդից վերականգնում են մետաղական բիսմուտ.

$$2Bi(OH)_3 + 3Na_2[Sn(OH)_4] = 2Bi + 3Na_2[Sn(OH)_6]:$$

Բիսմուտի (III)-ի աղերը ստացվում են՝ ինչպես մետաղական բիսմուտը օքսիդիչ թթուներում լուծելով, այնպես էլ՝ օքսիդի կամ հիդրոքսիդի չեզոքացմամբ: Ջրային լուծույթում բիսմուտի աղերը հեշտությամբ փոխարկվում են **օքսոաղերի**, որի պատճառով դրանք լուծում են ոչ թե ջրում, այլ համապատասխան թթվում: $[Bi(H_2O)_9]^{3+}$ իոնը կայուն է միայն ուժեղ թթվային միջավայրում, արդեն **pH 2-4** դեպքում այն հիդրոլիզվում է՝ փոխարկվելով վեց միջուկանի կատիոնի՝ $[Bi_6O_4(OH)_4]^{6+}$.

$$3Bi^{3+} + 8H_2O = [Bi_6O_4(OH_4]^{6+} + 12H^+:$$

Տարբեր անիոնների հետ պինդ վիճակում ստացված են դրանց աղերը՝ $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$, $[Bi_6O_4(OH)_4](ClO_4)_6 \cdot 7H_2O$, և այլն:

$[Bi_6O_4(OH_4]^{6+}$ իոնն ունի բարձր համաչափություն (սիմետրիա): Բիսմուտի ատոմները տեղավորված են իրար հետ **օքսո-** և **հիդրոքսո** կամրջակներով միացված ութանիստի գագաթներում (նկ. 6. 23):

Նկ. 6. 23. $[Bi_6O_4(OH_4]^{6+}$ իոնի կառուցվածքը:

Բիսմուտական թթուն ($HBiO_3$) հայտնի չէ, բայց հայտնի են դրա աղերը՝ **բիսմուտատները**, որոնք կարելի է ստանալ՝ $Bi(OH)_3$-ը հիմնային միջավայրում Cl_2-ով օքսիդացնելով, Bi_2O_3-ը հիմքի հետ հալեցնելով, որպես օքսիդիչ օգտագործելով օդի թթվածինը կամ Bi_2O_3-ը թթվածնի միջավայրում պերօքսիդների հետ հալեցնելով.

$$Bi_2(OH)_3 + Cl_2 + 3KOH = KBiO_3 + 2KCl + 3H_2O,$$

$$Bi_2O_3 + 2KOH + O_2 = 2KBiO_3 + H_2O,$$

$$2Bi_2O_3 + 2Na_2O_2 + O_2 = 4NaBiO_3:$$

Բիսմուտատները ջրային լուծույթում ունեն կարմիր գույն, ենթադրվում է, որ այդ ժամանակ առաջանում է շատ անկայուն $HBiO_3$ կամ H_3BiO_4, որոնք կարմրագորշ նստվածքի անջատումով (հավանական է Bi_2O_5) անմիջապես քայքայվում են (հատկապես թույլ տաքացման դեպքում):

Բիսմուտատները ուժեղ օքսիդիչներ են ($E(BiO_3^-/Bi^{3+}) = 2,03$ Վ) և օգտագործվում են անօրգանական սինթեզում: Օրինակ՝ կարող է հանդիսանալ թթվային միջավայրում Mn^{2+}-ի օքսիդացումը պերմանգանատի.

$$4MnSO_4 + 10KBiO_3 + 14H_2SO_4 = 4KMnO_4 + 5Bi_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 14H_2O:$$

Հայտնի են նաև, այսպես կոչված, խառը օքսիդացման աստիճաններով բիսմուտի ատոմներ պարունակող բիսմուտատներ:

Քանակաչափական քանակությամբ ստրոնցիումի կամ բարիումի օքսիդների և բիսմուտի (III) օքսիդի հալույթից ստացվում է $MBiO_3$ բաղադրությամբ բիսմուտատները, որոնց կառուցվածքում $[Bi^{3+}O_6]$ և $[Bi^{5+}O_6]$ ութանիստերը ընդհանուր գագաթներով միացած են այնպես, որ Bi^{3+}-ի յուրաքանչյուր ատոմը շրջապատված է վեց Bi^{5+}-ի ատոմներով և հակառակը:

Բարիումի իոնները, մասամբ կալիումի իոններով տեղակալելով, ստացվում է $Ba_{0,6}K_{0,4}BiO_3$ (բիսմուտի օքսիդացման աստիճանը +4,4) բաղադրությամբ իդեալական պերովկսիտի կառուցվածքը ունեցող միացությունը, որը 30 K-ում գերհաղորդիչ է:

6.32. ԾԱՆՐ ՊՆԻԿՏՈԳԵՆՆԵՐԻ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԸ

Քանի որ հալոգենները բնութագրվում են մեծ էլեկտրաբացասականությունով, ապա կարելի է ենթադրել, որ **արսենի** հալոգենիդները, ազոտի և ֆոսֆորի հալոգենիդնե-

րի նման, կլինեն **հալոգենահիդրիդների** հատկություններով կովալենտային միացություններ, իսկ անտիմոնի և բիսմուտի (դրանց մոտ գերիշխում են մետաղական հատկություններ) հալգենիդները նման կլինեն աղերին:

Արսենի եռհալոգենիդները (AsX_3) հայտնի են բոլոր հալոգենների համար: Դրանք ստացվում են անմիջական սինթեզով: Իրենց հատկություններով արսենի եռհալոգենիդները նման են ֆոսֆորի համապատասխան միացություններին: Դրանք մոլեկուլային կառուցվածքով ցնդող նյութեր են և ունեն հալոգենահիդրիդների հատկություններ, սակայն, ի տարբերություն ֆոսֆորի եռահալոգենիդների, հիդրոլիզի հանդեպ նկատելիորեն կայուն են: Հիդրոլիզի արագությունը եռաֆտորիդի մոտ ամենամեծն է:

Արսենի եռահալոգենիդներից ավելի գործնական նշանակություն ունի քլորիդը: **Արսենի (III) քլորիդի** ստացման հարմար եղանակ է տաքացված **(180-200 ^{0}C)** արսենային անհիդրիդի և չոր քլորաջրածնի փոխազդեցությունը, իսկ ջրային լուծույթում՝ **As_2O_3**-ի կամ **$HAsO_2$**-ի սուսպենզիայի և աղաթթվի խառնուրդի եռացումը.

$$HAsO_2 + 3HCl = AsCl_3 + 2H_2O:$$

Արսենի (III) քլորիդն այդ դեպքում գոլորշիանում է առանց հիդրոլիզի (ուժեղ թթվային միջավայրում հավասարակշռությունը **$AsCl_3$**-ի կողմը տեղաշարժման պատճառով):

Արսենի եռաքլորիդը **PCl_3**-ի նման հեշտ ցնդող հեղուկ է **($t_{հալ}$ = -16 ^{0}C, $t_{եռ}$ = 130 ^{0}C):**

Արսենի մնացած ածանցյալների նման **$AsCl_3$**-ը շատ թունավոր է: Լինելով արսենային թթվի քլոր անհիդրիդը՝ այն ջրով քայքայվում է՝ ըստ հետևյալ հավասարման.

$$AsCl_3 + 2H_2O \leftrightarrows As(OH)_3 + 3HCl:$$

Սակայն ի տարբերություն **PCl_3**-ի հետ տեղի ունեցող նման ռեակցիայի՝ այն նկատելիորեն դարձելի է և խիտ աղաթթու ավելացնելիս հավասարակշռությունը տեղաշարժվում է դեպի ձախ:

Հետաքրքիր է, որ **$AsCl_3$**-ի լուծույթի էլեկտրոլիզի ժամանակ կատոդի վրա առաջանում է մետաղական արսենի շերտ (լուծույթում **As^{3+}** կատիոնի առկայության ապացույց), ինչը վկայում է մետաղների աղերի նման **$AsCl_3$**-ի իոնների դիսոցման հատկության մասին:

Արսենի եռֆտորիդը անգույն հեղուկ է, իսկ **բրոմիդը** և **յոդիդը** անգույն պինդ նյութեր են: Ստացվում են տարրերի ուղղակի սինթեզով:

Արսենի (V) հալոգենիդներից հայտնի են **ֆտորիդը** և **քլորիդը**, որոնք ստացվում են համապատասխան եռհալոգենիդների հալոգենացմամբ:

Արսենի (V) ֆտորիդը (AsF_5) շատ խոնավածուծ, անգույն գազ է ($t_{հալ}$ = -80 ^{0}C, $t_{եռ}$ = -53 ^{0}C), իսկ $AsCl_5$-ը սովորական պայմաններում շատ անկայուն է և հնարավոր է ստանալ միայն ցածր ջերմաստիճաններում: Այն մոտ -40 ^{0}C-ում պնդացող անգույն հեղուկէ, որն արդեն -28 ^{0}C-ում նկատելիորեն քայքայվում է $AsCl_3$-ի և Cl_2-ի:

Արսենի (V) բրոմիդը և **յոդիդը** ստացված չեն, ըստ երևույթին, դրանց ստացմանը խոչընդոտում է As^{+5}-ը, որը P^{+5}-ի և Sb^{+5}-ի համեմատությամբ ունի ավելի մեծ օքսիդիչ հատկություն:

Արսենի համար հայտնի է նաև մուգ կարմիր As_2I_4-ը, որը ստացվում է փակ սրվակում As_2I_3 ի և As-ի խառնուրդի տաքացումով:

Անտիմոնի եռհալոգենիդները իրենց ֆիզիկական և քիմիական հատկություններով նման են ֆոսֆորի եռհալոգենիդներին, սակայն, ի տարբերություն ֆոսֆորի հեղուկ եռհալոգենիդների, դրանք պինդ նյութեր են, ինչը պայմանավորված է ինքնաիոնացմամբ, օրինակ՝

$$2SbF_3 = [SbF_2^+][SbF_4^-]:$$

Դրանով է բացատրում SbX_3-ի նկատելի էլեկտրահաղորդականությունը:

Անտիմոնի (III) ֆտորիդը ստացվում է ուղղակի սինթեզով, Sb_2O_3-ի վրա պլավիկյան թթվով ազդելով, ինչպես նաև մետաղական անտիմոնի և սնդիկի (II) ֆտորիդի փոխազդեցությամբ.

$$Sb_2O_3 + 6HF = 2SbF_3 + 3H_2O,$$

$$3HgF_2 + 2Sb = 2SbF_3 + 3Hg:$$

Անտիմոնի (III) ֆտորիդն անգույն, բյուրեղական նյութ է ($t_{հալ}$ = 291 ^{0}C, $t_{եռ}$ = 318 ^{0}C): Ջրում լուծվում է և միաժամանակ հիդրոլիզվում.

$$SbF_3 + H_2O = SbOF + 2HF:$$

Դանդաղորեն ազդում է ապակու վրա, իսկ հալոգեններով ազդելիս փոխարկվում է հնգարժեք անտիմոնի ածանցյալների՝ SbF_3Cl_2, SbF_3Br_2, SbF_3I_2: Անտիմոնի եռֆտորիդը օգտագործվում է որպես «փափուկ» ֆտորացնող ազդանյութ:

Անտիմոնի (III) քլորիդը (անվանվել է **անտիմոնային յուղ**) ներմոլեկուլային կովալենտային կապով, մոլեկուլային կառուցվածքով, անգույն պինդ նյութի ($t_{հալ}$ = 73,4 ^{0}C, $t_{եռ}$ = 233 ^{0}C) տեսքով ստացվում է թույլ տաքացման պայմաններում բաղադրիչների փոխազդեցությամբ.

$$2Sb + 3Cl_2 = 2SbCl_3:$$

Ռեակցիան ջերմանջատիչ է և ուղեկցվում է անտիմոնի ինքնաշիկացումով (հայտնի է կրակային «անձրև» անունով): Անտիմոնի (III) քլորիդը ստացվում է նաև մետաղական անտիմոնի և քլորիդների (օրինակ՝ $HgCl_2$), անտիմոնի (III) օքսիդի ու սիլիցիումի քառաքլորիդի կամ խիտ աղաթթվի փոխազդեցությամբ, ինչպես նաև Sb_2S_3-ի վրա Cl_2-ով կամ խիտ HCl-ով ազդելով.

$$2Sb + 6HgCl_2 = 2SbCl_3 + 3Hg_2Cl_2,$$
$$2Sb_2O_3 + 3SiCl_4 = 4SbCl_3 + 3SiO_2,$$
$$Sb_2S_3 + 3Cl_2 = 2SbCl_3 + 3S,$$
$$Sb_2S_3 + 6HCl \leftrightarrows 2SbCl_3 + 3H_2S:$$

Ըստ կառուցվածքային տվյալների՝ պինդ եռքլորիդը (ինչպես նաև բրոմիդը) պարունակում է տեղափակված SbX_3 մոլեկուլներ: Սակայն բացի երեք մոտակա հալոգենի ատոմներից (օրինակ՝ քլորիդում Sb - Cl հեռավորությունը 0,231 նմ է)՝ կան ավելի հեռացված հալոգենի ևս հինգ ատոմներ, որոնք ավարտում են երկգագաթանի եռանկյունա - պրիզմատիկ կոորդինացումը (եռքլորիդում Sb - Cl երկու կապերի հեռավորությունը 0,346 նմ է, մեկինը՝ 0,361 նմ, իսկ մյուս երկուսինը՝ 0,374 նմ): Երկար կապերը կատարում են կամրջակի դեր՝ «կարելով» SbX_3 մոլեկուլները, պահպանելով դրանց պինդ բյուրեղային վիճակում՝ մինչև հարաբերական բարձր ջերմաստիճան: Դա բերում է SbX_3-ի պինդ վիճակը կայունացնող շղթայական կառուցվածքի: Սակայն, անտիմոնի (III) ատոմների և «սեփական» հալոգենի երեք ատոմների միջև հեռավորությունը զգալիորեն կարճ է, քան «օտար» հալոգենի միջև եղած հեռավորությունը: Այդ պատճառով, մասնավորապես, $SbCl_3$-ը գոլորշիանում է (կամրջակային կապերի ճեղքումով) բավականին ցածր ջերմաստիճանում՝ 233 ^{0}C:

Ջրային լուծույթում անտիմոնի եռքլորիդի ստացման կամ պինդ $SbCl_3$-ը (ինչպես նաև մնացած եռհալոգենիդները) ջրում լուծման ժամանակ նշված գործընթացների հետ միաժամանակ տեղի է ունենում հիդրոլիզ, և կախված միջավայրի թթվայնությունից, լուծույթի կոնցենտրացիայից ու ջերմաստիճանից՝ ստացվում են տարբեր բաղադրություններով արգասիքներ: Անտիմոնի (III) քլորիդի լուծույթը աղաթթվային միջավայրում թափանցիկ է, սակայն լուծույթի նոսրացման դեպքում նստում են SbOCl, $Sb_2O_5Cl_2$ (Ալգարոտի փոշի, որն օգտագործվել է որպես դեղամիջոց) և այլն:

Հիդրոլիզի ժամանակ տեղի է ունենում ապապոլիմերացում. պինդ $SbCl_3$-ում ջրի ազդեցության տակ Sb - Cl – Sb կամրջակային (երկար) կապերը ճեղքվում են և Sb^{3+}-ի

կոորդինացման ոլորտը հագենում է H_2O-ի հաշվին, իսկ երբ $SbCl_3$-ը լուծում են HCl-ի ջրային լուծույթում, ապա հագեցումը իրականացվում է Cl^--ի հաշվին: Վերջին դեպքում ստացվում են քլորիդային կոմպլեքսներ, որոնց բաղադրությունը կախված է HCl-ի կոնցենտրացիայից.

$$SbCl_3 + 3HCl = H_3[SbCl_6] \text{ կամ}$$

$$SbCl_3 + HCl + 2H_2O = H_3[SbCl_4(OH)_2] \text{ և այլն:}$$

Եթե $SbCl_3$-ը (կամ անտիմոնի այլ եռհալոգենիդները) լուծում են թույլ թթվային լուծույթում կամ պարզապես ջրում, գերակշռում է **օքսոհալոգենիդների** առաջացումը, օրինակ՝

$$SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2HCl:$$

Հիդրոլիզի արգասիքների բաղադրությունը կախված է ոչ միայն $[SbCl_3] : [H_2O]$ մոլային հարաբերությունից, այլ նաև լրացուցիչ լուծույթ մտցված HCl - ից կամ հիմքից: Ուժեղ թթվային միջավայրից ուժեղ հիմնային միջավայր անցումը կարելի է ներկայացնել հետևյալ ձևով.

$$H_3[SbCl_6] \leftrightarrows H_3[SbCl_5(OH)] \leftrightarrows H_3[Sb(Cl)_4(OH)_2] \leftrightarrows H_3[SbCl_3(OH)_3]$$
$$\leftrightarrows H_3[SbCl_2(OH)_4] \leftrightarrows H_3[SbCl(OH)_5] \text{ (կամ } [SbOCl \cdot 4H_2O]) \leftrightarrows H_3[Sb(OH)_6] \text{ (կամ}$$
$$[Sb(OH)_3 \cdot 3H_2O] \leftrightarrows 1/2[Sb_2O_3 \cdot 9H_2O]):$$

Հասկանալի է, որ բերված գծապատկերը պայմանական է, և ինչ-որ մի փուլում անտիմոնի կոորդինացման ոլորտում Cl^--ի փոխանակումը OH^--ով հանգեցնում է շղթայական կառուցվածքի առաջացման: Այդ դեպքում կապակցող են դառնում օքսոկամրջակները: Արդյունքում նստում են օքսոհալոգենիդները, օրինակ՝ SbOCl կամ (ընդհանուր ձևով) $Sb_xO_yCl_z$, իսկ հիդրոլիզի վերջնական արդյունքում մասամբ հիմքի ավելացման ժամանակ կամ լուծույթը եռացնելիս՝ հիդրոքսիդ $Sb(OH)_3 \cdot aq$ կամ $Sb_2O_3 \cdot aq$:

Անտիմոնի (III) բրոմիդն, որը ունի $SbCl_3$-ի նման կառուցվածք, ստացվում է նույն եղանակներով, ինչ եռքլորիդը, բացի դրանից՝ այն կարելի է ստանալ նաև հետևյալ եղանակներով.

$$Sb_2(SO_4)_3 + 6KBr = 2SbBr_3 + 3K_2SO_4,$$

$$2Sb_2O_3 + Sb_2S_3 + 9Br_2 = 6SbBr_3 + 3SO_2,$$

$$Sb_2O_3 + 6KBr + 6CH_3COOH = 2SbBr_3 + 6CH_3COOK + 3H_2O:$$

Անտիմոնի եռբրոմիդն իր հատկություններով հիշեցնում է եռքլորիդին:

Անտիմոնի եռյոդիդը՝ SbI_3, կարելի է ստանալ և՛ տարրերի անմիջական, և՛ անտիմոնի (III) քլորիդի կամ սուլֆատի ու ացետոնում լուծված կալիումի յոդիդի փոխազդեցությամբ.

$$SbCl_3 + 3KI = SbI_3 + 3KCl:$$

Անտիմոնի եռյոդիդում անտիմոնի ատոմները զբաղեցնում են յոդի ատոմների խիտ վեցանիստային կառուցվածքում ութանիստային դատարկությունները, սակայն գտնվում են ոչ թե $[I_6]$ ութանիստերի կենտրոններում, այլ տեղաշարժված են ութանիստերից մեկի կողմը (երեք **Sb – I** հեռավորությունները հավասար են **0,287 նմ**, իսկ մյուս երեքը՝ **0,332 նմ**): Անտիմոնի եռֆտորիդը նույնպես ունի նման կառուցվածք:

Անտիմոնի հնգհալոգենիդները ելանյութ են հնգարժեք անտիմոնի մնացած ածանցյալների ստացման համար:

Անտիմոնի բարձրարժեք ֆտորիդը ստացվում է տարրերի անմիջական սինթեզով և անտիմոնի (V) օքսիդի կամ քլորիդի ու պլավիկյան թթվի փոխազդեցությամբ.

$$Sb_2O_5 + 10HF = 2SbF_5 + 5H_2O:$$

Սովորական պայմաններում SbF_5-ը մակրոմոլեկուլներից կազմված յուղանման մածուցիկ հեղուկ է, որը բյուրեղացման ժամանակ ($t_{եռ}$ = 8,3 ^{0}C) փոխարկվում է քառաչափերի (նկ. 6. 24):

Նկ. 6. 24. SbF_5-ի կառուցվածքը.
հեղուկ (ա) և պինդ (բ) վիճակներում:

Անտիմոնի (V) ֆտորիդը ուժեղագույն ֆտորացնող և օքսիդացնող ազդանյութ է: Այն պրոտոնների ուժեղ ակցեպտոր է (Բենստեդի թթու) և օգտագործվում է՝ **HF**-ի թթվայնությունը ուժեղացնելու համար.

$$2HF + SbF_5 = [H_2F]^+[SbF_6]^-:$$

Անտիմոնի (V) ֆտորիդի և ֆտոր սուլֆոնական թթվի **(HSO_3F)** խառնուրդը օժտված է ածխաջրածինների ապապրոտոնացման հատկությամբ , որի պատճառով անվանվում է **«մոգական թթու»**: Թթվայնությամբ այն **10^{12}** անգամ գերազանցում է ծծմբական թթվին: «Մոգական թթվում» գոյություն ունի բարդ հավասարակշռություն, օրինակ՝

$$HSO_3F + SbF_5 \rightleftarrows H[SbF_5SO3F],$$

$$H[SbF_5SO_3F] + HSO_3F \rightleftarrows H_2SO_3F^+ + [SbF_5SO_3F]^- :$$

Այդ թթվում շատ հեշտությամբ լուծվում է նույնիսկ պարաֆինե մոմը.

$$C_{32}H_{66} + HSO_3F + SbF_5 \rightleftarrows C_{32}H_{65}^+ + [SbF_5SO_3F]^- + H_2:$$

«Մոգական թթվում» բևեռացվում են նույնիսկ ոչ բևեռային նյութերը (քլոր, ծծումբ և այլն): Անտիմոնի հնգաֆտորիդը շատ խոնավածուծ է (խոնավ օդում առաջացնում է **$SbF_5 \cdot 5H_2O$** հիդրատ, ջրում լուծվում է պայթյունով): Փոխազդում է որոշ մետաղների ֆտորիդների հետ՝ առաջացնելով հեքսաֆտորանտիմոնական թթվի **($H[SbF_6]$)** ածանցյալներ, օրինակ՝ **$K[SbF_6]$, $Rb[SbF_6]$, $Tl[SbF_6]$** և այլն:

Անտիմոնի (V) քլորիդը ստացվում է՝ կա՛մ մետաղական անտիմոնի վրայով չոր գազային քլոր անցկացնելով, կա՛մ անտիմոնի եռքլորիդի հալույթը գազային քլորով հագեցնելով.

$$SbCl_3 + Cl_2 = SbCl_5:$$

$SbCl_5$-ից քլորի ավելցուկը հեռացնում են **CO_2**-ի հոսքով:

Չնայած մոլեկուլային զանգվածով **$SbCi_5$**-ը բավականին գերազանցում է **$SbCl_3$**-ին, սակայն, ի տարբերություն դրան, սովորական պայմաններում այն խոնավ օդում ծխացող, բաց դեղին դյուրաշարժ հեղուկ է **($t_{հալ}$ = 3 ^{0}C)**:

Սովորական ջերմաստիճանում **$SbCl_5$**-ի հեղուկ վիճակը ցույց է տալիս դրա **մոլեկուլային** կառուցվածքը: Ըստ էլեկտրոնագրության տվյալների՝ հեղուկ վիճակում և ըստ ռենտգենագրության տվյալների՝ պինդ վիճակում **$SbCl_5$**-ն ունի կղզիային եռանկյունա - երկբուրգային կառուցվածք, որտեղ անտիմոնի կոորդինացման թիվը **5** է: Պինդ վիճակում հնգահալոգենիդների այդպիսի կառուցվածքը բացառություն է: Սովորաբար մետաղների (V) հալոգենիդներում մետաղներն ունեն **6, 7** և **8** կոորդինացման թվեր, ինչը հնարավոր է, երբ հալոգենների ատոմների մի մասը կատարում են կամրջակի պարտականություն (ֆունկցիա), կամ էլ ինքնաիոնացման հետևանքով իրականացվում է **MX_5**-ի կատիոն-անիոնային կառուցվածք, ինչպես, օրինակ, **PCl_5**-ի կամ **PBr_5**-ի դեպքում:

Անտիմոնի (V) քլորիդը անկայուն միացություն է և արդեն **140 ^{0}C**-ում քայքայվում է.

$$SbCl_5 = SbCl_3 + Cl_2:$$

Այն օժտված է հալոգենահիդրիդի հատկությամբ և ջրում հեշտությամբ հիդրոլիզվում է.

$$2SbCl_5 + (5+X)H_2O = Sb_2O_5 \cdot XH_2O + 10HCl:$$

0 ^{0}C-ում **$SbCl_5$**-ի և ջրի փոխազդեցությունը հանգեցնում է **$SbCl_5 \cdot 4H_2O$** և **$SbCl_5 \cdot 5H_2O$** բաղադրություններով բյուրեղահիդրատների առաջացմանը, որոնք կոմպլեքսային միացություններ են, և դրանց բանաձևը ճիշտ է ներկայացնել **$H[SbCl_5(OH)] \cdot 3H_2O$** ու **$H[SbCl_5(OH)] \cdot 4H_2O$** տեսքով: Նույն արգասիքներն են առաջանում նաև անտիմոնի (V) քլորիդի աղաթթվային լուծույթի հիդրոլիզից.

$$SbCl_5 + HCl = H[SbCl_6],$$

$$H[SbCl_6] + H_2O \rightleftarrows H[SbCl_5(OH)] + HCl,$$

$$H[SbCl_5(OH)] + H_2O \rightleftarrows H[SbCl_4(OH)_2] + HCl:$$

Ուժեղ վերականգնիչները տաքացման պայմաններում վերականգնում են **$SbCl_5$**-ին մինչև **$SbCl_3$**, օրինակ՝

$$3SbCl_5 + PH_3 = 3SbCl_3 + PCl_3 + 3HCl,$$

$$2SbCl_5 + CS_2 = 2SbCl_3 + CCl_4 + 2S,$$

իսկ ակտիվ ջրածինը՝ մինչև **SbH_3**.

$$SbCl_5 + 8H^{\bullet} = SbH_3 + 5HCl:$$

Որպես հեշտորեն քլոր անջատող նյութ՝ անտիմոնի (V) քլորիդը օգտագործվում է օրգանական սինթեզում:

Ինչպես նշվել է, **$SbBr_5$** և **SbI_5** ստացված չեն, սակայն, հայտնի են **$M[SbBr_6]$** բաղադրությամբ կոմպլեքսային միացություններ (և դրանց համապատասխանող **$HSbBr_6 \cdot 3H_2O$** բաղադրությունով թթուն), որոնցում առկա է անտիմոնի (V) բրոմիդ:

Անտիմոնի (III) և (V) քլորիդների հեղուկ խառնուրդներում ստեղծվում է սևամանուշակագույն լուծույթի առաջացմամբ հավասարակշռություն: Դա բացատրվում է անտիմոնի քառարժեք իոնի առաջացմամբ կամ լուծույթում միաժամանակ **Sb^{3+}** և **Sb^{5+}** իոնների առկայությամբ.

$$SbCl_5 + SbCl_3 = 2SbCl_4:$$

Եթե հավասարամոլ անտիմոնի (III) և (V) քլորիդների խառնուրդին ավելացվի ալկալիական մետաղի քլորիդ, ապա կստացվեն տարբեր բաղադրություններով **քլորանտիմոնատներ՝** $M[SbCl_5]$ (անգույն), $M_2[SbCl_6]$ (սևամանուշակագույն) և $M_3[SbCl_7]$ (կանաչադեղնագույն): Ռենտգենակառուցվածքային ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ դրանցում առկա է քառարժեք անտիմոն:

Բիսմուտը առաջացնում է եռահալոգենիդներ և **հնգահալոգենիդներ,** սակայն քանի որ բիսմուտ (V)-ը ուժեղ օքսիդիչ է ու հեշտությամբ օքսիդացնում է հալոգենիդ (բացի ֆտորիդից) իոններին՝ վերականգնվելով բիսմուտ (III)-ի, հնգհալոգենիդներից հայտնի է միայն BiF_5-ը:

Բիսմուտի (III) հալոգենիդները ստացվում են ուղղակի սինթեզով, բիսմուտի (III) օքսիդի կամ սուլֆիդի ու հալոգենների կամ բիսմուտի (III) օքսիդի և հալոգենաջրածինների փոխազդեցությամբ.

$$2Bi + 3F_2 = 2BiF_3,$$

$$2Bi_2O_3 + 6Cl_2 = 4BiCi_3 + 3O_2,$$

$$Bi_2S_3 + 3Br_2 = 2BiBr_3 + 3S,$$

$$Bi_2O_3 + 6HI = 2BrI_3 + 3H_2O:$$

Բիսմուտի (III) քլորիդը կարելի է ստանալ՝ նաև մետաղական բիսմուտը արքայաջրում լուծելով, ինչպես նաև բիսմուտի ու սնդիկի (II) քլորիդի փոխազդեցությամբ.

$$2Bi + 3HgCl_2 = 2BiCl_3 + 3Hg:$$

Բիսմուտի եռֆտորիդը բյուրեղանում է YF_3-ի տեսակի (եռգագաթանի եռանկյուն հատվածակողմ) իոնային կառուցվածքով:

Բյուրեղական BiX_3-ի (X = Cl և Br) կառուցվածքը համապատասխան SbX_3-ի կառուցվածքից տարբերվում է մոլեկուլային կառուցվածքից ավելի մեծ շեղվածությամբ (բիսմուտի կոորդինացման թիվը 8 է), ընդ որում՝ Bi – X կարճ (բիսմուտի քլորիդի համար **0,25 նմ**) և երկար (**0,324 – 0,336 նմ**) կապերի հեռավորությունների տարբերությունը զգալիորեն փոքր է, քան SbX_3-ում, չնայած Bi – X կապն ավելի երկար է, քան Sb – X-ը: Կարելի է եզրակացնել, որ բիսմուտի (III) քլորիդը գտնվում է մեծ կոորդինացման թվով (8) իոնական միացության անցման «ճանապարհի վրա»:

Բիսմուտի բյուրեղական **եռյոդիդի** կառուցվածքը նման է անտիմոնի եռյոդիդի կառուցվածքին, սակայն Bi-ի ատոմն ավելի քիչ է տեղաշարժված ութանիստի նիստի կողմը, քան Sb-ը՝ SbI_3-ի կառուցվածքում:

Գոլորշի վիճակում BiX_3 հալոգենիդները գտնվում են եռանկյուն բուրգի կառուցվածքով մոնոմերային մոլեկուլների ձևով:

Չնայած բիսմուտի պինդ եռհալոգենիդների ոչ մոլեկուլային բնութին և դրանց պատկանելիությանը աղերին, այլ ոչ թե հալոգենանհիդրիդներին՝ այդ միացությունները բավական աստիճանով հիդրոլիզվում են (նույնիսկ ուժեղ թթվային միջավայրում), օրինակ՝

$$BiCi_3 + H_2O = Bi(OH)_2Cl + 2HCl:$$

Օդում (սենյակային ջերմաստիճանում) $Bi(OH)_2Cl$-ի չորացումը հանգեցնում է $BiOCl$-ի առաջացման, իսկ $BiCl_3$-ի լուծույթի եռացման ժամանակ նստում է $Bi(OH)_3$, այսինքն՝ հիդրոլիզն ընթանում է մինչև վերջ: Հիմնային աղերը, այդ թվում՝ նաև հիմնային քլորիդները չեզոք ջրային լուծույթներում պոլիմերվում են (ապացուցված է $[Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$ հեքսամերի առաջացումը): Բիսմուտի (III) աղերի հիդրոլիզվելու բացառիկ ունակությունը պայմանավորված է բիսմուտի էլեկտրոնային ամպի փափկությամբ: Այն տիպիկ հետանցումային տարր է:

Բարձր ջերմաստիճաններում բիսմուտի (III) հալոգենիդները տարբեր վերականգնիչներով վերականգնվում են մինչև մետաղական բիսմուտ.

$$BiF_3 + 3Pb \rightleftarrows 2Bi + 3PbF_2,$$

$$2BiCl_3 + 6NaCN = 2Bi + 6NaCl + 6C + 3N_2,$$

$$2BiBr_3 + 3H_2 = 2Bi + 6HBr,$$

$$BiI_3 + B = Bi + BI_3:$$

Բիսմուտի և բիսմուտի քլորիդի հալույթի սառեցման ժամանակ ստացվում են $Bi_{24}Cl_{28}$ բաղադրությամբ սև գույնի բյուրեղներ, որոնք կազմված են **4 : 1 : 2** հարաբերությամբ $[BiCl_5]^{2-}$, $[Bi_2Cl_8]^{2-}$ և $[Bi_{19}]^{5+}$ իոններից: Հայտնի են նաև պոլիմերային կառուցվածքով BiI և $Bi_{19}I_2$ միացությունները:

Բիսմուտի (V) ֆտորիդը (BiF_5), սպիտակ բյուրեղական նյութի տեսքով ստացվում է մետաղական բիսմուտի վրա ֆտորով (500 ^{0}C) կամ քլորի եռֆտորիդով (350 ^{0}C) ազդելով: Այն պոլիմեր է, որում $[BiF_6]$ ութանիստերը միացած են գագաթներով, իսկ բիսմուտի ատոմները գտնվում են ութանիստի կենտրոններում (նկ. 6.25):

ա բ

Նկ. 6. 25. BiF_5-ի կառուցվածքը. պոլիմերային շղթայի հատվածը (ա), բիսմուտի ատոմների դիրքը (բ):

Բիսմուտի (V) ֆտորիդը բուռն փոխազդում է ջրի հետ՝ անջատելով օզոն.

$$3BiF_5 + 12H_2O = 3Bi(OH)_3 + 15HF + O_3,$$

իսկ խոնավ օդում հիդրոլիզի հետևանքով անմիջապես դեղնում է, այնուհետև՝ գորշանում:

BiF_5-ը թույլ տաքացման ժամանակ անջատում է ֆտոր և օգտագործվում է որպես ֆտորացնող ազդանյութ:

Ծանր պնիկտոգենների վերը ներկայացված բոլոր հալոգենիդներին բնութագրական են միացման ռեակցիաները: Օրինակ՝ հայտնի են հետևյալ բաղադրություններով արգասիքներ՝ $AsF_3 \cdot 3NH_3$, $AsCl_3 \cdot 4NH_3$, $BiCl_3 \cdot NO$, $BiCl_3 \cdot NO_2$, $SbCl_5 \cdot NOCl$, $SbCl_5 \cdot POCl_3$ և այլն: Այդ արգասիքներից մի քանիսը բավականին կայուն են, օրինակ՝ $SbCl_5 \cdot 6NH_3$-ը նույնիսկ գոլորշիանում է առանց քայքայման: Պարզված է նաև, որ $SbCl_3$-ը և $SbBr_3$-ը հեշտությամբ առաջացնում են միացման արգասիքներ բենզոլի և այլ արոմատիկ ածխաջրածինների հետ:

6.33. ԱՐՍԵՆԻ ԵՆԹԱԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՔԱԼԿՈԳԵՆԻԴՆԵՐԸ

Կախված ելանյութերի հարաբերությունից՝ արսենը ծծմբի հետ հալեցնելիս կարելի է ստանալ տարբեր բաղադրություններով սուլֆիդներ՝ As_4S_3, As_4S_4, As_2S_3 և As_2S_5:

Արսենի սուլֆիդները P_4-ի և դրա սուլֆիդին նման ունեն «վանդակավոր» կառուցվածք: **Արսենի (III) սուլֆիդում (As_2S_3)** ծծմբի բոլոր ատոմները կամրջակային են,

դրա մոլեկուլային բաղադրությունը համապատասխանում է As_4S_6 բանաձևին («վանդակը» այնպիսին է, ինչ աուրիպիգմենտ հանքանյութում, նկ. 6.26.): Նման կառուցվածք ունի նաև **ռեալգարը** (As_4S_4), սակայն դրանում **As – S – As** կապերի մի մասը փոխված է **As – As** կապերով, որի պատճառով ռեալգարում արսենի օքսիդացման աստիճանը **+2** է:

Նկ. 6. 26. Աուրիպիգմենտի՝ As_4S_6 և ռեալգարի՝ As_4S_4 կառուցվածքները:

Ռեալգարը քայքայվում է (հատկապես հիմքերի ազդեցությամբ)՝ անջատելով արսեն և փոխարկվում արսենի (III) սուլֆիդի.

$$3As_4S_4 = 4As_2S_3 + 4As,$$

որը, **As – As** կապի համեմատ, վկայում է **As – S** կապի ավելի կայունության մասին:

Բացի ուղղակի սինթեզից՝ արսենի (III) սուլֆիդ հեշտությամբ կարելի է ստանալ՝ արսենի (III) միացությունների աղաթթվային լուծույթով ծծմբաջրածին անցկացնելով.

$$2As^{3+} + 3H_2S = As_2S_3 + 6H^+:$$

Արսենի (III) սուլֆիդը շատ գեղեցիկ, դեղնագույն (հայտնի է **թագավորական դեղին** անունով) բյուրեղական նյութ է, որը **310 ^{0}C**-ում հալվում է, իսկ **707 ^{0}C**-ում եռում՝ առանց քայքայման: Ջրում չի լուծվում, չի լուծվում նաև ոչ օքսիդիչ թթուներում, սակայն հեշտությամբ լուծվում է հիմնային ռեակցիա ցուցաբերող նյութերի (հատկապես ալկալիական մետաղների և ամոնիումի սուլֆիդների և պոլիսուլֆիդների) լուծույթներում: Արդյունքում ստացվում են **թիոաղեր** (սուլֆոաղեր), իսկ պոլիսուլֆիդների լուծույթների հետ փոխազդեցության ժամանակ As^{3+}-ը օքսիդանում է As^{5+}-ի.

$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3AsS_3,$$

$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2S_2 = S + 2(NH_4)_3AsS_4 \text{ կամ}$$

$$As_2S_3 + 2(NH_4)_2S_2 = NH_4AsS_3 + (NH_4)_3AsS_4:$$

Արսենի (III) սուլֆիդի վրա հիմքի լուծույթով ազդելիս ստացվում են **թիոարսենիտ** և **արսենիտ.**

$$As_2S_3 + 6KOH = K_3AsS_3 + K_3AsO_3 + 3H_2O:$$

As_2S_3-ը հեշտությամբ օքսիդանում է ազոտական թթվով.

$$As_2S_3 + 28HNO_3 = 2H_3AsO_4 + 3H_2SO_4 + 28NO_2 + 8H_2O:$$

Արսենատի խիտ աղաթթվային լուծույթով ծծմբաջրածին անցկացնելիս ստացվում է դեղին գույնի **արսենի (V) սուլֆիդի** նստվածք.

$$2Na_3AsO_4 + 6HCl + 5H_2S = As_2S_5 + 6NaCl + 8H_2O,$$

սակայն ռեակցիայի բերված ընթացքը ապահովելու համար պետք է պահպանել ազդանյութերի քանակաչափական հարաբերությունը, քանի որ ծծմբաջրածինը մասամբ վերականգնում է As^{5+}-ին.

$$\left.\begin{array}{r} 2As^{5+} + 2H_2S = 2As^{3+} + 2S + 4H^+ \\ 2As^{3+} + 2H_2S = As_2S_3 + 6H^+ \end{array}\right\} 2As^{5+} + 5H_2S = As_2S_3 + 2S + 10H^+:$$

Սովորաբար As_2S_5-ի հետ նստում է նաև As_2S_3-ի և S-ի խառնուրդ:

Արսենի (V) սուլֆիդը տաքացնելիս քայքայվում է As_2S_3-ի և S-ի:

Արսենի (III) սուլֆիդի նման այն լուծվում է հիմքերում և սուլֆիդներում, ինչպես նաև պոլիսուլֆիդներում՝ առաջացնելով **թիոարսենատ (սուլֆոարսենատ).**

$$4As_2S_5 + 24NaOH = 5Na_3AsS_4 + 5Na_3AsO_4 + 12H_2O,$$

$$As_2S_5 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3)AsS_4,$$

$$As_2S_5 + (NH_4)_2S_2 = 2NH_4AsS_3 + S \text{ կամ}$$

$$As_2S_5 + 3(NH_4)_2S_2 = 2(NH_4)_3AsS_4 + 3S:$$

Հարկ է նշել, որ As_2S_5-ի և հիմքի միջև փոխազդեցությունը կարող է տեղի ունենալ նաև այլ ընթացքով.

$$As_2S_5 + 6NaOH = Na_3AsO_2S_2 + Na_3AsOS_3 + 3H_2O:$$

Թիոարսենատ կարելի է ստանալ՝ նաև արսենի(III) սուլֆիդի, ծծմբի և ածխի խառնուրդը սոդայի հետ հալեցնելով.

$$As_2S_3 + 5S + 3Na_2CO_3 + 6C = 2Na_3AsS_4 + 9CO:$$

Թիոարսենատները ջրում լուծվում են, իսկ թթվեցնելիս՝ քայքայվում.

$$2Na_3AsS_4 + 3H_2SO_4 = As_2S_5 + 3Na_2SO_4 + 3H_2S:$$

Սուլֆոաղերի առաջացումը կարելի է դիտարկել և՛ որպես արսենի (III) - ի և (V) - ի կոմպլեքսագոյացման գործընթաց, և՛ որպես արսենի սուլֆիդների երկդիմիության հետևանք (քանի որ վերջինները հանդիսանում են **թիոանհիդրիդներ**):

Ձրային միջավայրերում արսենի սուլֆիդների կայունությունը և դրանց երկդիմիությունը (ի տարբերություն ազոտի և ֆոսֆորի նման միացությունների) վկայում է, մետաղներին հատուկ, արսենի հիմնայնության աճի մասին:

Արսենի սուլֆիդները օգտագործվում են կաշվի արտադրությունում, հրատեխնիկայում և հանքային ներկերի արտադրությունում:

Անտիմոնի համար հայտնի են Sb_2S_3, Sb_2S_4 և Sb_2S_5 սուլֆիդները:

Անտիմոնի (III) սուլֆիդը (Sb_2S_3), որը բնության մեջ հանդիպում է **անտիմոնիտ** հանքանյութի ձևով, կարելի է ստանալ **բյուրեղային, կոլոիդ** և **ձևազուրկ** (ամորֆ) վիճակներում:

Բյուրեղային Sb_2S_3 ստացվում է տաքացման պայմաններում տարրերի անմիջական փոխազդեցությամբ, անտիմոնի (III) քլորիդի գոլորշիների վրա ծծմբաջրածին ազդելով, անտիմոնի (III) օքսիդի և ավելցուկով վերցված ծծմբի փոխազդեցությամբ (տաքացման պայմաններում), ինչպես նաև անտիմոնի (V) սուլֆիդի քայքայումով (150 ^{0}C).

$$2Sb + 3S = Sb_2S_3,$$

$$2SbCl_3 + 3H_2S \rightleftarrows Sb_2S_3 + 6HCl,$$

$$2Sb_2O_3 + 9S = 2Sb_2S_3 + 3SO_2:$$

Ամորֆ վիճակում Sb_2S_3-ը ստացվում է անտիմոնի (III) աղերի և նատրիումի թիոսուլֆատի փոխազդեցությամբ.

$$4SbCl_3 + 12Na_2S_2O_3 = 2Sb_2S_3 + 12NaCl + 3Na_4S_2O_6,$$

Իսկ **կոլոիդ** վիճակում՝ անտիմոնի (III) - ի ցանկացած աղի ջրային նոսր լուծույթով ծծմբաջրածին անցկացնելով:

Անտիմոնի (III) սուլֆիդի բոլոր ձևափոխությունները ունեն նարնջակարմիր գունավորում:

Անտիմոնի (III) սուլֆիդը լուծվում է հիմքերում, ալկալիական մետաղների սուլֆիդներում և պոլիսուլֆիդներում (նման As_2S_3-ին): Ի տարբերություն As_2S_3-ի՝ այն լուծվում է նաև խիտ HCl-ում (ամենայն հավանականության լուծման պատճառ է կոմպլեքսագոյացումը).

$$Sb_2S_3 + 12HCl = 2H_3[SbCl_6] + 3H_2S:$$

Հալոգենները, խոնավ օդը, օզոնը և այլ օքսիդիչներ հեշտությամբ օքսիդացնում են Sb_2S_3-ին.

$$2Sb_2S_3 + 9Cl_2 = 4SbCl_3 + 3S_2Cl_2,$$

$$2Sb_2S_3 + 16HNO_3 = Sb_2(SO_4)_3 + 2Sb(NO_3)_3 + 3S + 10NO + 8H_2O:$$

Անտիմոնի ոսկեգույն սուլֆիդը (Sb_2S_4) ստացվում է Sb_2O_4-ի ջրային սուսպենզիայի և ծծմբաջրածնի փոխազդեցությամբ, ինչպես նաև նոսր աղաթթվով թիոանտիմոնատների քայքայմամբ.

$$Sb_2O_4 + 4H_2S = Sb_2S_4 + 4H_2O,$$

$$2Na_3SbS_4 + 6HCl \rightleftarrows Sb_2S_4 + S + 6NaCl + 3H_2S:$$

Sb_2S_4-ը հանդիսանում է անտիմոնի (IV) սուլֆիդ, այլ ոչ թե անտիմոնի (III) և (V) սուլֆիդների խառնուրդ:

Անտիմոնի (V) սուլֆիդը կարմիր բյուրեղների տեսքով ստացվում է՝ Sb^{5+} իոններ պարունակող լուծույթով H_2S անցկացնելով կամ թիոանտիմոնատները խիտ թթուներով քայքայելով.

$$2H[SbCl_6] + 5H_2S = Sb_2S_5 + 12HCl,$$

$$2K_3SbS_4 + 3H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + Sb_2S_5 + 3H_2S:$$

Ուլտրամանուշակագույն լույսով ճառագայթված Sb_2S_5-ը լուսածորում է (ֆլյուորեսցենցիա), իսկ տաքացնելիս՝ քայքայվում, ընդ որում՝ քայքայումը տեղի է ունենում աստիճանական.

$$Sb_2S_5 \longrightarrow Sb_2S_4 \longrightarrow Sb_2S_3$$

Անտիմոնի (V) սուլֆիդը (ինչպես նաև եռսուլֆիդը), չնայած Sb^{5+}-ի բավականին արտահայտված հիմնային գործառության, ցուցաբերում է թիոանհիդրիդների հատկություն, ինչը երևում է սուլֆիդների և պոլիսուլֆիդների լուծույթներում լուծման ժամանակ.

$$Sb_2S_5 + 3(NH_4)_2S \rightleftarrows 2(NH_4)_3SbS_4:$$

Անտիմոնի (V) սուլֆիդը լուծվում է նաև խիտ աղաթթվում, որը Sb_2S_5-ի օքսիդիչ հատկության արդյունք է.

$$Sb_2S_5 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S + 2S:$$

Անտիմոնի սուլֆիդները օգտագործվում են լուցկու արտադրությունում, հրատեխնիկայում, ապակու արտադրությունում, ինչպես նաև կաուչուկի ռետինացման համար (Շլիպեի աղը՝ Na_3SbS_4):

Բիսմուտը, ինչպես և իր թեթև նմանակները (**As** և **Sb**), բավականին հակված է ծծմբի հետ կապ առաջացնելու, ինչը վկայում է բնության մեջ սուլֆիդային ձևով դրա գտնվելը: Բիսմուտի համար ավելի բնութագրական է **եռսուլֆիդը** (Bi_2S_3), որը սև բյուրեղական նյութի ձևով նստում է՝ Bi^{3+}-ի և Bi^{5+}-ի միացությունների լուծույթների վրա ծծմբաջրածնով ազդելով.

$$2Bi^{3+} + 3H_2S = Bi_2S_3 + 6H^+,$$

$$2Bi^{5+} + 4H_2S = Bi_2S_3 + S + 8H^+:$$

Ստացվում է՝ նաև ծծմբի և մետաղական բիսմուտի խառնուրդը հալեցնելով, ինչպես նաև՝ BiI_3-ի և HgS-ի փոխազդեցությունով:

Ի տարբերություն արսենի և անտիմոնի համապատասխան սուլֆիդների՝ այն չի լուծվում ալկալիական մետաղների և ամոնիումի սուլֆիդների լուծույթներում: Այսինքն՝ Bi^{3+} ոչ միայն իր թթվածնային միացություններում, այլ նաև ծծումբ պարունակող միացություններում երկդիմի չէ՝ դրա մոտ գերակշռում է հիմնային հատկությունը, որի պատճառով այն թիոնիիդրիդների թվին չի պատկանում:

Տաքացնելիս լուծվում է և՛ ոչ օքսիդիչ, և՛ օքսիդիչ թթուներում.

$$Bi_2S_3 + 6HCl = 2BiCl_3 + 3H_2S,$$

$$Bi_2S_3 + 8HNO_3 = 2Bi(NO_3)_3 + 3S + 2NO + 4H_2O:$$

Bi_2S_5 չի ստացվում, քանի որ Bi^{5+}-ը օքսիդացնում է սուլֆիդային ծծմբին:

Բիսմուտի քալկոգենիդներից հետաքրքրություն է ներկայացնում նաև Bi_2Te_3-ը, որը հեռանկարային կիսահաղորդիչ նյութ է:

6.34. 15-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ոչ մետաղները (**ազոտ, ֆոսֆոր** և **արսեն**) մասնակցում են կոմլեքսագոյացմանը՝ գլխավորապես գտնվելով լիգանդների բաղադրության մեջ: Այսպես՝ կոորդինացման քիմիայում մեծ նշանակություն ունեն կոմպլեքս միացությունները, որոնք՝ որպես լիգանդներ, պարունակում են ազոտի միացություններ, այն է՝ կոմպլեքս ամիակատներ, նիտրատներ, նիտրիտներ, ցիանիդներ, հիդրազինի ածանցյալներ, ինչպես նաև կոմպլեքս միացություններ պոլիդենտատային լիգանդներով, ինչպիսիք են՝ ամինաթթուները կամ այնպիսի կոմպլեքսները, որոնք դոնորային թթվածնի ատոմների հետ միաժամանակ պարունակում են ազոտադոնորային ատոմներ: Ազոտ պարունակող լիգանդներով կոմպլեքս միացություններից ամենակարևորները դիտարկված են մետաղների կոմպլեքսագոյացմանը նվիրված բաժիններում:

Ֆոսֆորը նույնպես առաջացնում է լիգանդներին հատուկ հատկություններով շատ միացություններ: Օրինակ՝ գործնական նշանակություն ունեն այնպիսի կոմպլեքս միացություններ, որոնք որպես լիգանդ պարունակում են թթուների եթերներ (եռբութիլ ֆոսֆատով կոմպլեքսները օգտագործվում են լուծահանումում), ինչպես նաև ֆոսֆինի և ֆոսֆինօքսիդի ածանցյալները:

Արսեն պարունակող կոմպլեքս միացությունները իրենց թունավորության պատճառով քիչ են ուսումնասիրված և գրեթե չունեն օգտագործման բնագավառ:

Անտիմոնը և **բիսմուտը** օժտված են մետաղական հատկություններով, հանդես են բերում ուժեղ բևեռացնող և համապատասխան կոմպլեքսագոյացնող հատկություններ: Մասնավորապես, անտիմոնի թթվածին և ծծումբ պարունակող միացությունների երկդիմությունը պայմանավորված է կոմպլեքսագոյացմամբ:

Անտիմոնի և բիսմուտի միացությունների հեշտ հիդրոլիզվելը բացատրվում է դրանց առաջացրած ակվաիոններում կապերի կովալանտային բնույթով: Ակվաիոնները կոմպլեքս միացություններ են, դրանցում լիգանդ է հանդիսանում ջուրը:

Անտիմոնի և բիսմուտի նմանատիպ միացությունների (օրինակ՝ ացետատների) համադրումը ցույց է տալիս, որ անտիմոնից բիսմուտին անցման ժամանակ մեծանում է հիմնային հատկությունը: Ենթադրվում է, որ Sb^{3+}-ի համեմատ Bi^{3+}-ի ավելի մեծ շառավիղը պատճառ է հանդիսանում բիսմուտի ավելի թույլ կոմպլեքսագոյացման հատկությանը: Սակայն բիսմուտի միացություններում ավելի ուժեղ է արտահայտված բևեռացման լրացուցիչ երևույթը, որը մեծացնում է դոնորային ատոմների լիգանդների հետ կովալենտ կապերը: Այդ պատճառով էլ հակադարձ ազդող գործոնների համադրության հետևանքով անտիմոնի և բիսմուտի կոմպլեքսագոյացման հատկությունները քիչ թե շատ հնարավոր չէ կանխատեսել: Շատ բան կախված է կենտրոնական իոնների և լիգանդների բևեռացման հատկանիշների հարաբերակցությունից:

6.35. ՊՆԻԿՏՈԳԵՆՆԵՐԻ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ԴԵՐԸ

Բնության մեջ 15-րդ խմբի տարրերի տարածվածությունը ատոմական զանգվածի աճմանը զուգընթաց նվազում է:

Բուսական և կենդանական օրգանիզմներում **ազոտը** համապատասխանաբար պարունակվում է **0,3 %** և **3,1 %** (նշանակիորեն ավելի շատ, քան հողում), **ֆոսֆորը** մի

քիչ պակաս, **0,07 %** և **0,96 %**, **արսենը** (խառնուրդների ձևով)՝ 3 • 10^{-5} %, **անտիմոնը** ու **բիսմուտը**՝ էլ ավելի պակաս:

Մարդու օրգանիզմում իր պարունակությամբ **(3,1 %) ազոտը** դասվում է մակրոտարրերի շարքին: Այն գտնվում է շատ կենսաակտիվ նյութերի բաղադրության մեջ: Այնպիսի կենսաակտիվ միացություններում, ինչպիսիք են՝ սպիտակուցները, ամիդները, ամինաթթուները և ամինները, ազոտը գտնվում է **-3** օքսիդացման աստիճանում:

Բույսերը ազոտ հիմնականում կլանում են հողից, և այդ պատճառով հողը ուժասպառվում է ու դառնում ավելի քիչ բերքատու, իսկ քանի որ ազոտը բույսերի աճման համար անհրաժեշտ տարր է, ապա պետք է հողին ավելացնել ազոտական պարարտանյութեր:

Ազոտի կենսաբանական կարևոր հատկություն է ջրում դրա հարաբերական մեծ լուծելիությունը: Ազոտի ճնշման կտրուկ անկման դեպքում, ըստ Հենրիի օրենքի, այն նվազում է: Օրինակ՝ այդպիսի կտրուկ անկում նկատվում է ծովային խորքերից ջրասուզակների արագ բարձրացման ժամանակ: Ազոտի լուծելիության անկման արդյունքում արյունից դուրս են գալիս մոլեկուլային ազոտի պղպջակներ, որոնք խցանում են մազանոթները, որը կարող է բերել անդամալուծության և մահվան:

Կենսոլորտում, ըստ հետևյալ սխեմայի, տեղի է ունենում ազոտի շրջապտույտ.

մթնոլորտային ազոտ → ազոտ կայունացնող մանրէներ → NH_3 → նիտրացնող մանրէներ → նիտրատներ → բույսեր → ամինաթթուներ → մարդ և կենդանիներ → NH_3:

Ամինաթթուները հանդիսանում են սպիտակուցների կառուցվածքային հիմնական խումբ (բեկոր), դրանց կարելի է ներկայացնել որպես ամոնիակի ածանցյալներ, որոնցում ջրածնի ատոմներից մեկը տեղակալված է կարբոնաթթվի մնացորդով.

Մարդու և կենդանիների օրգանիզմները ի վիճակի չեն ավելի պարզ սկզբնանյութերից սինթեզելու բոլոր անհրաժեշտ ամինաթթուները, և այդ պատճառով մարդն ու կենդանիները անհրաժեշտ ազոտի գոնե մի մասը պետք է ստանան ամինաթթուների ձևով:

Բույսերը որպես ազոտի աղբյուր՝ կարող են օգտագործել լուծելի **նիտրատները**: Մոլեկուլային ազոտ կարող են յուրացնել միայն ցածրակարգ մանրէները:

Ամոնիակը շնչելու ժամնակ ազդում է շնչառական կենտրոնների վրա և կարող է առաջացնել խեղդոց: Ամոնիակի մոլեկուլները հեշտորեն անցնում են բջջանյութի թա-

ղանթով և կարող են ազդել ուղեղի վրա, այն դեպքում, երբ ամոնիումի իոնները, որոնք մեծ քանակությամբ գտնվում են արյան մեջ, ի վիճակի չեն անցնել թաղանթով:

Բժշկական գործառույթում մարդկանց ուշագնաց վիճակից հանելու համար, որպես առաջին, օգնություն օգտագործվում է **անուշատրի սպիրտ** (10 %-անոց ամոնիակի լուծույթ):

Ամոնիումի քլորիդը օգտագործվում է որպես միզամուղ միջոց, որի բժշկական ազդեցությունը պայմանավորված է հետևյալ ռեակցիաների հետևանքով միջավայրի թթվայնության բարձրացմամբ.

$$NH_4^+ + 2H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H_3O^+,$$

$$2NH_4^+ + CO_2 + H_2O \rightleftarrows (NH_2)_2CO + 2H_3O^+:$$

Առաջացած H_3O^+ իոնների ավելցուկը մեզի ձևով երիկամներով դուրս է գալիս օրգանիզմից:

Ամոնիումի քլորիդը օգտագործվում է նաև **ալկալոզի** (արյան գերհիմնայնացում) կարգավորման ժամանակ, տվյալ դեպքում NH_4Cl-ի ներարկման ժամանակ առաջացած H_3O^+ իոնները չեզոքացնում են ավելցուկ OH^- իոնները:

Ազոտի թթվածնային միացությունները նույնպես օժտված են կենսաբանական ակտիվությամբ:

Ազոտի (I) օքսիդը՝ N_2O («ուրախեցնող գազ»), օգտագործվում է որպես թմրեցնող:

Ազոտ պարունակող դեղամիջոցներից լավ հայտնի են **նիտրոգլիցերինը** և նատրիումի **նիտրիտը**, սակայն թունավորության պատճառով (նիտրիտների ազդեցությամբ հեմոգլոբինը փոխարկվում է թթվածին կապող և տեղափոխման անընդունակ մետահեմոգլոբինի) վերջինս գրեթե չի օգտագործվում: Նիտրիտները հայտնի են նաև որպես պահածոյացնող նյութեր և մինչև այժմ օգտագործվում են երշիկեղենի արտադրությունում:

Նիտրիտների, ինչպես նաև ազոտային թթվի թունավորությունը պայմանավորված է նրանով, որ դրանք կարող են հանդիսանալ **ապաամինացող** հատկություն ունեցող ազդանյութ: Դրանք նպաստում են նուկլեինային հիմքերի ամինային խմբերի օքսիդացմանը, որի արդյունքում տեղի է ունենում ԴՆԹ-ի տեղամասերի վնասվածք:

Որոշ օրգանական նիտրիտների (RON = O) և նիտրատների ($RONO_2$) չնչին քանակությունները լավացնում են արյան շրջանառությունը, որը կարևոր է սրտի իշեմային հիվանդության կանխարգելման և ստենոկարդիայի նոպայի հանման համար:

Ազոտի (II) և (IV) օքսիդները, որոնք մթնոլորտ են անցնում ավտոմեքենաների արտանետած գազերից և ածխածնային վառելիքի այրման ժամանակ, ճնշող ազդեցություն են թողնում կենդանական և բուսական աշխարհի վրա: Սա ավելորդ անգամ հիշեցնում է էկոլոգիապես անվտանգ, օրինակ՝ ջրածնաթթվածնային վառելիքին անցնելու մասին:

Ֆոսֆորը նույնպես մակրոտարր է. մարդու օրգանիզմում դրա պարունակությունը կազմում է **0,95 %**: Ֆոսֆորը դեր է կատարում նյութափոխանակությունում: Այն մտնում է սպիտակուցների **(0,5-0,6 %)** նուկլեինական թթուների նուկլեոտիդների բաղադրության մեջ:

Մարդու կմախքը պարունակում է մինչև **2** կգ $Ca_3(PO_4)_2$ (ոսկորներում մոտ **26 %** կալցիումի ֆոսֆատ, մնացածը՝ օրգանական նյութեր), մեզում գտնվում է $NaNH_4HPO_4$-ի ձևով: Ատամի առծնում, մկանային ներվային և ուղեղային հյուսվածքներում ֆոսֆորը հիմնականում առկա է լեցիտինի (ճարպերի միացությունները ֆոսֆոր - գլիցերինային եթերների հետ) ձևով: Բավականին ֆոսֆոր կա մարդու ուղեղում:

Մարդը և կենդանիները ֆոսֆոր ստանում են բուսական սննդից: Հարյուր կիլոգրամ ցորենում կա մեկ կիլոգրամ ֆոսֆորական թթու: Գյուղատնտեսական կուլտուրաների աճեցումը և հավաքումը հողը աղքատացնում է ֆոսֆորից, և որպեսզի դրա պարունակությունը մնա չափի մեջ, ապա պետք է **100** կգ հողին ավելացնել **0,1-0,2** կգ ֆոսֆորական թթվի հաշվարկով պարարտանյութ:

Բնության մեջ ֆոսֆորի շրջապտույտը ընդգրկում է մի քանի շրջափուլ՝ հող - բուսականություն - մարդ (կենդանի), և դրա համար հավասարակշռությունը հաստատվում է շատ դանդաղ:

Արյան հիմնական բուֆերային (մեղմիչ) համակարգերից մեկը ֆոսֆորայինն է, որի օգնությամբ իրականացվում են կենսասինթեզի շատ ռեակցիաներ, օրինակ՝ բարձր էներգետիկային ակցեպտորից ցածր էներգետիկային ֆոսֆատային խմբերի փոխանցման ռեակցիան: Այնպիսի նյութեր, ինչպիսիք են շաքարը և ճարպային թթուները, նախապես առանց ֆոսֆորացման չեն կարող լինել էներգիայի աղբյուր, այդ պատճառով ֆոսֆորը անհրաժեշտ է կենդանի օրգանիզմներին:

Մարդու համար ֆոսֆորի մեկօրյա պահանջարկը կազմում է **1,3** գ, որը նա ընդունում է սննդամթերքի հետ, սակայն դրանցից ֆոսֆորի յուրացումը կախված է շատ գործոններից: Այսպես՝ կալցիումի պարունակության ավելացման ժամանակ արյան մեջ պակասում է անօրգանական ֆոսֆորի քանակությունը (անտագոնիզմ), այդ պատճառով ֆոսֆորի ներծծման վրա ազդում է սննդում կալցիումի և ֆոսֆորի կոնցենտրացիա-

ների հարաբերությունը: Բացի դրանից՝ ֆոսֆորի յուրացումը կախված է սննդում ճարպային թթուների, **D** վիտամինի առկայությունից և արյան **pH**-ից:

Ֆոսֆորի շատ միացություններ, դժբախտաբար, ուժեղ թույներն են, այսպես՝ շատ թունավոր է **սպիտակ** ֆոսֆորը, որը պայմանավորված է ճարպերում դրա մեծ լուծելիությամբ, հետևաբար և թաղանթի բջիջներով թափանցելիությամբ: Հասուն մարդու համար **0,1** գ սպիտակ ֆոսֆորը մահացու է:

Օրգանական միացությունները, որոնք պարունակում են **P – C** կապ (զարին, զաման և այլն) ուժեղ թույներ են: Մեծ թունավոր հատկությամբ օժտված են նաև ֆոսֆորի ջրածնային միացությունները:

Բժշկության և կենսաբանության համար մեծ հետաքրքրություն են ներկայացնում ֆոսֆորի թթվածնային միացությունները:

Կենսաբանական առումով առանձնահատուկ կարևոր դեր են կատարում **ադենոզիներկֆոսֆորական** և **ադենոզինեռֆոսֆորական** թթուները, որոնք առաջանում են ադենոզինի և համապատասխանաբար երկֆոսֆորական **($H_4P_2O_7$)** և եռֆոսֆորական **($H_5P_3O_{10}$)** թթուներով: Այս երկու նուկլեոտիդները մասնակցում են էներգիայի փոխարկմանը: Ադենոզինեռֆոսֆորական թթուն կատարում է համակողմանի (ունիվերսալ) կուտակիչի և էներգիայի փոխադրիչի դեր: Հատուկ խմորիչների ազդեցության տակ ծայրային ֆոսֆատային խմբերը պոկվում են՝ անջատելով էներգիա, որը ծախսվում է կենսասինթեզի և կյանքի համար անհրաժեշտ գործընթացների վրա: Բացի դրանից՝ ադենոզինեռֆոսֆորական թթուն հիմնանյութ է ռիբոնուկլենային թթուների կենսասինթեզում: Ներբջջային հեղուկներում այդ երկու թթուները առկա են մագնեզիումի կոմպլեքսների ձևով, որոնք ֆոսֆատային խմբերի դոնորներ են:

Մարդու օրգանիզմում իր պարունակությամբ **($1 \cdot 10^{-6}$ %) արսենը** դասվում է միկրոտարրերի շարքին: Օրգանիզմում այն կուտակվում է լյարդում, երիկամներում, փայծախում և թոքերում, իսկ առավելապես՝ մազերում ու ոսկորներում: Տարիների ընթացքում արսենը դրանցում որոշ չափով պահպանվում է, որը օգտագործվում է դատաբժշկական փորձաքննությունում՝ պարզելու՝ եղել է արդյոք արսենի միացություններով թունավորում:

Չնայած արսենի միացությունների լավ հայտնի թունավոր հատկություններին՝ կան հավաստի տվյալներ, որոնց համաձայն՝ արսենի պակասը հանգեցնում է կենդանիների ծնելիության և աճի դանդաղեցման (փորձարկված է առնետների, խոզերի և այծերի վրա): Սննդին նատրիումի արսենատի ավելացումը արագացնում է աճը:

Արսենի պատրաստուկները՝ **նովոարսենոլ, օսարսոլ** և այլն, օգտագործվում են վարակիչ ծանր հիվանդությունների բուժման համար:

Արսենի միացությունների թունավորությունը պայմանավորված է խմորիչների և կենսաբանական այլ ակտիվ նյութերի սուլֆիհիդրիլային խմբերի շրջափակմամբ:

Անտիմոնն ու **բիսմուտը** միկրոտարրեր են և նույնիսկ արսենի համեմատությամբ, մարդու օրգանիզմում ավելի քիչ են պարունակվում **(10^{-7} %)**, չնայած միշտ առկա են կենդանի օրգանիզմում:

Արսենի և իր ծանր նմանակների **+3** օքսիդացման աստիճանով իոնները հանդիսանում են **սիներգիստներ** (նյութերի գումարային քանակությունը բարձրացնող): Օրինակ՝ օրգանիզմում արսենի ավելցուկի դեպքում ավելանում է անտիմոնի քանակությունը, ընդ որում՝ այդ ժամանակ ինչպես արսենը, այնպես էլ անտիմոնը, կուտակվում են վահանաձև գեղձում, ճնշում են դրա գործառությունը և առաջացնում խպիպ հիվանդություն: Անտիմոնն արսենի նման հակված է ծծումբ պարունակող լիգանդների հետ կոմպլեքսագոյացման:

Բիսմուտը, ի տարբերություն արսենի և անտիմոնի, հեշտությամբ միացություններ է առաջացնում ամինների հետ, և այդ պատճառով բիսմուտի լուծելի միացությունները օրգանիզմում հայտնվելու ժամանակ տեղի է ունենում ամինո- և կարբոքսիպոլիպեպտիդազաներ խմորիչների ճնշում:

Ի տարբերություն արսենի՝ անտիմոնի և բիսմուտի միացությունների մեծ մասը թունավոր չեն, և անցնելով օրգանիզմ՝ դրանք ենթարկվում են հիդրոլիզի, որի հետևանքով առաջանում են աղեստամոքսային համակարգի կողմից չներծծվող արգասիքներ: Դրա վրա է հիմնված անտիմոնի և բիսմուտի միացությունների օգտագործումը որպես դեղամիջոց, օրինակ՝ բիսմուտի հիմնային նիտրատը (**$BiOOH$, $Bi(OH)_2NO_3$** և **$BiONO_3$**-ի խառնուրդ) օգտագործվում է աղիքային հիվանդությունների բուժման համար:

Այսպիսով՝ 15-րդ խմբի տարրերից **ազոտը** և **ֆոսֆորը** բոլոր կենդանի օրգանիզմների համար անփոխարինելի մակրոտարրեր են: Չնայած **արսենը** պատկանում է միկրոտարրերին, հնարավոր է, որ այն նույնպես անփոխարինելի է այն դեպքում, երբ կենդանի օրգանիզմների համար **անտիմոնի** և **բիսմուտի** անհրաժեշտությունը ապացուցված չէ: Սակայն չի բացառվում, որ դրանք այս կամ այն չափով նույնպես անհրաժեշտ են կենդանի օրգանիզմներին:

ԳԼՈՒԽ 7

ՊԱՐԲԵՐԱԿԱՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ 16-ՐԴ ԽՈՒՄԲ

7.1. ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

Պարբերական համակարգի 16-րդ խմբի տարրերն են **թթվածինը՝** $_{8}O$, **ծծումբը՝** $_{16}S$, **սելենը՝** $_{34}Se$, **տելուրը՝** $_{52}Te$, և **պոլոնիումը՝** $_{84}Po$: Դրանք կրում են **քալկոգեններ** ընդհանուր անվանումը, որն ունի հունական ծագում և նշանակում է **«հանքածիններ կամ պղնձահանք ծնող»** (բնության մեջ, բացի թթվածնից, քալկոգենները հանդիպում են պղնձի հետ առաջացրած միացությունների ձևով՝ **սուլֆիդներ, սելենիդներ** և **տելուրիդներ**): Քալկոգենների ատոմների որոշ բնութագրերը բերված են աղյուսակ 7.1-ում:

Աղյուսակ 7.1

Քալկոգենների ատոմների բնութագրերը

Հատկությունները	O	S	Se	Te	Po
Հիմնական վիճակում էլեկտրոնային ուրվագիծը	$[He]2s^2 2p^4$	$[Ne]3s^2 3p^4$	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^4$	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^4$	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$
Կովալենտային շառավիղը, նմ	0,074	0,104	0,140	0,160	0,184
Իոնացման էներգիան I_1, կՋ/մոլ	1313,9	999,6	940,9	869,3	812,0
էլեկտրոնային խնամակցության էներգիան, կՋ/մոլ	141	200	195	190	183
էլեկտրաբացասակա-նությունը՝ ըստ Պոլինգի ըստ Օլրեդ-Ռոխովի	 3,44 3,50	 2,58 2,44	 2,55 2,48	 2,10 2,01	 2,00 1,76

Ինչպես երևում է աղյուսակից, քալկոգեններն ունեն երկու չզույգված էլեկտրոններով վեցարժեքային էլեկտրոններ՝ ns^2np^4:

Քանի որ 16-րդ խմբի տարրերի արժեքային էլեկտրոնները գտնվում են **ns** և չավարտված **np** օրբիտալներում, ապա դրանք պատկանում են **p** տարրերին: **Թթվածնի** արժեքային էլեկտրոններին նախորդում է **2** էլեկտրոնային ամպ, **ծծումբին՝ 8**, իսկ **սելենին, տելուրին** և **պոլոնիումին՝ 18** (պոլոնիումի համար դրանից առաջ գտնվում է **32** էլեկտրոնային ամպ):

Այսպիսով, ի տարբերություն թթվածնի և ծծմբի, վերջինները հանդիսանում են հետանցումային տարրեր:

Թթվածինը, որն իր էլեկտրաբացասականությամբ զիջում է միայն ֆտորին, ինչպես նաև **ծծումբը**, տիպիկ ոչ մետաղներ են, **սելենը** և **տելուրը**՝ մետաղներին բնորոշ հատկություններով, մետաղանմաններ (մետալոիդներ), իսկ **պոլոնիումը** տիպիկ մետաղ է:

Մեծ էլեկտրաբացասականության, փոքր շառավղի և քիչ էներգիայով դատարկ **d** ենթամակարդակի բացակայության պատճառով թթվածնի ատոմը կարող է տալ միայն երկու էլեկտրոն: Միացությունները, որոնցում թթվածինն ունի դրական օքսիդացման աստիճան (ֆտորիդներ), ուժեղ օքսիդիչներ են և շատ անկայուն:

Տարբեր տարրերի հետ թթվածնի առաջացրած միացություններում կապի բնույթը կարող է փոխվել «մաքուր» **կովալենտայինից** «մաքուր» **իոնայինի**: Կախված կապի բնույթից և բյուրեղային կառուցվածքի տեսակից՝ լայն միջակայքում կարող է փոխվել նաև թթվածնի կոորդինացման թիվը՝ **0** (ատոմային թթվածին), **1** (O_2, CO), **2** (H_2O, H_2O_2), **3** (H_3O^+), **4** (**Be**-ի և **Zn**-ի օքսոացետատներ), **6** (MgO, CdO) և **8** (Na_2O, Cs_2O): Բայց և այնպես, դրանց մեծ մասի համար թթվածնի օքսիդացման աստիճանը **-2** է:

Մնացած քալկոգենները ցուցաբերում են առավելագույն **+6** օքսիդացման աստիճան, ընդ որում, ինչպես պարբերական համակարգի մնացած խմբերում, **16**-րդ խմբում ևս դրական օքսիդացման աստիճանով միացությունների կայունությունը հետանցումային տարրերի մոտ ընկնում է: Այսպես, եթե **S**-ի համար բնութագրական է **+6** օքսիդացման աստիճանը, ապա **սելենի**, հատկապես **տելուրի** ու **պոլոնիումի** համար՝ **+4** և **+2** օքսիդացման աստիճանները: Դա բացատրվում է միջուկի հետ $6s^2$ էլեկտրոնների կապի կայունության մեծացումով: Բարձր օքսիդացման աստիճանով **սելենի** օքսիդիչ հատկություններն ավելի ուժեղ են, քան **ծծմբինը** և **տելուրինը**, որը հատուկ է **15-17**-րդ խմբերի **p** տարրերին: Դրա հետ միաժամանակ հոմոատոմային շղթաներ առաջացնելու հատկության շնորհիվ **ծծումբը, սելենը** և **տելուրը** շատ միացություններում ցուցաբերում են ձևական (այդ թվում՝ նաև կոտորակային) միջանկյալ օքսիդացման աստիճաններ՝

+1(S_2Cl_2), -2/5(Na_2S_5), + 5/2($Na_2S_4O_6$), + 1/5(Se_{10}^{2+}), + 1/2(Te_4^{2+}) և այլն: Շատ տարրերի հետ ծծումբը, սելենը և տելուրը առաջացնում են քալկոգենիդներ, որոնցում դրանք գտնվում են ցածրագույն **(-2)** օքսիդացման աստիճանում:

Թթվածին-պոլոնիում շարքում $Э^{2-}$ իոն պարունակող միացությունների կայունությունն ընկնում է, որը պայմանավորված է նույն շարքում տարրերի էլեկտրոնային խնամակցության նվազմամբ: Խմբում վերևից ներքև օրինաչափորեն նվազում է նաև էլեկտրաբացասականությունը, բայց դրան հակառակ ատոմային և իոնային շառավիղները մեծանում են, ինչն իր հերթին ևս պատճառ է դառնում **քալկոգենիդների** անկայունության: **Թթվածինը,** ինչպես և II պարբերության մնացած տարրերը, հատկություններով տարբերվում են իրենց ավելի ծանր նմանակներից: Մեծ էլեկտրոնային խտության և միջէլեկտրոնային ուժեղ վանման պատճառով թթվածնի էլեկտրոնային խնամակցությունը և Э - Э կապի ամրությունը ավելի փոքր է, քան իր նմանակներինը, իսկ մետաղ-քալկոգեն կապի իոնայնության աստիճանը նշանակալիորեն մեծ է: Փոքր շառավղի պատճառով թթվածինը, ի տարբերություն ծծմբի, ունակ է իր (O_2 և O_3) և այլ ատոմների հետ, օրինակ՝ ածխածնի, ազոտի, ծծումբի և ֆոսֆորի, առաջացնելու կայուն π կապ ($p\pi$ - $p\pi$):

Թթվածնից ծծումբ անցման ժամանակ միջէլեկտրոնային վանման փոքրացման պատճառով միակի σ կապի կայունությունը մեծանում է, իսկ π կապինը՝ նվազում, ինչն էլ պայմանավորված է շառավղի մեծացմամբ և p օրբիտալների π տեսակի վերածածկման փոքրացմամբ: Այսպիսով, եթե թթվածնի համար էներգապես ավելի ձեռնտու է (σ + π) կրկնակի կապ առաջացնելը, ապա ծծմբի և իր նմանակների համար կայուն է միակի կապը: Թթվածնի համար մեկ կրկնակի կապը (**494 կՋ/մոլ**) էներգապես ավելի ձեռնտու է, քան երկու միակի կապը (**494 – 146 • 2 = 202 կՋ/մոլ**), իսկ ծծմբի և մյուս նմանակների համար, ընդհակառակը, գերադասելի է երկու միակի կապը, քանի որ դա մեկ կրկնակիի (σ + π) համեմատ բերում է **265 • 2 – 421 = 109 կՋ/մոլ** էներգիայի շահի:

Կատենացիան (օղակներում կամ շղթաներում տարրի ատոմների միանալու հատկությունը անվանվում է կատենացիա) ավելի բնութագրական է **ծծմբին** և դրա նմանակներին, որոնց համար հայտնի են տասնյակ և հարյուր հազար ատոմ պարունակող շղթաներ: **Թթվածնի** համար հայտնի են այդ կարգի սահմանափակ թվով անկայուն միացություններ (**պերօքսիդներ, օզոն, քառաթթվածին** և **ֆտորի** հետ առաջացրած մի քանի օքսիդներ՝ O_2F_2, O_3F_2, O_4F_2 և O_6F_6):

Կատենացիան բնորոշ է ոչ միայն պարզ նյութերին, այլ նաև բարդ նյութերին: Հայտնի են հոմոատոմային շղթաներ և օղակներ պարունակող շատ միացություններ, որոնք կայունանում են ծայրային ջրածնի և քլորի ատոմներով կամ SO_3^- խմբերով, օրինակ՝ S_8^{2+} և Se_8^{2+} պոլիկատիոնները, ինչպես նաև պոլիսուլֆանները և պոլիթիոնատները.

պոլիսուլֆաններ	երկքլոր պոլիսուլֆաններ	պոլիթիոնատներ
0 < n (8	0 < n (100	1 (n (22

Ծծումբն իր հատկություններով ավելի նման է **սելենին** և **տելուրին**, քան **թթվածնին** և **պոլոնիումին**:

7.2. ԹԹՎԱԾԻՆ

Դեռևս շատ հին ժամանակներից հայտնի էր, որ այրման և շնչառության գործընթացների ժամանակ անհրաժեշտ է օդ, սակայն միայն XVII դարում արտահայտվեց միտք (որը նշված է նաև VIII դարի չինական ձեռագրերում), որ օդում պարունակվում է որոշակի նյութ, որը նպաստուն է այրմանը և շնչառությանը: Այդ առաջնակարգ վարկածը՝ որպես այրման ժամանակ օդի բաղադրիչներից մեկին այրվող մարմնի միացման գործընթաց, ժամանակին զարգացում չգտավ, քանի որ այդ ժամանակ համարվում էր, որ այրումը ուղեկցվում է այրվող մարմնի բաղադրիչների բաժանմամբ: Հենց այդ հինավորման վրա XVIII դարում ծագեց **ֆլոգիստոնյան** տեսությունը (ֆլոգիստոն անվանում էին այրման ժամանակ մթնոլորտ անցնող բաղադրիչ մասը):

Թթվածինը՝ որպես առանձին տարր, հայտնաբերվել է XVIII դարի 70-ական թվականներին:

Առաջինը այդ մասին հայտարարել է անգլիացի գիտնական Ջ. Պրիստլին (1774 թ.): Նա սնդիկի օքսիդի քայքայումից ստացավ գազ, որում մոմը վառվում էր ավելի պայծառ, քան սովորական օդում, իսկ մարմրող մարխը՝ բոցավառվում: Պրիստլին պարզեց նոր գազի որոշ հատկություններ և անվանեց **«ֆլոգիստոնազրկված օդ»**:

Գրեթե նույն ժամանակ շվեդացի գիտնական Կ. Շեելյեն սնդիկի օքսիդի, ինչպես նաև կալիումի և նատրիումի նիտրատների քայքայմամբ ստացավ թթվածին և անվանեց **«կրակային օդ»**:

Օդի լրիվ քանակական անալիզը պատկանում է ֆրանսիացի Ա. Լավուազեին, ով 1975 թվականին պարզեց, որ օդը կազմված է իրենց բնույթով լրիվ հակառակ երկու գազերից, որոնցից մեկին (թթվածին) նա անվանեց **«կյանքային», «կյանքային օդի հիմք»**:

Թթվածնի հատկությունների մանրակրկիտ ուսումնասիրությունները և թթվածնի դերը օքսիդների առաջացման գործընթացում բերեց Լավուազեին այն եզրակացության, որ այդ գազը թթվագոյացման սկիզբն է, և առաջարկեց նոր անվանում՝ **թթվագոյացման սկզբունք** (ըստ իր իսկ առաջարկած թթուների թթվածնային տեսության):

Տարրի լատիներեն անվանումը՝ **«օքսիգենիում»**, ծագում է հունարեն **«օքսուս»**-**«թթվածին»** և **«գենոս»** - **«ծնվել»** բառերից, այսինքն՝ «թթվածինը ծնում է թթու»:

Թթվածինը երկրակեղևի ամենատարածված տարրն է (ընդհանուր զանգվածի **49,13 %**), իսկ երկրագնդում իր պարունակությամբ (**28,56 %**, այսինքն՝ Երկրի զանգվածի գրեթե **1/4**-ը) զիջում է միայն երկաթին: Թթվածինը կազմում է օդի ընդհանուր զանգվածի **23,1 %**-ը (**20,9 %**՝ ըստ ծավալի): Մթնոլորտային թթվածինը կատարում է շատ կարևոր դեր: Առանց թթվածնի անհնար է կենդանի օրգանիզմների և բույսերի շնչառությունը, հողագոյացումը և այլն:

Համարվում է, որ Երկրի մթնոլորտում թթվածնի առկայությունը արդյունք է ոչ թե երկրաբանական կամ միջուկային գործունեության, այլ ֆոտոսինթեզի.

$$6H_2O + 6CO_2 \xrightarrow{hv} 6O_2 + C_6H_{12}O_6,$$

իսկ շնչառությունը, ինչպես նաև փտումը և այրումը ֆոտոսինթեզի հակառակ գործընթացներն են.

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O:$$

Երկրակեղևում թթվածինը գլխավորապես գտնվում է շատ տարածված մետաղների (երկաթի, ալյումինի և կալցիումի) թթվածնավոր թթուների աղերի՝ **կարբոնատների** և **սիլիկատների** ձևով: Կարելի է նշել նաև **սուլֆատները**, օրինակ՝ նատրիումի սուլֆատը (միրաբիլիտ հանքատեսակը՝ $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$): Հարկ է նշել, որ թթվածին պարունակող հանքատեսակների թիվը մոտ **1500** է, ինչը նշանակալիորեն մեծ է, քան մնացած տարրերինը:

Թթվածինը մտնում է կյանքի համար անհրաժեշտ այնպիսի նյութերի բաղադրության մեջ, ինչպիսիք են՝ ջուրը, սպիտակուցները, նուկլեինաթթուները, ածխաջրերը և այլն:

Մարդու օրգանիզմում թթվածնի զանգվածային բաժինը **65 %** է: Թթվածնի իզոտոպների բնական խառնուրդում զանգվածասպեկտրաչափական եղանակով ցույց է տրվել, որ իզոտոպների շարքում գլխավոր իզոտոպը՝ ^{16}O-ը, կազմում է **99,7 %**, ^{17}O-ը միայն **0,04 %**, իսկ ^{18}O-ը՝ **0,02 %**:

Կիսատրոհման ժամանակը ընդամենը **30 վրկ** ունեցող թթվածնի ^{19}O ճառագայթաակտիվ իզոտոպը ստացվում է միայն արհեստականորեն: ^{19}O իզոտոպը առաջանում է ատոմային էլեկտրակայանների առաջին շրջագիծը սառեցնող ջրի ճառագայթատրոհման ժամանակ, ինչպես նաև «բաժանվող» նյութեր արտադրող գործարաններում հետևյալ միջուկային ռեակցիայի արդյունքում.

$$^{18}_{8}O + ^{1}_{0}n = ^{19}_{8}O :$$

Ընդհանրապես, նույն տարրի տարբեր իզոտոպների ֆիզիկաքիմիական հատկությունները սովորաբար շատ նման են, բայց և այնպես որոշ չափով տարբերվում են: Օրինակ՝ միայն ^{16}O իզոտոպ պարունակող մոլեկուլային թթվածինը եռում է **-182,81 ^{0}C**-ում, իսկ ^{19}O իզոտոպից կազմված O_2-ը՝ **0,1 ^{0}C**-ով բարձր ջերմաստիճանում **(-182,75 ^{0}C)**: Այդ փոքր տարբերությունը ցածր ջերմաստիճանային աշխարհում ունի շատ մեծ նշանակություն. այն հնարավորություն է տալիս հատուկ սարքավորումներում հեղուկ թթվածնի չափազատման թորումով բաժանելու իզոտոպները:

Այլ տարրերի հետ թթվածնի իզոտոպների առաջացրած միացություններն իրենց հատկություններով նույնպես տարբերվում են: Օրինակ՝ ^{12}C և ^{16}O իզոտոպներից առաջացած ածխածնի (II) օքսիդն ունի **-205 ^{0}C** հալման ջերմաստիճան, իսկ ածխածնի օքսիդը ^{19}O իզոտոպի հետ հալվում է **0,5 ^{0}C**-ով բարձր ջերմաստիճանում **(- 204,5 ^{0}C)**: Այսպիսով՝ հատկությունների շեղումը շատ մեծ չէ, սակայն դրանք կարելի է օգտագործել իզոտոպների բաժանման համար: Այդ նպատակի համար կիրառվում են ոչ միայն հեղուկ թթվածնի թորման տարբեր տարբերակներ, այլ նաև իզոտոպային փոխարկման վրա հիմնված տարբեր եղանակներ:

7.3. ԹԹՎԱԾՆԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Արդյունաբերական խոշորածավալ **թթվածին** ստացվում է հեղուկ օդի չափազատված թորումով (Լինդեի եղանակ), ինչպես նաև ջրի էլեկտրոլիզով (բերված է «Ձրածին» բաժնում):

Օդը նախնական մաքրումից (փոշի, ազոտի օքսիդներ, SO_2, CO_2 և այլ խառնուրդներ) հետո ենթարկում են խորը սառեցման, այնուհետև հեղուկ օդը, որը հիմնականում պարունակում է ազոտ ($t_{եռ}$ = -195,8 ^{0}C), արգոն ($t_{եռ}$ = -195,9 ^{0}C) և թթվածին ($t_{եռ}$ = -195,9 ^{0}C), տաքացնելով բաժանում են բաղադրիչ մասերի՝ ըստ եռման ջերմաստիճանների տարբերությունների:

Լաբորատոր եղանակով թթվածնի ստացման հիմքում ընկած է -2 օքսիդացման աստիճանով թթվածնի իոնի օքսիդացումը: Այն կարող է իրականացվել տարբեր եղանակներով: Գոյություն ունեն թթվածնի ստացման թաց և չոր եղանակներ: Չոր եղանակով թթվածին ստացվում է **օքսիդների, պերօքսիդների** և **թթվածնավոր աղերի** քայքայումով:

Օքսիդները տաքացման ժամանակ քայքայվում են՝ առաջացնելով թթվածին և օքսիդ առաջացնող տարրեր կամ այդ թթվածնով աղքատ օքսիդ:

$$2HgO \overset{t^0}{=} 2Hg + O_2,$$

$$4MnO_2 \overset{t^0}{=} 2Mn_2O_3 + O_2:$$

Օքսիդների ջերմային քայքայումով թթվածնի ստացման համար գործնական նշանակություն ունեն այն օքսիդները, որոնք ունեն քայքայման համեմատաբար ցածր ջերմաստիճաններ:

Պերօքսիդներից թթվածնի ստացման օրինակ կարող է լինել բարիումի պերօքսիդը, որի քայքայումը կարելի է համարել դարձելի գործընթաց.

$$BaO_2 \leftrightarrows 2BaO + O_2:$$

Համեմատաբար ցածր ջերմաստիճանում (500 ^{0}C) բարիումի օքսիդը փոխազդում է թթվածնի հետ՝ փոխարկվելով ավելի բարձր ջերմաստիճանում (800 ^{0}C) քայքայվող պերօքսիդի:

Որոշ թթվածնավոր թթուների աղեր քայքայման ժամանակ անջատում են թթվածին՝ փոխարկվելով թթվածնով աղքատ աղերի կամ ամբողջովին կորցնում են թթվածինը.

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2,$$

$$4K_2Cr_2O_7 = 4K_2CrO_4 + 2Cr_2O_3 + 3O_2,$$

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2:$$

Հետաքրքրություն է ներկայացնում **կալիումի քլորատի** քայքայումը, ինչը, կախված ջերմաստիճանից, կարող է տեղի ունենալ տարբեր ընթացքներով: 305 ^{0}C-ում տաքաց-

նելիս այն հալվում է, իսկ 400 ^{0}C-ում հալույթը պնդանում է՝ կորցնելով քլորատի բաղադրության մեջ գտնվող թթվածնի 1/3-ը.

$$2KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2:$$

500 ^{0}C-ում պերքլորատի առաջացումը միջանկյալ ռեակցիա է, և քայքայումը տեղի է ունենում հետևյալ հաջորդական ռեակցիաներով.

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl,$$

$$3KClO_4 = 3KCl + 6O_2:$$

Համապատասխան կատալիզատորի (MnO_2) առկայությամբ քլորատի քայքայումը տեղի է ունենում ավելի ցածր ջերմաստիճանում (150-200 ^{0}C)՝ ըստ հետևյալ փոխարկումների.

$$KClO_3 + 3MnO_2 = KCl + 3MnO_3,$$

$$2MnO_3 = MnO_2 + O_2:$$

Այսինքն, թե՛ կատալիզատորով, թե՛ առանց կատալիզատորի կալիումի քլորատի քայքայման արգասիքները նույնն են: Հարկ է նշել, որ կատալիզատորի օգտագործման դեպքում ստացված թթվածինը քիչ քանակությամբ աղտոտված է քլորատի քայքայման արդյունքում անջատված քլորի (IV) օքսիդով, որը հեռացվում է BaO_2-ով.

$$2ClO_2 + BaO_2 = Ba(ClO_2)_2 + O_2:$$

Վերը նշված աղերի շարքին են պատկանում նաև տարբեր ընթացքներով քայքայվող **նիտրատները** (բերված է «Ազոտ» բաժնում):

Չոր եղանակով թթվածնի ստացման համար ելանյութ են որոշ օքսիդիչների և վերականգնիչների խառնուրդները: Օրինակ՝ այսպես կոչված **«քլորատային մոմերի»** (ըստ զանգվածային բաժնով **80-85%** $NaClO_3$, **3-10 %** երկաթի փոշի և **4 %** BaO_2 պարունակող խառնուրդ), այրման ժամանակ քլորատի մի մասը փոխազդում է երկաթի հետ, իսկ անջատված ջերմության հաշվին քայքայվում է քլորատի հիմնական զանգվածը.

$$4NaClO_3 + 3Fe = Fe_3O_4 + 4NaCl + 4O_2:$$

Թաց եղանակով թթվածին ստացվում է ալկալիական մետաղների **պերօքսիդների** և ջրի, կատալիզատորի առկայությամբ՝ **պերօքսիդների** և թթուների փոխազդեցությամբ, **ջրածնի պերօքսիդի** օքսիդացումով, տաքացման պայմաններում՝ **քրոմատների** կամ **երկքրոմատնների** և խիտ ծծմբական թթվի փոխազդեցությամբ և այլն:

Ալկալիական մետաղների պերօքսիդների և ջրի փոխազդեցությամբ թթվածին ստանում են փակ տարածքներում (սուզանավ, տիեզերանավ և այլն).

$$Na_2O_2 + 2H_2O = 2NaOH + H_2O_2:$$

Ջրածնի պերօքսիդը հիմնային միջավայրում արագ քայքայվում է.

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2,$$

այսինքն՝

$$2Na_2O_2 + 2H_2O = 4NaOH + O_2:$$

Փակ տարածքում շնչառության ժամանակ անջատված ածխաթթու գազը կլանվում է ստացված նատրիումի հիդրօքսիդով.

$$2NaOH + 2CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O:$$

Այսպիսով՝ նշված եղանակով թթվածնի ստացման վերջնական հավասարումը կունենա հետևյալ տեսքը.

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2:$$

Կատալիզատորի առկայությամբ պերօքսիդների և թթուների փոխազդեցությունը (օրինակ՝ MnO_2-ի առկայությամբ BaO_2-ի և HCl-ի փոխազդեցությունը) ուղեկցվում է թթվածնի բուռն անջատումով.

$$2BaO_2 + 4HCl = 2BaCl_2 + 2H_2O + O_2:$$

Միջանկյալ տեղի են ունենում հետևյալ ռեակցիաները.

$$BaO_2 + 2HCl = BaCl_2 + 2H_2O_2,$$

$$H_2O_2 + MnO_2 = MnO_3 + H_2O,$$

$$2MnO_3 = 2MnO_2 + O_2:$$

Ունենալով վերականգնիչ հատկություններ՝ ջրածնի պերօքսիդն ուժեղ օքսիդիչների հետ փոխազդեցության ժամանակ օքսիդանում է՝ անջատելով թթվածին, օրինակ՝

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5O_2 + K_2SO_4 + 8H_2O:$$

Տաքացման պայմաններում քրոմատների կամ երկքրոմատների և խիտ ծծմբական թթվի փոխազդեցությունը տեղի ունեցող հետևյալ ռեակցիաների շնորհիվ ուղեկցվում է թթվածնի անջատումով.

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2Cr_2O_7,$$

$$H_2Cr_2O_7 \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} CrO_3,$$

$$4CrO_3 + 6H_2SO_4 = 2Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O + 3O_2:$$

Ինչպես չոր, այնպես էլ թաց եղանակով թթվածնի ստացման համար հարմար ելանյութ են որոշ օքսիդիչների և վերականգնիչների խառնուրդները; Այսպես, ըստ զանգվածային բաժնի, **72 %** քլորակիր և **28 %** նատրիումի պերօքսիդ պարունակող հաբերը ջրում ինքնաբերաբար անջատում են թթվածին.

$$CaOCl_2 + Na_2O_2 + H_2O = Ca(OH)_2 + 2NaCl + O_2:$$

7.4. ԹԹՎԱԾՆԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ըստ արժեքային կապերի եղանակի՝ **թթվածնի** ատոմն ունի հետևյալ կառուցվածքը.

Հունդի կանոնի համապատասխան՝ թթվածնի ատոմի միայն երկու էլեկտրոններ են գտնվում չզույգված վիճակում, իսկ մյուս երկուսը **2p** ենթամակարդակում առաջացնում են հակառակ սպիներով զույգ:

Մոլեկուլային օրբիտալների եղանակի տեսանկյունից թթվածնի երկու ատոմ մոտենալով առաջացնում են մոլեկուլային օրբիտալներ (**ՄՕ**), ընդ որում՝ այդ գործընթացին մասնակցում են միայն **2s** և **2p** ենթամակարդակների էլեկտրոնները և օրբիտալները (նկ. 7.1): Երկու ատոմային **2s** օրբիտալները վերածնում են σ **(2s)** կապակցող և σ^***(2s)** փխրեցնող մոլեկուլային օրբիտալներ: Քանի որ **ԱՕ** p_z-ի վերածածկումը մեծ է, քան **ԱՕ** $p_x - p_x$ և $p_y - p_y$ վերածածկումը, ապա էներգիայով ամենացածր մոլեկուլային օրբիտալը հանդիսանում է կապակցվող $\sigma(2p_z)$ օրբիտալը: Էներգիայով ամենահարուստը համարվում է փխրեցնող $\sigma^*(2p_z)$ օրբիտալը: Կապակցող $\sigma(2p_z)$ և փխրեցնող $\sigma^*(2p_z)$ օրբիտալների արանքում գտնվում են $\pi(2p_x)$ և $\pi(2p_y)$ կապակցող և $\pi^*(2p_x)$ և $\pi^*(2p_y)$ փխրեցնող **ՄՕ**-ները: Մոլեկուլային π օրբիտալները կրկնակի այլասերված են, քանի որ p_x և p_y **ԱՕ** վերածածկումը միատեսակ է:

Ազոտի համեմատությամբ $\sigma(2p_z)$ ՄՕ-ի էներգիան ավելի փոքր է, քան $\pi(2p_x)$ և $\pi(2p_y)$ ՄՕ-ներինը, որը պայմանավորված է թթվածնի **2s** և **2p** ԱՕ-ների էներգիայի տարբերության մեծացմամբ և նույնանման $\sigma(2s)$ և $\sigma(2p_z)$ կապակցող օրբիտալների փոխազդեցության թուլացմամբ:

Թթվածնի մոլեկուլն ունի հետևյալ էլեկտրոնային ուրվագիծը.

$$2O^0 = 2\left[2s^2 2p^4\right] = \left[\sigma(2s)\right]^2\left[\sigma^*(2s)\right]^2\left[\sigma(2p_z)\right]^2\left[\pi(2p_x)\right]^2\left[\pi(2p_y)\right]^2\left[\pi^*(2p_x)\right]'\left[\pi^*(2p_y)\right]:$$

Նկ. 7.1. O_2-ի մոլեկուլային օրբիտալների գծապատկերը տրիպլետային (ա) և սինգլետային (բ և գ) վիճակներում:

Կրկնակի այլասերված փխրեցնող π^* օրբիտալներում զուգահեռ սպիններով չզույգավորված երկու էլեկտրոնների առկայությամբ է պայմանավորված թթվածնի պարամագնիսական հատկությունը: Էլեկտրոնների այդպիսի դասավորվածությունը համապատասխանում է մոլեկուլային թթվածնի **տրիպլետ** վիճակին (չգրգռված վիճակ): Քանի որ թթվածնի մոլեկուլում կապակցող օրբիտալներում էլեկտրոնների թիվը 4-ով մեծ է փխրեցնող օրբիտալներում գտնվող էլեկտրոնների թվից, ապա կապի կարգը հավասար է **2-ի (8 - 4) / 2 = 2**:

Էներգիայի որևէ տեսակով գրգռելու ժամանակ O_2-ը փոխարկվում է **սինգլետային** վիճակի, որը կարող է տեղի ունենալ երկու ձևով (նկ. 7.1 բ և գ); Եթե երկու չզույգավորված էլեկտրոնները զբաղեցնում են π^* - փխրեցնող օրբիտալներից մեկը հակազուգահեռ սպիններով, ապա այդ դեպքում, O_2-ի հիմնական վիճակի համեմատ, դրանք տեղավորվում են **92 կՋ/մոլ**-ով բարձր: Եթե թթվածնի ատոմի գրգռման ժամանակ երկու էլեկտրոնները զբաղեցնում են երկու տարբեր փխրեցնող π^* - օրբիտալները, բայց հա-

կազուգահեռ սպիներով, ապա առաջանում է երկրորդ գրգռված վիճակը, որի էներգիան հիմնականի համեմատ մեծ է **155 կՋ/մոլ**-ով: Երկու դեպքում էլ (**սինգլետ** վիճակ) թթվածինը սպիների զրոյական գումարով կորցնում է պարամագնիսական հատկությունը:

Սինգլետ վիճակի անցումն ուղեկցվում է **O – O** կապի միջատոմային երկարության մեծացումով. սկզբում՝ մինչև **0,12155 նմ**, իսկ հետո՝ մինչև **0,12277 նմ** (թթվածնի մոլեկուլում **O–O** կապի երկարությունը **0,12074 նմ** է), որն իր հերթին բերում է **O – O** կապի թուլացման և թթվածնի ակտիվության մեծացման: Թթվածնի մոլեկուլի երկու սինգլետ վիճակն էլ կարևոր դեր են կատարում գազ ֆազում օքսիդացման ռեակցիաների ժամանակ: Սինգլետային թթվածին ստանում են երկու հիմնական եղանակով՝ ֆոտոքիմիական՝ գրգռման էներգիան փոխանցող օրգանական նյութերի (ֆլուորեսցեին, մեթիլեն երկնագույն և այլն) ներկայությամբ և քիմիական՝ H_2O_2-ի, պերօքսիդների և օզոնիդների քայքայման ժամանակ: Այսպես՝ H_2O_2-ի **30 %**-անոց հիմնային լուծույթի վրա քլորի ազդեցության ժամանակ լուծույթի մակերևույթին դիտվում են վառ կարմիր բռնկումներ, որոնք պայմանավորված են O_2-ի գրգռված մոլեկուլների առաջացմամբ.

$$H_2O_2 + Cl_2 = 2Cl^- + H^+ + O_2,$$

$$H_2O_2 + ClO^- = Cl^- + H_2O + O_2:$$

Սպեկտրի տեսանելի մարզում կլանումը (կարմիր-դեղին-կանաչ) ապահովում է հեղուկ թթվածնի մոլեկուլի կապույտ գույնը գրգռված վիճակում:

$N_2 – O_2 – F_2$ շարքում դիսոցման (ատոմացման) էներգիան համապատասխանաբար հավասար է **945,4, 493,8** և **158,8 կՋ/մոլ**: Մոլեկուլի կայունացման թուլացումը հանգեցնում է ազոտից թթվածնին, հատկապես ֆտորին անցման ժամանակ՝ քիմիական ակտիվության կտրուկ ուժեղացման:

Թթվածնի և ֆտորի շատ ռեակցիաներ ջերմանջատիչ են և ընթանում են ինքնաբերաբար: **Թթվածնի** օքսիդացման աստիճանը կարող է փոփոխվել լայն միջակայքում՝ **+1/2** (O_2^+), **O(O_3), -1/3** (O_3^-), **-1/2** (O_2^-), **-1** (O_2^{-2}) **և -2** (O^{-2}): O_2^- մոլեկուլային իոնը առկա է գերպերօքսիդներում, O^{-2}-ը՝ պերօքսիդներում, իսկ O_2^+-ը օքսիգենիլի աղերում:

Որպես պարզ նյութ՝ թթվածինը հանդես է գալիս երեք այլաձևություններով՝ սովորական **երկատոմանի** O_2-ի, **օզունի՝** O_3, և ծայրահեղ անկայուն **քառաթթվածնի՝** O_4 ձևերով:

Թույլ էլեկտրական պարպումների ժամանակ և ուլտրամանուշակագույն ճառագայթների ազդեցության տակ թթվածինը փոխարկվում է օզոնի:

Չզուգավորված էլեկտրոններ ունեցող որոշ մոլեկուլների նման (օրինակ **NO**), թթվածնի մոլեկուլը թույլ ասոցվում է դիամագնիսական O_4 մասնիկների, որոնցում բոլոր էլեկտրոնները զույգված են: Այդպիսի կապակցությունները չնչին են, նույնիսկ պինդ թթվածնում O_4 սիմետրիկ մոլեկուլներ չեն առաջանում: O_4 մոլեկուլները հաստատվել են գազային ֆազում՝ O_4^+ կատիոնների (դրանք առաջանում են O_2-ից և O_2^+-ից) և ցեզիումի գոլորշիների փոխազդեցությամբ:

Ենթադրվում է, որ O_4-ը ունի հարթ կառուցվածք (քառակուսային), որում առանձին O_2 խմբավորումները միացված են իրար:

Երկատոմանի մոլեկուլային թթվածինը օդից մի քիչ ծանր (եթե **1լ** օդը կշռում է **1,293 գ**, ապա **1լ** թթվածինը՝ **1, 429 գ**, անհոտ, անգույն գազ է:

Թթվածինը, լինելով մոլեկուլային կառուցվածքով կովալենտային միացություն, բևեռային լուծիչներում, օրինակ՝ ջրում վատ է լուծվում, **0** ^{0}**C**-ում **100** ծավալ ջրում **4,89** ծավալ, իսկ **20** ^{0}**C**-ում՝ **3,10** ծավալ: Աղային ջրերում թթվածնի լուծելիությունը ավելի փոքր է , սակայն բավական է կյանքը պահպանելու համար:

Որոշ ֆտորօրգանական լուծիչներում (պերֆտորդեկալին, պերֆտորքառահիդրոֆուրան) թթվածինն ավելի լավ է լուծվում, քան ջրում: Այսպես՝ **1** ծավալ պերֆտորդեկալինը **0** ^{0}**C**-ում լուծում է մոտ **49** ծավալ թթվածին: Առաջարկվել է այդ նյութերի էմուլսիաները օգտագործել որպես արյան փոխարինողներ:

Բավականին քանակությամբ թթվածին են լուծում թանկարժեք մետաղները: Հալված արծաթի մեջ թթվածնի լուծելիությունը (**960** ^{0}**C**-ում **1** ծավալ արծաթում լուծվում է **22** ծավալ թթվածին) ջերմաստիճանի իջեցման հետ կտրուկ ընկնում է, այդ պատճառով հալված արծաթը օդում սառեցնելիս եռում է և հաճախ ցայտում լուծված թթվածնի ուժգնորեն անջատման պատճառով:

Մեկ ծավալ պլատինային սևը **450** ^{0}**C**-ում դարձելիորեն կլանում է **77** ծավալ թթվածին:

1 մթն ճնշման տակ թթվածինը **-183** ^{0}**C**-ում խտանում է **1,141 գ/սմ**^{3} տեսակարար զանգվածով կապտավուն շարժուն **հեղուկի** ձևով, որը պնդանում է **-219** ^{0}**C**-ում: Հեղուկ և **պինդ** վիճակներում թթվածինը նույնպես երկատոմանի է:

Պինդ թթվածինը գոյություն ունի երեք բազմաձևություններով՝ **α**–O_2, **β**–O_2, **γ**–O_2 որոնք տարբերվում են մոլեկուլների տարածական դասավորվածությամբ, օրինակ՝ **α** ձևը ունի հետևյալ կառուցվածքը (նկ. 7.2. ա)

Նկ. 7.2. α – O_2-ի կառուցվածքը (ա), թթվածնի ֆազային տրամագիրը (բ):

Հետաքրքիր են հեղուկ թթվածնի մագնիսական հատկությունները: Փորձնականորեն հեղուկ թթվածնի **պարամագնիսային** հատկությունը կարելի է հաստատել՝ հեղուկ թթվածին պարունակող փորձանոթը տեղավորելով էլեկտրամագնիսական բևեռների արանքում: Մագնիսի միացման ժամանակ փորձանոթը ձգվում է բևեռներից մեկի կողմը, իսկ անջատելուց հետո մնում է անշարժ:

Պարամագնիսային հատկություններով օժտված է ոչ միայն հեղուկ թթվածինը, այլ նաև գազայինը, սակայն թթվածնի փոքր կոնցենտրացիայի պատճառով այդ հատկությունները գազային O_2-ի մոտ ավելի թույլ են արտահայտված:

Ինչպես Լյուիսի տեսությունը, այնպես էլ արժեքային կապերի եղանակը, ի տարբերություն մոլեկուլային օրբիտալների եղանակ՝ի չեն կարող բացատրել մոլեկուլային թթվածնի պարամագնիսային հատկությունները:

Քանի որ մոլեկուլային թթվածնի մոլեկուլում կա երկու երկէլեկտրոնային կովալենտային կապ, ապա արժեքային կապերի եղանակի դիրքից այն պետք է օժտված լիներ դիամագնիսային հատկություններով.

Բերված կառուցվածքը բացառում է թթվածնի մոլեկուլում չզույգավորված էլեկտրոններով պայմանավորված դրա պարամագնիսական հատկությունները, ինչը, իհարկե, այդպես չէ:

Հաշվի առնելով կապի կարգը և պարամագնիսայինությունը՝ թթվածնի մոլեկուլի կառուցվածքը կարելի է ներկայացնել հետևյալ ձևով.

Ինչպես նշվել է, գրգռված վիճակում O_2-ի մոլեկուլը դառնում է դիամագնիսային և այդ վիճակում այն ունի հետևյալ կառուցվածքային բանաձևը.

7.5. ԹԹՎԱԾՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Թթվածինը օժտված է բարձր ռեակցիաունակությամբ: Սենյակային (նույնիսկ ավելի ցածր) ջերմաստիճաններում օքսիդացնում է շատ պարզ և բարդ նյութերի: Այդ ռեակցիաները կարող են հարուցվել տաքացմամբ, լուսավորմամբ կամ կատալիզատորի ազդեցությամբ և որպես կանոն տեղի են ունենում մեծ քանակությամբ ջերմության անջատումով ու օքսիդների առաջացմամբ: Թթվածինը անմիջականորեն չի փոխազդում ազնիվ գազերի, հալոգենների (բացառությամբ ֆտորի), արծաթի, ոսկու և պլատինային մետաղների հետ՝ բացառությամբ օսմիումի:

Հատկապես ուժեղ օքսիդիչ է **հեղուկ** թթվածինը, որով ներծծված բամբակը վառելիս այրվում է ակնթարթորեն: Հեղուկ թթվածին պարունակող բաց անոթից մի քանի մետր հեռու գտնվող որոշ ցնդող օրգանական նյութեր այրվում են ինքնաբերաբար:

Ինչպես հայտնի է, մարմրող մարխը գազային թթվածնի միջավայրում բռնկվում է, իսկ եթե այն մտցվի հեղուկ թթվածնի մեջ (չնայած նրան, որ հեղուկ թթվածնի ջերմաստիճանը ցածր է), ապա ճայթյունով կբռնկվի և չի մարի: Դա բացատրվում է նրանով, որ այրման ժամանակ անջատված ջերմությունը վերածածկում է սառեցումը:

Փայտածուխը նույնպես այրվում է հեղուկ թթվածնում, որը պայմանավորված է համակարգում թթվածնի մեծ կոնցենտրացիայով: Տաքացված ածխի կտորը հեղուկ թթվածնի մեջ մտցնելիս տեղի է ունենում ակտիվ փոխազդեցություն, ու քանի որ ածխի կտորը սկզբից բոցավառվում է միայն հեղուկ թթվածնի հետ շփվող ծայրով, ապա անմիջապես դուրս է թռչում մեծ ուժով (ռեակտիվ շարժիչի գործունեության սկզբունք):

Ածխի փոշու և հեղուկ թթվածնի խառնուրդն (**օկսիլիկվիտ**) իր ուժով ուժանակին չզիջող պայթուցիկ նյութ է, սակայն ավելի անվտանգ, քանի որ օկսիլիկվիտով լցված չպայթած փամփուշտը որոշ ժամանակ հետո (փամփուշտի պատերով հեղուկ թթվածնի դիֆուզման շնորհիվ) ինքն իրեն կորցնում է պայթուցիկ ուժը՝ դառնալով անվտանգ:

Սովորաբար համարվում է, որ թթվածնի մոլեկուլի **օքսիդիչ** հատկությունը պայմանավորված է **-2** իոնի առաջացմամբ կայուն էլեկտրոնային կառուցվածքի (նեոնի կառուցվածք) ձեռքբերմամբ թթվածնի չեզոք ատոմին երկու էլեկտրոնի միացումը: Իրոք, այդպիսի իոններ գոյություն ունեն մի շարք միացություններում, օրինակ՝ կալցիումի օքսիդը կազմված է իրար հետ էլեկտրաստատիկ ուժով կապված Ca^{2+} և O^{2-} իոններից, այդ պատճառով **CaO** հալույթը օժտված է նկատելի էլեկտրահաղորդականությամբ, և եթե վակուումում **CaO**-ի հալույթը ենթարկվի էլեկտրոլիզի, ապա կատոդի վրա կանջատվի մետաղական կալցիում, իսկ անոդի վրա՝ O^{2-} իոնի գոյությունը հաստատող, մոլեկուլային թթվածին: Սակայն թթվածնային միացությունների ճնշող մեծամասնության մեջ, թթվածին-տարր կապը կրում է ոչ թե **իոնային**, այլ նշանակալիորեն **կովալենտային** բնույթ:

Այսպես, եթե թթվածնի զույգը հանդիսանում է մեծ բևեռացնող ազդեցություն ունեցուղ ջրածինը, ապա H_2O-ի մոլեկուլում առաջանում է ոչ թե իոնային կապ, այլ նշանակալիորեն բևեռային կովալենտային կապ, իսկ միանման ատոմների (օրինակ՝ O_2) փոխազդեցության ժամանակ առաջանում է ոչ բևեռայի կովալենտային կապ:

Անսպասելի է այն փաստը, որ թթվածնի ատոմին երկու էլեկտրոնի միացման գործընթացը ջերմակլանիչ է: Իրոք, եթե թթվածնի երկու ատոմներից O_2-ի առաջացումը ուղեկցվում է **493,6 կՋ/մոլ** էներգիայի անջատումով, իսկ թթվածնի յուրաքանչյուր ատոմին մեկ էլեկտրոնի միացումը՝ **141,0 կՋ/մոլ** էներգիայի անջատումով (թթվածնի էլեկտրոնային խնամակցությունը), ապա որպեսզի նորից միացվի մեկական էլեկտրոն O_2-ից երկու O^{2-} իոնի առաջացման համար, պետք է ծախսվի **1400 կՋ/մոլ** էներգիա: Բայց և այնպես, ինչպես նշվեց, այդպիսի իոնները գոյություն ունեն, և հայտնի են այդ իոնները պարունակող շատ միացություններ:

Անկասկած է, որ O^{2-} իոնի գոյությունը հնարավոր է միայն այն դեպքում, երբ միացության առաջացման գործընթացում առկա է մեծ քանակությամբ էներգիա անջատող փուլ: Օրինակ՝ Ca^{2+} և O^{2-} իոնների միացումը բյուրեղային **CaO**-ում ուղեկցվում է այդ իոնների ուժեղ էլեկտրաստատրկ փոխազդեցության արդյունքում անջատվող մեծ քանակությամբ էներգիայով: Բյուրեղային կառուցվածքի առաջացման ժամանակ անջատված էներգիան, ինչպես նաև O^{2-} իոնի առաջացման փուլի որոշակի էներգիայի շահումը փոխհատուցում են O_2-ի մոլեկուլի դիսոցման և թթվածնի ատոմին երկրորդ էլեկտրոնի միացման էներգիաների ծախսերը:

Ատոմային թթվածնի առաջացմամբ O_2-ի դիսոցումը տեղի է ունենում շատ հեշտությամբ, և նույնիսկ պարզված է, որ մեր մոլորակի լուսավոր մասում մթնոլորտի մոլեկուլային թթվածինը բավականին չափով դիսոցված է:

Մետաղների և թթվածնի փոխազդեցությունների ընթացքը կախված է շատ գործոններից՝ մետաղի մակերևույթի վիճակից, մանրացվածության և մաքրության աստիճանից և այլն:

Սովորական պայմաններում որոշ մետաղների (ալյումին, քրոմ և այլն) օքսիդացումն ուղեկցվում է մակերևույթին օքսիդի նուրբ թաղանթի (պաշտպանիչ) առաջացմամբ, ինչը պաշտպանում է մետաղը հետագա օքսիդացումից:

Երկաթը սովորական պայմաններում օքսիդանում է շատ դանդաղ, իսկ շիկացած երկաթի լարը այրվում է թթվածնում.

$$3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4:$$

Հատուկ նպատակներով պատրաստված երկաթի փոշին (հրկիզվող երկաթ) օդում բոցավառվում է, նույն ձևով են պահում իրենց նաև այլ մետաղներ, կոբալտը, նիկելը, կապարը և այլն:

Ակտիվ մետաղների (ալկալիական և հողալկալիական) և թթվածնի փոխազդեցության ժամանակ առաջանում են համապատասխանաբար O_2^{2-} և O_2^- խմբավորումներ պարունակող **պերօքսիդներ** և **գերպերօքսիդներ**: Կայունությամբ (համեմատաբար) օժտված են միայն այդ տարրերի պերօքսիդները և գերպերօքսիդները, քանի որ ալկալիական և հողալկալիական մետաղների կատիոններից ավելի բևեռացնող ազդեցություն ունեցող կատիոններով O_2^{2-} և O_2^- իոնների շարժուն էլեկտրոնային ամպերը ուժեղ ձևափոխվում (դեֆորմացվում) են և քայքայվում:

Հարկ է նշել, որ ալկալիական մետաղների և թթվածնի փոխազդեցության ժամանակ մեծ է ջրի դերը: Նույնիսկ այնպիսի ակտիվ մետաղները, ինչպիսին կալիումն է, չոր վիճակում թթվածնի հետ չի փոխազդում, մինչդեռ սովորական ջերմաստիճանում, չնչին խոնավության առկայությամբ փոխազդում է շատ բուռն: Տեղի են ունենում հետևյալ փոխազդեցությունները.

$$2K + H_2O = K_2O + 2H^{\bullet},$$

$$2H^{\bullet} + O_2 = H_2O + \dot{\underset{\bullet}{O}},$$

$$K + 2\dot{\underset{\bullet}{O}} = KO_2:$$

Ոչ մետաղների հետ թթվածնի փոխազդեցությունը տեղի է ունենում շատ դանդաղ, ջերմաստիճանի բարձրացումը մեծացնում է ռեակցիայի արագությունը, և որոշակի ջերմաստիճանում (բնութագրական յուրաքանչյուր ոչ մետաղին) տեղի է ունենում բուռն այրման ռեակցիա: Իհարկե, թթվածնի և ոչ մետաղի փոխազդեցության արագությունը կախված է ոչ մետաղի այլաձևությունից: Օրինակ՝ **սպիտակ** ֆոսֆորը թթվածնի հետ շփվելիս անմիջապես բռնկվում է, իսկ դրան հակառակ՝ **կարմիր** ֆոսֆորը կայուն է օդում և թթվածնում:

Համեմատաբար ցածր ջերմաստիճաններում թթվածնի միջավայրում օքսիդանում (այրվում) են **ֆոսֆորը**, **ծծումբը** և **ածխածինը**:

Ծծումբը թթվածնի միջավայրում այրվում է վառ կապույտ բոցով, իսկ **ֆոսֆորը**՝ կուրացուցիչ սպիտակ բոցով:

Բարձր ջերմաստիճանում **ածխածինը** թթվածնի ավելցուկով այրվում է կապույտ բոցով (**CO**-ի այրման պատճառով): Տեղի են ունենում հետևյալ հաջորդական ռեակցիաները.

$$C + O_2 = CO_2,$$

$$CO_2 + C = 2CO,$$

$$2CO + O_2 = 2CO_2:$$

Հարկ է նշել, որ ածխածնի և թթվածնի փոխազդեցությունը կարող է տեղի ունենալ առանց բոցի:

Եթե փայտածխի փոքրիկ կտորը տաքացվի այրիչի վրա այնպես, որ այն մի ծայրից սկսի մարմրալ և մտցվի թթվածին պարունակող անոթի մեջ, ապա ածխածնի կտորը կշիկանա.

$$C + O_2 = CO_2:$$

Հետաքրքիր է, որ այս փոխազդեցության ժամանակ բոց չի առաջանում, և ածխի կտորն աստիճանաբար շիկանալով կարծես թե անհայտանում է (բոցում չկա շիկացած պինդ ֆազ, ամեն ինչ այրվում է առանց լուսարձակման):

Շատ բարձր ջերմաստիճանում (էլեկտրական պարպում) թթվածինը փոխազդում է **ազոտի** հետ.

$$N_2 + O_2 = 2NO:$$

Թթվածինը **ջրածնի** հետ փոխազդում է շղթայական մեխանիզմով (բերված է «Ջրածին» բաժնում), ինչպես նաև բարձր ջերմաստիճաններում ոչ մետաղների ջրած-

նային միացությունների և օրգանական միացությունների հետ, որոնք թթվածնի միջավայրում այրվում են.

$$2H_2S + O_2 = S + 2H_2O \text{ (թթվածնի պակաս)},$$

$$2H_2S + 3O_2 = 2SO_2 + 2H_2O \text{ (թթվածնի ավելցուկ)},$$

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O,$$

իսկ կատալիզատորի (պլատին-պլատինաառոդիում) առկայությամբ վերջին ռեակցիան տեղի է ունենում այլ ընթացքով.

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O:$$

Ածխածնի բաժնում բերված են որպես վառելանյութ օգտագործվող ածխածնի ջրածնային միացությունների այրման ռեակցիաները:

Կախված պայմաններից՝ մետաղների սուլֆիդների և թթվածնի փոխազդեցության արդյունքում որպես արգասիք կարող են առաջանալ **օքսիդներ, մետաղներ** կամ **սուլֆատներ**.

$$2MS_{(պ)} + 3O_2 = 2MO_{(պ)} + 2SO_2,$$

$$MS_{(պ)} + O_2 = MSO_{4(պ)},$$

$$MS_{(պ)} + O_2 = M_{(պ)} + SO_2:$$

Արգասիքների առաջացման պայմանները կարելի է գնահատել հաստատուն ջերմաստիճանում կառուցված **M - S - O₂** եռբաղադրամաս համակարգի պարցիալ ճնշումների լոգարիթմական կոորդինատների տրամագրով (նկ. 7.3):

ՆԿ. 7.3. Մետաղ սուլֆիդ-թթվածին համակարգի համար P_{SO_2} - P_{O_2} պարցիալ ճնշումների տրամագիրը:

Օգտվելով տրամագրից՝ կարելի է տարբեր պայմաններում որոշել M (II) սուլֆիդի օքսիդացման արդյունքը հանդիսացող արգասիքների բաղադրությունը: Օրինակ՝ $P_{O_2} \sim 10^{-8}$ մթն և $P_{SO_2} \sim 2 \times 10^{-4}$ մթն (ա. կետ) ճնշումների տակ մետաղի սուլֆիդը օքսիդանում է մինչև MO, իսկ $P_{O_2} \sim 10^{-4}$ մթն և $P_{SO_2} \sim 10$ մթն (բ. կետ) ճնշումների տակ՝ մինչև MSO_4:

Վերը նշված բոլոր փոխազդեցությունները **արագ** օքսիդացման կամ այրման ռեակցիաներ են, սակայն թթվածնի մասնակցությամբ տեղի են ունենում նաև **դանդաղ** օքսիդացման ռեակցիաներ, որոնց թվին են պատկանում երկաթի ժանգոտումը, փայտանյութի փտումը, գինու թթվեցումը, կենդանական աշխարհի շնչառությունը և այլ գործընթացներ, որոնց մեծ մասի ընթանալու համար անհրաժեշտ է խոնավության:

Դանդաղ օքսիդացման ժամանակ ևս անջատվում է ջերմություն, ինչը տեղի է ունենում երկար ժամանակ և կլանվում է շրջապատի կողմից: Այնուամենայնիվ, եթե դանդաղ օքսիդացումը (այրումը) տեղի է ունենում մեծ քանակության նյութի հետ, ապա անջատված ջերմությունը կարող է կուտակվել և պատճառ դառնալ մեծ հրդեհների: Այդ են վկայում ածխի, ցորենի, բամբակի և այրվող այլ նյութերի պահոցներում առաջացած հրդեհները:

Թթվածինը օգտագործվում է որպես օքսիդիչ՝ ազոտական, ծծմբական թթուների, քացախաթթվի արտադրություններում, դոմնային գործընթացում, մետաղների կտրման, եռակցման համար և այլն:

7.6. ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔՆԵՐԸ ԵՎ ՅՈՒՐԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Մետաղների և ոչ մետաղների **օքսիդները**, ինչպես նաև դրանց **հիդրատները** (հիդրօքսիդները, թթուները և դրանց աղերը) անօրգանական միացությունների կարևորագույն դասեր են: Թթվածնային միացությունների կառուցվածքները և հատկությունները բնութագրվում են դրանց բաղադրության մեջ մտնող տարրերի հատկություններով:

Քանի որ, պարբերական համակարգի ամեն մի խմբի տարրերի թթվածնային միացությունների հատկությունները քննարկվել են մանրամասնորեն, ապա այդ պատճառով առանց անդրադառնալու որոշակի թթվածնային միացությունների հատկությունե-

րին կքննարկվեն միայն թթվածնային միացությունների, հատկապես օքսիդների դասակարգման տարբերակները և դրանց կառուցվածքային յուրահատկությունները:

Օքսիդների դասակարգումը՝ ըստ տարր-թթվածին կապի տեսակի: Օքսիդներում կապի տեսակը փոխվում է գերակշռող **իոնայինից** դեպի **կովալենտային**, ընդ որում՝ այդ դեպքում դիտարկվում են նաև իոնայինին և կովալենտային բաղադրիչների տարբեր ներդրումով **բևեռային** կապի մարզերը:

Թթվածնի ատոմի էլեկտրոնային ամպի կայուն վիճակը՝ **ութնյակը (օկտետ)**, ձեռք է բերվում տարբեր եղանակներով: Մասամբ կովալենտային կապ առաջանում է այն դեպքում, երբ օքսիդում թթվածնի ատոմը, օրինակ՝ ջրի մոլեկուլում, առաջացնում է երկու միակի կովալենտային (բևեռային) σ կապեր:

Թթվածնի ատոմի $2s^2 2p^4$ էլեկտրոնային ամպի օկտետ վիճակը լրացնելու մյուս եղանակը իրականացվում է մեկ σ և մեկ π կապերի առաջացումով, որի արդյունքում ծագում է կրկնակի կապ, օրինակ՝ ածխածնի (IV) օքսիդում՝ O = C = O:

էլեկտրոնային **օկտետ** ստանալու երրորդ եղանակը պայմանավորված է մետաղների (օրինակ՝ ալկալիական և հողալկալիական) ատոմներից թթվածնի էլեկտրոնների փոխանցման արդյունքում O^{2-} իոն պարունակող, իոնային բնույթի օքսիդների առաջացման գործընթացով: Ինչպես նշվել է, O^{2-} իոնի առաջացումը էներգապես ձեռնտու չէ, սակայն իոնային օքսիդների բյուրեղային կառուցվածքի մեծ էներգիայի շնորհիվ դրանցում կայունանում են բարձր օքսիդացման աստիճանում գտնվող մետաղները, որոնք սովորաբար այդ վիճակում անկայուն են:

Անկայուն օքսիդացման աստիճանի կայունացումը հնարավոր է նաև մոլեկուլային կառուցվածքով անկայուն բյուրեղային կառուցվածք ունեցող **Э - O կովալենտային** կապով օքսիդներում: Օրինակ՝ կարող են հանդիսանալ, OsO_4, CrO_3, SO_3 և Cl_2O_7 օքսիդները, ինչպես նաև NO_3^-, SO_4^{2-} և այդ տեսակի այլ օքսոանիոններ: Նշված միացություններում թթվածնի նկատմամբ տարրերի բավականին մեծ կոորդինացման թիվը, հետևաբար և բարձր օքսիդացման աստիճանի կայունացումը ձեռք է բերվում **Э - O** կայուն կովալենտային կապի առաջացման հաշվին: Դա հնարավոր է թթվածնի փոքր կովալենտային (ատոմային) շառավղի շնորհիվ, և դրա ընդունակությունը՝ σ կապի հետ մեկտեղ, կարող է առաջացնել π կապ, այդ թվում՝ **դոնորակցեպտորային**:

Պետք է նշել նաև OH^- իոնին բնութագրական թթվածնի **իոնակովալենտային վիճակը**: Հիդրոքսիդ իոնում թթվածնի ատոմն ունի ջրածնի հետ մեկ σ կապ և երեք

չբաժանված էլեկտրոնային զույգ, որոնցից մեկը առաջանում է «արտաքին» էլեկտրոնի միացման արդյունքում. պարզվում է, որ էլեկտրոնային օկտետը ձևավորված է:

Թթվածնին բնութագրական է նաև երեք և չորս միակի կովալենտային կապի վիճակը: Օրինակ՝ բերիլիումի **օքսոացետատի ($[Be_4O(CH_3COO)_6]$)** կառուցվածքում կա **$[OBe_4]$** մասնահատված, որտեղ երկու **Be - O** կապերը իրենց ծագումով համարվում են **դոնորակցեպտորային** (թթվածնի չբաժանված էլեկտրոնային զույգեր), իսկ մյուս երկուսը՝ նորմալ երկէլեկտրոնային **կովալենտ** կապեր: Կարևոր է նշել, որ չնայած տարբեր ծագումներին՝ բոլոր չորս կապերը երկարությամբ և էներգիայի բնույթով համարժեք են:

Այսպիսով՝ կարելի է ընդհանրացնել, որ թթվածնի արժեքային վիճակը շատ բազմազան է, դրանով էլ հենց պայմանավորված են օքսիդների ֆիզիկական և քիմիական հատկությունների խիստ տարբերությունները: Մասամբ **իոնային** օքսիդները, որոնք առաջանում են ավելի էլեկտրադրական տարրերից՝ մետաղներից, ունեն կայուն բյուրեղային կառուցվածք և բնութագրվում են բարձր հալման ջերմաստիճանով: Հակառակը՝ էլեկտրաբացասական տարրերի օքսիդներն ունեն **կովալենտային** բնույթ, առաջացնում են մոլեկուլային անկայուն բյուրեղային կառուցվածք, ունեն ցածր հալման ջերմաստիճան և սովորական պայմաններում գազեր են կամ հեղուկներ (**NO, SO_2, H_2O** և այլն):

Միջին էլեկտրաբացասականություն ունեցուղ տարրերը առաջացնում են միջանկյալ տեսակի **Э - O** կապով օքսիդներ: Այդպիսի օքսիդների թվին են պատկանում, օրինակ, **BeO, B_2O_3, SiO_2** օքսիդները:

Գերակշռող իոնային կապով օքսիդներ: Գերակշռող իոնային կապով երկտարր և ավելի բարդ օքսիդների կառուցվածքը ընդունված է դիտարկել որպես թթվածնի **O^{2-}** անիոնների խիտ դասավորված կազմություն, որոնց միջև եղած դատարկություններում տեղավորվում են մետաղի կատիոնները: Այդպիսի թթվածնային միացությունների կառուցվածքը բնութագրելու համար անհրաժեշտ է ցույց տալ իոնների դասավորության ձևը, ինչպես նաև նշել, թե ինչպիսի և քանի դատարկություն է զբաղված կատիոններով:

Երկտարր և ավելի բարդ օքսիդների կառուցվածքների դասակարգման այդպիսի մոտեցումն արդեն ինքնըստինքյան ցույց է տալիս **մետաղ-թթվածին** կապի իոնային բաղադրիչի որոշող նշանակությունը: Քանի որ իոնային կապերը, ի տարբերություն կովալենտայինի, չունեն ուղղվածություն և հագեցվածություն, այդ իսկ պատճառով միացության կառուցվածքը որոշվում է այն կազմող իոնների չափսերով:

Սովորաբար քննարկվում են **O^{2-}** իոնների ամենախիտ դասավորությունների երկու տեսակ՝ **վեցանիստային** և **խորանարդային**:

Վեցանիստային դարսվածքում O^{2-} իոններով առաջացած շերտերը տեղաբաշխվում են **...ABABAB...** կարգով, այդպիսով՝ O^{2-} իոները հայտնվում են մեկը մյուսի տակ մեկումեջ շերտերում, իսկ խորանարդային ամենախիտ դարսվածքի դեպքում O^{2-} իոնների շերտերը դասավորվում են **...ABCABCABC...** հերթականությամբ, այսինքն, ի տարբերություն վեցանիստայինի, իրար տակ գտնվող O^{2-} իոններին բաժանում են O^{2-} իոններով առաջացած երկու շերտեր:

Վեցանիստային ամենախիտ դասավորության դեպքում բյուրեղային կառուցվածքի տարրական բջիջը **վեցանիստային եռանիստն** է (ամեն մի բջջին ընկնում է երկու O^{2-} իոն), իսկ **խորանարդայինի** դեպքում՝ **ծավալակենտրոնացված խորանարդը**, որի ամեն մի բջջին ընկնում չորս O^{2-} իոն: Դասավորության երկու եղանակն էլ հանգեցնում են O^{2-} իոններով բյուրեղի ծավալի մոտ **75 %**-ի լրացման: Երկու կառուցվածքների դեպքում էլ կան **ութանիստային** և **քառանիստային** համաչափութամբ դասավորություններ. O^{2-} իոնները համապատասխանաբար գտնվում են ութանիստի և քառանիստի գագաթներում: Ամենախիտ դասավորության ութանիստային դատարկությունների թիվը հավասար է բջջում O^{2-} իոնների թվին, իսկ քառանիստային դատարկությունները երկու անգամ ավելին են, քան ութանիստայիններինը:

Կախված նրանից, թե ինչպիսի և քանի դատարկություն է լրացվում, իրականանում է այս կամ այն տեսակի կառուցվածքը:

Կերակրի աղի տեսակի կառուցվածքում մետաղների իոններով լրացված են բոլոր ութանիստային դատարկությունները (**NaCl**-ի կառուցվածքի նման կառուցվածք ունեն մետաղների շատ օքսիդներ և սուլֆիդներ), **կորունդի** տեսակի կառուցվածքում՝ ութանիստային դատարկությունների **2/3**-ը, իսկ ցինկի **խաբուսակի** տեսակի կառուցվածքում՝ **1/2**-ը:

Ութանիստային դատարկության չափերը ավելի մեծ են, քան քառանիստայինինը, այդ պատճառով հաճախ քառանիստային դատարկությունները լրացվում են փոքր շառավղով կատիոններով, իսկ ութանիստայինը՝ ավելի խոշոր կատիոններով:

Ոչ միայն երկտարր, այլ նաև խառը բարդ օքսիդների կառուցվածքը նույնպես կարելի է դիտարկել որպես O^{2-} իոնների խիտ դասավորությունների գոյացություններ: Օրինակ՝ **նորմալ շպինելի** ($MgAl_2O_4$) կառուցվածքը բնութագրվում է O^{2-} իոնների խորանարդային ամենախիտ դասավորությամբ, ընդ որում՝ Mg^{2+} իոնները տեղավորվում են քառանիստային, իսկ Al^{3+} իոնները՝ ութանիստային դատարկություններում: Հակադարձ **շպինելին** բնութագրական է խորանարդային ամենախիտ դարսվածքի քառանիստային դատարկություններում M^{3+} իոնների կեսի դասավորությունը, իսկ ութանիս-

տայինում՝ երկլիցք իոնների և M^{3+}-ի մյուս կեսի դասավորությունը: Այդպիսի շպինելի օրինակ է երկաթի խառը օքսիդը՝ Fe_3O_4, այսինքն՝ $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$:

Պերովսկիտի ($CaTiO_3$) կառուցվածքը կարելի է ներկայացնել որպես O^{2-} և Ca^{2+} իոնների համատեղ ամենախիտ դասավորություն, ընդ որում՝ Ti^{4+} իոնը զբաղեցնում է կառուցվածքում առկա ութանիստային դատարկությունների 1/4-ը: Այսպիսով՝ պերովսկիտի կառուցվածքում տիտանի իոնները թթվածնի նկատմամբ ունեն վեց կոորդինացիման թիվ, իսկ Ca^{2+} իոնները շրջապատված են 12 O^{2-} իոններով:

Պերովսկիտի տեսակի կառուցվածք հանդիպում է շատ հաճախ, օրինակ՝ $SrTiO_3$, $BaSnO_3$, $LaCrO_3$ և այլն:

Ի տարբերություն մոլեկուլային կառուցվածք ունեցող կովալենտային օքսիդների՝ գերակշռող իոնային կապով օքսիդներին, որպես կանոն, այլ ոչ թե բացառություն, բնութագրական է **անքանակաչափությունը** (անստեխիոմետրիա):

Օքսիդների փոփոխական բաղադրությունը հոմոգենության մարզի ներսում (բաղադրության փոփոխության միջակայք, որում նյութը պահպանում է միաֆազությունը) բացատրվում է տարրի օքսիդացման աստիճանը փոխելու ունակությամբ, իսկ այդտեղից՝ իոնային բյուրեղացանցի արատների (դեֆեկտների) առկայությամբ, ինչը որ չի կարող լինել մոլեկուլային կառուցվածքի միացություններում:

Միացությունը, որի կառուցվածքը խիստ համապատասխանում է քանակաչափությանը, չի պարունակում բյուրեղային կառուցվածքի արատ: Այդպիսի վիճակը համարվում է **իդեալական**: Իրական կառուցվածքները սովորաբար արատավոր են, քանի որ արատների առաջացումը էներգիապես շահավետ է, որովհետև արատի առաջացումը ուղեկցող էնտրոպիան աճում է, տեղի է ունենում բյուրեղային նյութի առաջման Գիբբսի էներգիայի նվազում: Բայց և այնպես, երբեմն քանակաչափական բաղադրությամբ կառուցվածքներ առաջանում են: Սովորաբար դա տեղի է ունենում այն դեպքում, երբ կատիոնային և անիոնային ենթացանցերում նկատվում է իրար փոխադարձաբար փոխհատուցող, մոտավորապես հավասար արատների առաջացում:

Հայտնի է, որ քանակաչափական բաղադրությամբ բյուրեղային TiO-ի խտությունը անսովոր փոքր է: Դա բացատրվում է TiO-ի մեծ արատավորությամբ. պարզված է, որ կատիոնային և անիոնային ենթացանցերում առկա է 15 % թափարք (վականսիա), որի պատճառով այդ միացության իրական բաղադրությունը այսպիսին է՝ $Ti_{0,85}O_{0,85}$: Բացի նշվածից՝ հայտնի են նյութեր անօրգանական հոմոգենության շատ նեղ մարզով, որը փորձնական ճանապարհով միշտ չէ, որ հնարավոր է ամրագրել: Հատկապես դա էր պատճառը, որ քիմիական միացությունները դասակարգվում էին **դալտոնիդների** և

բերտոլիդների: Ի տարբերություն դալտոնիդների՝ բերտոլիդներին բնութագրական է հոմոգենության նեղ մարզ, որի պատճառով, կախված բաղադրության փոփոխություններից, դրանց մոտ հայտնաբերվում են հատկությունների կտրուկ փոփոխություններ:

Այժմ պարզված է, որ իոնային բյուրեղային կառուցվածքներում միշտ էլ առկա են արատներ (դրանց բացակայության դեպքում անհնար կլինի դիֆուզիան բյուրեղով): Սակայն կախված նյութի բնույթից, ստացման եղանակից և մշակման պայմաններից՝ կառուցվածքի արատավորությունը արտացոլող հոմոգենության մարզերը տարբերվում են իրենց ձգվածությամբ (չափսով):

Մետաղների թթվածնային միացությունների բյուրեղային կառուցվածքների արատների աստիճանը կարելի է փոփոխել՝ օքսիդները պահելով տարբեր ջերմաստիճաններում և թթվածնի տարբեր ճնշումներում:

Այսպես՝ թթվածնի ցածր ճնշումների տակ քանակաչափական բաղադրությամբ ցինկի օքսիդի ջերմային մշակումը բերում է անիոնային ենթացանցում արատների ավելացման: Թթվածնի կոնցենտրացիայի նվազումը **ZnO**-ում տեղի է ունենում բյուրեղային կառուցվածքի հանգույցներից ատոմային թթվածնի դիֆուզիայի հաշվին, ընդ որում՝ այդ դեպքում նախկին O^{2-} իոնին պատկանող էլեկտրոնները մնում են անիոնային ենթացանցի հանգույցներում: Թափուր տեղերում գտնվող էլեկտրոնները պայմանավորում են **ZnO**-ի նմուշի էլեկտրոնային հաղորդականությունը, որն այնքան բարձր է, ինչքան ցածր է ջերմային մշակման ժամանակ նմուշի վրա թթվածնի ճնշումը:

Եթե մետաղի օքսիդի ջերմային մշակման ժամանակ թթվածնի ճնշումը օքսիդի վրա բարձր է մթնոլորտայինից, ապա նկատվում են օքսիդի կատիոնային ենթացանցի թափուր տեղերի առաջացում և **p** տեսակի **«խոռոչային»** հաղորդականության ծագում: Օրինակ կարող է լինել նիկելի օքսիդը՝ **NiO**, որը O_2-ի բարձր ճնշման տակ շիկացնելիս փոխում է գույնը բաց կանաչից սև (մուգ գույնը, որպես կանոն, վկայում է կառուցվածքի ուժեղ արատավորությունը)՝ դառնալով **p** տեսակի կիսահաղորդիչ: Խոռոչային հաղորդականության ծագումը բացատրվում է բյուրեղի մակենույթին, որտեղ կա թթվածնի ավելցուկ՝ նիկելի ատոմների դիֆուզիայով, իսկ քանի կա թթվածնի ավելցուկ, տեղի է ունենում **NiO**-ի բյուրեղի արտաքին շերտերի «աճեցում» նիկելի ատոմների և թթվածնի փոխազդեցության հաշվին.

$$2Ni + O_2 = 2NiO:$$

Նիկելի չեզոք ատոմների դիֆուզիան հնարավոր է դառնում Ni^{2+} իոնների մի մասի ավելի բարձր օքսիդացման վիճակի անցնելու հաշվին.

$$3Ni^{2+} = 2Ni^{3+} + Ni:$$

Այսպիսով՝ **խոռոչային** հաղորդականության ծագումը բնութագրական է փոփոխական օքսիդացման աստիճան ունեցող մետաղների օքսիդներին: Պարզ է, որ թթվածնի ճնշման աճի հետ նկատվում է **p** տեսակի հաղորդականության աճ:

Հոմոգենության լայն մարզով մետաղների օքսիդների տիպիկ օրինակ է երկաթի (II) օքսիդը ($Fe_{0,995}O$ – $Fe_{0,84}O$): Հետաքրքիր է, որ երկաթի (II) օքսիդ հանդիսացող միացության հոմոգենության մարզը չի ընդգրկում (**Fe : O = 1 : 1**) քանակաչափական բաղադրությամբ միացությունը:

Քանակաչափական բաղադրությամբ երկաթի (II) օքսիդ կարելի է սինթեզել թթվածնի բարձր ճնշումների ժամանակ, սակայն կառուցվածքը բոլորովին տարբեր կլինի երկաթի (II) օքսիդ համարվող **FeO** բաղադրությամբ միացության կառուցվածքից: **FeO**-ի ոչ քանակաչափությունը կարելի է բացատրել նույն ձևով, ինչ **NiO**-ինը: **Կատիոնային** ենթացանցի թափուրությունը փոխհատուցվում է Fe^{2+} իոնների մի մասի Fe^{3+} անցումով: Հոտաքրքիր է, որ երկաթի (II) օքսիդը **569** ^{0}**C**-ից ցածր սառեցման ժամանակ քայքայվում է Fe_3O_4-ի և **Fe**-ի:

Կովալենտային կապով օքսիդներ: Կովալենտային օքսիդներն ունեն **մոլեկուլային** կառուցվածք և սովորական պայմաններում բնութագրվում են որպես թույլ միջմոլեկուլային փոխազդեցություններով (կովալենտային կապերի ուղղվածությունների և հագեցվածությունների հետևանքով) գազեր, հեղուկներ կամ հեշտ հալվող և հեշտ ցնդող միացություններ:

** Э - O** կովալենտ կապով օքսիդներում հաճախ իրականացվում է թթվածնի ատոմի **2s** և **2p** օրբիտալների sp^3 խաչասերում, այդ դեպքում հնարավոր միակի կովալենտային կապերի առավելագույն թիվը հավասար է չորսի: Տարածության մեջ կապերի քառանիստային տեղաբաշխումը ենթադրում է կապերի միջև անկյունը 109^0: Սակայն հայտնի են թթվածնի ատոմի **sp** խաչասերմամբ նյութեր, որոնց մոտ կապերի միջև եղած անկյունը տարբերվում է քառանիստայինից: Օրինակ՝ ջրի մոլեկուլում **O - H** երկու կապերի միջև եղած անկյունը կազմում է $104,5^0$: Դա բացատրվում է ջրի մոլեկուլում թթվածնի զույգ չկապակցող էլեկտրոնների առկայությամբ, որոնք **O - H** երկկենտրոնային կապերի նման մասնակցում են խաչասերմանը: Չբաժանված էլեկտրոնային զույգի էլեկտրոնային ամպը իր չափսով տարբերվում է **O**-ի և **H**-ի ատոմները կապող էլեկտրոնային զույգի էլեկտրոնային ամպից: Ենթադրվում է, որ չբաժանված զույգ էլեկտրոնների միջև վանումն ավելի ուժեղ է (դրանց միջև անկյունը մեծ է քառանիստա-

յինից), քան նման վանումը **O - H** կապը իրականացնող էլեկտրոնային զույգերի միջև (դրանց միջև անկյունը փոքր է քառանիստայինից): Դա պայմանավորված է տարածության մեջ թթվածնի և ջրածնի ատոմների միջև կենտրոնացված էլեկտրոնային ամպերի համեմատությամբ, չբաժանված էլեկտրոնային զույգերի մեծ ճապաղվածությամբ:

Որոշ թթվածնավոր միացություններում կապերի միջև անկյունն ավելի մեծ է, քան քառանիստայինը, օրինակ՝ O_3-ի մեջ **O - O** կապի անկյունը կազմում է $116,8^0$:

Կապի իոնակովալենտական միջանկյալ բնույթով օքսիդներ: Այդ տեսակի միացությունները սովորական պայմաններում ունեն ոչ թե ընդհատ (դիսկրետ) մոլեկուլային կառուցվածք, այլ անվերջ բյուրեղների կառուցվածք: Այդ տեսակի միացության օրինակ է SiO_2-ը:

Իոնային և կովալենտային բաղադրիչների վերադրումը **Si - O** կապը և SiO_2-ը դարձնում է չափազանց կայուն: Իոնակովալենտային կապով թթվածնավոր միացություն առաջացնելու հավանականությունը մեծ է համեմատաբար փոքր էլեկտրաբացասականությամբ ոչ մետաղների մոտ: Մեծ էլեկտրաբացասականությամբ ոչ մետաղներն առաջացնում են կովալենտային կապով մոլեկուլային կառուցվածքի օքսիդներ, իսկ մետաղական հատկությունները գերակշռող տարրերը՝ իոնային օքսիդներ՝ O^{2-} իոնների խիտ դասավորության սկզբունքով:

7.7. ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ԴԱՍԱԿԱՐԳՈՒՄԸ՝ ԸՍՏ ԹԹՎԱՀԻՄՆԱՅԻՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ

Օքսիդները բաժանվում են երկու խմբի՝ **աղ առաջացնող** (հիմնային, թթվային և երկդիմի) և **աղ չառաջացնող**: Առաջինները փոխազդում են թթուների և հիմքերի հետ՝ առաջացնելով աղ և ջուր: Դրանց համապատասխանում են **հիմքեր** և **թթուներ**: Աղ չառաջացնող օքսիդները թթուների և հիմքերի հետ ռեակցիաների ժամանակ աղ և ջուր չեն առաջացնում (չեն ռեակցվում), դրանք ջրում չեն լուծվում:

Հիմնային օքսիդներ, ինչպիսիք են Li_2O, CaO, BaO և այլն, առաջացնում են էլեկտրադրական տարրերը՝ մետաղները: Ռեակցվելով ջրի հետ՝ դրանք փոխարկվում են հիմքերի և լուծույթում առաջանում է հիմնային միջավայր.

$$Li_2O + H_2O = 2Li^+ + 2OH^-:$$

Հիմնային օքսիդները թթուների հետ տալիս են աղ և ջուր, օրինակ՝

$$BaO + 2HCl = BaCl_2 + H_2O:$$

Թթվային օքսիդներ, օրինակ՝ N_2O_5, P_2O_6, CO_2, Cr_2O_3, Mn_2O_7 և այլն, առաջացնում են ոչ մետաղները, ինչպես նաև բարձր օքսիդացման աստիճանով մետաղները:

Դրանք, ջրի հետ փոխազդելով, փոխարկվում են թթուների, և լուծույթում առաջանում է թթվային միջավայր, օրինակ՝

$$Cl_2O_7 + H_2O = 2HClO_4:$$

Հիմքերի հետ առաջացնում են աղ և ջուր.

$$SO_2 + 2NaOH = Na_2SO_3 + H_2O,$$
$$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O:$$

Երկդիմի օքսիդներ (Al_2O_3, BeO, Cr_2O_3 և այլն), որպես կանոն, առաջացնում են համեմատաբար բարձր էլեկտրաբացասականություն ունեցող տարրերը: Այդ օքսիդների երկդիմությունը ցուցաբերվում է ինչպես թթուների, այնպես էլ հիմքերի լուծույթներում լուծվելու ունակությամբ, որը հնարավոր է, եթե դրանք չեն ենթարկվել բարձր ջերմաստիճանում երկար ժամանակ շիկացման.

$$Cr_2O_3 + 6HCl = 2CrCl_3 + 3H_2O,$$
$$Cr_2O_3 + 2NaOH + 7H_2O = 2Na[Cr(OH)_4(H_2O)_2]:$$

Աղ չառաջացնող օքսիդներ կարող են առաջացնել և՛ մետաղները, և՛ ոչ մետաղները:

Ներմոլեկուլային շատ կայուն կապի բազմակիության պատճառով N_2O, NO, CO և այլ օքսիդներ չեն փոխազդում ջրի հետ (CO-ի մոլեկուլում կապի էներգիան կազմում է **1070,3 կՋ/մոլ**): $C \equiv O$ կայուն եռակի կապի քանդումը չի փոխհատուցվում, օրինակ՝ մրջնաթթվի առաջացման ժամանակ անջատված էներգիայով.

$$CO + H_2O = HCOOH:$$

Ձրի նկատմամբ մի շարք մետաղների օքսիդների, ինչպիսիք են՝ Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2 և այլն, անտարբերությունը բացատրվում է գերակշռող իոնային տեսակի բյուրեղային կառուցվածքի մեծ կայունությամբ, որն ավելի է աճում բարձր ջերմաստիճանում երկարատև շիկացման արդյունքում:

7.8. ՊԵՐՕՔՍԻԴՆԵՐ, ԳԵՐՊԵՐՕՔՍԻԴՆԵՐ ԵՎ ՊԵՐՕՔՍՈԹԹՈՒՆԵՐ

Մոլեկուլային թթվածնի փոխազդեցությունն ավելի ակտիվ մետաղների (ալկալիական և հողալկալիական) հետ հանգեցնում է տարբեր բաղադրություններով **պերօքսիդային** միացությունների առաջացման:

Թթվածինը, կատարելով օքսիդիչի դեր, կարող է վերցնել նախկինում վերականգնիչին պատկանող էլեկտրոնները՝ չկտրելով թթվածնի մոլեկուլում երկու ատոմների միջև եղած կապը: Այդ դեպքում առաջանում են համապատասխանաբար O_2^{2-} և O_2^{-} իոններ պարունակող **պերօքսիդներ** և **գերպերօքսիդներ**: Օքսիդացող տարրի սովորական օքսիդացման աստիճանին համապատասխանող թթվածնի քանակությունից ավելի թթվածին պարունակող միացության առաջացումը թթվածնի համար բնութագրական հատկություն է:

Քանի որ O_2^{2-} պերօքսիդ իոնը չունի չզույգված էլեկտրոն (նկ. 7.4), ապա այն դիամագնիսական է:

Մոլեկուլային օրբիտալներ	O_2^{+} $[O\overset{\cdot\cdot}{=}O]^{+}$	O_2^{-} $[O\overset{\cdot\cdot}{-}O]^{-}$	O_2^{2-} $[O-O]^{2-}$
$\sigma_p^{փխր}$	—	—	—
$\pi_p^{փխր}$ $\pi_p^{փխր}$	↑ —	↑↓ ↑	↑↓ ↑↓
$\pi_p^{կպ}$ $\pi_p^{կպ}$	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
$\sigma_p^{կպ}$	↑↓	↑↓	↑↓
$\sigma_s^{փխր}$	↑↓	↑↓	↑↓
$\sigma_s^{կպ}$	↑↓	↑↓	↑↓
Կապի կարգը	2,5	1,5	1
Միջատոմային հեռավորություն, նմ	0,112	0,126	0,148
Դիսոցման էներգիա, կՋ/մոլ . . .	641	328	210

Նկ. 7.4. O_2^{+}, O_2^{-} և O_2^{2-} իոնների էներգիան, կապի կարգը և երկարությունը:

Իրոք, պարամագնիսային հատկությամբ օժտված մոլեկուլային թթվածնում երկու էլեկտրոնները տեղավորվում են երկու այլասերված փխրեցնող π օրբիտալներում: Այդ պատճառով թթվածնի մոլեկուլին երկու էլեկտրոնների միացումը հանգեցնում է այդ չզույգավորված էլեկտրոնների զույգավորման, որոնք, ըստ Պաուլիի սկզբունքի, ունեն

հակազուգահեռ սպիններ: Այդ պատճառով պերօքսիդ իոնն արդեն պարամագնիսային հատկություն չի ցուցաբերում. այն դիամագնիսային է:

Պերօքսիդները ստացվում են մի շարք մետաղների և թթվածնի փոխազդեցության ժամանակ, օրինակ՝

$$Ba + O_2 = BaO_2:$$

Գերպերօքսիդները, որոնք մետաղի ատոմի վրա հաշվարկով պարունակում են էլ ավելի թթվածին, քան պերօքսիդները, հայտնի են ալկալիական մետաղների համար: Գերպերօքսիդները նույնպես ստացվում են տարրերի անմիջական փոխազդեցությամբ.

$$K + O_2 = KO_2:$$

Գերպերօքսիդ (O_2^-) իոնի առաջացման ժամանակ թթվածնի մոլեկուլին միանում է միայն մեկ էլեկտրոն, հետևաբար միայն մեկ փխրեցնող π օրբիտալի վրա է հայտնվում էլեկտրոնային զույգ, իսկ մյուսում, ինչպես O_2-ում, գտնվում է գերպերօքսիդների պարամագնիսային հատկությունը պայմանավորող չզույգված էլեկտրոնը (նկ. 7.4.):

Պերօքսիդային խմբավորումները կարող են մտնել հիդրօքսիդների, թթվածնային թթուների և համապատասխան աղերի բաղադրության մեջ: Օրինակ կարող են հանդիսանալ **պերօքսոթթուները** և դրանց աղերը, ինչպես նաև տիտանի (IV), ցերիումի (IV) և այլ **պերօքսոհիդրօքսիդները**:

Ինչպես պարզ, այնպես էլ բարդ պերօքսիդային միացությունների բնութագրական հատկություն է նոսր թթուների հետ փոխազդեցության ժամանակ ջրածնի պերօքսիդ առաջացնելու ունակությունը, ինչպես նաև, ջերմային մշակման կամ ջրի և այլ ազդանյութերի ազդեցության ժամանակ ակտիվ (ատոմային) թթվածնի անջատումը:

7.9. ՕԶՈՆ

Թթվածնի երկրորդ այլաձևությունը՝ O_3-ը, անվանումը ստացել է **օզոն**, հունարեն «հոտ արձակող» բառից (ցածր կոնցենտրացիաների ժամանակ այն ունի հաճելի հոտ, սակայն եթե կոնցենտրացիան մեծ է, ապա գրգռում է շնչառական ուղիները):

Օզոնը ուժեղ ջերմակլանիչ միացություն է.

$$3O_2 \leftrightarrows 2O_3,\ \Delta H^0 = -142 \text{ կՋ/մոլ}:$$

Օզոնի ստացման համար անհրաժեշտ էներգիան թթվածնին կարելի է հաղորդել դանդաղ էլեկտրական պարպումով, իոնացնող ճառագայթմամբ, էլեկտրոնների կամ դրական լիցքավորված իոնների հոսքով և լուսային էներգիայով (ուլտրամանուշակագույն ճառագայթում): Մոլեկուլային թթվածինը օզոնի փոխարկելու համար անհրաժեշտ էներգիան կարող է լինել նաև ջերմային, բայց և այնպես թթվածնի թույլ տաքացման ժամանակ, օրինակ՝ **100 ^{0}C**-ում թթվածնի օզոնացում գործնականորեն տեղի չի ունենում: Եթե տաքացվի **1300 ^{0}C**, ապա դրա միայն **0,15 %**-ը կփոխարկվի օզոնի, իսկ **2000 ^{0}C**-ում՝ **1,5 %**-ը, միայն բարձր ճնշման պայմաններում և վոլտյան աղեղի ջերմաստիճանում (**4500 ^{0}C**) է հնարավոր թթվածնի զգալի մասը (**16 %**) փոխարկել օզոնի:

Մթնոլորտում օզոնի առաջացումը տեղի է ունենում արեգակնային ուլտրամանուշակագույն ճառագայթների ազդեցության տակ: Դրա կոնցենտրացիան **15-20** կմ բարձրության վրա կազմում է **27%** (զանգվածային): Հետաքրքիր է, որ օզոնի քայքայումը նույնպես տեղի է ունենում արևի ճառագայթների ազդեցության տակ: Մթնոլորտում օզոնի առաջացման և քայքայման գործընթացը կարելի է ներկայացնել հետևյալ ձևով.

$$O_2 \xrightarrow{\nu<200\text{նմ}} 2\dot{\underset{\cdot}{O}},$$

$$\dot{\underset{\cdot}{O}} + O_2 + M \rightarrow O_3 + M,$$

$$O_3 \xrightarrow{\nu=200-300\text{նմ}} \dot{\underset{\cdot}{O}} + O_2,$$

$$O_3 + \dot{\underset{\cdot}{O}} \rightarrow 2O_2:$$

M-ն օտար մոլեկուլ է (օրինակ՝ **N_2, CO_2, Ar** և այլն), որը կլանում է **O_3**-ի առաջացման ժամանակ անջատված էներգիան: Օզոնային շերտի բերված ռեակցիաները պաշտպանում են կենդանի օրգանիզմները կոշտ ուլտրամանուշակագույն ճառագայթներից:

Երկրի մակերևույթի վրա օզոնը (առաջանում է ամպրոպների ժամանակ) կազմում է ընդամենը **$1 \cdot 10^{-7}$%**: Օզոնը հիմնականում գտնվում է ջրվեժների մոտ տարածքներում և ծովափնյա շրջաններում, որտեղ այն, ինչպես և ատոմար թթվածինը, առաջանում են ուլտրամանուշակագույն ճառագայթների ազդեցության տակ, ինչպես նաև փշատերև անտառներում՝ որպես տերպենների օքսիդացման արդյունք: Փշատերև անտառներում օդը օզոնացվում է, որը բացատրվում է **բևեկնայուղի** (որի հիմնական զանգվածը կազմում է **պինենը**) օքսիդացմամբ: Պինենը օդի թթվածնով հեշտ օքսիդա-

նում է՝ առաջացնելով պինենի պերօքսիդ, որը, անջատելով ատոմար թթվածին, փոխարկվում է պինենի օքսիդի.

պինեն պինենի պերօքսիդ պինենի օքսիդ

Ատոմային թթվածինը փոխազդում է օդի թթվածնի հետ՝ փոխարկվելով օզոնի:

Լաբորատոր եղանակով **օզոն** ստացվում է խիտ ծծմբական թթվի և կալիումի պերմանգանատի փոխազդեցությամբ՝ ըստ հետևյալ ռեակցիաների.

$$2KMnO_4 + H_2SO_4 = 2HMnO_4 + K_2SO_4,$$

$$2HMnO_4 \xrightarrow{H_2SO_4} Mn_2O_7 + 3H_2O,$$

$$Mn_2O_7 \longrightarrow 2MnO_2 + 3\dot{\underset{\cdot}{O}},$$

$$Mn_2O_7 \longrightarrow 2MnO_2 + 5\dot{\underset{\cdot}{O}}:$$

Վերջին երկու ռեակցիաները կարող են ընթանալ միաժամանակ: Ստացված ատոմային թթվածինը, փոխազդելով օդի թթվածնի հետ, առաջացնում է օզոն: Օզոնի առկայությունը կարելի է ստուգել յոդ-օսլայական բացահայտիչով (առաջանում է կապույտ գույն).

$$2KI + O_3 + H_2O = 2KOH + O_2 + I_2:$$

Այնուհետև կապույտ գույնը հետզհետե անհայտանում է՝ յոդի և KOH-ի միջև տեղի ունեցող փոխազդեցության հետևանքով.

$$I_2 + 6KOH = KIO_3 + 5KI + 3H_2O:$$

Բացի այդ փոխազդեցությունից՝ O_3-ի ավելցուկի դեպքում հնարավոր են նաև հետևյալ փոխազդեցությունները.

$$I_2 + 5O_3 + H_2O = 2HIO_3 + 5O_2,$$

$$2I_2 + 9O_3 = I(IO_3)_3 + 9O_2:$$

Օզոնը ստացվում է նաև տաքացման պայմաններում ամոնիումի պերսուլֆատի և ազոտական թթվի փոխազդեցությունից: Այդ դեպքում ատոմային թթվածնի աղբյուր է փոխազդեցության հետևանքով առաջացած պերծծմբական թթուն, իսկ թթվածնի աղբյուր՝ ավելցուկ ազոտական թթվի քայքայումից ստացված թթվածինը.

$$(NH_4)_2S_2O_8 + HNO_3 = H_2S_2O_8 + 2NH_4NO_3,$$

$$H_2S_2O_8 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + H_2O + \dot{\underset{\cdot}{O}},$$

$$4HNO_3 = 4NO_2 + O_2 + 2H_2O,$$

$$\dot{\underset{\cdot}{O}} + O_2 = O_3:$$

Ռեակցիայի գումարային հավասարումը կլինի.

$$(NH_4)_2S_2O_8 + 6HNO_3 = 2H_2SO_4 + 2NH_4NO_3 + 4NO_2 + O_3 + H_2O:$$

Օզոնի առկայությունը կարելի է ստուգել ծծմբական թթվում 1 %-անոց **ինդիգոյի** լուծույթով: Կապույտ գույնը փոխարկվում է բաց դեղինի (ինդիգոն օքսիդանում է **իզատինի**).

$$C_6H_{10}O_2N_2 + 2O_3 = 2C_3H_5O_2N + 2O_2:$$

Օզոն կարելի է ստանալ նաև խիտ ծծմբական թթվի և բարիումի պերօքսիդի փոխազդեցությամբ.

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2,$$

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \dot{\underset{\cdot}{O}},$$

$$\dot{\underset{\cdot}{O}} + O_2 = O_3:$$

O_3-ի առկայությամբ անգույն տիտանիլ սուլֆատի լուծույթը դառնում է նարնջադեղին (պերտիտանական թթվի գույնը).

$$TiOSO_4 + O_3 + H_2O = H_2TiO_4 + O_2 + H_2SO_4:$$

Օզոն ստացվում է նաև խոնավ **սպիտակ** ֆոսֆորի ինքնաօքսիդացմամբ: Օդի թթվածնով սպիտակ ֆոսֆորի դանդաղ օքսիդացումը ընթանում է երկու փուլով: Նախ առաջանում է ֆոսֆորային անհիդրիդ և օզոն, այնուհետև ֆոսֆորային անհիդրիդը փոխարկվում է ֆոսֆորականի.

$$2P + 3O_2 = P_2O_5 + O_3:$$

Յուրաքանչյուր մեկ մոլ ֆոսֆորի օքսիդացման ժամանակ ստացվում է **0,6** մոլ օզոն, որի առկայությունը կարելի է ստուգել ինչպես բնութագրական հոտով, այնպես էլ յոդ-օսլայական բացահայտիչով:

Օզոն ստացվում է թթվածնավոր թթուների էլեկտրոլիզով: Խիտ (մոտ **50 %**-անոց) H_2SO_4-ի էլեկտրոլիզի ժամանակ էլեկտրոդների վրա օքսիդավերականգնման գործընթացները հետևյալներն են.

կատոդ **(-)՝** $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$

անոդ **(+)՝** $2HSO_4^- - 2e \rightarrow H_2S_2O_8$:

Պերծծմբական թթուն ջրում քայքայվում է.

$$H_2S_2O_8 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + H_2O + \dot{\underset{\cdot}{O}}:$$

Անոդի վրա անջատվում է ատոմային թթվածին, որը, միանալով մոլեկուլային թթվածնին, առաջացնում է օզոն:

Կախված պայմաններից (հոսանքի ուժ և ջերմաստիճան)՝ անոդի վրա կարող է առաջանալ պերծծմբական թթու, օզոն և մոլեկուլային թթվածին: Թթվային լուծույթից օզոն ստացվում է այն դեպքում, երբ անոդը պատրաստված է չօքսիդացվող մետաղից, իսկ ջուրը չի պարունակում այնպիսի նյութեր, որոնք կարող են կլանել թթվածին:

Լաբորատոր եղանակով օզոն կարելի է ստանալ նաև **-50** ^{0}**C**-ում քլորային թթվի, մագնեզիումի պերքլորատի և ջրի էվտեկտիվ խառնուրդի էլեկտրոլիզով **(> 20 %** O_3**)**:

Սովորական պայմաններում **օզոնը** անգույն (հաստ շերտերում կապույտ), ջրում քիչ լուծվող (**0** ^{0}**C**-ում **100** ծավալ ջրում **1,8** ծավալ) գազ է ($t_{հալ}$ **= -193** ^{0}**C,** $t_{եռ}$ **= -112** ^{0}**C**): Հեղուկ վիճակում օզոնը մուգ կապույտ է, իսկ պինդ վիճակում՝ սևամանուշակագույն: Թթվածնի համեմատ օզոնի բարձր հալման և եռման ջերմաստիճանները բացատրվում են օզոնի մոլեկուլի բևեռայնությամբ:

Օզոնի մոլեկուլը դիամագնիսային է և ունի անկյունային կառուցվածք.

Կենտրոնական և ծայրային թթվածնի ատոմների միջև կապի հեռավորությունը (**0,1278 նմ**) փոքր է H_2O_2-ում **O-O** միակի կապի երկարությունից (**0,149 նմ**), սակայն գերազանցում է O_2-ի մոլեկուլում կրկնակի կապի երկարությանը (**0,121 նմ**):

Օզոնի մոլեկուլի նման կառուցվածքը թույլ է տալիս ենթադրել թթվածնի կենտրոնական ատոմի ատոմային օրբիտալների sp^2 խաչասերումը (երկու ատոմային օրբի-

տալներ ծայրային ատոմների հետ առաջացնում են **σ** կապեր): Օզոնի մոլեկուլի դիամագնիսականությունը բացատրվում է **π** կապերի համակարգում թթվածնի կենտրոնական և ծայրային ատոմների չզույգված էլեկտրոնների չտեղայնացվածությամբ (չորս էլեկտրոնային եռակենտրոն կապ): Օզոնում թթվածին-թթվածին կապի կարգը **1,5** է:

Բերված կառուցվածքում թթվածնի կենտրոնական ատոմին վերագրվում է **+4** օքսիդացման աստիճան **($O^{+4}O_2$)**, որն այնքան էլ համոզիչ չէ: Լինելով ջերմակլանիչ միացություն՝ օզոնը շատ անկայուն է, ընդ որում՝ քայքայման ժամանակ անջատվում է այնքան էներգիա, ինչքան կլանվում է ստացման ժամանակ, և այդ պատճառով այն հեղուկ վիճակում շատ պայթունավտանգ է:

Պայթունավտանգության և շատ անկայունության պատճառով պինդ օզոնը գրեթե ուսումնասիրված չէ:

Օզոնն ավելի ուժեղ օքսիդիչ է, քան թթվածինը.

$$O_3 + H^+ + 2e = O_2 + H_2O,\ E^0 = +2{,}076\text{վ},$$
$$O_3 + H_2O + 2e = O_2 + 2H^+,\ E^0 = +1{,}24\text{վ}:$$

Ի տարբերություն թթվածնի՝ այն ակնթարթորեն օքսիդացնում է կալիումի յոդիդի թթվեցրած լուծույթը (բերված է օզոնի հայտնաբերման ռեակցիաներում): Ազոտի (IV) օքսիդին փոխարկում է ազոտական անհիդրիդի.

$$O_3 + 2NO_2 = N_2O_5 + O_2:$$

Շատ մետաղներ փոխարկում է **օքսոմիացությունների**, օրինակ, արծաթը, որը կայուն է օդում, օզոնի ազդեցությամբ փոխարկվում է արծաթի (I) և (III) խառը օքսիդի.

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

Կապարի երկարժեք միացությունները օզոնի առկայությամբ օքսիդանում են քառարժեքի.

$$Pb(OH)_2 + O_3 = PbO_2 + H_2O + O_2:$$

Արյան դեղին աղի լուծույթով O_3 անցկացնելիս այն օքսիդանում է արյան կարմիր աղի.

$$2K_4[Fe(CN)_6] + O_3 + H_2O = 2K_3[Fe(CN)_6] + O_2 + 2KOH:$$

Ամենայն հավանականությամբ օքսիդացման գործընթացում օզոնը դիսոցվում է.

$$O_3 \rightarrow O_2 + [O],$$

և թթվածնի ատոմը՝ «**թթվածին անջատման ակնթարթին**», մտնում է օքսիդացման ռեակցիայի մեջ: Ի տարբերություն O_2-ի և O_2^+-ի՝ օզոնը վերականգնիչ հատկություն չունի:

Օզոնը օգտագործվում է անօրգանական սինթեզում մետաղների բարձր օքսիդացման աստիճանով օքսիդների ստացման համար, օրգանական սինթեզում՝ որպես օքսիդիչ, ինչպես նաև ջրի ախտահանման համար՝ որպես էկոլոգիապես անվտանգ օքսիդիչ:

Օզոնի էլեկտրոնային խնամակցությունը մոտ **170 կՋ/մոլ** է, և այդ պատճառով այն կարող է փոխարկվել օզոնիդ (O_3^-) իոնի:

Օզոնիդները մետաղի դրական լիցքավորված և բացասական լիցքավորված O_3^- իոններից կազմված միացություններ են՝ $M'O_3$ (M = Na, K, Rb, Cs), $M''(O_3)_2$ (M = Ca, Sr և Ba):

O_3^- իոնի փխրեցնող օրբիտալի վրա լրացուցիչ էլեկտրոնի առկայության շնորհիվ օզոնիդներում O - O կապն ավելի երկար է (0,129 - 0,134 նմ), քան օզոնում: O_3^- իոնում չզույգված էլեկտրոնով են պայմանավորված օզոնիդների պարամագնիսական հատկությունները և գույնը (սովորաբար օզոնիդները գունավորված են կարմիր):

Օզոնիդները ստացվում են ալկալիական և հողալկալիական մետաղների կամ դրանց պինդ հիդրօքսիդների և օզոնի փոխազդեցությամբ.

$$K + O_3 = KO_3,$$

$$6NaOH + 4O_3 = 4NaO_3 + 2(NaOH \cdot H_2O) + O_2:$$

Ալկալիական մետաղների օզոնիդներն ունեն հետևյալ տարածական կառուցվածքը (նկ. 7.5).

Նկ. 7.5. Նատրիումի օզոնիդի կառուցվածքը:

Օզոնիդները ծայրահեղ անկայուն են և պահելուց քայքայվում են: Քայքայման ժամանակը խիստ կախված է ջերմաստիճանից, օրինակ՝ KO_3-ը 20 ^0C-ում քայքայվում է 11 օրում, իսկ 60 ^0C-ում՝ 30 րոպեում: Կախված բյուրեղային ցանցի ամրությունից՝ օզոնիդների ջերմային կայունությունը աճում է հետևյալ շարքերով՝ Na < K < Rb < Cs և Ca < Sr < Ba:

Օզոնիդները օզոնի նման ուժեղ օքսիդիչներ են: Ջրում աստիճանաբար քայքայվում են.

$$4KO_3 + 2H_2O = 4KOH + 5O_2:$$

Պերօքսիդների և **գերպերօքսիդների** նման **օզոնիդները** կիրառվում են գիտության և տեխնիկայի տարբեր բնագավառներում որպես ուժեղ օքսիդիչներ, ինչպես նաև փակ տարածքներում՝ որպես հրթիռային վառելանյութ:

7.10. ՄԹՆՈԼՈՐՏԻ ՔԻՄԻԱՆ

Մթնոլորտում օքսիդավերականգնման գործընթացները տեղի են ունենում ազատ ռադիկալային մեխանիզմով: Կարևոր օքսիդիչ է օզոնի և ջրային գոլորշու փոխազդեցությունից առաջացած $^{\bullet}OH$ ռադիկալը: Հիդրօքսիլային ռադիկալը օքսիդացնում է մթնոլորտում պարունակվող ածխաջրածինները (հիմնականում մեթան) և ծծմբային գազը.

$$SO_2 + {}^{\bullet}OH \rightarrow HSO_3^{\bullet}:$$

Հիդրոսուլֆիտ ռադիկալը թթվածնով օքսիդանում է ծծմբական անհիդրիդի.

$$HSO_3 + O_2 \rightarrow SO_3 + HO_2^{\bullet},$$

որը, փոխազդելով ջրային գոլորշու հետ, փոխարկվում է ծծմբական թթվի: Հնարավոր է, որ SO_2-ի օքսիդացումը SO_3-ի տեղի ունենա կատալիզատորի դեր կատարող մետաղների, օրինակ՝ երկաթ պարունակող փոշու մանրագույն մասնիկների վրա անմիջականորեն:

Մթնոլորտում ծծմբային գազի փոխարկման հիմնական ուղիները բերված են նկ. 7.6.-ում:

Նկ. 7.6. Մթնոլորտում ծծմբային գազի փոխարկումը:

Ինչպես նշվել է, **օզոնային շերտը** պաշտպանում է կենդանի օրգանիզմները ուլտրամանուշակագույն ճառագայթներից, և մթնոլորտի քիմիայի ժամանակակից հետազոտություններում մեծ ուշադրություն է դարձվում օզոնային շերտի քայքայման խնդրին:

Ուլտրամանուշակագույն ճառագայթման տակ հասկացվում են **0,4-0,01 մկմ** ալիքի երկարության միջակայքում արևի ուլտրամանուշակագույն ճառագայթները (**ՈՒՄ - A**): Կենդանի բջիջների վրա իրենց ազդեցությամբ դրանք բաժանվում են երեք մասի՝ **ՈՒՄ - A** (**0,4 - 0,315 մկմ**), **ՈՒՄ - B** (**0,315 - 0,280 մկմ**) և **ՈՒՄ - C** (**0,28 մկմ**-ից կարճ):

ՈՒՄ-C ալիքների անգամ չնչին ազդեցությունը մահացու է կենդանի օրգանիզմների համար, բարեբախտաբար, այդ ալիքները ամբողջովին կլանվում են օզոնային շերտի կողմից և չեն հասնում երկրի մակերևույթ: **ՈՒՄ - B**-ն չնչին չափով է հասնում, ավելի շատ հասնում է **ՈՒՄ - A**-ն, որն այնքան էլ վտանգավոր չէ: Արևի ուլտրամանուշակագույն ճառագայթները առաջացնում են մի շարք հիվանդություններ (սպիտակուցի քայքայում, մաշկի այրվածքներ, նույնիսկ քաղցկեղ և այլն): Օդագնացության և տիեզերական տեխնիկայի զարգացմանը զուգահեռ մթնոլորտի վերին շերտերում աճում է հրթիռային վառելանյութի այրման արգասիքներ հանդիսացող ազոտի օքսիդների կոնցենտրացիան:

Ազոտի (II) օքսիդը քայքայում է օզոնը՝ փոխարկվելով NO_2-ի, որը, իր հերթին փոխազդելով թթվածնի հետ, նորից փոխարկվում է **NO**-ի: Այս բոլորը հանգեցնում է օզոնային շերտի կատալիտիկ քայքայման.

$$NO + O_3 = NO_2 + O_2,$$

$$O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\dot{\underset{\cdot}{O}},$$

$$NO_2 + \dot{\underset{\cdot}{O}} = NO + O_2:$$

Նման ազդեցություն է ունենում նաև որպես սառեցնող ազդանյութ օգտագործվող ֆտորքլորածխաջրածիների՝ **ֆրիոնների** լուսաքիմիական տարրալուծման ժամանակ առաջացած ատոմային քլորը.

$$CF_3Cl \xrightarrow{h\nu} F_3C^{\bullet} + Cl^{\bullet},$$

$$Cl^{\bullet} + O_3 = ClO + O_2,$$

$$ClO + \dot{\underset{\cdot}{O}} = Cl^{\bullet} + O_2:$$

Նշված ռեակցիաները հանգեցնում են որոշակի միջավայրում օզոնային շերտի փոքրացման և **«Օզոնային անցքի»** առաջացման, ինչի հետևանքով արևային վտանգավոր ճառագայթները կարող են հասնել երկրի մակերևույթ:

7.11. ԾԾՈՒՄԲ

Ծծումբը, ինչպես բնածին, այնպես էլ միացությունների ձևով հայտնի է հին ժամանակներից: Իր բնորոշ դեղին գույնի և այրման ժամանակ անջատված սուր հոտի ու գունավոր բոցի պատճառով այն գրավել է մարդկանց ուշադրությունը: Նույնիսկ համարվել է, որ ծծմբի այրման ժամանակ անջատված սուր հոտը և կապույտ բոցը վանում են «չարքերին», որի պատճառով այն օգտագործվել է կրոնական արարողությունների ժամանակ: Շատ վաղուց ծծումբը և դրա միացություններն օգտագործվել են դիմահարդարման բնագավառում, մաշկային հիվանդությունների բուժման համար, ինչպես նաև զինվորական գործում կիրառվող տարբեր այրվող խառնուրդներ պատրաստելու համար: Հետաքրքիր է, որ դեռևս 670 թվականին Կոստանդնոպոլսի պաշտպանները արաբական նավատորմիղը վառել են «հունական կրակի» օգնությամբ, որը եղել է սելիտրայի, ածխի և ծծմբի խառնուրդ (ներկայիս սև վառոդը): Դյուրին այրվելու և մետաղների հետ հեշտ փոխազդելու հատկության շնորհիվ ծծումբը համարել են «այրվողականության սկզբունք» և մետաղների պարտադիր բաղադրիչ (մետաղների հայր): Ծծմբի առանձին տարր լինելու բնույթը պարզել է Լավուազեն՝ այն այրելով թթվածնի մեջ: **«Սուլֆուր»** բառի ծագումնաբանությունը հստակ չէ: Գտնում են, որ այն փոխառված է հունարենից: Ծծմբի ռուսերեն անվանումը՝ **«սերա»,** գործածվում է շատ վաղուց: Այս անվանման տակ հասկացվում էին տարբեր այրվող, տհաճ հոտով նյութեր (խեժեր,

ֆիզիոլոգիական արտաթորանքներ): Հավանաբար այդ անվանումը ծագել է հին հնդկերեն (սանսկրիտ) **«սիրա»**–«բաց դեղին» բառից: Ծծմբի երկրորդ անվանումը՝ **«ժուպել»** (այրվող ծծումբ), նույնպես ներառում է ոչ միայն ծծմբի այրվողականությունը, այլ նաև տհաճ հոտը:

«Թիո» նախածանցը, որը հաճախ կիրառվում է ծծմբի միացությունները անվանելիս, ծագել է ծծմբի հունարեն անվանումից՝ **«թեիոն»**, որը նշանակում է **«երկնային»**, **«աստվածային»**: Դա բացատրվում է նրանով, որ ծծումբը հնուց ի վեր եղել է այրվողականության խորհրդանիշ, իսկ կրակը համարվում է աստվածների մենաշնորհը, մինչև Պրոմեթևսը այն բերեց մարդկանց:

Ծծումբը տարածված տարր է և երկրակեղևում կազմում է **4,7** (10^{-2} **%**՝ (ըստ զանգվածի) և իր տարածվածությամբ խմբում զիջում է միայն թթվածնին: **S - Po** շարքում տարրերի պարունակությունը երկրակեղևում կտրուկ ընկնում է, որը համապատասխանում է Մենդելեևի կանոնին և պայմանավորված է միջուկի լիցքի մեծացմամբ:

Ծծմբի երկրաքիմիան բարդ է. այն գտնվում է և՛ բնածին վիճակում, և՛ միացությունների ձևով:

Ազատ վիճակում ծծումբը հանդիպում է հրաբխային շրջաններում, որտեղ այն առաջանում է հրաբխային գազերի բաղադրության մեջ գտնվող ծծմբաջրածնի և ծծմբային անհիդրիդի փոխազդեցությունից.

$$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O:$$

Ազատ վիճակում ծծումբն առաջանում է նաև ծծմբային միացությունների, հատկապես գիպսի վրա օրգանական բիտումային միացությունների (որոնք առաջանում են նավթի օքսիդացման ժամանակ) վերականգնիչ ազդեցության հետևանքով:

Այդ գործընթացը կարելի է ներկայացնել հետևյալ կերպ.

$$nCaSO_4 + (CH_2)_n = nCaCO_3 + nS + nH_2O:$$

Ծծմբի կուտակումները հաճախ գտնվում են գիպսի և կարբոնատի կուտակումների շրջանում: Որոշ դեպքերում գիպսը կարող է վերականգնվել մինչև ծծմբաջրածին, որն օդի մանրէների ազդեցությամբ նորից օքսիդանում է ծծմբի: Ծծումբը շատ տարածված է **սուլֆիդների՝ FeS_2 (պիրիտ), $FeCuS_2$ (քալկոպիրիտ), FeAsS (արսենոպիրիտ), ZnS (սֆալերիտ)** և **սուլֆատների՝ $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (գիպս), $BaSO_4$ (բարիտ), $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (միրաբիլիտ)** ձևով: Սուլֆիդներից շատերը օժտված են մետաղներին բնորոշ փայլով, որի պատճառով դրանց մի մասին անվանում են **«փայլեր»**:

Ծծմբի որոշ միացություններ գտնվում են նավթի (C_4H_4S՝ թիոֆեն, օրգանական սուլֆիդներ) և նավթային գազերի (H_2S) մեջ, որոնց առկայությունը նավթի մշակման ժամանակ հարուցում է տեխնիկական և բնապահպանական բարդություններ, որովհետև այդ նյութերի հեռացման համար նավթը և նավթային գազերը պետք է նախօրոք ենթարկել խորը մաքրման:

Ծծումբը առաջացնում է չորս կայուն իզոտոպ, որոնցից գերակշռող է ^{32}S-ը (**95,02 %**), ^{34}S իզոտոպը զույգ զանգվածային թվի շնորհիվ նույնպես համեմատաբար (**4,21 %**) տարածված է, իսկ կենտ զանգվածային թվով իզոտոպներն ունեն ավելի քիչ տարածվածություն: Ծծմբի ճառագայթաակտիվ իզոտոպներից կարևոր նշանակություն ունի ^{35}S իզոտոպը (**β** ճառագայթող):

7.12. ԾԾՄԲԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Արդյունաբերության մեջ **ծծումբը** ստանում և մաքրում են մի քանի եղանակներով:

Բնածին ծծումբը **150-200 մ** խորությունից կորզում են Ֆրաշի եղանակով, որի էությունը հետևյալն է: Հորատանցքի մեջ մտցնում են եռակի խողովակ: Արտաքին խողովակով ճնշման տակ մղում են **150-200** ^0C տաքացված ջրային գոլորշի, որի ազդեցությամբ ծծումբը հալվում է: Ներքին, ամենաբարակ խողովակով մղվող խտացված օդի ճնշման տակ հալված ծծումբը, որը պարունակում է շատ խառնուրդներ, երկրորդ խողովակով բարձրանում է երկրի մակերևույթ: Մաքուր ծծումբ ստանալու համար այն հալեցնում են հատուկ թորանոթներում և գոլորշին խտացնում գազակլանիչ խցիկներում, ստացվում է փոշու ձևով մաքուր ծծումբ, որը դեռևս ալքիմիկների ժամանակներից հայտնի է **ծծմբաածաղիկ** անունով: Եթե ծծումբը վերահալում և լցնում են կաղապարների մեջ սովորական ձողիկների տեսքով, ապա այն անվանում են **ձողաձև** ծծումբ:

Քիմիապես շատ մաքուր ծծումբ ստացվում է Fe_2O_3-ի կամ Al_2O_3-ի առկայությամբ ծծմբաջրածնի կատալիտիկ օքսիդացմամբ.

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S,$$

իսկ արդյունաբերական նպատակով ծծմբաջրածին ստացվում է բարիտից կամ գիպսից.

$$BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO,$$

$$BaS + CO_2 + H_2O = BaCO_3 + H_2S:$$

Լաբորատոր եղանակով ծծումբ հիմնականում ստանում են՝ S^{2-} իոն պարունակող միացությունները օքսիդացնելով, տարբեր օքսիդիչներ (հալոգեններ, ազոտական թթու, կալիումի պերմանգանատ և այլն) օգտագործելով.

$$3H_2S + HNO_3 = 3S + 2NO + 4H_2O,$$

$$2KMnO_4 + 3H_2S = 2MnO_2 + 2KOH + 3S + 2H_2O:$$

Կարելի է ստանալ նաև նատրիումի թիոսուլֆատի և ծծմբական կամ քլորաջրածնական թթուների փոխազդեցությամբ.

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2S_2O_3,$$

$$H_2S_2O_3 = S + SO_2 + H_2O:$$

7.13. ԾԾՄԲԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Սովորական պայմաններում **ծծումբը պինդ, բյուրեղային** կամ **ամորֆ**, դեղին գույնի նյութ է և պատկանում է տարաձևություններ ունեցող տարրերի շարքին:

Պինդ ծծմբի սովորական ձևափոխությունները բյուրեղային կառուցվածքի հանգույցներում պարունակում են S_8 մոլեկուլներ, որոնցում ծծումբը գտնվում է sp^3 խաչասերված վիճակում: Սենյակային ջերմաստիճաններում հայտնի են երկու բյուրեղային ձևափոխություններ՝ **շեղանկյունային (α)** և **մոնոկլինային (β)**: Ծծմբի **α** և **β** ձևերն ունեն միևնույն մոլեկուլային բաղադրությունը (S_8), բայց տարբերվում են բյուրեղային կառուցվածքով (նկ. 7.7), այդ պատճառով դրանք **տարաձևություններ** են:

Նկ.7.7. S_8 մոլեկուլի կառուցվածքը.
տեսքը կողքից (ա), տեսքը վերևից (բ), շեղանկյունային ծծմբի բյուրեղի ձևը (գ), մոնոկլինային ծծմբի ձևը (դ), շեղանկյունային ծծմբի տարրական բջջի առաջացությունը (պրոյեկցիան) (ե):

Շեղանկյունային ծծմբում ամենափոքր տարրական ծավալն ունի ուղղանկյուն զուգահեռանիստի ձև, իսկ **մոնոկլինային** ծծմբի դեպքում՝ շեղված զուգահեռանիստի: S_8 մոլեկուլն ունի թագի ձև, որի ներսում ծծմբի ատոմները միակի կովալենտային կապով միացած են զիգզագաձև, **S - S** բոլոր կապերի երկարությունը հավասար է **0,206 նմ**, իսկ **– S – S – S –** անկյունը մոտ է քառանիստայինին (**108^0**):

Սենյակային ջերմաստիճանում կայուն շեղանկյունային ծծումբը **2,07 գ/սմ^3** խտությամբ դյուրահալ, բաց դեղին գույնի փոշի է, որը ջրում չի լուծվում և չի թրջվում: Մինչև **-50 ^{0}C** սառեցնելիս այն գունազրկվում է:

Ծծումբը լավ լուծվում է հեղուկ ամոնիակում, ինչպես նաև որոշ օրգանական լուծիչներում՝ ծծմբածխածնում (**25° C, 100 գ** լուծույթում **34 գ**), պիրիդինում (**110 ^{0}C, 100 գ** լուծույթում **98 գ**), հեքսանում (**100 ^{0}C, 100 գ** լուծույթում **2,8 գ**), բևեկնայուղում (**10 ^{0}C, 100 գ** լուծույթում **1,33 գ**) և նավթում (**158 ^{0}C, 100 գ** լուծույթում **13,9 գ**):

Հալված ծծումբը սառեցնելիս ստացվում է **1,96 գ/սմ^3** տեսակարար զանգվածով **մոնոկլինային** ծծումբ՝ երկար, փայլուն, թափանցիկ, բաց դեղին գույնի ասեղների տեսքով: Մոնոկլինային ծծումբը սենյակային ջերմաստիճանում անկայուն է, չնայած պահպանում է ասեղնաձևությունը, բայց կորցնում է փայլը և թափանցիկությունը՝ փոխարկվելով շեղանկյունային ծծմբի մանր բյուրեղների:

Նկ. 7.8-ում բերված է ճնշում-ջերմաստիճան կոորդինատներով ծծմբի վիճակի տրամագիրը.

Նկ. 7.8. Ծծմբի վիճակի տրամագիրը:

EA, AC և **CK** գծերը համապատասխանաբար ներկայացնում են ծծմբի հագեցած գոլորշիների ճնշման ջերմաստիճանային կախվածությունը պինդ **շեղանկյունային** ($S_{(շեղ.)}$), պինդ **մոնոկլինային** ($S_{(մոն.)}$) և **հեղուկ** ($S_{(հ)}$) ծծումբների վրա: **AB** գիծը ցույց է տալիս $S_{(շեղ.)} \rightarrow S_{(մոն.)}$ ֆազային անցման ջերմաստիճանի կախվածությունը արտաքին

ճնշումից, իսկ **CB** և **OB** գծերը՝ համապատասխանաբար շեղանկյունային և մոնոկլինային ծծմբի հալման ջերմաստիճանների կախվածությունը արտաքին ճնշումից: Ծծմբի շեղանկյունային ձևափոխության կայունության մարզը սահմանափակվում է օրդինատների առանցքով ու **EA, AB** և **BD** գծերով, իսկ մոնոկլինային ծծմբի գոյության մարզը՝ **BC, CA** և **AB** գծերով: Հեղուկ ֆազի գոյության մարզը տեղաբաշխված է **BC** և **BD** գծերից աջ ու **CK** գծից վերև: Գոլորշի ծծմբի կայունության մարզը գտնվում է **EA, AC** և **CK** գծերից ներքև:

Ծծմբի **խտացված** և **գազային** ձևերի գոյության մարզերում կայուն է միայն մեկ ֆազ (**φ = 1**): Գիբսի ֆազերի կանոնին (**C = K + 2 - φ**) համապատասխան՝ միաբաղադրիչ (**K = 1**) համակարգի համար այդպիսի հավասարակշռությանը համապատասխանում է երկու ազատության աստիճան (**C = 2**): Նկ. 7.8-ի ամեն մի գիծ բնութագրվում է ազատության մեկ աստիճանով և համապատասխանում է երկրֆազային հավասարակշռությանը:

Ի տարբերություն մեկ եռյակ կետով ջրի վիճակի տրամագրի՝ ծծմբի ֆազային տրամագրի վրա կա այդպիսի երեք կետ՝ **A, B** և **C**: Դրանց յուրաքանչյուրին համապատասխանում է երեք ֆազ (**φ = 3**), օրինակ՝ **A** կետում հավասարակշռության մեջ են գտնվում պինդ շեղանկյունային, պինդ մոնոկլինային և գոլորշաձև ծծումբները, իսկ ազատության աստիճանը՝ **C = 0**:

Բերված տրամագիրը սխեմատիկ է, քանի որ **B** եռակի կետն ընկած է շատ բարձր ճնշման (**P = 1288 մթն**) տիրույթում, իսկ **A** և **C** կետերը՝ ցածր ճնշման տիրույթում: Պետք է նշել, որ **AB** և **AC** գծերը իրականում գործնականորեն զուգահեռ են, իսկ մոնոկլինային ծծմբի գոյության տիրույթն (**ABC**) այնքան փոքր է, որ հնարավոր չէ ներկայացնել:

Օդում շեղանկյունային ծծմբի տաքացման ժամանակ այն չի հասցնում փոխարկվել մոնոկլինային ծծմբի, այլ հալվում է **112,8** ^{0}**C**-ում (**K** կետ), իսկ հալույթի դանդաղ սառեցման ժամանակ հալույթից բյուրեղանում է մոնոկլինային ծծումբ (**C** կետ, **119,3** ^{0}**C**), որը **95,5** ^{0}**C**-ից (**m** կետ) ցածր ջերմաստիճանում անկայունության պատճառով փոխարկվում է շեղանկյունային ծծումբի:

Մինչև եռման ջերմաստիճանը (**400** ^{0}**C**-ից բարձր) հալված ծծմբի արագ թրծման (սառը ջրում) ժամանակ ստացվում է փոփոխակայուն **պլաստիկ** ծծումբ, որը կազմված է **S**-ի ատոմների պարուրաձև շղթաներից (նկ. 7.9):

Նկ.7.9. Պլաստիկ ծծմբի առանձին պոլիմերային շղթաների կառուցվածքը.
տեսքը կողքից (ա), տեսքը վերևից (բ) ,S_7 (գ) և S_{12} (դ) մոլեկուլների կառուցվածքները:

Պլաստիկ ծծմբի այդ շղթաները ոլորված և ձգված են մի ուղղությամբ: Ժամանակի ընթացքում այն փոխարկվում է **շեղանկյունային** ձևափոխության:

Բացի նշված ձևափոխություններից՝ հայտնի է նաև, այսպես կոչված, **ամորֆ** ծծումբը, որը, որպես կանոն, ստացվում է ծծումբ պարունակող միացությունների (օրինակ, թիոսուլֆատի և ծծմբական թթվի) լուծույթների փոխազդեցության ժամանակ:

S_8 ցիկլիկ մոլեկուլների հետ միասին հայտնի են նաև ծծմբի մեծ թվով տարաձևություններ, որոնց մոլեկուլները պարունակում են **6-23** ատոմներ (նկ.7.9): Դրանցից ամենակայունը S_{12} ձևափոխությունն է, որը ստացվում է հետևյալ փոխազդեցությամբ.

$$H_2S_8 + S_4Cl_2 = S_{12} + 2HCl:$$

Հետաքրքիր փոփոխություններ է կրում ծծումբը տաքացման ժամանակ: Մինչև հալման ջերմաստիճանը (**119,3** ^{0}**C**) տաքացնելիս ծծումբը փոխարկվում է S_8 մոլեկուլներից կազմված դյուրաշարժ (բաց դեղին գույնի) հեղուկի: **259** ^{0}**C**-ում հեղուկ ծծմբի բոլոր հատկությունները (խտություն, սեղմելիություն, գույն, էլեկտրահաղորդականություն, մակերևութային լարվածություն և այլն) թռիչքաձև փոխվում են: Հատկապես կտրուկ փոխվում է հալույթի մածուցիկությունը (նմանվում է թանձր մրգանյութի և չի թափվում շրջված փորձանոթից), գույնը դառնում է մուգ գորշ: Այդ ամենը պայմանավորված է S_8 օղակների բացման հետևանքով առաջացած S_8 շղթաների պոլիմերումով, որոնք պարունակում են մոտ **200** հազար ծծմբի ատոմ:

Ջերմաստիճանի հետագա բարձրացումը հանգեցնում է պոլիմերային շղթաների քանդմանը, որն ուղեկցվում է հալույթի մածուցիկության անկմամբ: Եռման ջերմաստիճանին մոտ ջերմաստիճանում հալույթը կրկին դառնում է դյուրաշարժ: **450** ^{0}**C**-ում

ծծմբի գոլորշիների ճնշումը հավասարվում է մթնոլորտային ճնշմանը, այն սկսում է եռալ, և գոլորշիներն օդում բռնկվում են.

$$S + O_2 = SO_2:$$

Ծծմբի գոլորշիների բաղադրությունը բարդ է: Ջերմաստիճանից կախված՝ նրանում առկա են տարբեր մոլեկուլներ՝ S_8, S_6, S_4, քիչ թվով S_2, ինչպես նաև ծծմբի կենտ թվով ատոմներ պարունակող մոլեկուլներ, իսկ 1500-2000 ^{0}C-ում գազային ծծումբը կազմված է բացարձակապես միայն ատոմներից.

$$S_8 \xleftrightarrow{450°C} S_6 \xleftrightarrow{650°C} S_4 \xleftrightarrow{900°C} S_2 \xleftrightarrow{1500°C} S$$

7.14. ԾԾՄԲԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ծծմբի ատոմը, ինչպես և թթվածնի ատոմը, ունի վեցարժեքային էլեկտրոն. $3s^2 3p^4$

Սակայն, ի տարբերություն թթվածնի, ծծմբի համար արժեքային են նաև ազատ 3d օրբիտալները, և այդ պատճառով, չնայած որոշ նմանությունների, այդ տարրերը էապես տարբերվում են իրենց հատկություններով:

Ծծմբի օքսիդացման աստիճանը փոխվում է -2-ից մինչև +6: Ինչպես երրորդ պարբերության մնացած տարրերի, ծծմբի առավելագույն կոորդինացման թիվը վեց է (sp^3d^2 խաչասերում), սակայն դրան բնութագրական է չորս կոորդինացման թիվը (sp^3 խաչասերում):

Ծծումբը բավական ակտիվ ոչ մետաղ է, և իր էլեկտրաբացասականությամբ զիջում է միայն հալոգեններին, թթվածնին և ազոտին: Հայտնի են դրա միացությունները գրեթե բոլոր տարրերի հետ:

Ծծմբի ռեակցման ունակությունը որոշվում է S_8 ցիկլիկ մոլեկուլում S - S կապի բնույթով և ամրությամբ:

Պինդ ծծմբի S_8 ցիկլիկ մոլեկուլներն ավելի քիչ ակտիվ են, քան S_8 **երկռադիկալային շղթայիկները**, որոնք առաջանում են 180 ^{0}C-ում (հալույթում): Ինչպես մոլեկուլային թթվածնի, այնպես էլ մոլեկուլային ծծմբի համար հնարավոր են տրիպլետային և սինգլետային երկէլեկտրոնային վիճակներ, որոնք պայմանավորում են ծծմբի տարբեր քիմիական ակտիվությունը: Երկու չզույգված էլեկտրոններով հիմնական **տրիպլե-**

տային վիճակը **110,52 կՋ/մոլ** էներգիայով ցածր է զույգված էլեկտրոններով **սինգլետ** վիճակից, այդ պատճառով վերջինս ավելի ակտիվ է: Օրինակ՝ պարաֆինային ածխաջրածինները տրիպլետային ծծմբի հանդեպ չեզոք են, իսկ սինգլետ վիճակում գտնվող ծծմբի հետ փոխազդում են՝ առաջացնելով թիոսպիրտներ՝ **RSH** (մերկապտաններ):

Սենյակային ջերմաստիճանում ծծումբը փոխազդում է մետաղներից միայն սնդիկի, իսկ ոչ մետաղներից՝ ֆտորի հետ:

Ինչպես նշվել է, ծծմբի քիմիական ակտիվությունը կտրուկ մեծանում է բարձր ջերմաստիճաններում, այդ պայմաններում այն անմիջականորեն փոխազդում է շատ պարզ (բացառությամբ ոսկու, ազնիվ գազերի, սելենի, տելուրի և յոդի) և բարդ նյութերի հետ:

Հալված նատրիումի և ավելցուկ ծծմբի փոխազդեցության ժամանակ ստացվում են տարբեր արգասիքների խառնուրդներ: Տաքացման ժամանակ S_8 օղակների մի մասը ճեղքվում է, և հալույթում ծծմբի պոլիմերների հետ միաժամանակ կարող են գոյություն ունենալ որոշակի քանակությամբ S_8-ի և S_4-ի շղթաներ: Վերջինս ավելի ակտիվ է և փոխազդելով ստացված Na_2S-ի հետ՝ առաջացնում է **քառասուլֆիդ՝** Na_2S_4, որը հետագա տաքացման ժամանակ փոխարկվում է երկսուլֆիդի (Na_2S_2): Ծծմբի մեծ ավելցուկի դեպքում հնարավոր է հնգասուլֆիդի (Na_2S_5) ստացում: Հետաքրքիր է, որ այս եղանակով հնարավոր չէ ստանալ Na_2S_3 և Na_2S_6:

Հետաքրքիր է՝ ալյումինի և ծծմբի փոխազդեցությունը խառնուրդը Mg-ի ժապավենով այրելու դեպքում ալյումինը և ծծումբը փոխազդում են շատ բուռն.

$$2Al + 3S = Al_2S_3:$$

Ռեակցիան նույն ձևով ընթանում է նաև խառնուրդը տաք ջրով թրջելու ժամանակ (ջուրը կատարում է կատալիզատորի դեր, ինչպես AlI_3-ի ստացման ժամանակ):

Մետաղներից միայն **ոսկին** չի ռեակցում ծծմբի հետ ցանկացած պայմաններում:

200 ^{0}C-ից բարձր ջերմաստիճանում ծծումբը փոխազդում է ջրածնի հետ.

$$H_2 + S \leftrightarrows H_2S,$$

ընդ որում՝ ռեակցիայի հավասարակշռությունը տեղաշարժված է դեպի աջ մինչև **350 ^{0}C**, իսկ դրանից բարձր ջերմաստիճանում՝ ծծմբաջրածնի անկայունության պատճառով՝ դեպի ձախ:

Ֆտորի միջավայրում ծծումբն այրվում է՝ առաջացնելով քիմիապես չեզոք, ոչ թունավոր գազային SF_6:

Քլորի և **բրոմի** հետ ռեակցիայի արագությունը ջերմաստիճանի բարձրացման հետ մեծանում է, ստացվում են S_2Cl_2, SCl_2 և S_2Br_2 բաղադրություններով արգասիքներ, որոնք, ի տարբերություն SF_6-ի, շատ թունավոր հեղուկներ են:

Օդի բացակայության պայմաններում **ֆոսֆորի** հետ տաքացնելիս ծծումբն առաջացնում է սուլֆիդների խառնուրդ (P_4S_3, P_2S_5 և այլն), իսկ 900 ^{0}C-ում ածխածնի հետ՝ CS_2: Խոնավ օդում ծծումբը դանդաղ օքսիդանում է՝ փոխարկվելով մի քանի տոկոս ծծմբական անհիդրիդ պարունակող ծծմբային անհիդրիդի:

Հալոգենների նման ծծումբը ջրում ենթարկվում է անհամամասնացման.

$$3S + 3H_2O \leftrightarrows 2H_2S + H_2SO_3:$$

Ծծումբը հիմնային լուծույթում տաքացնելիս հավասարակշռությունը տեղաշարժվում է դեպի աջ.

$$3S + 6NaOH = 2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2O:$$

Փոխազդեցության ժամանակ որպես կողմնակի նյութեր կարող են առաջանալ **պոլիսուլֆիդներ** և **թիոսուլֆատ**, որը պայմանավորված է նրանով, որ ծծումբը սուլֆիդի և սուլֆիտի լուծույթների հետ եռացնելիս փոխազդում է դրանց հետ.

$$Na_2S + S = Na_2S_2,$$
$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3:$$

Հիմքի հալույթում թթվածնի առկայությամբ ծծումբը կարող է օքսիդանալ մինչև առավելագույն **(+6)** օքսիդացման աստիճանի.

$$2S + 4NaOH + 3O_2 = 2Na_2SO_4 + 2H_2O:$$

Ոչ օքսիդիչ թթուների հետ ծծումբը չի փոխազդում, իսկ օքսիդիչ թթուների հետ փոխազդելով՝ առաջացնում է տարբեր օքսիդացման աստիճաններով միացություններ.

$$S + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO,$$
$$S + 2H_2SO_4 = 3SO_2 + 2H_2O:$$

Լյուիսի ուժեղ թթուների հետ փոխազդեցության ժամանակ ծծումբը ցուցաբերում է հիմնային հատկություն: Այսպես՝ հայտնի է $SbCl_3$-ի և S_8-ի միացման արգասիքը ($SbCl_3 \cdot S_8$), որտեղ անտիմոնը կոորդինացված է ծծմբի չորս ատոմներով:

Ծծումբն առաջացնում է **բազմատոմային կատիոններ**:

Օլեումում, ֆտորսուլֆոնական թթվում կամ անջուր արսենի և անտիմոնի բարձրարժեք ֆտորիդներում ծծմբի լուծման ժամանակ առաջանում են վառ գույներով

գունավորված լուծույթներ (դեղին, կապույտ և կարմիր), որը կախված է ռեակցիայի տևողությունից և օլեումում պարունակվող ծծմբական անհիդրիդի քանակությունից: Օլեումում ծծմբի վառ կապույտ լուծույթները պարունակում են $[S_8]^{2+}$ ցիկլիկ կատիոններ.

$$8S + 5H_2SO_4 = [S_8]^{2+} + SO_2 + 4HSO_4^- + 2H_3O^+:$$

$[S_8]^{2+}$ կատիոնի կառուցվածքը միջանկյալ դիրք է գրավում S_8 (թագանման) և S_4N_4 (ցիկլիկ) կառուցվածքների միջև, դրանում ցիկլին լայնակի անցնում է S - S կապերից ամենաերկարը (նկ. 7.10).

Նկ. 7.10. S_8^{2+} կատիոնի կառուցվածքը:

Ծծումբն օգտագործվում է քիմիական արդյունաբերությունում՝ ծծմբական թթվի ստացման, կաուչուկի ռետինացման, ծծմբածխածնի ստացման, գյուղատնտեսության մեջ՝ վնասատուների դեմ պայքարելու համար, լուցկու արտադրությունում, բժշկության մեջ՝ մաշկային հիվանդությունների դեմ քսուքներ պատրաստելու համար:

7.15. ԾԾՄԲԻ ՋՐԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ծծումբը ջրածնի հետ առաջացնում է միացությունների շարք՝ ընդհանուր H_2S_n (**n = 1 - 23**) բանաձևով, որոնք կրում են **սուլֆաններ** անվանումը: Դրանցից ամենապարզը և կարևորը **մոնոսուլֆանն** է **(ծծմբաջրածինը)**՝ H_2S:

Բնության մեջ **ծծմբաջրածինը** գտնվում է հրաբխային և նավթային գազերի բաղադրության մեջ, հանքային ջրերում, մեծ քանակությամբ ծծմբաջրածին առաջանում է կենդանական ծագում ունեցող օրգանական մնացորդների նեխումից:

Արդյունաբերության մեջ ծծմբաջրածին ստացվում է ուղղակի սինթեզով՝ հալված ծծմբի վրայով ջրածին անցկացնելով.

$$H_2 + S \rightleftarrows H_2S,$$

կամ բարիտից (տես ծծմբի ստացման բաժնում):

Լաբորատոր եղանակներով ծծմբաջրածին ստացվում է սուլֆիդների և աղաթթվի փոխազդեցությունից, օրինակ՝

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S,$$

կամ ալյումինի սուլֆիդի հիդրոլիզից՝

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S:$$

Ծծմբաջրածնի ստացման եղանակ է նաև ծծմբի և պարաֆինի խառնուրդի տաքացումը:

Սովորական պայմաններում **ծծմբաջրածինը** տհաճ (նեխած ձվի) հոտով, շատ թունավոր գազ է (օդում **0,0005%** պարունակությունը առաջացնում է թունավորում): Հակաթույն են օքսիդիչները: Եթե թունավումը թույլ է, ապա պետք է դուրս գալ՝ թարմ օդ շնչելու: Ավելի ուժեղ թունավորման դեպքում պետք է զգուշորեն շնչել քիչ քանակով Cl_2: Թունավորման հայտանիշ է հոտառության կորուստը (մարդը դադարում է զգալ H_2S-ի հոտը): Այն պնդանում է **-85,6** ^0C-ում և եռում **60** ^0C-ում:

Ձրի համեմատությամբ ծծմբաջրածնի մոլեկուլների ջրածնային կապ առաջացնելու հատկությունը ավելի թույլ է արտահայտված, որով և պայմանավորված է սովորական պայմաններում դրա գազային վիճակը: Պինդ վիճակում ծծմբաջրածինը նույնպես կազմված է առանձին մոլեկուլներից, և H_2S-ի յուրաքանչյուր մոլեկուլն ունի **12** մոտիկ հարևան (նկ. 7.11):

Նկ. 7.11. Պինդ ծծմբաջրածնի կառուցվածքի մի հատված:

Հեղուկ վիճակում H_2S-ի սեփական իոնացումը շատ չնչին է.

$$H_2S + H_2S \leftrightarrows H_3S^+ + HS^-,$$

հետևաբար փոքր է նաև իոնային արտադրյալը.

$$[H_3S]^+ \cdot [HS]^- = 3 \cdot 10^{-33}:$$

Ծծմբաջրածնի մոլեկուլն ունի անկյունային կառուցվածք՝ $<HSH = 92^o$, $d_{SH} = 0,133$ նմ, այդ պատճառով այն բևեռացված է ($\mu = 1,02$ D):

Չնայած ծծմբաջրածինը բավականին ջերմակայուն է, բայց և այնպես 400 ^{0}C-ում նկատելիորեն դիսոցվում է բաղադրիչ մասերի, որն օգտագործվում է ծծմբաջրածնից ծծումբ ստանալու համար:

Ծծմբաջրածինը ջրում լուծվում է (1մթն ճնշման տակ 20 ^{0}C-ում 1 ծավալ ջրում 2,38 ծավալ): Առաջանում է ծծմբաջրածնական թթվի լուծույթ, որի կոնցենտրացիան ~ 0,1 մոլ/լ է: Ծծմբաջրածնական թթուն թույլ թթու է ($K_1 = 1 \cdot 10^{-7}$), այդ պատճառով դրա աղերը ջրային լուծույթում հիդրոլիզվում են.

$$S^{2-} + H_2O \leftrightarrows HS^- + OH^-,$$
$$HS^- + H_2O \leftrightarrows S^{2-} + OH^-:$$

Ինչպես գազային ֆազում, այնպես էլ ջրային լուծույթում, ծծմբաջրածինը ցուցաբերում է միայն **վերականգնիչ** հատկություն: Թթվածինը, հալոգենները և այլ օքսիդիչներ (HNO_3, $KMnO_4$, $KClO_3$ և այլն) H_2S-ին օքսիդացնում են, և կախված պայմաններից՝ ջրային լուծույթում կարող են առաջանալ տարբեր օքսիդացման աստիճաններով ծծմբի ատոմ պարունակող արգասիքներ.

$$2KMnO_4 + 5H_2S + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5S + 8H_2O,$$
$$8KMnO_4 + 3\,H_2S = K_2SO_4 + 8MnO_2 + 2KOH + 3H_2O,$$
$$2HNO_3 + 3H_2S = 3S + 2NO + 4H_2O,$$

(ծխացող ազոտական թթվի դեպքում)

$$8HNO_3 + 3H_2S = 3H_2SO_4 + 8NO + 4H_2O$$
$$4Cl_2 + H_2S + 4H_2O = H_2SO_4 + 8HCl,$$
$$I_2 + H_2S = 2HI + S:$$

Հետաքրքիր է, որ վերջին ռեակցիան գազային ֆազում ընթանում է հակառակ ուղղությամբ, որը պայմանավորված է ծծմբաջրածնի համեմատությամբ յոդաջրածնի ավելի փոքր ջերմակայունությամբ:

Ծծմբաջրածնի շիթը կարելի է այրել՝ օգտագործելով PbO_2, քանի որ.

$$3PbO_2 + 4H_2S = 3PbS + SO_2 + 4H_2O$$

ռեակցիան ուղեկցվում է մեծ քանակությամբ ջերմության անջատմամբ:

Մետաղագործության և ծծմբական թթվի արտադրության ժամանակ անջատված արտադրական թափոնային գազերից ծծմբի վերարտադրման համար օգտվում են

SO_2-ի և H_2S-ի փոխազդեցության ռեակցիայից: Գազային ֆազում փոխազդեցության արդյունքում ստացվում է մանրադիսպերս ծծումբ.

$$SO_{2(գ)} + 2H_2S_{(գ)} = 3S_{(պ)} + 2H_2O_{(գ)}:$$

Եթե փոխազդեցությունը տեղի է ունենում ջրային միջավայրում, ապա ստացվում է պղտոր լուծույթ, որը հայտնի է **Վակենռոդերի լուծույթ** անվանումով: Այն պարունակում է կոլոիդային (սոսնձանման) ծծումբ և ծծմբի տարբեր միացություններ, որոնք առաջանում են հետևյալ փոխազդեցությունների հետևանքով.

$$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O,$$
$$SO_2 + H_2O \leftrightarrows H_2SO_3,$$
$$H_2S + H_2SO_3 \leftrightarrows H_2S_2O_2 + H_2O,$$
$$H_2S_2O_2 + 2H_2SO_3 \leftrightarrows H_2S_4O_6 + 2H_2O,$$
$$H_2S_4O_6 + H_2SO_3 \leftrightarrows H_2S_3O_6 + H_2S_2O_3,$$
$$H_2S_2O_2 + H_2S = 3S + 2H_2O,$$
$$H_2S_4O_6 + S = H_2S_5O_6:$$

Վակենռոդերի լուծույթն ունի վերականգնիչ հատկություն:

Ալկալու լուծույթով միաժամանակ ծծմբաջրածին և ծծմբային գազ անցկացնելիս ստացվում է **թիոսուլֆատ**.

$$4SO_2 + 2H_2S + 6NaOH = 3Na_2S_2O_3 + 5H_2O:$$

Ռեակցիայի մեխանիզմը պարզելու համար օգտագործվել է ծծմբի նշանակիր ատոմ.

$$2H_2S^x + SO_2 = 2H_2O + 2S^x + S,$$
$$3Na_2SO_3 + 2S^x + S = 2Na_2S^xSO_3 + Na_2S_2O_3:$$

Այսինքն՝ թիոսուլֆատի բաղադրության մեջ ծծմբի ատոմների **2/3**-ը առաջանում են ծծմբաջրածնից, իսկ **1/3**-ը՝ ծծմբային գազից:

Որպես թթու՝ ծծմբաջրածինը փոխազդում է ակտիվ մետաղների հետ: Ծծմբաջրածնի լուծույթի և մագնեզիումի փոշու փոխազդեցության ժամանակ լուծույթը «եռում» է, որը արդյունք է անջատվող գազերի՝ ջրածնի և ծծմբաջրածնի (վերջինս անջատվում է MgS-ի հիդրոլիզով).

$$Mg + H_2S = MgS + H_2,$$
$$MgS + 2H_2O \leftrightarrows Mg(OH)_2 + H_2S:$$

Պասիվ մետաղների հետ ծծմբաջրածինը փոխազդում է թթվածնի առկայության դեպքում.

$$4Ag + 2H_2S + O_2 = 2Ag_2S + 2H_2O,$$

$$2Cu + 2H_2S + O_2 = 2CuS + 2H_2O:$$

Դա է պատճառը, որ արծաթե և պղնձե իրերը օդում ծծմբաջրածնի առկայությամբ սևանում են:

Ծծմբաջրածինն օգտագործվում է ծծմբի, սուլֆիդների, ծծմբական թթվի, թիոսուլֆատի և ծծումբօրգանական միացությունների ստացման արտադրություններում:

Լինելով երկհիմն թթու՝ ծծմբաջրածնական թթուն առաջացնում է երկու տեսակի աղեր՝ **թթու (հիդրոսուլֆիդներ)** և **չեզոք** կամ **միջին (սուլֆիդներ)**:

Գունավոր մետաղների սուլֆիդները (մետաղական փայլ) հանքատեսակի և հանքի ձևով հանդիպում են բնության մեջ և մետաղների և ծծմբային գազի ստացման համար հումքեր են:

Սուլֆիդների ստացման համար կիրառվում են հետևյալ եղանակները:

ա) Լուծելի սուլֆիդները ստացվում են հիմքերի լուծույթների և ծծմբաջրածնի փոխազդեցությամբ.

$$NaOH + H_2S \rightleftharpoons NaHS + H_2O,$$

$$NaHS + NaOH \rightleftharpoons Na_2S + H_2O:$$

բ) Անլուծելի սուլֆիդները ստացվում են համապատասխան մետաղի լուծելի աղի և լուծելի սուլֆիդի կամ ծծմբաջրածնի փոխազդեցությամբ.

$$PbCl_2 + H_2S = PbS + 2HCl:$$

գ) Օքսոթթուների չոր աղերի բարձրջերմաստիճանային վերականգնմամբ.

$$BaSO_4 + 4C \xrightarrow{1000\ ^oC} BaS + 4CO,$$

$$CaCO_3 + H_2S + H_2 \xrightarrow{900\ ^oC} CaS + CO + 2H_2O:$$

դ) Տարրերի անմիջական սինթեզով.

$$Fe + S = FeS:$$

ե) Մետաղների և ծծմբաջրածնի փոխազդեցությամբ.

$$2Al + 3H_2S = Al_2S_3 + 3H_2S:$$

Սուլֆիդներն ունեն բնորոշ գույներ, ընդ որում՝ խմբերում կարգաթվի աճման հետ գույնը դառնում է ցայտուն, օրինակ՝

ZnS – սպիտակ	**Al_2S_3** – դեղին
CdS – դեղին	**Sb_2S_3** – նարնջագույն
HgS – սև	**Bi_2S_3** – սև

Սուլֆիդների քիմիական բնույթը պարբերություններում օրինաչափորեն փոխվում է: Ինչպես օքսիդներն, այնպես էլ սուլֆիդները, լինում են **հիմնային** (իոնային), **թթվային** (կովալենտային) և **երկդիմի** (իոնակովալենտային): Հիմնային հատկություն ցուցաբերում են տիպիկ մետաղական հատկություններով տարրերի սուլֆիդները, թթվային՝ ոչ մետական հատկություններով տարրերի սուլֆիդները: Սուլֆիդների քիմիական բնույթի տարբերությունը դրսևորվում է **սոլվոլիզի** ռեակցիաների և տարբեր բնույթի սուլֆիդների միջև ընթացող փոխազդեցությունների ժամանակ: Օրինակ՝ **I** խմբի **s** տարրերի սուլֆիդները (ինչպես և օքսիդները) լուծվում են ջրում և հիդրոլիզվելով առաջացնում են հիմնային միջավայր.

$$Na_2S + H_2O \rightleftharpoons NaOH + NaHS:$$

Ոչ մետաղների սուլֆիդները սովորաբար հիդրոլիզվում են անդարձելիորեն՝ առաջացնելով համապատասխան թթու, այդ իսկ պատճառով դրանց անվանում են **սուլֆիդաանհիդրիդներ** կամ **թիոանհիդրիդներ**.

$$SiS_2 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 2H_2S:$$

Երկդիմի սուլֆիդները (ինչպես և օքսիդները) ջրում չեն լուծվում, բայց որոշները (**Al_2S_3, Fe_2S_3, Cr_2S_3**) ամբողջովին հիդրոլիզվում են, օրինակ՝

$$Cr_2S_3 + 6H_2O = 2Cr(OH)_3 + 3H_2S:$$

Հիմնային և թթվային սուլֆիդների փոխազդեցությունից առաջանում են **թիոաղեր**.

$$Na_2S + CS_2 = Na_2CS_3:$$

Թիոթթուները հիմնականում անկայուն են և քայքայվում են ծծմբաջրածնի ու համապատասխան սուլֆիդի.

$$Na_2CS_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2CS_3,$$
$$H_2CS_3 = H_2S + CS_2:$$

Սուլֆիդների լուծելիությունը ջրում փոխվում է շատ մեծ միջակայքում: Բացի ջերմաստիճանից՝ լուծելիության վրա հատկապես ազդում են լուծույթի **pH**-ը և **H_2S**-ի ճնշումը:

Կախված լուծելիության արտադրյալից (ԼԱ), ջրում, ամոնիումի սուլֆիդում, ոչ օքսիդիչ և օքսիդիչ թթուներում լուծվելու հատկություններից՝ սուլֆիդները բաժանվում են չորս կարևոր խմբի (աղյուսակ 7.2)

Աղյուսակ 7.2

Մետաղների սուլֆիդների դասակարգումը

Ջրում լուծելի սուլֆիդներ	**HCl**-ում լուծվող սուլֆիդներ	**HNO_3**-ում լուծվող սուլֆիդներ	**HNO_3**-ում և **$(NH_4)_2S$**-ում լուծվող սուլֆիդներ
Ալկալիական, հողալկալիական մետաղների և ամոնիումի սուլֆիդներ	MnS (ԼԱ = 2,5 (10^{-10}) FeS (ԼԱ = 5,0 (10^{-18}) ZnS (ԼԱ = 1,6 (10^{-24}) CoS (ԼԱ = 4,0 (10^{-21}) NiS (ԼԱ = 3,2 (10^{-19}) Te_2S (ԼԱ = 1,2 (10^{-24}) Ca_2S_3 (ԼԱ = 2,0 (10^{-13})	Ag_2S (ԼԱ = 6,3 (10^{-23}) CdS (ԼԱ = 1,6 (10^{-28}) HgS^x (ԼԱ = 1,6 (10^{-32}) CuS (ԼԱ = 6,3 (10^{-36}) PbS (ԼԱ = 2,5 (10^{-27}) SnS (ԼԱ = 2,5 (10^{-27}) Bi_2S_3 (ԼԱ = 10^{-97})	As_2S_3 (ԼԱ = 2,0 (10^{-23}) Sb_2S_3 (ԼԱ = 4,0 (10^{-29}) SnS_2 GeS_2 As_2S_5 Sb_2S_5 (ԼԱ = 1,0 (10^{-30}) MoS_2

HgS-ը լուծվում է միայն «արքայաջրում»:

Ալկալիական մետաղների իոնական սուլֆիդներն ունեն **անտիֆլյուորիտի** նման կառուցվածք, որտեղ ծծմբի յուրաքանչյուր ատոմ շրջապատված է մետաղի **8** ատոմներից կազմված խորանարդով, իսկ մետաղի յուրաքանչյուր ատոմ՝ ծծմբի **4** ատոմներից կազմված քառանիստով:

MS (**M = Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Pb** և լանթանոիդներ) սուլֆիդներն ունեն **NaCl**-ի նման կառուցվածք, որտեղ **M**-ի կամ **S**-ի յուրաքանչյուր ատոմ շրջապատված է մյուս տեսակի ատոմներից կազմված ութանիստով: **MeS** տեսակի սուլֆիդներում մետաղ- ծծումբ կապի կովալենտային բնույթի ուժեղացման հետ մեկտեղ առաջանում են ավելի փոքր կոորդինացման թիվ ունեցող կառուցվածքներ:

Մոնոսուլֆիդների մեծ մասին (օրինակ՝ **FeS, TiS**) բնորոշ է **NiAs**-ի նման կառուցվածք, որտեղ ծծմբի յուրաքանչյուր ատոմ շրջապատված է մետաղի **6** ատոմներից կազմված եռանկյուն հատվածակողմով (պրիզմայով), իսկ մետաղի յուրաքանչյուր ատոմի շրջապատը կազմված է ծծմբի **8(6+2)** ատոմներից (նկ. 7.12):

Նկ. 7.12 Նիկելի արսենիդի կառուցվածքը:

MS_2 բաղադրությամբ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Ru) շատ երկսուլֆիդների կառուցվածքն ունի «հանտելների» ձև (պիրիտի նման կառուցվածք)՝ կազմված մետաղի ատոմներից բաղկացած եռաչափ կմախքից և ընդհատուն S^{2-} իոններից:

Ինչպես օքսիդները, այնպես էլ քիչ ակտիվ մետաղների սուլֆիդները հաճախ ունեն փոփոխական բաղադրություն, օրինակ՝ $FeS_{1,01}$ - $FeS_{1,14}$: Օքսիդների նման սուլֆիդների ֆիզիկական հատկությունները բազմազան են, այսպես՝ TiS_2-ը օժտված է մետաղական էլեկտրահաղորդականությամբ, ZnS-ը՝ կիսահաղորդիչ է, իսկ HfS-ը՝ դիէլեկտրիկ:

Սուլֆիդները (հատկապես ջրում լուծելի) ուժեղ վերականգնիչներ են.

$$2KMnO_4 + 5K_2S + 8H_2SO_4 = 5S + 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 8H_2O:$$

Ալկալիական և հողալկալիական մետաղների սուլֆիդներն օդում տաքացնելիս փոխարկվում են սուլֆատի.

$$Na_2S + 2O_2 = Na_2SO_4:$$

Թթվածնով պինդ սուլֆիդների օքսիդացման տարբեր ընթացքը ներկայացված է թթվածնի բաժնում:

Ինչպես արդեն նշվել է, ծծմբին հատուկ է H_2S_n ընդհանուր բանաձևով **բազմասուլֆաններ** առաջացնելը, դրանցից n = 2 - 8 ատոմներով միացությունները ստացվում են առանց խառնուրդի, իսկ ավելի մեծ հոմոլոգները՝ խառնուրդների ձևով:

Բազմասուլֆանները ստացվում են հետևյալ ռեակցիաներով.

$$Na_2S_{n(l)} + 2HCl_{(l)} = 2NaCl_{(l)} + H_2S_{n(l)}\ n = 4\text{-}6,$$

$$S_nCl_{2(h)} + 2H_2S_{(h)} = 2HCl_{(q)} + H_2S_{n+2(h)}:$$

Բազմասուլֆանների մոլեկուլները կազմված են ծծմբի ատոմների զիգզագաձև չճյուղավորված շղթաներից, որոնցում ծծմբի ատոմները գտնվում են **sp^2** – խաչասերված վիճակում, իսկ շղթաները փակվում են ջրածնի ատոմներով, օրինակ՝

Ընդ որում՝ շղթայի երկարության հետ օրինաչափորեն փոխվում են դրանց կայունությունը, եռման ջերմաստիճանը, մածուցիկությունը և գույնը՝ դեղինից (S_2^{2-} - ռադիկալ) կարմիր (S_9^{2-} - ռադիկալ): Դրանք անկայուն են, հեշտությամբ օքսիդանում են և անհամամասնացվում՝ փոխարկվելով ծծմբաջրածնի և ազատ ծծմբի: Իր քիմիական կառուցվածքով առանձնանում է միայն երկսուլֆանը՝ H_2S_2:

Երկսուլֆանը ձիթապտղի յուղի գույնի, խեղդող հոտով հեղուկ է (**$t_{հալ}$ = - 88 ^{0}C, $t_{եռ}$ = 75 ^{0}C**), ջրում դանդաղ քայքայվում է ծծմբաջրածնի և ծծմբի, կառուցվածքով ու հատկություններով նման է H_2O_2-ին:

Երկսուլֆանը և բազմասուլֆաններն ընդունակ են մետաղների հետ առաջացնելու ոչ միայն **բազմասուլֆիդներ** (**Na_2S_2, Na_2S_5, FeS_2** և այլն), այլ նաև կոմպլեքսային միացություններ, որոնց մեջ **բազմասուլֆիդային** անիոնները կատարում են մետաղը ծծմբի մեկ կամ երկու ատոմների հետ կոորդինացնող (ծայրային և կամրջակային) լիգանդների դեր, օրինակ՝ **$[Mo_2O_2S_2(S_2)_2]^{2-}$, $[Mn_4(CO)_{15}(S_2)_2]$**:

Բազմասուլֆիդները բազմասուլֆաններից կայուն են և օժտված են վերօքս երկակիությամբ, իսկ տաքացնելիս ենթարկվում են անհամամասնացման.

$$Na_2S_2^{-1} + Sn^{+2}S = Sn^{+4}S_2 + Na_2S^{-2},$$

$$(NH_4)_2S_2 + GeS = (NH_4)_2GeS_3,$$

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2,$$

$$Na_2S_2 = Na_2S + S:$$

7.16. ԾԾՄԲԻ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ծծմբի թթվածնային միացություններից կարևոր նշանակություն ունեն **երկօքսիդը** (SO_2) և **եռօքսիդը** (SO_3): Սակայն, բացի դրանցից, ծծումբն առաջացնում է նաև մի քանի ցածր օքսիդացման աստիճաններով անկայուն օքսիդներ ու երկու **պերօքսիդ** (S_2O_7 և SO_4):

Եթե **0,1 մմ** սնդիկի սյան ճնշման տակ գտնվող ծծմբային գազի միջով անցկացվի էլեկտրական հոսանք, ապա SO_2-ի մոլեկուլների մի մասը կփոխարկվի ծծմբի ցածր օքսիդացման աստիճաններով օքսիդների (SO, S_2O, S_2O_2 և S_2O_3), որոնք շատ անկայուն են և արագորեն քայքայվում են ծծմբային գազի ու ծծմբի: S_2O-ն (SSO), որն ունի SO_2-ի կառուցվածքը, հեշտությամբ լուծվում է՝ ջրում առաջացնելով $H_2S_2O_2$ թթուն, որը կարելի է դիտել որպես H_2SO_3-ի մոլեկուլում մեկ ատոմ թթվածինը ծծմբի ատոմով տեղակալված միացություն: Ինչպես այդ թթուն, այնպես էլ դրա աղերը գոյություն ունեն միայն ջրային լուծույթներում:

S_2O-ն, թեև քիչ քանակությամբ, ստացվում է արծաթի սուլֆիդի վրայով թիոնիլ քլորիդի գոլորշիներ անցկացնելիս.

$$SOCl_2 + Ag_2S = S_2O + 2AgCl,$$

ինչպես նաև **8 մմ** սնդիկի սյան ճնշման տակ թթվածնում ծծումբն այրելիս:

Համեմատաբար կայուն է S_8O օքսիդը, որի կառուցվածքում առկա է S_8 ցիկլ: Դա նարնջագույն բյուրեղային նյութ է, որը **78** ^0C-ում հալվում է քայքայմամբ: Այն ստացվում է $SOCl_2$-ի և H_2S_7-ի փոխազդեցությամբ.

Արդյունաբերության մեջ **ծծմբային գազ** ստացվում է՝ օդում ծծումբն այրելով կամ **սուլֆիդների**, հատկապես **պիրիտի** օքսիդացումով.

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2F_2O_3 + 8SO_2:$$

Լաբորատոր եղանակով SO_2 ստացվում է ոչ ակտիվ մետաղների և խիտ ծծմբական թթվի փոխազդեցությամբ.

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

Ակտիվ մետաղների դեպքում, կախված ծծմբական թթվի խտությունից, ծծումբը կարող է վերականգնվել տարբեր օքսիդացման աստիճանների, օրինակ՝

$$Zn + 2H_2SO_4 = ZnSO_4 + SO_2 + 2H_2O,$$

$$3Zn + 4H_2SO_4 = 3ZnSO_4 + S + 4H_2O,$$

$$4Zn + 5H_2SO_4 = 4ZnSO_4 + H_2S + 4H_2O:$$

Ծծմբային գազ ստացվում է նաև խիտ ծծմբական թթվի և ոչ մետաղների փոխազդեցությամբ.

$$2H_2SO_4 + C = CO_2 + 2SO_2 + H_2O,$$
$$2H_2SO_4 + S = 3SO_2 + 2H_2O,$$

ինչպես նաև 70 %-անոց ծծմբական թթվի և սուլֆիտների փոխազդեցությամբ.

$$Na_2SO_3 + 2H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + H_2O + SO_2:$$

Ծծմբի (IV) օքսիդն անգույն, թունավոր, խեղդող հոտով օդից ավելի քան երկու անգամ ծանր գազ է, հեշտ հեղուկանում է (-10 ^oC): Պատմականորեն ծծմբային գազն առաջին գազն է, որը հաջողվել է հեղուկացնել: Հեղուկ SO_2-ն անգույն, շարժուն հեղուկ է, նրա դիէլեկտրիկ թափանցելիությունը՝ $\varepsilon = 12$, այսինքն՝ SO_2-ի մոլեկուլի բևեռայնությունը բավականին մեծ է (μ = 1,67 D), որը բացատրվում է մոլեկուլի անկյունային կառուցվածքով՝

Բերված կառուցվածքը արդյունք է ծծմբի ատոմի sp^2 խաչասերան, որին մասնակցում են ոչ միայն S-ի և O-ի ատոմների միջև կապակցող ՄՕ-ները, այլ և S-ի $3s^2$ զույգված էլեկտրոնները, ինչը և պայմանավորում է SO_2-ի մոլեկուլում ատոմների անկյունային դասավորվածությունը (նման O_3-ի կառուցվածքին):

SO_2-ի անկյունային կառուցվածքը և S-ի ատոմի վրա տեղայնացված էլեկտրոնային զույգը պայմանավորում են մոլեկուլի բևեռայնությունը և դրա մեծ ռեակցունակությունը: Ծծմբային գազը լավ լուծվում է ջրում (20 ^0C-ում 1 ծավալ ջրում՝ 40 ծավալ SO_2): Լուծման գործընթացի հետ միաժամանակ տեղի է ունենում նաև քիմիական հավասարակշռական փոխազդեցություն, որը ուժեղ կերպով շեղված է դեպի ձախ.

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows [H_2SO_3] \rightleftarrows HSO_3^- + H^+ \rightleftarrows SO_3^{2-} + 2H^+:$$

0 ^0C սառեցնելիս ծծմբային գազի լուծույթից բյուրեղանում են $SO_2 \cdot 6H_2O$ բաղադրության պինդ **կլատրատներ**, որոնցում SO_2-ի մոլեկուլը տեղավորված է սառույցի խոռոչներում:

SO_2-ի համար բնութագրական է օքսիդավերականգնման երկակիությունը, սակայն ավելի ուժեղ են արտահայտված վերականգնիչ հատկությունները: Այսպես, օրինակ՝ ծծմբային գազը գունազրկում է յոդաջուրը և կալիումի պերմանգանատի լուծույթը.

$$SO_2 + I_2 + 2H_2O = 2HI + H_2SO_4,$$
$$5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 2MnSO_4 + 2KHSO_4 + H_2SO_4:$$

Ջրային լուծույթում (տաքացման պայմաններում) SO_2-ը ոսկու աղերից վերականգնում է ոսկին մինչև մետաղ.

$$2AuCl_3 + 5SO_2 + 6H_2O = 2Au + 3H_2SO_4 + 6HCl:$$

Սակայն ուժեղ վերականգնիչների հետ (CO, H_2, H_2S) փոխազդեցության ժամանակ SO_2-ը ցուցաբերում է օքսիդիչ հատկություններ՝ վերականգնվելով մինչև S^0, օրինակ՝

$$SO_2 + 2CO \xrightarrow{500^oC,\ Al_2O_3} S + 2CO_2:$$

Տաքացված անագի և SO_2-ի փոխազդեցության ժամանակ վերջինս վերականգնվում է մինչև -2 օքսիդացման աստիճան.

$$2Sn + SO_2 = SnS + SnO_2,$$

Zn-ի փոշու ջրային կախույթի միջով SO_2 անցկացնելիս տեղի է ունենում հետևյալ ռեակցիան.

$$Zn + 2SO_2 = ZnS_2O_4:$$

Ծծմբային գազին բնութագրական է նաև միացման ռեակցիան: Օրինակ՝ սուլֆուրիլ քլորիդի առաջացումը.

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2:$$

Այս ռեակցիան առավելապես օքսիդացվող միացման է, քանի որ այն ուղեկցվում է ծծմբի օքսիդացման աստիճանի մեծացմամբ:

Ծծմբային գազի **դոնորային** հատկությունը պայմանավորված է դրա մոլեկուլում էլեկտրոնային զույգի առկայությամբ, որը հնարավորություն է տալիս առաջացնելու կոմպլեքս միացություններ, օրինակ՝ $[Fe_2(CO)_8(\mu - SO_2)]$, $[RuCl(NH_3)_4 \bullet (SO_2)]Cl$: Կախված մետաղի բնույթից և կոմպլեքսի ստացման պայմաններից՝ SO_2-ը մետաղի ատոմին միանում է մի դեպքում ծծմբի ատոմի, մյուս դեպքում՝ թթվածնի ատոմի միջոցով և գործում է որպես կամրջակային (μ) կամ եզրային լիգանդ:

Ծծմբային գազի **ակցեպտորային** հատկությունները պայմանավորված են ծծմբի ատոմում դատարկ d օրբիտալների առկայությամբ, որոնք ընդունակ են էլեկտրոնային զույգ ընդունել հիմքերից, օրինակ՝ ամինից: Ծծմբային գազի հետ միանալու հատկություն մասամբ ցուցաբերում են օրգանական ներկանյութերը, օրինակ՝ ֆուքսինը ($C_{20}H_{20}N_3Cl$): Ֆուքսինի և ծծմբային գազի փոխազդեցության ռեակցիան դարձելի է,

առաջացած արգասիքը՝ $C_{20}H_{20}N_3Cl \cdot SO_2$, անգույն է, իսկ տաքացնելիս SO_2-ի հեռացման պատճառով նորից վերականգնվում է ֆուքսինի վարդագույնը:

Ծծմբային գազը շատ ջերմակայուն նյութ է, որը պայմանավորված է Գիբբսի էներգիայի մեծ արժեքով **(ΔG^0 = - 300 կՋ/մոլ)**, ջերմային դիսոցումը նկատվում է միայն **2800 ^{0}C**-ից բարձր ջերմաստիճաններում:

Չնայած ջրում ծծմբային գազի բավական մեծ լուծելիությանը, այնուամենայնիվ **ծծմբային թթվի** խիտ լուծույթներ հնարավոր չէ ստանալ վերջինիս անկայունության պատճառով:

Սուլֆիտ իոնը ծծմբի ատոմի մոտ տեղայնացված չբաժանված էլեկտրոնային զույգով հանդերձ բրգաձև է.

Նոսր ջրային լուծույթներում ծծմբային թթուն գտնվում է երկու տաուտոմեր իզոմերների հավասարակշռական վիճակում, որոնցից առաջինում ծծումբը գտնվում է **sp^2**, իսկ երկրորդում՝ **sp^3** խաչասերած վիճակներում.

Օրգանական ածանցյալներում, որոնցում ջրածինը տեղակալված է ալկիլ **R** խմբով, այդ երկու ձևերն էլ հայտնի են.

ծծմբային թթվի եթեր

ալկիլ ծծմբական թթվի եթեր

Ծծմբային թթուն երկհիմն թթու է, դիսոցման առաջին աստիճանով **(K_1 =1,6 • 10^{-2})**՝ միջին ուժեղությամբ, իսկ երկրորդով **(K_2 = 1,0 • 10^{-7})** թույլ:

Դիսոցման հաստատունների արժեքների մեծ տարբերության պատճառով ծծմբային թթուն առաջացնում է երկու տեսակի աղեր՝ **միջին** (սուլֆիտներ) և **թթվային** (հիդրոսուլֆիտներ կամ բիսուլֆիտներ): Շատ սուլֆիտներ, բացառությամբ ալկալիական մե-

տաղների և ամոնիումի սուլֆիտների, վատ են լուծվում ջրում: K_2-ի փոքր արժեքի շնորհիվ լուծելի սուլֆիտները խիստ հիդրոլիզվում են.

$$Na_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons NaHSO_3 + NaOH,$$

առաջացնում է հիմնային միջավայր, քանի որ առաջացած HSO_3^- - թթուն թույլ թթու է: Դրանով է բացատրվում այն փաստը, որ Na_2SO_3-ի լուծույթով նստում են ոչ թե միջին, այլ հիմնային աղերը:

$$2Na_2SO_3 + 2MSO_4 + 2H_2O = NaM_2(OH)(SO_3)_2 \cdot H_2O + NaHSO_4 + Na_2SO_4$$

$$(M = Mg, Mn(II), Fe(II)):$$

Հիդրոսուլֆիտները հիդրոլիզվում են ըստ հետևյալ ռեակցիայի.

$$HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3 + OH^-,$$

և ստացվում է միջին ուժեղության H_2SO_3: Այդ դեպքում հիմնային միջավայր առաջացնող հիդրոլիզ գործնականորեն տեղի չի ունենում և ալկալիական մետաղների թթու աղերի լուծույթներում առաջանում է թույլ թթվային միջավայր, քանի որ HSO_3^- իոնը իրեն պահում է որպես թթու, որը, ի դեպ, ուժեղությամբ 2 կարգով տարբերվում է քացախաթթվից:

Սուլֆիտ իոնը կարող է լինել և՛ **օքսիդիչ**, և՛ **վերականգնիչ**: Բայց ծծմբային թթվի և դրա աղերի մոտ ավելի ուժեղ են արտահայտված վերականգնիչ հատկությունները.

$$Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + 2H_2O = 2FeSO_4 + 2H_2SO_4,$$

$$K_2CrO_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O:$$

Սուլֆիտները օդում կամ ջրային լուծույթում երկար մնալուց դանդաղորեն օքսիդանում են.

$$2Na_2SO_3 + O_2 = 2Na_2SO_4:$$

Ուժեղ վերականգնիչների հետ փոխազդեցության ժամանակ ծծմբային թթուն արդեն ցուցաբերում է օքսիդիչ հատկություն.

$$2H_2SO_3 + Zn = ZnS_2O_4 + 2H_2O:$$

Ալկալիական մետաղների **սուլֆիտները** տաքացնելիս անհամամասնեցվում են.

$$4Na_2SO_3 \xrightarrow{90\ ^0C} 3Na_2SO_4 + Na_2S,$$

իսկ հողալկալիական մետաղների սուլֆիտները վակուումում քայքայվում են մինչև օքսիդ.

$$MSO_3 = MO + 2SO_2 \ (Me = Ca, Sr, Ba):$$

Հիդրոսուլֆիտները քայքայվելիս փոխարկվում են ոչ սիմետրիկ **երկսուլֆիտների** (պիրոսուլֆիտների), որոնցում իրականացվում է **S – S** $(O_2S - SO_3)^{2-}$, այլ ոչ թե **S – O – S** կապը.

$$2MHSO_3 = Me_2S_2O_5 + H_2O:$$

Նույնն է տեղի ունենում նաև թեթև ալկալիական մետաղների սուլֆիտների ջրային լուծույթները SO_2-ով հագեցնելիս, այդ պատճառով ջրային լուծույթից հիդրոսուլֆիտ ստանալը հնարավոր չէ:

Սուլֆիտներից կիրառական նշանակություն ունի նատրիումի սուլֆիտը, որն օգտագործվում է թղթի արտադրության մեջ որպես սպիտակեցնող նյութ և լուսանկարչության մեջ՝ որպես վերականգնիչ:

7.17. ԾԾՄԲԱԿԱՆ ԱՆՀԻԴՐԻԴ ԵՎ ԾԾՄԲԱԿԱՆ ԹԹՈՒ

Ծծմբական անհիդրիդ (ծծմբի եռօքսիդ)՝ SO_3, ինչպես նշվել է, օդում ծծմբի այրման ժամանակ առաջանում է շատ չնչին քանակությամբ **(~ 3%)**: Դա բացատրվում է նրանով, որ ծծմբի այրման ռեակցիան ընթանում է մե քանակությամբ ջերմության անջատումով, ինչը քայքայման է ենթարկում SO_3-ը:

Ծծմբական անհիդրիդը (ծծմբական թթու ստանալու նպատակով), արդյունաբերական մեծ չափածավալով ստանում են ծծմբային գազի կատալիտիկ օքսիդացումով, որպես կատալիզատոր օգտագործելով **Pt,** V_2O_5 և Fe_2O_3:

Պլատինե կատալիզատորի առկայության դեպքում SO_2-ի օքսիդանում է հետևյալ ռեակցիաների հետևանքով.

$$Pt + O_2 = PtO_2$$

$$PtO_2 + 2SO_2 = Pt + 2SO_3$$

$$2SO_2 + O_2 \xrightarrow{Pt} 2SO_3:$$

V_2O_5-ի դեպքում SO_2-ը թթվածնով օքսիդանում է հետևյալ ընթացքով.

$$SO_2 + V_2O_5 = SO_3 + V_2O_4,$$

$$V_2O_4 + SO_2 + O_2 = V_2O_5 + SO_3:$$

իսկ Fe_2O_3-ի առկայության դեպքում՝

$$2Fe_2O_3 + 4SO_2 + O_2 = 4FeSO_4,$$
$$2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2,$$

հնարավոր են նաև հետևյալ փոխարկումները.

$$3Fe_2O_3 + SO_2 = 2Fe_3O_4 + SO_3,$$
$$4Fe_3O_4 + O_2 = 6Fe_2O_3:$$

Լաբորատոր եղանակով SO_3 ստացվում է **պիրոսուլֆատների** և **սուլֆատների** ջերմային քայքայումից, օրինակ՝

$$Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + SO_3,$$
$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3:$$

Ստացվում է՝ նաև P_2O_5-ով ծծմբական թթվից ջուր պոկելով.

$$H_2SO_4 + P_2O_5 = SO_3 + 2HPO_3:$$

Գազային ֆազում առկա sp^2 խաչասերմամբ և զրոյական դիպոլ մոմենտով SO_3-ի մոնոմերային մոլեկուլներն ունեն հավասարակողմ եռանկյան ձև (նկ. 7.13 ա): Ինչպես SO_2-ում, այնպես էլ SO_3-ում, S = O կապի կարգը հավասար է 2, իսկ երկարությունը՝ **0,142 նմ**:

Պինդ ծծմբային անհիդրիդն առաջացնում է հետերոշղթայական պոլիմերային կառուցվածքներով մի քանի տարաձևություններ (նկ. 7.13):

Նկ.7.13. Ծծմբական անհիդրիդի կառուցվածքը գազային ֆազում (ա), (SO_3-ի սառցանման ձևափոխությունում (բ), β–SO_3-ի ասբեստանման ձևափոխությունում (գ):

Սառցանման γ–SO_3**-ում** ($t_{հալ}$ = 17 ^{0}C) SO_4 քառանիստերը ընդհանուր գագաթներով միացած են S_3O_9 ցիկլիկ եռաչափերում (նկ. 7.13. բ), որոնք հիշեցնում են ցիկլիկ մետաֆոսֆատներն ու սիլիկատները:

Ասբեստանման ձևափոխություններում SO_4 քառանիստերն առաջացնում են առանձնացված (β–SO_3, $t_{հալ}$ = 32 ^{0}C) կամ շերտերում կապված (α–SO_3, $t_{հալ}$ = 62 ^{0}C) պարուրաձև հետերոշղթաներ (նկ. 7.13. գ), որոնց պոլիմերացման աստիճանը մոտ տասը հազար է:

SO_3-ը հեշտությամբ փոխարկվում է **հեղուկի**, որը հիմնականում կազմված է եռաչափերից, որոնցում ծծմբի ատոմները գտնվում են sp^3 խաչասերված վիճակում և թթվածնի ատոմների հետ առաջացնում են քառանիստեր, որոնք իրար հետ կապված են թթվածնի ատոմներով:

Գոլորշի ֆազում հալման ջերմաստիճանին մոտ եռաչափ մասնիկները գտնվում են մոնոմերների հետ հավասարակշռության մեջ:

Ծծմբական անհիդրիդն իր օքսիդիչ հատկություններով ամենաակտիվ նյութերից մեկն է: Դրա ազդեցությամբ ածխածինը հեշտությամբ փոխարկում է CO_2-ի, իսկ S-ը՝ S_2O_3-ի.

$$2SO_3 + C = 2SO_2 + CO_2,$$

$$SO_3 + S = S_2O_3 \text{ (կապույտ հեղուկ):}$$

Ծծմբական անհիդրիդի և հալոգենաջրածինների փոխազդեցության յուրահատկությունները կապված են HCl - HI շարքում վերականգնիչ հատկությունների աճման հետ: Ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգահեռ SO_3-ի օքսիդիչ հատկություններն ուժեղանում են: Թույլ տաքացման ժամանակ SO_3-ը գազային HCl-ի հետ առաջացնում է **քլոր սուլֆոնական** թթու.

$$SO_3 + HCl = HO(Cl)SO_2,$$

Բարձր ջերմաստիճաններում HCl-ը SO_3-ին վերականգնում է SO_2-ի, և անջատվում է Cl_2.

$$SO_3 + 2HCl = SO_2 + Cl_2 + H_2O:$$

0 ^{0}C-ում SO_3-ի վրա HBr-ով ազդելիս անջատվում են SO_2 և Br_2.

$$2SO_3 + 2HBr = SO_2 + Br_2 + H_2SO_4:$$

Յոդաջրածինը նույնիսկ 0 ^{0}C-ից ցածր ջերմաստիճանում վերականգնում է SO_3-ին մինչև ծծմբաջրածին.

$$SO_3 + 8HI = H_2S + 4I_2 + 3H_2O:$$

Արսենի և անտիմոնի եռֆտորիդների հետ փոխազդեցության ժամանակ ծծմբական անհիդրիդը գործում է որպես Լյուիսի ուժեղ թթու.

$$SbF_3 + SO_3 = SbF_3(SO_3):$$

SO_3-ը մետաղների օքսիդների հետ փոխազդելիս առաջանում է **սուլֆատ**.

$$Fe_2O_3 + 3SO_3 = Fe_2(SO_4)_3:$$

Բերված ռեակցիան օգտագործվում է՝ արդյունաբերական գազերը SO_3-ի հետքերից մաքրելու համար:

Ծծմբական անհիդրիդը ջերմաանկայուն նյութ է, **450** ^{0}**C**-ում սկսվում է դրա ջերմային դիսոցումը SO_2-ի և O_2-ի, իսկ **1200** ^{0}**C**-ում, գազային ֆազում SO_3-ի մոլեկուլներն իսպառ բացակայում են:

Ծծմբական անհիդրիդը բուռն փոխազդում է ջրի հետ, որն ուղեկցվում է մեծ քանակությամբ (**90 կՋ/մոլ**) ջերմության անջատումով: Հետաքրքիր է, որ գազային SO_3-ը վատ է լուծվում ջրում, քանի որ անջատված ջերմության պատճառով առաջանում է կայուն ամպ՝ **աէրոզոլ**: Այդ պատճառով ծծմբական թթվի արտադրության ժամանակ SO_3-ը կլանում են ոչ թե ջրով, այլ խիտ ծծմբական թթվով: Այդ դեպքում առաջանում է, այսպես կոչված, **ծխացող ծծմբական թթու** կամ **օլեում**, որը պարունակում է տարբեր բաղադրությամբ բազմածծմբական թթուներ՝ $H_2S_nO_{3n+1}$ **(n = 1, 2, 3...)**:

Ծծմբական թթուն (H_2SO_4) հայտնի է դեռևս 10-րդ դարից: Այն ստացվել է երկաթի արջասպից.

$$2FeSO_4 \cdot 7H_2O = Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3 + 14H_2O:$$

Այդ է պատճառը, որ այն անվանվել է **արջասպաթթու** (արջասպային թթու):

Արդյունաբերության մեջ ծծմբական թթուն ստանում են երկու եղանակով՝ **հպումային** (կոնտակտային) և **աշտարակային**: Երկու դեպքում էլ ծծմբական թթվի ստացման առաջին փուլը նույնն է, այն է՝ **ծծմբային** գազի ստացումը **պիրիտի** բովումից: Ստացված SO_2-ը օքսիդացնում են կա՛մ մինչև SO_3, կա՛մ մինչև H_2SO_4: Հպումային եղանակի դեպքում պինդ կատալիզատորի առկայությամբ որպես օքսիդիչ օգտագործվում է օդի թթվածինը, իսկ երկրորդ դեպքում՝ ազոտի օքսիդները: Այդ երկու եղանակները իրարից տարբերվում են վերջին փուլերով:

Կոնտակտային եղանակի էությունն այն է, որ ծծմբային գազը պինդ կատալիզատորի մակերևույթին օքսիդացվում է SO_3-ի և հակահոսքով կլանվում խիտ ծծմբական

թթվով: Ուրվագծային ձևով H_2SO_4-ի ստացումն այդ եղանակով կարելի է ներկայացնել հետևյալ կերպ.

$$SO_2 + 1/2O_2 \xrightarrow{\text{կատ.}} SO_3 \xrightarrow[\text{օլեում}]{H_2SO_4\,(\text{խիտ})} H_2S_2O_7 \xrightarrow{H_2O} 2H_2SO_4:$$

Քանի որ SO_3-ը ծծմբական թթվով կլանվում է ցանկացած հարաբերությամբ, ապա առաջացած օլեումն ունի փոփոխական բաղադրություն: Ծծմբական թթվի և ծծմբական անհիդրիդի 1:1 մոլային հարաբերության դեպքում (որը բերված է ուրվագծում) ստացվում են **պիրոծծմբական** թթվի անգույն բյուրեղներ, որոնք, ջրի հետ փոխազդելով, առաջացնում են **2 մոլ** անջուր ծծմբական թթու: Ստացված օլեումը նոսրացնելով՝ կարելի է ստանալ ցանկացած խտության ծծմբական թթու:

Աշտարակային (կամ նիտրոզային) եղանակի դեպքում SO_2-ը հատուկ խցիկում NO և NO_2 խառնուրդով օքսիդացնում են մինչև H_2SO_4: Հիմնական ռեակցիան, որը բերում է ծծմբական թթվի ստացման, հետևյալն է.

$$SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO:$$

Քանի որ SO_2-ի և NO_2-ի փոխազդեցությունը ընթանում է ջրային միջավայրում, ապա հնարավոր են նաև հետևյալ փոխազդեցությունները.

$$H_2SO_3 + NO_2 = H_2SO_4 + NO,$$
$$H_2SO_3 + 2HNO_2 = H_2SO_4 + 2NO + H_2O,$$
$$SO_2 + 2HNO_2 = H_2SO_4 + 2NO:$$

Ծծմբային և ազոտային թթուները ստացվում են ջրի և անհիդրիդների փոխազդեցությունից, գործընթացի ընթացքում առաջացած NO-ն օդի թթվածնով կրկին օքսիդացվում է NO_2-ի:

Հնարավոր է,նաև ծծմբական թթվի ստացման երկու փուլ՝ նախ **նիտրոզիլ ծծմբական** թթվի առաջացում, ապա՝ դրա հիդրոլիզ: Իսկ նիտրոզիլ ծծմբական թթուն (նիտրոզոնիումի հիդրոսուլֆատ), որն անվանվում է նաև **խցիկային բյուրեղներ**, ստացվում է հետևյալ ռեակցիաներով.

$$2SO_2 + 3NO_2 + H_2O = 2[NO]^+[HSO_4]^- + NO,$$
$$SO_3 + HNO_2 = NOHSO_4,$$
$$H_2SO_4 + HNO_2 = NOHSO_4 + H_2O:$$

Խցիկային բյուրեղների հիդրոլիզից ստացվում են ծծմբական թթու և ազոտի օքսիդներ, որոնք նորից փոխազդում են SO_2-ի նոր բաժինների հետ.

$$2NOHSO_4 + H_2O = 2H_2SO_4 + NO + NO_2:$$

Ի տարբերություն հպումայինի՝ այս եղանակի թերությունն այն է, որ ստացվում է **75 %**-անոց ծծմբական թթու: Այդ եղանակով ծծմբական թթվի ստացումը կարող է ներկայացվել հետևյալ ուրվագծով.

$$SO_2 + O_2 \xrightarrow{NO + NO_2 + H_2O} NOHSO_4 + H_2O \xrightarrow[NO + NO_2]{} 2H_2SO_4:$$

Լաբորատոր եղանակով ծծմբական թթվի ստացումը բերված է նախորդ էջում:

Ծծմբական թթվի մոլեկուլում ծծումբը քառանիստորեն շրջապատված է թթվածնի չորս ատոմներով, որոնցից երկուսը մտնում են հիդրոքսիլ խմբերի բաղադրության մեջ: Կապերի երկարությունը ծծմբական թթվում այնպիսին է, որ **S - O** կապը կարելի է համարել կրկնակի, իսկ **S - OH**-ը՝ միակի:

Ծծմբական թթվի սառցանման անգույն բյուրեղներն ունեն շերտավոր կառուցվածք: Թթվի յուրաքանչյուր մոլեկուլ հարևան չորս մոլեկուլների հետ կապված է կայուն ջրածնային կապերով, որոնք առաջացնում են ամբողջական տարածական կմախք (նկ. 7.14):

Նկ.7.14. Պինդ ծծմբական թթվի կառուցվածքը

10,3 ^{0}**C**-ում ծխացող ծծմբական թթուն հալվում է՝ առաջացնելով ծանր յուղանման հեղուկ: **Հեղուկ** ծծմբական թթուն ունի նույն կառուցվածքը, ինչ պինդը, միայն այն տարբերությամբ, որ տարածական կմախքի ամբողջականությունը խախտված է, և այն կարելի է պատկերացնել որպես միկրոբյուրեղիկների հավաքականություն, որոնք անընդհատ փոխում են իրենց ձևը:

340 ^{0}**C**-ում, ծծմբական թթուն եռում է, ինչը և համարվում է դրա քայքայման ջերմաստիճանը, քանի որ գազային վիճակում առաջանում է SO_3 և H_2O.

$$H_2SO_4 \leftrightarrows SO_3 + H_2O:$$

Ջերմաստիճանի հետագա բարձրացումը հանգեցնում է նաև SO_3-ի քայքայմանը: Եթե ծծմբական թթուն կաթիլներով լցվի շիկացած պլատինի վրա, որի հետ չի փոխազդում, ապա քայքայումը կլինի անդարձելի.

$$2H_2SO_4 \rightarrow 2H_2O + 2SO_2 + O_2:$$

Ծծմբական թթուն ջրի հետ խառնվում է ցանկացած հարաբերությամբ, առաջանում են $H_2SO_4 \cdot nH_2O$ տարբեր բաղադրությամբ հիդրատներ: Հիդրատացումը ուղեկցվում է մեծ քանակությամբ (մոտ **880 կՋ/մոլ**) ջերմության անջատումով, որի հետևանքով խառնուրդը եռում է և կարող է ցայտել: Այդ պատճառով ծծմբական թթվի նոսրացման ժամանակ պետք է թթուն դանդաղորեն լցնել ջրի մեջ և ոչ թե հակառակը: Ջուր կլանելու հատկությունը, ամենայն հավանականությամբ, պայմանավորված է ծծմբական թթվի մոլեկուլում էլեկտրոնային պակասորդով: Ծծմբական թթվի մոլեկուլի **S**-ի ատոմների ջրի հետ միացումը տեղի է ունենում ջրի մոլեկուլում չբաժանված էլեկտրոնների հաշվին: Ծծմբական թթուն կարող է ջուր խլել նաև այնպիսի նյութերից, որոնցում ջուրը կապված է ամուր քիմիական կապով (օրինակ՝ օրգանական նյութերում).

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{H_2SO_4} 6C + 6H_2O:$$

Լաբորատոր նպատակներով օգտագործվում է **98,3 %**-անոց խիտ ծծմբական թթու, որը **1,68 գ/մլ** խտությամբ և **339** ^{0}**C**-ում եռացող ազեոտրոպ խառնուրդ է:

Իր կառուցվածքով և անկանոն (անոմալ) հատկություններով (գրեթե նույն ուժեղության ջրածնական կապ, նույն տարածական կայուն կմախք, անկանոն բարձր մածուցիկություն և մակերևութային լարվածություն, սառեցման և եռման ջերմաստիճաններ) **հեղուկ** ծծմբական թթուն նման է ջրին: Ծծմբական թթվի դիէլեկտրիկ թափանցելիությունը մեծ է **(ε ≈ 100),** և այդ պատճառով ծծմբական թթվի սեփական ինքնադիսոցումը (ավտոիոնացում) շատ մեծ է (10^{10} անգամ), քան ջրինը.

$$2H_2SO_4 \leftrightarrows H_3SO_4^+ + HSO_4^-,\ K = 2{,}7\ գ\ 10^{-4}:$$

Անջուր ծծմբական թթվում միաժամանակ տեղի են ունենում մի քանի տարբեր հավասարակշռական գործընթացներ, այդ թվում՝ նաև դրա դիսոցումը H_2O-ի և SO_3-ի, որոնց արդյունքում գոյանում են տարատեսակ մասնիկներ (HSO_4^-, $H_3SO_4^+$, H_3O^+, $HS_2O_7^-$, SO_3, $H_2S_2O_7$, H_2O), որոնցով պայմանավորված են թթվի ոչ ջրային լուծիչ հանդիսանալու հատկությունները:

Ծծմբական թթվի մոլեկուլում **H - O** կապի մեծ բևեռայնության պատճառով այն հեշտ խզվում է, և պրոտոնի անջատումը տեղի է ունենում ավելի քիչ էներգիայի ծախսով, քան ջրի դեպքում, որի շնորհիվ ծծմբական թթվի թթվային հատկություններն արտահայտված են շատ ուժեղ:

Անջուր ծծմբական թթվում ավանդական թթուները (**CH_3COOH, HNO_3, H_3PO_4** և այլն) իրենց պահում են որպես հիմքեր, ծծմբական թթվից պոկում են պրոտոն՝ մեծացնելով **HSO_4^-** անիոնի կոնցենտրացիան.

$$HNO_3 + H_2SO_4 \leftrightarrows NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^- :$$

Դրա վկայությունն է ծխացող ազոտական թթվի և **SO_3**-ի փոխազդեցության արդյունքում նիտրոնիումի հիդրոպիրոսուլֆատի առաջացումը.

$$2SO_3 + HNO_3 = [NO_2]^+[HS_2O_7]^- :$$

Միայն մի քանի նյութեր (**$HClO_4$, HSO_3F**) ծծմբական թթվում լուծվելու ժամանակ իրենց պահում են որպես թույլ թթուներ, այսինքն՝ դրանցից պրոտոնը ավելի հեշտ է անջատվում, քան ծծմբական թթվից, որը հանգեցնում է **$H_3SO_4^+$** սոլվատացված իոնի առաջացմանը.

$$HClO_4 + H_2SO_4 \leftrightarrows H_3SO_4^+ + ClO_4^- :$$

Ջրային լուծույթներում ծծմբական թթուն ուժեղ երկհիմն թթու է՝ **$pK_1 = 3$, $pK_2 = 1,92$**: Բայց ավելի թույլ է, քան քլորջրածնական և ազոտական թթուները, սակայն քիչ տաքացման դեպքում այդ թթուների ցնդելիության պատճառով ծծմբական թթուն դուրս է մղում դրանց իրենց աղերից, և փոխազդեցությունը ընթանում է մինչև վերջ.

$$NaCl\ (NaNO_3) + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl\ (HNO_3):$$

Ծծմբական թթուն օքսիդիչ հատկություններ ցուցաբերում է միայն խիտ լուծույթներում, այն էլ՝ տաքացման պայմաններում, ընդ որում, կախված փոխազդող նյութի բնույթից և ռեակցիայի պայմաններից, կարող է վերականգնվել մինչև **SO_2, S** և **H_2S**.

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O,$$
$$H_2S + H_2SO_4 = S + SO_2 + 2H_2O:$$

Վերջին ռեակցիայի ժամանակ **S**-ը անջատվում է գազի պղպջակների մակերևույթին:

Ակտիվ մետաղների հետ փոխազդելիս խիտ ծծմբական թթուն վերականգնվում է մինչև **H_2S**-ի.

$$4Zn + 5H_2SO_4 = 4ZnSO_4 + H_2S + 4H_2O:$$

Սառը պայմաններում ծծմբական թթուն անտարբեր է այնպիսի մետաղների նկատմամբ, ինչպիսիք են՝ երկաթը, ալյումինը և նույնիսկ բարիումը: Մետաղներից ոսկին և պլատինը բոլոր պայմաններում չեն փոխազդում ծծմբական թթվի հետ:

Նոսր ծծմբական թթվի և մետաղների փոխազդեցության ժամանակ օքսիդիչը H^+ կատիոնն է, այդ պատճառով նոսր ծծմբական թթվով օքսիդանում են այն մետաղները, որոնք լարվածության շարքում գտնվում են մինչև ջրածին:

Ոչ մետաղները խիտ ծծմբական թթվին վերականգնում են մինչև SO_2 (տես ծծմբային գազի ստացումը):

Որպես երկհիմն թթու՝ առաջացնում է երկու տեսակի աղեր՝ **հիդրոսուլֆատներ** և **սուլֆատներ**:

Ծծմբական թթվի աղերը հաճախ ստանում են ծծմբական թթվով հիմքերի չեզոքացումով: Կախված թթվի և հիմքի մոլային հարաբերությունից և հիմք առաջացնող կատիոնի բնույթից՝ այդ եղանակով հնարավոր է ստանալ **թթվային** ($NaHSO_4$), **միջին** (Na_2SO_4) և **հիմնային** ($Cu(OH)_{1,5}(SO_4)_{0,25}$) աղեր:

Որոշ անցումային և հետանցումային մետաղների հիդրոսուլֆատները կոմպլեքս թթուներ են, օրինակ՝ $[H_2O]^+[Pb(HSO_4)(SO_4]^-$, որը $Pb(HSO_4)_2 \cdot H_2O$-ն է:

Հիդրոսուլֆատները (թթու աղեր) լավ լուծվում են ջրում և ունեն ցածր հալման ջերմաստիճան: Հալման ջերմաստիճանից ավելի բարձր տաքացնելիս դրանք կորցնում են ջուր և փոխարկվում **պերսուլֆատների**, որոնք հետագա տաքացման դեպքում նույնպես քայքայվում են.

$$2NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O,$$

$$Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + SO_3:$$

Միջին աղերի (սուլֆատների) մեծ մասը լուծվում են ջրում: Դժվարալույծ են հողալկալիական մետաղների և կապարի սուլֆատները:

Սուլֆատների ստացման եղանակները և կառուցվածքները բերված են համապատասխան տարրերի բաժիններում:

Անդրադառնանք **սուլֆատների** ջերմակայունությանը: Ինչպես մնացած թթվածնավոր թթուների աղերի (կարբոնատ, նիտրատ և այլն), այնպես էլ սուլֆատների ջերմակայունությունը պայմանավորված է աղ առաջացնող կատիոնի բնույթով, իսկ քայքայման վերջնանյութերի առաջացումը՝ ջերմաստիճանով: Այսպես՝ ալկալիական և հողալկալիական մետաղների սուլֆատները 1000 ^0C-ից բարձր ջերմաստիճանում հալվում են

առանց քայքայման, իսկ մյուս մետաղների (լանթանոիդներ, երկաթ, պղինձ և այլն) սուլֆատները քայքայվում են **500 - 800 ^{0}C** միջակայքում: Աղերի տարբեր ջերմակայունությունը բացատրվում է կատիոնների բևեռացնող ազդեցություններով:

Սուլֆատների քայքայման արգասիք են համապատասխան մետաղի օքսիդը և ծծմբական անհիդրիդը, սակայն, որքան բարձր է քայքայման ջերմաստիճանը, այնքան մեծ է նաև SO_3-ի քայքայման աստիճանը՝ SO_2-ի և O_2-ի.

$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3:$$

Եթե քայքայվում է ցածր օքսիդացման աստիճանում գտնվող մետաղի սուլֆատը (**Fe (II), Mn (II)** և այլն), ապա անջատված ծծմբական անհիդրիդն օքսիդացնում է մետաղին.

$$3MnSO_4 = Mn_3O_4 + 3SO_2 + O_2,$$

$$2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2:$$

Հիդրատների քայքայման ժամանակ տեղի է ունենում կամ բյուրեղաջրի աստիճանական անջատում.

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \xrightarrow{105^oC} CuSO_4 \cdot 3H_2O \xrightarrow{150^oC} CuSO_4 \cdot H_2O \xrightarrow{250^oC} CuSO_4 \xrightarrow{650^oC} CuO + SO_3$$

կամ ավելի բարդ հիդրոլիտիկ և օքսիդավերականգնման գործընթաց.

$$FeSO_4 \cdot 7H_2O \xrightarrow{64^oC} FeSO_4 \cdot H_2O \xrightarrow{300^oC} Fe_2O \cdot (SO_4)_2 \xrightarrow{700^oC} Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3 \quad :$$

7.18. ԾԾՄԲԻ (VI) ՕՔՍՈԹԹՈՒՆԵՐԸ

Ծծումբն առաջացնում է բազմաթիվ թթվածնավոր թթուներ, որոնցից կարևորների անիոնները բերված են նկ. 7.15-ում:

Նկ. 7.15. Ծծմբի կարևոր օքսոթթուների անիոնների կառուցվածքային պատկերները:

Ծծմբական թթվի լուծույթը SO_3-ով հագեցնելիս կամ թթվի ջրազրկման ժամանակ ստացվում է **երկծծմբական (պիրոծծմբական)** թթու.

$$H_2SO_4 + SO_3 = H_2S_2O_7$$

Պիրոծծմբական թթվի մոլեկուլում երկու SO_4^{2-} քառանիստերը միացված են քառանիստի գագաթում գտնվող թթվածնի ընդհանուր ատոմով:

Պիրոծծմբական թթուն օդում ծխացող, թափանցիկ փայլով բյուրեղային նյութ է:

Հայտնի են նաև $H_2S_nO_{3n+1}$ (n = 1, 2, 3...) բաղադրությամբ շատ **բազմածծմբական** թթուներ, որոնք առաջացնում են **օլեում** (այն ձևականորեն ընդունվում է որպես ծծմբական թթվում SO_3-ի լուծույթ):

Ծծմբի (VI) օքսոթթուների մեծ մասը հարմար է դիտարկել որպես ծծմբական թթվում թթվածնի եզրային ատոմի կամ հիդրոքսիլ խմբի իզոէլեկտրոնային մասնիկով ձևական փոխանակման արդյունք (նկ. 7.16):

Նկ. 7.16. Ծծմբի օքսոթթուների միջև ծագումնաբանական (գենետիկական) կապը:

Ծծմբական թթվում թթվածնի եզրային ատոմը ծծմբով կամ սելենով փոխանակելով՝ համապատասխանաբար ստացվում են **թիոծծմբական** ($H_2S_2O_3$) և **սելենածծմբական** (H_2SSeO_3) թթուներ: Իր հերթին, եթե **երկծծմբական** թթվի թթվածնի կամրջակային ատոմը փոխանակվի ծծմբի ատոմով կամ շղթայիկներով, ապա կստացվեն **եռթիոնական** ($H_2S_3O_6$) կամ **բազմաթիոնական** ($H_2S_nO_6$) թթուներ, իսկ նույն ատոմը O – O պերօքսիդային խմբով փոխանակման ժամանակ ստացվում է **պերօքսոերկծծմբական թթու** ($H_2S_2O_8$): Ծծմբական թթվի –OH հիդրօքսիլային խումբը կարող է փոխանակվել –OOH խմբով, որը հանգեցնում է **պերօքսոմոնոծծմբական** (H_2SO_5) թթվի (Կարոյի թթու) առաջացմանը: Նույն խումբը հալոգենով փոխանակման դեպքում ստացվում է **հալոգենասուլֆոնական** (HSO_3X) թթու (X = F, Cl և Br), իսկ ամինո խմբով փոխանակելիս՝ **սուլֆոամինական թթու** (HSO_3NH_2): Նշված բոլոր թթուները ուժեղ էլեկտրոլիտներ են:

7.19. ԹԻՈԾԾՄԲԱԿԱՆ ԹԹՈՒ ԵՎ ԹԻՈՍՈՒԼՖԱՏՆԵՐ

Թիոծծմբական թթուն ծծմբի ամենապարզ թթվածնավոր թթուն է, որը պարունակում է S - S կապակցություն: Թիոծծմբական թթուն ստացվում է ցածր ջերմաստիճաններում չոր ծծմբաջրածնի և քլորսուլֆոնական թթվի փոխազդեցությունից.

$$HSO_3Cl + H_2S \xrightarrow{-78^{\circ}C} H_2S_2O_3 + HCl:$$

Թիոծծմբական թթուն յուղանման հեղուկ է, որը հեղուկ ազոտի ջերմաստիճանում պնդանում է ապակենման զանգվածի ձևով: Անկայուն թթու է, ջրի բացակայության դեպքում **0 ^{0}C**-ում քանակապես քայքայվում է.

$$H_2S_2O_3 = H_2S + SO_3,$$

իսկ ջրային լուծույթում տեղի են ունենում հետևյալ փոխարկումները.

$$H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S = H_2O + SO_2 + S:$$

Թիոծծմբական թթուն բավականին ուժեղ թթու է **($K_1 = 2,5 \cdot 10^{-1}$, $K_2 = 1,9 \cdot 10^{-2}$)**, և այդ պատճառով դրա աղերը, որոնք պարունակում են ակտիվ մետաղների կատիոններ, գործնականում հիդրոլիզի չեն ենթարկվում: Ի տարբերություն թթվի՝ աղերը բավականին կայուն են: Աղերից կիրառական նշանակություն ունի **նատրիումի թիոսուլֆատը**, որը ստացվում է նատրիումի սուլֆիտի լուծույթը ծծմբի փոշու հետ եռացնելիս, ինչպես նաև թթու սուլֆիդների և թթու սուլֆիտների փոխազդեցությունից.

$$2NaHS + 4NaHSO_3 = 3Na_2S_2O_3 + 3H_2O:$$

Կարելի է ստանալ նաև **NaOH**-ի լուծույթով (բերված է **H_2S**-ի բաժնում) միաժամանակ ծծմբաջրածին և ծծմբային գազ անցկացնելիս, ինչպես նաև օդի թթվածնով բազմասուլֆիդների օքսիդացումից.

$$2Na_2S_5 + 3O_2 = 2Na_2S_2O_3 + 6S:$$

Ջրային լուծույթներից նատրիումի թիոսուլֆատը բյուրեղանում է հինգ մոլեկուլ ջրով՝ **$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$**:

Թիոսուլֆատներում $S_2O_3^{2-}$ իոնը իր կառուցվածքով մոտ է **SO_4^{2-}** իոնին այն տարբերությամբ, որ **SO_3S** քառանիստը որոշ չափով աղճատված է, ինչը բացատրվում է նրանով, որ **S - S** կապի երկարությունը (**0,197 նմ**) **S - O** (**0,148 նմ**) կապի համեմատությամբ ավելի երկար է: Ըստ այդ կառուցվածքի՝ պատկերացվում է, որ ծծմբի ատոմներից մեկը գտնվում է քառանիստի կենտրոնում, իսկ մյուսը՝ գագաթներից մեկում:

$H_2S_2O_3$-ին նման կառուցվածք չի ենթադրվում, քանի որ պարզված չէ, թե թթվային միջավայրում թթվածնի 2 ատոմն է պրոտոնացված, թե ծծմբի 2 ատոմը, որի պատճառով վիճելի է, թե թիոծծմբական թթուն ծծմբական թթվի մոլեկուլում հիդրոքսիլ խմբի թթվածնի ատոմը ծծմբի ատոմով, թե ծծմբի կենտրոնական ատոմի հետ կրկնակի կապով կապված թթվածնի ատոմի տեղակալման արդյունք է: Երկու ենթադրական կառուցվածքներում էլ ծծմբի ատոմները գտնվում են +6 և -2 օքսիդացման աստիճաններում:

$S_2O_3^{2-}$ իոնում -2 օքսիդացման աստիճանով ծծմբի ատոմի առկայության պատճառով այդ թթուն և դրա աղերը ցուցաբերում են վերականգնիչ հատկություններ, օրինակ, թույլ օքսիդիչներով (I_2, $FeCl_3$) նատրիումի թիոսուլֆատը օքսիդանում է մինչև **քառաթիոնատի**, իսկ ավելի ուժեղ օքսիդիչներով՝ մինչև **սուլֆատի**.

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

$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O = 2NaHSO_4 + 8HCl:$$

Եթե առաջին ռեակցիան համարվում է թիոսուլֆատի կամ I_2-ի քանակական որոշման եղանակ, ապա երկրորդ ռեակցիայի վրա է հիմնված գործվածքների սպիտակեցման համար օգտագործված Cl_2-ի ավելցուկի հեռացումը:

Ուժեղ վերականգնիչների ազդեցությամբ $S_2O_3^{2-}$ իոնը փոխարկվում է S^{2-} իոնի ածանցյալների.

$$3Na_2S_2O_3 + 14NaOH + 8Al + 25H_2O = 6Na_2S + 8Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]:$$

Թիոսուլֆատ իոնը ուժեղ կոմպլեքսագոյացնող է, որի շնորհիվ օգտագործվում է լուսանկարչությունում լուսանկարչական ժապավենի վրայից չվերականգնված արծաթի բրոմիդի հեռացման համար.

$$AgBr + 2Na_2S_2O_3 = Na[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr:$$

Մետաղների հետ $S_2O_3^{2-}$ իոնը կոորդինացվում է ծծմբի ատոմի միջոցով, որի պատճառով թիոսուլֆատային կոմպլեքսները հեշտ փոխարկվում են համապատասխան մետաղի սուլֆիդի.

$$4Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + 6H_2SO_4 = 2Ag_2S + 5S + 9SO_2 + 6Na_2SO_4 + 6H_2O:$$

Նատրիումի թիոսուլֆատը 49,5 ^{0}C-ում հալվում է իր բյուրեղաջրում, մոտ 100 ^{0}C-ում ջրազրկվում է, իսկ 220 ^{0}C-ում՝ քայքայվում է, նախ առաջացնում է Na_2S_5, այնուհետև՝ սուլֆիդ.

$$4Na_2S_2O_3 \overset{t^0}{=} 3Na_2SO_4 + Na_2S_5,$$

$$Na_2S_5 \rightarrow Na_2S + 3S:$$

Թիոծծմբական թթվի աղերից կիրառական նշանակություն ունի նաև քիչ լուծվող բարիումի թիոսուլֆատը (**2 գ/լ**), որն օգտագործվում է՝ սուլֆատների հետ փոխանակման ռեակցիայով այլ մետաղների թիոսուլֆատներ ստանալու համար:

7.20. ԵՐԿԹԻՈՆԱԿԱՆ ԵՎ ԲԱԶՄԱԹԻՈՆԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԸ ԵՎ ԴՐԱՆՑ ԱՂԵՐԸ

Երկծծմբական թթվում թթվածնի կամրջակային ատոմը ծծմբի ատոմով կամ ծծմբի ատոմների շղթայիկներով փոխանակելիս առաջանում են **երկթիոնական** ($H_2S_2O_6$), **եռթիոնական** ($H_2S_3O_6$) և այլ **բազմաթիոնական** թթուներ ($H_2S_nO_6$, **n = 3 - 22**), որոնց մեծ մասն ազատ վիճակով ստացված չեն, բայց հայտնի են ջրային լուծույթներում, հաճախ իրար հետ խառնուրդների ձևով (Վակենռոդերի լուծույթ):

Երկթիոնական թթվում **S - S** կապի ($HO_3S - SO_3H$) առաջացման շնորհիվ ծծմբի ատոմների օքսիդացման աստիճանը ձևականորեն **+5** է: Այդ թթուն ազատ վիճակում ստացված չէ, սակայն ջրային լուծույթներում փոխանակման ռեակցիայով ստացվում են դրա բավական խիտ լուծույթները.

$$BaS_2O_6 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2S_2O_6:$$

Այդ թթվի աղերը՝ **երկթիոնատները**, ստացվում են SO_2-ի ջրային լուծույթները մետաղների օքսիդների (MnO_2, Fe_2O_3) կախույթով օքսիդացնելիս.

$$2SO_2 + MnO_2 = MnS_2O_6:$$

Ծծմբի երկու ատոմներից կազմված շղթայիկ է պարունակում նաև **երկթիոնային** թթուն ($H_2S_2O_4$), որը ջրային լուծույթում ստացվում է երկթիոնական թթվի նման: Երկթիոնային թթվի աղերից ZnS_2O_4-ը, ինչպես նշվել է, ստացվում է **Zn**-ի փոշու ջրային կախույթի և SO_2-ի փոխազդեցությունից: Համեմատաբար հեշտ է ստացվում դրա նատրիումական աղը՝ $Na_2S_2O_4$-ը:

Na_2CO_3-ի և ZnS_2O_4-ի փոխազդեցությամբ նստվածքի ձևով անջատված հիմնային աղը առանձնացնելուց հետո, լուծույթին **NaCl** ավելացնելով, ստացվում է $Na_2S_2O_4$ •

$2H_2O$, որը ջրազրկում են սպիրտով: Նատրիումի երկթիոնիտը բավականին կայուն է, և այն օգտագործում են որպես ուժեղ վերականգնիչ՝ գործվածքները ներկելիս:

Բազմաթիոնական թթուներում ($H_2S_nO_6$), երբ $n \geq 3$, առաջանում են սուլֆիդային շղթայիկներ, որոնք կազմված են բացասական օքսիդացման աստիճանով ծծմբի ատոմներից:

Բազմաթիոնատները կարելի է ստանալ թիոսուլֆատների և ծծմբի քլորիդների փոխազդեցությունից, օրինակ՝

$$2Na_2S_2O_3 + SCl_2 = Na_2S_5O_6 + 2NaCl:$$

Քանի որ Վակենռոդերի լուծույթը պարունակում է բավականաչափ **հնգաթիոնական** թթու, ապա դրա վրա ավելացնելով կալիումի ացետատ՝ կարելի է առանձնացնել $K_2S_5O_6$-ը, որը, փոխանակման ռեակցիայի մեջ դնելով գինեթթվի հետ, ստացվում է $H_2S_5O_6$:

Ինչպես նշվեց, **քառաթիոնատները** ստացվում են թիոսուլֆատները I_2-ով օքսիդացնելիս, իսկ **եռթիոնատների** ստացման հարմար եղանակ է թիոսուլֆատների փոխազդեցությունը 30 %-անոց H_2O_2-ի հետ, օրինակ՝

$$2Na_2S_2O_3 + 4H_2O_2 = Na_2S_3O_6 + Na_2SO_4 + 4H_2O:$$

Բազմաթիոնատները տաքացման ժամանակ քայքայվում են սուլֆատի, ծծմբային գազի և ծծմբի:

Ծծմբի տարբեր օքսիդացման աստիճաններով միացությունների թերմոդինամիկական կայունությունը և մեկը մյուսին փոխադարձ անցումը հարմար է արտահայտել վոլտ - համարժեք օքսիդացման աստիճան տրամագրով (նկ. 7.17):

Նկ. 7.17. Ծծմբի «վոլտ -համարժեք օքսիդացման աստիճան» տրամագիրը թթվային միջավայրում:

Գրաֆիկից երևում է, որ H_2S-ը թերմոդինամիկորեն բոլոր օքսոթթուներին կարող է վերականգնել մինչև S: Բացի դրանից, քանի որ միջանկյալ օքսիդացման աստիճանում գտնվող օքսոթթուների վոլտ - համարժեքները գտնվում են SO_3^{2-} վոլտ-համարժեքը միացնող գծից վերև, ապա բոլոր օքսոթթուները կարող են անհամամասնացվել ծծմբական թթվի և ծծմբի:

Միջին ուժեղությամբ օքսիդիչներով դրանց կարելի է օքսիդացնել մինչև H_2SO_4, իսկ ուժեղ վերականգնիչներով ($Zn + H^+$, $Al + OH^-$)՝ վերականգնել մինչև ծծմբաջրածին կամ դրա աղերի:

Տրամագրին համապատասխան՝ ուժեղ օքսիդիչներով ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$) երկթիոնատները օքսիդանում են մինչև սուլֆատ.

$$S_2O_6^{2-} - 2e + 2H_2O = 2SO_4^{2-} + 4H^+,$$

իսկ ուժեղ վերականգնիչներով (նատրիումի ամազգամ Na/Hg) վերականգնվում են մինչև սուլֆիտ և երկթիոնիտ.

$$S_2O_6^{2-} + 2e = 2SO_3^{2-}:$$

7.21. ՊԵՐՕՔՍՈԾԾՄԲԱԿԱՆ ԵՎ ՀԱԼՈԳԵՆԱՍՈՒԼՖՈՆԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐ

Երկծծմբական թթվում կամրջակային թթվածնի ատոմը O - O պերօքսիդային խմբով փոխարկման ժամանակ ստացվում է **պերօքսերկծծմբական** (կամ պերծծմբական) թթու՝ $H_2S_2O_8$: Այն 65 ^0C-ում հալվող (քայքայումով), ջրում լավ լուծվող, անգույն, խոնավածուծ բյուրեղական նյութ է: Պերօքսերկծծմբական թթուն ստացվում է ծծմբական թթվի ջրային լուծույթի էլեկտրոլիզով.

$$2H_2SO_4 \xrightarrow{\text{էլեկտ.}} H_2S_2O_8 + H_2:$$

$S_2O_8^{2-}$ իոնը կառուցված է O - O պերօքսիդային խմբով միացած երկու SO_4 քառանիստիցերից:

Պերօքսերկծծմբական թթուն խառնվում է ջրի հետ ցանկացած հարաբերությամբ: Ջրի հետ դրա փոխազդեցությունը օգտագործվում է ջրածնի պերօքսիդի ստացման համար.

$$H_2S_2O_8 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + H_2O_2:$$

Պերօքսերկծծմբական թթվի աղերը՝ **պերօքսերկսուլֆատները (պերսուլֆատներ)**, ստացվում են հիդրոսուլֆատների անոդային օքսիդացումից.

$$2KHSO_4 \xrightarrow{\text{էլ.եկ.}} K_2S_2O_8 + H_2:$$

Պերսուլֆատներն ունեն ուժեղ արտահայտված օքսիդիչ հատկություններ.

$$S_2O_8^{2-} + 2e + 2H^+ \rightarrow 2\,HSO_4^-,\ E^o = 2{,}12\ \text{Վ},$$

$$S_2O_8^{2-} + 2e \rightarrow 2SO_4^{2-},\ E^o = 2{,}01\ \text{Վ},$$

դրանք չեզոք միջավայրում Mn^{2+} իոնին օքսիդացնում են մինչև Mn^{4+}.

$$MnSO_4 + (NH_4)_2S_2O_8 + 3H_2O = H_2MnO_3 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2SO_4:$$

Իսկ կատալիզատորի (Ag^+) ներկայությամբ՝ մինչև MnO_7^--ի.

$$2MnSO_4 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O \xrightarrow{Ag^+} 2HMnO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 7H_2SO_4:$$

Կատալիզատորի ազդեցությունը բացատրվում է տեղի ունեցող հետևյալ ռեակցիաներով.

$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2AgNO_3 + 2H_2O = (NH_4)_2SO_4 + Ag_2O_2 + 2HNO_3 + H_2SO_4$$

$$2MnSO_4 + 5Ag_2O_2 + 10HNO_3 = 2HMnO_4 + 10AgNO_3 + 2H_2SO_4 + 2H_2O:$$

Պերսուլֆատները օգտագործվում են որպես օքսիդիչներ: Թույլ տաքացման ժամանակ դրանք, անջատելով թթվածին, փոխարկվում են պիրոսուլֆատի.

$$2K_2S_2O_8 = 2K_2S_2O_7 + O_2:$$

Պերսուլֆատների ջրային լուծույթները սառը պայմաններում քայքայվում են դանդաղ, իսկ տաքացնելիս՝ արագ փոխարկվելով սուլֆատի, ծծմբական թթվի և թթվածնի.

$$2(NH_4)_2S_2O_8 + 2H_2O \rightarrow 2(NH_4)_2SO_4 + 2H_2SO_4 + O_2,$$

ընդ որում՝ թթվածնի մեծ մասն անջատվում է օզոնի ձևով, որը կարելի է հայտնաբերել հոտով և յոդ-օսլայական բացահայտիչով:

Ծծմբական թթվի մոլեկուլում հիդրօքսիլային խմբի թթվածնի ատոմներից մեկը պերօքսիդային խմբով փոխարինելիս ստացվում է **պերօքսոմիածծմբական** թթու (Կարոյի թթու)՝ H_2SO_5:

Անջուր H_2SO_5 ստացվում է անջուր ջրածնի պերօքսիդի և անջուր քլորսուլֆոնական թթվի, ինչպես նաև խիտ ծծմբական թթվի և պերօքսերկսուլֆատների փոխազդեցությունից.

$$H_2O_2 + HSO_3Cl = H_2SO_5 + HCl,$$

$$2K_2S_2O_8 + 2H_2O \xrightarrow{+H_2SO_4} 2H_2SO_5 + 2K_2SO_4:$$

Քանի որ պերօքսիդային խմբի ջրածնի ատոմը չի դիսոցվում, ապա Կարոյի թթուն միահիմն է: H_2SO_5-ն ակտիվ փոխազդում է ջրի հետ.

$$H_2SO_5 + H_2O = H_2SO_4 + H_2O_2:$$

Բյուրեղային վիճակում այն պայթյունավտանգ է: Դրա աղերը բավական անկայուն են և տաքացնելիս, անջատելով թթվածին, հեշտ փոխարկվում են սուլֆատի.

$$4KHSO_5 = 2K_2SO_4 + 2H_2O + 5O_2:$$

Բերված պերօքսոթթուներից բացի՝ ծծումբը առաջացնում է նաև **պերօքսիդներ**:

Մարմրող էլէկտրական լիցքաթափումով սառեցված SO_2-ի և թթվածնի մեծ ավելցուկի խառնուրդի վրա ազդելիս ստացվում է SO_4 բաղադրությանը համապատասխանող սպիտակ բյուրեղային նյութ: Ամենայն հավանականությամբ լուծույթում SO_4 կարելի է ստանալ՝ խիտ ծծմբական թթվի վրա ֆտորով ազդելով.

$$F_2 + H_2SO_4 = 2HF + SO_4$$

Պինդ SO_4-ը 3 ^{0}C-ում հալվում է և թթվածնի մասնակի անջատումով փոխարկվում յուղանման հեղուկ S_2O_7-ի: Հետաքրքիր է, որ ջրով SO_4-ի քայքայման ժամանակ չեն առաջանում ո՛չ պերօքսոմոնոծծմբական թթու, ո՛չ էլ ջրածնի պերօքսիդ.

$$2SO_4 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + O_2:$$

Հալոգենասուլֆոնական թթուները (HSO_3X), կարելի է դիտարկել որպես ծծմբական թթվի մոլեկուլում հիդրօքսիլ խումբը հալոգենի ատոմով փոխանակման արդյունք (**X = F, Cl, Br**) կամ **սուլֆուրիլ** հալոգենիդում հալոգենի ատոմը հիդրօքսիլ խմբով փոխանակման արդյունք: **Յոդ սուլֆոնական** թթուն հայտնի չէ, իսկ **F > Cl > Br** շարքում, համապատասխան HSO_3X թթուների, կայունությունն ընկնում է:

Ֆտորսուլֆոնական թթուն (HSO_3F) անգույն հեղուկ է ($t_հ$ = -89 ^oC, $t_{եռ}$ = 163 ^oC), գործնականորեն չի հիդրոլիզվում: Ֆտորի ատոմն ուժեղացնում է **O - H** կապի իոնական բնույթը, որը հանգեցնում է ծծմբական թթվի համեմատությամբ ֆտորսուլֆոնական թթվի ուժգնության մեծացմանը: Ֆտորսուլֆոնական թթուն ստացվում է հետևյալ ռեակցիաներով.

$$SO_3 + HF = HSO_3F,$$

$$CaF_2 + 2SO_3 + H_2SO_4 \xrightarrow{100\,^oC} CaSO_4 + 2HSO_3F:$$

Այդ թթուն համարվում է ամենաուժեղ թթուներից մեկը, նրա միջավայրում նույնիսկ Լյուիսի թթուները, ինչպիսիք են SbF_3-ը և BF_3-ը (բացառությամբ SbF_5-ի), հիմքեր են: Ֆտորսուլֆոնական թթվի, SbF_5-ի և SO_3-ի խառնուրդը համարվում է **ամենաթթու՝** հայտնի թթուներից ամենաուժեղը: Ֆտորսուլֆոնական թթուն՝ որպես հարմար ֆտորացնող ազդանյութ, օգտագործվում է օրգանական քիմիայում:

Ֆտորսուլֆոնական թթվի աղերը ստացվում են ֆտորիդների և ծծմբական անհիդրիդի փոխազդեցությունից, օրինակ՝

$$NaF + SO_3 = NaSO_3F:$$

Լուծելիությամբ ֆտորսուլֆոնական թթվի աղերը մոտ են պերքլորատներին:

Քլորսուլֆոնական թթուն (HSO_3Cl) ստացվում է SO_3-ի և HCl-ի փոխազդեցությունից.

$$SO_3 + HCl = HSO_3Cl:$$

Քլորսուլֆոնական թթուն սուր հոտով, անգույն հեղուկ է ($t_{հալ} = -80\ ^0C$, $t_{եռ} = 152\ ^0C$ քայքայումով): Ի տարբերություն ֆտորսուլֆոնական թթվի՝ այն լավ հիդրոլիզվում է.

$$HSO_3Cl + H_2O = H_2SO_4 + HCl:$$

Քլորսուլֆոնական թթուն օգտագործվում է որպես սուլֆացնող միջոց: Հայտնի է նաև **բրոմսուլֆոնական** թթուն՝ HSO_3Br:

7.22. ԾԾՄԲԻ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԸ

Ծծումբը առաջացնում է մի շարք հալոգենիդներ, որոնց կարելի է բաժանել մի քանի խմբի՝ **ցածրարժեք** հալոգենիդներ (S_2F_2, S_nCl_2 և S_nBr_2, $n = 3 - 8$), **երկհալոգենիդներ** (SX_2), **քառահալոգենիդներ** (SX_4) և **բարձրարժեք հալոգենիդներ** (SF_6): Հալոգենի ատոմի չափերի մեծացմանը զուգահեռ S – F-ից մինչև S - I S - X կապի կայունությունն ընկնում է (**327, 271, 218** և **-70 կՋ/մոլ,** համապատասխանաբար), և այդ պատճառով ծծումբն ու յոդը երկտար միացություններ չեն առաջացնում:

Ծծմբի **ցածրարժեք** հալոգենիդները ստացվում են անհրաժեշտ քանակական հարաբերությամբ վերցված պարզ նյութերի փոխազդեցությունից, բարձրարժեք հալոգենիդները ծծմբով վերականգնելիս, ինչպես նաև բազմասուլֆանները ծծմբի հալոգենիդներով մշակելիս.

$$2S + Br_2 = S_2Br_2,$$

$$SCl_4 + S = 2S_2Cl_2,$$

$$H_2S_X + 2S_2Cl_2 = 2HCl + S_{4+X}Cl_2:$$

Երկքլոր և **երկբրոմսուլֆաններում** ծծմբի ատոմների շղթաները կայունացվում են **S - Cl** և **S - Br** եզրային կապերով:

Ծծմբի ֆտորիդներից հետաքրքրություն է ներկայացնում **հեքսաֆտորիդը**, որը ստացվում է ծծմբի վրա ֆտորով ազդելիս: Ծծմբի հեքսաֆտորիդը չի այրվում և չի նպաստում այրմանը, չի փոխազդում հալված հիմքերի և ջրային գոլորշու հետ: Մինչև **500 ^{0}C** կայուն է, նույնիսկ տաքացման պայմաններում չի փոխազդում մետաղների և ոչ մետաղների մեծ մասի հետ: Եռացող նատրիումի հետ այն փոխազդում է հետևյալ ռեակցիայով.

$$SF_6 + 8Na = Na_2S + 6NaF:$$

Ծծմբի հեքսաֆտորիդի քիմիական պասիվությունը պայմանավորված է ոչ թե թերմոդինամիկական, այլ կինետիկական գործոններով. SF_6-ի մոլեկուլում ծծմբի ատոմը կոորդինապես հագեցված է, ֆտորի վեց ատոմներն էկրանացնում են ծծմբի ատոմին և խանգարում հնարավոր գրոհող խմբերի մոտեցմանը:

Իրոք, հայտնի է, որ SF_4-ում **S - F** կապի էներգիան նույնիսկ ավելի մեծ է, քան SF_6-ում, բայց ի տարբերություն SF_6-ի՝, SF_4-ը ակնթարթորեն հիդրոլիզվում է՝ մասնակցելով տարբեր քիմիական ռեակցիաների:

Թերմոդինամիկորեն SF_6-ի հիդրոլիզը հնարավոր է, քանի որ այս գործընթացի Գիբբսի էներգիայի փոփոխությունը կազմում է **ΔG^0 = -301.2 կՋ/մոլ**.

$$SF_{6(g)} + 3H_2O_{(g)} = SO_{3(g)} + 6HF_{(g)}:$$

Ծծմբի հեքսաֆտորիդի քիմիական պասիվությունը հնարավորություն է տալիս այն բարձր լարման սարքերում օգտագործելու որպես գազային մեկուսիչ:

Ծծմբի **քառաֆտորիդը՝ SF_4 (t_h = -38 ^{o}C)** ստացվում է՝ ծծմբի կամ դրա ցածրարժեք հալոգենիդները ֆտորով կամ ֆտորացնող ազդանյութով ֆտորացնելով (վերահսկվող քանակությամբ).

$$3SCl_2 + 4NaF \xrightarrow{CH_3CN} SF_4 + S_2Cl_2 + 4NaCl:$$

Քառաֆտորիդն անգույն թունավոր գազ է, լավ լուծվում է բենզոլում, իսկ ջրում ակնթարթորեն ենթարկվում է հիդրոլիզի.

$$SF_4 + 2H_2O = 4HF + SO_2:$$

SF_4-ը ցուցաբերում է էլեկտրոնային զույգի **դոնորի** և **ակցեպտորի** հատկություններ, այսինքն՝ Լյուիսի և՛ **թթու** և՛ **հիմք** է: Քառաֆտորիդն օգտագործվում է անօրգանական և օրգանական ֆտորիդների ստացման ժամանակ որպես ֆտորացնող ազդանյութ.

$$4BCl_3 + 3SF_4 = 4BF_3 + 3SCl_2 + 3Cl_2:$$

Ծծմբի **ցածրարժեք ֆտորիդը՝** S_2F_2, ինչպես նաև դրա նման S_2Cl_2-ը և Se_2F_2-ը ներկայացնում են անօրգանական քիմիայում հազվագյուտ կառուցվածքային իզոմերիայի օրինակներ.

1, 2 երկֆտորերկսուլֆիդ 1,1 երկֆտորերկսուլֆիդ

Ջրում դրանք արագորեն քայքայվում են ծծմբի, HX-ի և **բազաթիոնական** թթվի.

$$5SF_2 + 6H_2O \rightarrow 6S + H_2S_4O_6 + 10HF:$$

Երկհալոգենսուլֆաններից ավելի հայտնի է S_2Cl_2-ը, որն օդում ծխացող, գրգռող հոտով, անկայուն հեղուկ է ($t_{հալ} = 82\ ^0C$, $t_{եռ} = 137\ ^0C$՝ քայքայումով):

Մաքուր S_2Cl_2-ը դեղնաոսկեգույն է, սակայն որպես խառնուրդ SCl_2-ը հաճախ դրան տալիս է կարմրավուն երանգ: Գոլորշիներում S_2Cl_2-ն ունի Cl – S – S - Cl կառուցվածքը, ընդ որում՝ ClSS անկյունը կազմում է 108^0: Երկքլորսուլֆանը հեշտությամբ հիդրոլիզվում է.

$$S_2Cl_2 + 2H_2O = H_2S + SO_2 + 2HCl,$$

սակայն հնարավոր է նաև $H_2S_nH_6$ բազմաթիոնական թթուների և ծծմբի առաջացում:

Թթվածնի հետ այն փոխազդում է կարմիր շիկացման ջերմաստիճանում.

$$2S_2Cl_2 + 5O_2 = 2Cl_2 + 2SO_2 + 2SO_3:$$

Երկքլորսուլֆանը օգտագործվում է որպես կաուչուկի վուլկանացնող և որոշ սուլֆիդային հանքանյութերի քլորացնող միջոց.

$$2ZnS + 2S_2Cl_2 = 2ZnCl_2 + 6S:$$

Երկբրոմսուլֆանը շատ անկայուն է:

Ծծմբի **երկքլորիդը** բավականին անկայուն է և հեշտ փոխարկվում է երկքլորսուլֆանի.

$$2SCl_2 = S_2Cl_2 + Cl_2:$$

Քիչ քանակությամբ PCl_5 ավելացնելիս այն կայունանում է, իսկ ջրում հիդրոլիզվում է S_2Cl_2-ի նման: SCl_2-ի մոլեկուլը գծային չէ, անկյունը կազմում է 103^0:

Ծծմբի **քառաքլորիդը** ստացվում է ցածր ջերմաստիճաններում ծծմբի, ծծմբային գազի կամ երկքլորիդի քլորացումով.

$$SCl_2 + Cl_2 = SCl_4:$$

Ծծմբի քառաքլորիդը բաց դեղնավուն գույնի բյուրեղական նյութ է, որը կայուն է -300 ^{0}C-ից ցածր ջերմաստիճաններում: Դրան վերագրում են իոնային կառուցվածք՝ $SCl_3^+Cl^-$, փոխազդելով Լյուիսի թթուների հետ՝ առաջացնում է կայուն արգասիքներ.

$$SCl_4 + AlCl_3 = SCl_4 \bullet AlCl_3,$$

որոնք պինդ նյութեր են, և դրանց հալույթները կազմված են իոններից. $[SCl_3]^+[AlCl_4]^-$:

Ծծմբի քառաքլորիդը հեշտ հիդրոլիզվում է.

$$SCl_4 + 3H_2O = H_2SO_3 + 4HCl:$$

Հայտնի են նաև խառը **հալոգենիդներ**, որոնցում ծծումբը գտնվում է առավելագույն օքսիդացման աստիճանում, օրինակ՝ $SClF_5$:

7.23. ԾԾՄԲԻ ՕՔՍՈՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԸ

Օքսոհալոգենիդները կարելի է դիտարկել որպես SO_3-ի մոլեկուլում թթվածնի ատոմների մի մասը հալոգենով տեղակալման արդյունք:

Ծծմբի օքսոհալոգենիդներից գործնական նշանակություն ունի **թիոնիլ քլորիդը՝** $SOCl_2$, որը ստացվում է ծծմբական անհիդրիդի և ծծմբի երկքլորիդի փոխազդեցությունից, ինչպես նաև SO_2-ի և ֆոսֆորի հնգաքլորիդի փոխազդեցությունից.

$$SO_3 + SCl_2 = SOCl_2 + SO_2,$$

$$SO_2 + PCl_5 = SOCl_2 + POCl_3:$$

Թիոնիլ քլորիդը հեշտ ցնդող, անգույն հեղուկ է ($t_{եռ}$ = 76 ^{0}C), հոտով նման է ծծմբային գազին: $SOCl_2$-ի մոլեկուլը եռանկյուն բուրգ է, որի գագաթում գտնվում է ծծմբի ատոմը. այդ կառուցվածքի շնորհիվ այն ունի բևեռացված լուծիչների հատկություն (ε = 9): Եռման ջերմաստիճանից բարձր ջերմաստիճաններում թիոնիլ քլորիդը քայքայվում է, որի շնորհիվ համարվում է քլորացնող և օքսիդացնող ազդանյութ: Թիոնիլ քլորիդը ջրով հեշտ քայքայվում է.

$$SOCl_2 + H_2O = 2HCl + SO_2:$$

Բերված ռեակցիայով է պայմանավորված թիոնիլ քլորիդի օգտագործումը որպես արդյունավետ չորացնող միջոց և մետաղների անջուր քլորիդների ստացման համար, օրինակ՝

$$6SOCl_2 + AlCl_3 \cdot 6H_2O \overset{t^0}{=} AlCl_3 + 6SO_2 + 12HCl:$$

Ռեակցիայի հավասարումից երևում է, որ հիդրատային ջուրը $SOCl_2$-ին քայքայում է և առաջացած գազային նյութերը հեշտությամբ հեռանում են միջավայրից՝ առանց կեղտոտելու հիմնական արգասիքը:

Ծծմբի հաջորդ հայտնի օքսոքլորիդը **սուլֆուրիլ քլորիդն է՝** SO_2Cl_2, որը ստացվում է կատալիզատորի (ակտիվացված ածուխ, կամֆորա կամ $FeCl_3$) առկայությամբ ծծմբային գազի քլորացումով.

$$SO_2 + Cl_2 \leftrightarrows SO_2Cl_2:$$

300 ^{0}C-ից բարձր հավասարակշռությունը տեղաշարժվում է դեպի ձախ, որի շնորհիվ սուլֆուրիլ քլորիդը օգտագործվում է որպես և՛ օքսիդացնող, և՛ քլորացնող միջոց:

Սուլֆուրիլ քլորիդը սուր հոտով հեշտ ցնդող հեղուկ է ($t_{եռ}$ = 96 ^{0}C): SO_2Cl_2-ի մոլեկուլն աղճատված քառանիստ է, որի կենտրոնում գտնվում է ծծմբի ատոմը: Քանի որ S - O (0,143 նմ) և S - Cl (0,199 նմ) կապերը տարբերվում են իրենց երկարությամբ, ապա մոլեկուլը բևեռացված է, և սուլֆուրիլ քլորիդը օգտագործվում է որպես ապրոտոնացնող լուծիչ:

Սուլֆուրիլ քլորիդը կարելի է դիտարկել որպես ծծմբական թթվի քլորանհիդրիդ.

$$SO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl:$$

Ամոնիակի հետ փոխազդեցության ժամանակ այն առաջացնում է անգույն բյուրեղային **սուլֆոամիդ՝** $SO_2(NH_2)_2$, որի անօրգանական ածանցյալներն օգտագործվում են բժշկության մեջ:

Սուլֆուրիլ քլորիդը թիոնիլ քլորիդի նման կարելի է օգտագործել հեշտ հիդրոլիզվող անօրգանական նյութերի ջրազրկման համար.

$$CuCl_2 \cdot 2H_2O + SO_2Cl_2 = CuCl_2 + H_2SO_4 + 2HCl:$$

Ծծմբական անհիդրիդի և քառաքլոր ածխածնի փոխազդեցության ժամանակ ստացվում է **երկսուլֆուրիլ** քլորիդ ($S_2O_5Cl_2$) և եռսուլֆուրիլ քլորիդ ($S_3O_8Cl_2$), որոնք

հեշտ հիդրոլիզվող անգույն հեղուկներ են, դրա մեջ ծծմբի ատոմները կապված են թթվածնային կամրջակներով.

7.24. ԾԾՄԲԻ ՆԻՏՐԻԴՆԵՐԸ

Ինչպես և թթվածինը, ծծումբը նույնպես ազոտի հետ առաջացնում է միացություններ՝ **նիտրիդներ,** իհարկե, ավելի թույլ կապերով, քան թթվածնի դեպքում: Նիտրիդներից ուսումնասիրված է **քառածծումբ քառանիտրիդը** (S_4N_4), որը ստացվում է՝ քառաքլոր ածխածնի լուծույթում ծծմբի և NH_3-ի փոխազդեցությունից կամ տաքացված NH_4Cl-ի վրայով S_2Cl_2-ի գոլորշիներ անցկացնելով:

Հայտնի են նաև S_4N_3Cl, $S_4N_4Cl_4$ և $S_4N_4H_4$ միացությունները, որոնք ստացվում են S_4N_4-ից: Ընդունվում է, որ S_4N_4-ում և դրա ածանցյալներում էլեկտրոնային խտությունը տեղայնացված չէ:

7.25. ՍԵԼԵՆԻ ԵՆԹԱԽՈՒՄԲ

Սելենի ենթախմբի տարրերն են **սելենը, տելուրը** և **պոլոնիումը**, որոնք համարվում են հետանցումային տարրեր:

Սելենը հայտնագործել է Բերցելիուսը ծծմբական թթվի ստացման արտադրական թափոններից 1817 թվականին: Դա այն ժամանակահատվածն էր, երբ բացահայտվել էին, այսպես կոչված, փոքր մոլորակները, և այդ պատճառով այդ տարիներին հայտնաբերված տարրերի անուններում պարզորոշ նկատվում է **«երկնային»** ազդեցությունը: **Տելուրի** նման, որի անունը կապված է մեր մոլորակի հետ, Բերցելիուսը նոր տարրն անվանեց **«սելենե»**, որը հունարեն նշանակում է **«լուսին»**՝ կարծես նշելով, որ սելենը տելուրի, այսպես կոչված, արբանյակն է (մշտական ուղեկիցն է), ինչպես Լուսինը՝ Երկրի:

1782 թվականին հունգարացի լեռնահետախույզ Ֆ. Մյուլլերը (հետագայում բարոն Ռեյխենշտեյն) ոսկու հանքերից մեկում բացահայտեց մի խառնուրդ, որում ենթադրեց մինչ այդ անհայտ տարրի առկայությունը, սակայն, միայն 16 տարի անց գերմանացի քիմիկոս Կլապրոտը ուսումնասիրեց այդ տարրը և անվանեց հին հռոմեական աստվածուհի **Թելուսի** (երկրի մայրը) անունով՝ **տելուր** (երկիր):

1898 թվականին Մ. Սկլադովսկայա և Պիեր Կյուրիները ուրանային հանքերից անջատեցին մի չափամաս (ֆրակցիա), որի ճառագայթաակտիվությունը մաքուր ուրանի աղերից ուժեղ էր: Բիսմուտի աղեր պարունակող այդ չափամասից նրանք անջատեցին մի նյութ, որն իր ակտիվությամբ **400** անգամ գերազանցում էր ուրանին: Ի պատիվ Սկլադովսկայայի հայրենիքի՝ այն անվանվեց **պոլոնիում** (լատիներեն «Պոլշիա – Պոլոնիա»): Որպես տարր՝ պոլոնիումի գոյությունը մի քանի տարի համարվում էր վիճելի: Տարբեր գիտնականներ զանազան ճանապարհներով հայտնաբերել էին նույն նյութը (տարրը)՝ տալով տարբեր անվանումներ (ռադիոտելուր, ռադոն - **F**), սակայն, երբ պարզվեց, որ դրանք միևնույն տարրն են, պոլոնիումի հայտնագործման հեղինակներ համարվեցին Կյուրի ամուսինները, և պահպանվեց նրանց առաջարկած անվանումը՝ **պոլոնիում**:

Սելենը և **տելուրը** համարվում են ցրված և հազվագյուտ տարրեր, իսկ **պոլոնիումը՝** հազվագյուտ տարր: Սելենը և տելուրը բնության մեջ սովորաբար գտնվում են **սելենիդների** և **տելուրիդների** (**-2** օքսիդացման աստիճան) ձևով, որոնք ուղեկցում են այն մետաղների սուլֆիդներին, որոնք նախավերջին էլեկտրոնային օրբիտալում ունեն **18** էլեկտրոն: Այստեղ գործում է հայտնի կանոնը. հեշտ բևեռացվող անիոնը (**S^{-2}, Se^{2-}** և **Te^{-2}**) հեշտությամբ և կայուն կապով կապվում է ուժեղ բևեռացնող կատիոնով: Այդ պատճառով, օրինակ, պղնձի և կապարի կատիոնները հեշտությամբ միացություն են առաջացնում ոչ միայն ծծմբի, այլ նաև սելենի և տելուրի հետ: Շատ կայուն քիմիական կապ գոյություն ունի հատկապես ոսկու տելուրիդում, այդ պատճառով, երբ ոսկու հանքերում հայտնաբերվում է տելուր, ապա ոսկու կորզման համար առաջանում են մեծ բարդություններ:

Չնայած **սելենը** և **տելուրը** հազվագյուտ և ցրված տարրեր են, այնուամենայնիվ դրանց համար հայտնի են «սեփական» հանքատեսակները՝ **սելենիդներ՝ Cu_2Se (բերցելիանիտ), Ag_2Se (նաումանիտ), PbSe (կլաուստալիտ), սելենիտ՝ $CuSeO_3 \cdot 2H_2O$ (քալկոմենիտ), սելենատ՝ $PbSeO_4 \cdot 2H_2O$ (կերտսենիտ) և տելուրիդներ, Bi_2Te_3 (տելուրոբիսմուտիտ), Bi_2Te_2S (քառադիմիտ), PbTe (ալտաիտ), $AuTe_2$ (կալվարիտ), $(Au, Ag)_2Te$ (սիլվանիտ)**:

Պոլոնիումը՝ որպես ուրանային շարքի քայքայման արդյունք, գտնվում է ուրանային և թորիումային հանքերում:

Բնական **սելենը** կազմված է վեց կայուն իզոտոպներից՝ ^{74}Se, ^{76}Se, ^{77}Se, ^{78}Se, ^{80}Se, ^{82}Se, որոնցից ամենատարածվածը ^{80}Se-ն է(49,61%):

Տելուրն ունի ութ կայուն և ինը ճառագայթաակտիվ իզոտոպ, այդ շարքում դրա գլխավոր իզոտոպը՝ ^{130}Te, կազմում է 34 %, իսկ ^{128}Te-ը՝ 32 %:

Պոլոնիումն ունի յոթ իզոտոպ, որոնք բոլորն էլ ճառագայթաակտիվ են և տրոհվում են շատ արագ: Դրանցից ամենաերկարակյացը ^{210}Po-ն է ($T_{1/2}$ = 138,4 օր), որը ստացվում է $^{209}_{83}Bi$-ը նեյտրոնով ռմբակոծելիս: Միջանկյալ ստացվում է $^{210}_{83}Bi$ ($T_{1/2}$ = 5 օր), որը β ճառագայթումով փոխարկվում է $^{210}_{84}Po$-ի, որն էլ իր հերթին α ճառագայթումով կարող է փոխարկվել կապարի կայուն իզոտոպի.

$$^{209}_{83}Bi \xrightarrow{+n} {}^{210}_{83}Bi \xrightarrow{\beta^-} {}^{210}_{84}Po\,,\ {}^{210}_{84}Po \rightarrow {}^{206}_{82}Pb + {}^{4}_{2}He:$$

Առաջացող α մասնիկներն օժտված են մեծ կինետիկ էներգիայով և որևէ նյութի հանդիպելիս փոխարկվում են ջերմային էներգիայի: Այդ մասնիկների ճանապարհի երկարությունը կազմում է միլիմետրի հազարերորդական մասը, որի պատճառով դրանք հիմնականում «կլանվում» են հենց **պոլոնիումով** կամ դրա աղերով, որի հետևանքով $^{210}_{84}Po$-ը և դրա աղերը տաքանում են և միշտ ունեն շրջապատից բարձր ջերմաստիճան:

7.26. ՍԵԼԵՆԻ ԵՆԹԱԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Արդյունաբերական եղանակով **սելենի** և **տելուրի** ստացման հիմնական աղբյուր է պղնձի էլեկտրոլիտիկ մաքրման ժամանակ առաջացած մնացորդը (ապարախյուս), որը պարունակում են նաև բավական քանակությամբ արծաթ, ոսկի և պլատինային շարքի մետաղները, ինչպես նաև ծծմբաթթվական և բջջանյութաթղթային արտադրական մնացորդները, որոնց մեջ այդ տարրերը գտնվում են հալկոգենիդների ձևով:

Ապարախյուսը 600 ^0C-ում սոդայի առկայությամբ ենթարկում են օքսիդացնող բովման.

$$Ag_2Se + Na_2CO_3 + O_2 = 2Ag + Na_2SeO_3 + CO_2,$$

$$Cu_2Te + Na_2CO_3 + 2O_2 = 2CuO + Na_2TeO_3 + CO_2:$$

Այնուհետև լուծազատում են և բաժանում չլուծվող մնացորդից: Լուծույթը, որը պարունակում է **սելենիտ** և **տելուրիտ**, նստվածքից բաժանելով, մշակում են ծծմբական թթվով.

$$Na_2SeO_3 + Na_2TeO_3 + 2H_2SO_4 = TeO_2 \cdot aq + H_2SeO_3 + 2Na_2SO_4 + H_2O:$$

Հիդրատացված **տելուրի** երկօքսիդը մնում է նստվածքում, իսկ **սելենը** H_2SeO_3-ի ձևով անցնում է լուծույթ, որից SO_2-ի ազդեցությամբ ստացվում է **99,5 %**-անոց **կարմիր սելեն**.

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O = Se + 2H_2SO_4:$$

Հիդրատացված TeO_2-ը լուծում են հիմքում և ստացված տելուրիտը ենթարկում էլեկտրոլիտիկ վերականգնման.

$$Na_2TeO_3 + H_2O \xrightarrow{\text{էլեկտրոլիզ}} Te + 2NaOH + O_2:$$

Լաբորատոր եղանակով **սելենը** և **տելուրը** ստացվում են՝ **սելենիտ (տելուրիտ)** կամ **սելենատ (տելուրատ)** անիոնները աղաթթվային միջավայրում տարբեր վերականգնիչներով տաքացման պայմաններում վերականգնելով.

$$Na_2SeO_3 + 2HCl + 2H_2S = Se + 2NaCl + 2S + 3H_2O,$$
$$H_2SeO_3 + 4HI = 2I_2 + Se + 3H_2O,$$
$$H_2TeO_3 + 2H_2S = Te + 2S + 3H_2O,$$
$$H_2SeO_4 + 6HI = 3I_2 + Se + 4H_2O:$$

Սելենիտները կամ սելենատները ատոմային ջրածնով վերականգնելիս ստացվում է կարմիր սելեն.

$$H_2SeO_3 + 2Zn + 4HCl = Se + 2ZnCl_2 + 3H_2O:$$

Մետաղական **պոլոնիում** ստացվում է վակուումում պոլոնիումի սուլֆիդի կամ երկօքսիդի ջերմային քայքայումով, ինչպես նաև PoO_2-ը ջրածնով կամ $PoBr_2$-ը **200** ^0C-ում չոր ամոնիակով վերականգնելով.

$$3PoBr_2 + 2NH_3 = 3Po + N_2 + 6HBr:$$

7.27. ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Սելենի և **տելուրի** բազմաձևությունը կապված է բյուրեղում մոլեկուլային շղթաների և ցիկլերի շատ տարբեր տեսակի դասավորվածությամբ: Սովորական ջերմաստիճանում և ճնշման տակ սելենը լինում է **բյուրեղական** կամ **ամորֆ**: Բյուրեղական ձևը ներկայացվում է երեք, իսկ ամորֆը՝ երկու (փոշիանման և ապակենման) ձևափոխությամբ:

Կարմիր սելենի մոնոկլինային ձևափոխությունները (**α, β** և **γ**), որոնք ստացվում են ծծմբածխածնում սելենի լուծույթներից սելենի վերաբյուրեղացմամբ, S_8 մոլեկուլների նման կազմված են ցիկլիկ, ծալքավոր Se_8 մոլեկուլներից (նկ. 7.18) և էլեկտրական հոսանք չեն հաղորդում: **Ամորֆ** կարմիր սելենը ստացվում է դրա միացությունների ջրային լուծույթներից SO_2-ի կամ այլ վերականգնիչների ազդեցությամբ:

Նկ. 7.18. Կարմիր սելենի մոլեկուլի կառուցվածքը (ա), մոխրագույն սելենի կառուցվածքը. բյուրեղի արտաքին տեսքը (բ), առանձին շղթան (գ) և բյուրեղի կառուցվածքը (դ):

Թերմոդինամիկորեն ավելի կայուն է մետաղական փայլով օժտված ($t_{հալ}$ = 220 ^{0}C) **մոխրագույն** սելենի վեցանկյունային ձևափոխությունը (նկ. 7.18 բ - դ), որը ստացվում է՝ սելենի մնացած բոլոր ձևափոխությունները **100-150** ^{0}C տաքացնելով: **Մոխրագույն** սելենը կազմված է Se_n չճյուղավորված պարուրաձև պոլիմերային մոլեկուլներից, որոնցում **Se**-ի յուրաքանչյուր ատոմ կովալենտ կապով միացած է հարևան երկու ատոմներին: Այդ ձևափոխությունը **4,8 գ/սմ^3** խտությամբ փափուկ նյութ է, դժվարալույծ է ծծմբածխածնում:

Մոխրագույն սելենը կիսահաղորդիչ է, ընդ որում՝ դրա էլեկտրահաղորդականությունը կտրուկ (մոտ **1000** անգամ) ավելանում է լուսավորելիս: Դա պայմանավորված է նրանով, որ լուսային էներգիայի ազդեցության տակ **Se**-ի ատոմի արտաքին էլեկտրոնային շերտից պոկվում են որոշ թվով էլեկտրոններ՝ առաջացնելով էլեկտրահաղորդա-

կանության հնարավորություն: Այդ հատկության վրա է հիմնված մոխրագույն սելենի կիրառությունը կիսահաղորդչային լուսամարտկոցներում՝ սարքավորումներ, որոնցում հոսանքի ուժը կախված է լուսավորվածությունից:

Տեխնիկայում կիրառվում է նաև ամորֆ, **ապակենման** սելենը (պատճենահանման սարքավորումներում), որը ստացվում է մինչև **350** ^{0}**C** տաքացված սելենի հալույթի կտրուկ սառեցումով: Այդ ձևափոխությունը փայլուն, փխրուն (**4,26 գ/սմ**^{3} խտությամբ) զանգված է, որը վատ է լուծվում ջրում, բայց լավ՝ ծծմբածխածնում:

Պինդ սելենը կազմված է Se_8 մոլեկուլներից, իսկ գազային ֆազում առկա են Se_6, Se_4 և Se_2 մոլեկուլներ:

Տելուրի համար հայտնի է միայն մեկ **բյուրեղական** ձևափոխություն, որն իր տեսքով արծաթամոխրագույն մետաղանման նյութ է: Այն ունի վեցանկյունային կառուցվածք և կազմված է անվերջ պարուրաձև զուգահեռ շղթաներից (նման սելենին): Շղթաների մեջ գործում են թույլ միջմոլեկուլային ուժեր, և այդ պատճառով տելուրն ունի համեմատաբար ցածր հալման ջերմաստիճան (**452** ^{0}**C**): Տելուրի բյուրեղները շատ փխրուն են, դրանց կարծրությունը **2,3** է, իսկ խտությունը՝ **6,23 գ/սմ**^{3}: Տելուրի էլեկտրահաղորդականությունը չնչին է, որը, սակայն, լուսավորելու դեպքում ավելանում է, այսինքն՝ տելուրը կիսահաղորդիչ է:

Նման կառուցվածքի շնորհիվ սելենը և տելուրն իրար հետ առաջացնում են պինդ լուծույթների շարք, որոնց պարուրաձև շղթաներում դրանք անկանոն ձևով փոխարինում են իրար:

Ամորֆ ձևափոխությունը գորշ փոշու տեսքով նստում է տելուրի միացությունների լուծույթների վերականգնման ժամանակ: Տելուրի գոլորշիները կազմված են միայն դեղնաոսկեգույն Te_2 մոլեկուլներից:

Մետաղական **պոլոնիումը** գոյություն ունի երկու ձևափոխություններով՝ **խորանարդային** (ցածր ջերմաստիճանային) և **վեցանկյունային** (բարձր ջերմաստիճանային), որոնց փոխադարձ անցումը տեղի է ունենում **54** ^{0}**C**-ում: Պոլոնիումը ֆիզիկական հատկություններով բիսմուտի և կապարի նման սպիտակաարծաթագույն փափուկ մետաղ է:

Այսպիսով՝ **O - Po** շարքում կառուցվածքային փոփոխությունները համապատասխանում են տարրերի էլեկտրական հատկությունների փոփոխությանը. թթվածինը և ծծումբը դիէլեկտրիկ են, սելենը և տելուրը՝ կիսահաղորդիչ, իսկ **Po**-ը օժտված է մետաղական հաղորդականությամբ:

Կիսահաղորդիչները նյութեր են, որոնց էլեկտրաֆիզիկական հատկությունները կազմում են մետաղների և ոչ մետաղների (դիէլեկտրիկների) հատկությունների մի-

ջանկյալը: Ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգահեռ մետաղների էլեկտրահաղորդականությունը նվազում է, իսկ կիսահաղորդիչներինը՝ բարձրանում, ինչն էլ պայմանավորված է դրանց էլեկտրոնային կառուցվածքի յուրահատկություններով:

7.28. ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Իրենց քիմիական հատկություններով **սելենը** և **տելուրը** բավականին նման են ծծմբին: Տաքացման պայմաններում դրանք փոխազդում են մետաղների հետ՝ առաջացնելով **սելենիդներ** և **տելուրիդներ**, օրինակ՝ Cu_2Se, Ga_2Se_3, $PbTe_2$ և այլն:

200 ^{0}C-ից բարձր ջերմաստիճանում Se-ը փոխազդում է ջրածնի հետ, իսկ տելուրը ջրածնի հետ անմիջականորեն չի փոխազդում:

Ֆտորի միջավայրում սելենը և տելուրը սովորական պայմաններում այրվում են՝ առաջացնելով **հեքսաֆտորիդներ** ($ЭF_6$), իսկ Cl_2-ի և Br_2-ի հետ փոխազդում են տաքացման պայմաններում՝ առաջացնելով **քառահալոգենիդ**՝ $ЭX_4$ (X = Cl, Br):

Ի տարբերություն ծծմբի և սելենի՝ տելուրը I_2-ի հետ առաջացնում է **քառայոդիդ**:

Օդի հոսանքում (կամ թթվածնում) տաքացնելիս սելենն այրվում է կապույտ, իսկ տելուրը՝ կապտականաչագույն բոցով՝ առաջացնելով տհաճ հոտով (նեխած բողկի) SeO_2 և TeO_2 օքսիդներ:

Սելենը ջրի հետ չի փոխազդում, իսկ տելուրը 100-160 ^{0}C-ում օքսիդանում է ջրային գոլորշով.

$$Te + 2H_2O = TeO_2 + 2H_2:$$

Այդ տարրերը ջրում տաքացնելիս ենթարկվում են անհամամասնացման ռեակցիայի.

$$3Э + 3H_2O \rightleftharpoons 2H_2Э + H_2ЭO_3:$$

Հիմնային լուծույթներում եռացնելիս հավասարակշռությունը տեղաշարժվում է դեպի ռեակցիայի արգասիքների կողմը.

$$3Э + 6NaOH = 2Na_2Э + Na_2ЭO_3 + 3H_2O:$$

Հիմքերի հալույթում սելենը և տելուրը ծծմբի նման կարող են օքսիդանալ մինչև առավելագույն օքսիդացման աստիճան, օրինակ՝

$$2Se + 4NaOH + 3O_2 = 2Na_2SeO_4 + 2H_2O:$$

Ոչ օքսիդիչ թթուների հետ սելենը և տելուրը չեն փոխազդում, իսկ օքսիդիչ թթուների հետ ռեակցում են: Սելենը խիտ ազոտական թթվով օքսիդանում է մինչև **սելենային** թթու՝

$$Se + 4HNO_3 = H_2SeO_3 + 4NO_2 + H_2O:$$

Տելուրը նոսր ազոտական թթվով օքսիդանում է մինչև **տելուրային** թթու, խիտ ազոտական թթվով՝ **օքսոհիդրօքսոնիտրատի** ($Te_2O_3(OH)NO_3$):

Քլորական թթուն ջրում տելուրին օքսիդացնում է **օրթոտելուրական** թթվի.

$$5Te + 6HClO_3 + 12H_2O = 5H_6TeO_6 + 3Cl_2:$$

Սելենն անջուր կամ ծխացող ծծմբական թթվում լուծվում է տաքացման ժամանակ՝ առաջացնելով կանաչ գույնի **սելենի սուլֆիտ**.

$$Se + H_2SO_4 = SeSO_3 + H_2O:$$

Տելուրը լուծվում է նույնիսկ սառը ծխացող ծծմբական թթվում՝ առաջացնելով կարմրաբոսորագույն (որդան կարմիր) $TeSO_3$-ի լուծույթ: Այդ լուծույթների նոսրացումից նորից կարելի է ստանալ սելեն և տելուր:

Սելենը լուծվում է խիտ նատրումի սուլֆիտի լուծույթում և նորից անջատվում թթվեցման ժամանակ, որը կարելի է օգտագործել սելենը տելուրից բաժանելու համար: Լուծման ժամանակ առաջանում է նատրիումի թիոսուլֆատին նմանակ նատրիումի **սելենասուլֆատ**.

$$Se + Na_2SO_3 = Na_2SeSO_3:$$

Լյուիսի ուժեղ թթուների հետ փոխազդեցության ժամանակ սելենը և տելուրը առաջացնում են բազմաատոմական կատիոններ՝ պահելով իրենց որպես հիմքեր:

Ինչպես ծծումբը, այնպես էլ սելենը և տելուրը օլեումում, ֆտորսուլֆոնական թթվում կամ արսենի և անտիմոնի բարձրարժեք ֆտորիդներում առաջացնում են վառ գույներով գունավորված լուծույթներ, որոնք պարունակում են տարբեր կառուցվածք և բաղադրություն ունեցող բազմաատոմական կատիոններ: Հարթ քառակուսային կառուցվածքով $[Se_4]^{2+}$ և $[Te_4]^{2+}$ կատիոններ պարունակող օլեումի լուծույթները համապատասխանաբար գունավորված են դեղին և կարմիր գույներով:

Արսենի ֆտորիդի հետ սելենի և տելուրի փոխազդեցության ժամանակ առաջանում են կանաչ $[Se_8][AsF_6]_2$ և դարչնագույն $[Te_6][AsF_6]_4 \cdot AsF_3$ բյուրեղային նյութերը:

$[Se_8]^{2+}$ կատիոնի կառուցվածքը $[S_8]^{2+}$ կատիոնի նման է, իսկ $[Te_6]^{2+}$-ը ունի եռանկյուն հատվածակողմի ձև:

$Se_{10}(SbF_6)_2$-ի բյուրեղները, որոնք առաջանում են հեղուկ ծծմբային գազում SbF_5-ի և Se-ի ավելցուկի փոխազդեցությունից, ունեն մուգ կարմիր գույն: $[Se_{10}]^{2+}$ կատիոնը կառուցված է Se_6 շղթաներից, որոնք կենտրոնում լայնակի միացված են Se-ի չորս ատոմից կազմված շղթայիկով:

Պոլոնիումն օդում արագ օքսիդանում է: Լարվածության շարքում գտնվելով ջրածնից ձախ՝ հեշտ լուծվում է ոչ օքսիդիչ թթուներում՝ առաջացնելով վարդագույն գունավորված Po(II)-ի աղեր: Դրանք արագորեն օքսիդանում են դեղին գույնի Po(IV)-ի:

Օքսիդիչ թթուներով պոլոնիումն օքսիդանում է մինչև +4 օքսիդացման աստիճան.

$$Po + 8HNO_3 = Po(NO_3)_4 + 4NO_2 + 4H_2O:$$

7.29. ՍԵԼԵՆԻ ԵՆԹԱԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՋՐԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Սելենի ենթախմբի տարրերի **հիդրիդներն** ունեն $H_2Э$ բաղադրությունը: Մոլեկուլային կառուցվածքը պայմանավորում է դրանց հեշտահալությունը և ցնդելիությունը (աղյուսակ 7.3):

Աղյուսակ 7.3

$H_2Э$ հիդրիդների հատկությունները

Հատկությունները	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
Э - H կապի երկարությունը, (նմ)	0,0957	0,1336	0,1460	0,1690
Կապի էներգիան (կՋ/մոլ)	463	347	276	238
Կապի անկյունը (աստիճան)	104,5	92,1	91,0	90,0
Դիպոլ մոմենտ (**D**)	1,844	0,920	0,240	
ΔG (կՋ/մոլ)	$-237,24_{(h)}$	$-33,8_{(q)}$	$19,7_{(q)}$	$85,07_{(q)}$
$t_{հալ}$, ^oC	0	-86	-66	-51
$t_{եռ}$, ^0C	100	-60	-41	-2
Ջրում լուծելիությունը (100գ - ում)		2,58(20^oC)	270(25 ^oC)	100(0 ^oC)
Դիսոցման հաստատունը $H_2Э + H_2O \rightleftharpoons H_2O^+ + ЭH^-$ $ЭH^- + H_2O \rightleftharpoons H_2O^+ + Э^{2-}$	**$1,8 \cdot 10^{-16*}$**	**$1,3 \cdot 10^{-7}$** **$7,1 \cdot 10^{-15}$**	**$1,3 \cdot 10^{-4}$** **$1,0 \cdot 10^{-11}$**	**$2,3 \cdot 10^{-3}$** **$12,6 \cdot 10^{-11}$**

* Ինքնապրոտոնացման հաստատուն

Անկայունության պատճառով **պոլոնիումի** հիդրիդի տվյալները աղյուսակում բացակայում են, միայն հայտնի է, որ այն գոյություն ունի և ցնդելի է:

H_2S - H_2Te շարքում մոլեկուլների զանգվածի և չափսերի սահուն (մոնոտոն) մեծացման հետ մեծանում են նաև հալման և եռման ջերմաստիճանները, ինչը պայմանավորված է ներմոլեկուլային փոխազդեցության թուլացմամբ և միջմոլեկուլային կապի ուժեղացմամբ:

Տելուրի հիդրիդի առաջացման ամենամեծ էնթալպիայի արժեքը բնութագրում է **H_2Te**-ին՝ որպես այդ շարքում ամենաանկայունը: Էնդոթերմիկ (ջերմակլանիչ) միացություն է նաև **H_2Se**-ը: Դրա հետ կապված՝ **$H_2Э$** միացությունների ստացման եղանակները տարբեր են:

Եթե **H_2S**-ը, որոշ չափով նաև **H_2Se**-ը (**64 %**), կարելի է ստանալ տարրերի անմիջական փոխազդեցությամբ, ապա **H_2Te**-ի և **H_2Po**-ի համար դա բացառվում է, քանի որ տաքացման ժամանակ դրանք քայքայվում են: Տելուրի և պոլոնիումի հիդրիդները ստացվում են միայն փոխանակման ռեակցիայով: **Սելենի** և **տելուրի** հիդրիդները սովորաբար ստացվում են՝ ջրով կամ թթվով մետաղների քալկոգենիդների վրա ազդելով.

$$Al_2Э_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2Э:$$

H_2Te-ի ստացման լավ եղանակ է **-20 ^{0}C**-ում **15 %**-անոց **H_2SO_4**-ի ջրային լուծույթի էլեկտրոլիզը (անոդ՝ **Pt**, կատոդ՝ **Te**), որի ժամանակ կատոդի վրա տեղի է ունենում վերականգնում և **H_2Te**-ի առաջացում.

$$Te + 2e^- = Te^{2-},$$
$$2H^+ + Te^{2-} = H_2Te:$$

Մետաղական պոլոնիումը **H_2**-ի հետ չի փոխազդում, և այդ պատճառով **պոլոնիումի հիդրիդը** ստացվում է անուղղակի ճանապարհով.

$$2Mg + PoCl_2 + 2HCl = 2MgCl_2 + H_2Po:$$

Ընդհանրապես քալկոգենիդների հիդրիդները անդուր հոտով թունավոր գազեր են, որոնք հեշտությամբ հեղուկանում են և խորը սառեցման ժամանակ (հեղուկ ազոտով) փոխարկվում պինդ վիճակի:

Ինչպես երևում է աղյուսակ **7,3**-ից, **ՀԷՀ** անկյունը **H_2O - H_2Te** շարքում փոքրանում է մինչև **90^0**, որը բացատրվում է հետևյալ կերպ. **Э - H** կապն առաջանում է քալկոգենիդների ատոմների փոխադարձ ուղղահայաց **np** օրբիտալների և ջրածնի երկու ատոմների **1s** օրբիտալների վերածածկման հաշվին: Քանի որ ծծմբի և դրա նմանակների

էլեկտրաբացասականությունը նկատելիորեն փոքր է, քան թթվածնինը, ապա $H_2Э$-ում Э-ի կողմից H-ի ատոմի էլեկտրոնային խտության ձգումն ավելի փոքր է, քան H_2O-ում: Հետևաբար և δ^+ դրական լիցքը $H_2Э$-ում ջրածնի ատոմների մոտ համեմատաբար փոքր է, որի պատճառով փոքր է նաև դրանց միջև վանումը: $H_2Э$ մոլեկուլի առաջացման համար քալկոգեններին ավելի ձեռնտու է օգտագործել «մաքուր» **p** օրբիտալները, քան sp^3 խաչասերված օրբիտալները: Կարգաթվի աճմանը զուգընթաց Э - H կապի կայունության թուլացումը և $H_2Э$-ի անկայունությունը բացատրվում են քալկոգենների **np** օրբիտալների չափերի մեծացմամբ և ջրածնի ատոմների **1s** օրբիտալների վերածածկման փոքրացմամբ:

Քալկոգենների չափերի մեծացման հետ Э - H կապի երկարությունը ավելանում է, իսկ կապի էներգիան, առաջացման G-ն և $H_2Э$ մոլեկուլի թերմոդինամիկական կայունությունը՝ ընկնում:

Ջրային լուծույթներում $H_2Э$ հիդրիդներն իրենց պահում են որպես երկհիմն թույլ թթուներ: Դրանց դիսոցման հաստատունները H_2S - H_2Po շարքում մեծանում են, ինչը պայմանավորված է Э - H կապի էներգիայի փոքրացմամբ: Ջրում լուծվելով՝ $H_2Э$ հիդրիդները հիդրատացվում են՝ առաջացնելով բավականին խոշոր $H_3O^+ \bullet aq$ իոն, որին էլեկտրաստատիկ ուժերով կապված է $Э^{2-}$ իոնը, ընդ որում՝ այնքան թույլ, ինչքան մեծ են $Э^{2-}$-ի չափերը:

Սելենաջրածնը և **տելուրաջրածինը** օդում այրվում են՝ փոխարկվելով երկօքսիդի, իսկ օդի պակասի դեպքում՝ պարզ նյութի.

$$3H_2Э + 3O_2 = 2H_2O + 2ЭO_2,$$
$$2H_2Э + O_2 = 2Э + 2H_2O:$$

Թթվային լուծույթներում $H_2Э$ հիդրիդներն իրենց պահում են որպես ուժեղ վերականգնիչներ, ընդ որում՝ վերականգնիչ հատկությունները խմբում վերևից ներքև ուժեղանում են, որը բացատրվում է ատոմների շառավիղների մեծացմամբ և էլեկտրաբացասականության փոքրացմամբ:

Որպես թթուներ՝ սելենաջրածինը և տելուրաջրածինը առաջացնում են աղեր՝ **սելենիդներ** և **տելուրիդներ**: Իրենց ստացման եղանակներով, բյուրեղական կառուցվածքով, լուծելիությամբ և քիմիական հատկություններով **սելենիդները** և **տելուրիդները** նման են **սուլֆիդներին**: Ատոմների մեծ չափերի և փոքր էլեկտրաբացասականության հետևանքով Se^{2-} և Te^{2-} իոնները հազվադեպ են հանդես գալիս որպես լիգանդ: Այդ պատճառով տարբեր քիմիական բնույթի սելենիդների, հատկապես տելուրիդների միջև ռեակցիան

բնութագրական չէ: Սելենիդները և տելուրիդները օգտագործվում են որպես կիսահաղորդիչներ: **Պոլոնիդները** ստացվում են 350 ^{0}C-ում տարրերի անմիջական փոխազդեցությամբ.

$$Pb + Po = PbPo:$$

7.30. ՍԵԼԵՆԻ ԵՆԹԱԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Սելենի ենթախմբի տարրերի կարևոր թթվածնային միացությունները՝ $ЭO_2$ և $ЭO_3$ օքսիդները և դրանց համապատասխանող հիդրատները՝ $H_2ЭO_3$ և $H_2ЭO_4$, ինչպես և պետք է սպասել, ունեն թթվային բնույթ, քանի որ առաջանում են ոչ մետաղներից:

Ունենալով թթվածնին կովալենտականորեն կապելու մեծ հակում՝ այդ տարրերն օքսիդներում, թթուներում և աղերի անիոններում իրենց շրջապատում են թթվածնային կայուն էկրանով, որը չի քանդվում նույնիսկ այնպիսի ուժեղ իոնացնողի (բևեռացնողի) ազդեցությամբ, ինչպիսին է պրոտոնը (H^+):

Այդ տարրերին նույնիսկ ուժեղ թթվային միջավայրում կատիոնային ֆունկցիան հատուկ չէ: Թթվածնի հետ կովալենտային կապի առաջացմանը մասնակցում են քալկոգենների ատոմների բոլոր արժեքական էլեկտրոնները (**ns** և **np** էլեկտրոնները): Այդ պատճառով քալկոգենների թթվածնային միացությունների կառուցվածքը և հատկությունները կախված են ատոմների նախավերջին էլեկտրոնային շերտի էլեկտրոնային օրբիտալների հատկություններից, ինչի արդյունքն է թթվածնային միացությունների հատկությունների անկանոնությունը:

Se-ի **երկօքսիդը** ստացվում է օդում կամ NO_2-ի միջավայրում սելենի այրման ժամանակ.

$$2Se + 2NO_2 = N_2 + 2SeO_2$$

(կարող է ստացվել նաև **NO**):

Տելուրի երկօքսիդը նույնպես կարելի է ստանալ՝ տելուրն օդում այրելով, սակայն ավելի նպատակահարմար է այն ստանալ **օքսոհիդրօքսոնիտրատի** քայքայումից.

$$Te_2O_3 \cdot (OH)NO_3 = 2TeO_2 + HNO_3:$$

Այդ օքսիդները կարելի է ստանալ՝ քալկոգենիդները թթվածնով կամ պերօքսիդով օքսիդացնելով:

Պոլոնիումի երկօքսիդը ստացվում է՝ մետաղն օդում այրելով.

$$Po + O_2 = PoO_2:$$

Քալկոգենների երկօքսիդների ֆիզիկական հատկությունները բերված են աղյուսակ 7.4-ում:

Քալկոգենների ատոմների և ատոմային օրբիտալների չափերի մեծացմանը զուգահեռ աճում է **Э - O** կապի երկարությունը, ուժեղանում է միջմոլեկուլային փոխազդեցությունը, դրան հակառակ՝ թուլանում են π կապակցումը և **Э = O** կապի կայունությունը, որը երևում է $ЭO_2$ պինդ երկօքսիդների կառուցվածքում:

Աղյուսակ 7.4

$ЭO_2$ երկօքսիդների հատկությունները

Հատկությունները	SO_2	SeO_2	TeO_2	PoO_2
Э - O կապի երկարութ. (նմ)	0,143	0,161	0,183	_
Կապի անկյունը (աստիճան)	119,3	125,0	110,0	_
Դիպոլ մոմենտ **(D)**	1,67	2,70	_	_
ΔG, (կՋ/մոլ)	-300 (գ)	-172 (պ)	-265 (պ)	-192 (պ)
$t_{եռ}$, ^0C	-75	337 (ցնդում է)	733	522 (քայքայվում է)
$t_{հալ}$, ^0C	-10	-	1257	

Եթե SO_2-ի անջատ մոլեկուլներ պարունակող ծծմբի երկօքսիդի բյուրեղները կայուն են **-75 ^0C**-ում, ապա **սելենի** և **տելուրի երկօքսիդներն** արդեն սենյակային ջերմաստիճանում պինդ նյութեր են:

Պինդ SeO_2-ը դյուրահալ, անգույն, ասեղնաձև բյուրեղներ են, որոնք բաղկացած են անվերջ շղթաներից, որոնցում **Se**-ի ատոմը՝ ծայրային թթվածնի ատոմներով, SeO_3-ի բուրգի ձևով շրջապատված է թթվածնի **3** ատոմներով (նկ. 7.18 ա):

TeO_2-ում, որն ունի երկու ձևափոխություն (**α, β**), որոնք պարունակվում են ընդհանուր կողերով միացված աղճատված քառանիստի ձև ունեցող TeO_4 խմբեր (նկ. 7.18 բ):

ա բ

Նկ.7.18. Սելենի (ա) և տելուրի (բ) երկօքսիդների կառուցվածքները:

Շառավղի աճմանը զուգահեռ քալկոգենների երկօքսիդներում մեծանում են իոնականության աստիճանը և քալկոգենների ատոմների կոորդինացման թիվը՝ $2(SO_2)$, $3(SeO_2)$, $4(TeO_2)$ և $8(PoO_2)$: PoO_2-ը ունի իոնային բյուրեղացանց (ֆլյորիտի նման):

Քալկոգենների ատոմների չափերի մեծացմանը զուգահեռ SeO_2 - TeO_2 - PoO_2 շարքում թթվային հատկությունները թուլանում են, իսկ հիմնայինը՝ ուժեղանում:

Պինդ սելենի երկօքսիդը լավ լուծվում է ջրում.

$$SeO_2 + H_2O = H_2SeO_3:$$

Տելուրի և **պոլոնիումի** երկօքսիդները բյուրեղային ցանցի մեծ էներգիայի պատճառով ջրում չեն լուծվում:

Տելուրի երկօքսիդը ծծմբային և սելենային անհիդրիդների նման լուծվում է հիմքերում՝ առաջացնելով **տելուրիտներ.**

$$TeO_2 + 2NaOH = Na_2TeO_3 + H_2O:$$

Այն ցուցաբերում է երկդիմի հատկություն, փոխազդում է օքսիդիչ թթուների հետ, ինչպես նաև աղաթթվի հետ կոմպլեքսագոյացման հաշվին.

$$2TeO_2 + HNO_3 = Te_2O_3(OH)NO_3,$$

$$TeO_2 + 6HCl = H_2TeCl_6 + 2H_2O:$$

Պոլոնիումի երկօքսիդը հիմքերի հետ փոխազդում է միայն հալույթում, իսկ թթուների հետ փոխազդեցության ժամանակ ցուցաբերում է հիմնային հատկություն.

$$PoO_2 + 2H_2SO_4 = Po(SO_4)_2 + 2H_2O:$$

PoO_2-ը հեշտությամբ փոխազդում է հալոգենաջրածինների հետ՝ առաջացնելով PoX_4 աղեր և H_2PoX_6 կոմպլեքսներ:

Po(IV) աղեր պարունակող լուծույթներին ամոնիումի հիդրոքսիդ կամ նատրիումի հիդրոքսիդի նոսր լուծույթ ավելացնելիս առաջանում է պոլոնիումի հիդրոքսիդ **$PoO(OH)_2$**, որն երկդիմի է:

Պոլոնիումի երկօքսիդը օքսիդավերականգնման ռեակցիաներ չի տալիս: Սելենի և տելուրի երկօքսիդներն ունեն և՛ վերականգնիչ և՛ օքսիդիչ հատկություններ, սակայն դրանց, հատկապես **SeO_2**-ի մոտ ավելի ուժեղ են արտահայտված օքսիդիչ հատկությունները.

$$ЭO_2 + 2SO_2 = Э + 2SO_3,$$

$$ЭO_2 + 4HI = 2I_2 + Э + 2H_2O:$$

Վերականգնիչ հատկություններ ցուցաբերում են միայն ուժեղ օքսիդիչների առկայությամբ.

$$3SeO_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O = 3H_2SeO_4 + 2KOH + 2MnO_2:$$

Ծծմբային անհիդրիդի նման **SeO_2**-ը և **TeO_2**-ը առաջացնում են թթուներ՝ **սելենային** և **տելուրային**, որոնք երկհիմն թթուներ են:

Սելենային թթուն, որը ջրում լավ լուծվող սպիտակ բյուրեղային նյութ է, ստացվում է **Se**-ը նոսր ազոտական թթվով օքսիդացնելիս.

$$3Se + 4HNO_3 + H_2O = 3H_2SeO_3 + 4NO:$$

Տելուրային թթուն տելուրի հիդրատացված երկօքսիդն է՝ **$TeO_2 \cdot XH_2O$**, որը սպիտակ նստվածքի ձևով ստացվում է տելուրի քառահալոգենիդների հիդրոլիզով.

$$TeCl_4 + (2 + X)H_2O = TeO_2 \cdot XH_2O + 4HCl:$$

H_2TeO_3-ի մոլեկուլը գոյություն չունի:

Թթուների ուժեղությունը **H_2SO_3 - H_2SeO_3 - H_2TeO_3** շարքում ընկնում է (աղյուսակ 7.5), քանի որ շառավղի աճման և էլեկտրաբացասականության նվազմանը զուգահեռ քալկոգենի ատոմը հիդրոքսիլ խմբերի թթվածնի ատոմներից թույլ է շեղում էլեկտրոնային խտությունը, որի հետևանքով թուլանում է **O - H** կապի բևեռվածությունը:

Աղյուսակ 7.5

$H_2ЭO_3$ թթուների հատկությունը

Հատկությունները	H_2SO_3	H_2SeO_3	H_2TeO_3
K_1, $H_2ЭO_3 \rightleftharpoons H^+ + HЭO_3^-$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
K_2, $HЭO_3^- \rightleftharpoons H^+ + ЭO_3^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$
E^o, (Ph 0), $H_2ЭO_3 + 4e + 4H^+ = Э + 3H_2O$	+0,45	+0,74	+0,56
E^o, (pH 14), $ЭO_3^{2-} + 4e^- + 3H_2O = Э + 6OH^-$	-0,66	-0,34	-0,41

Քանի որ H_2SeO_3-ը և H_2TeO_3-ը երկրորդ աստիճանում շատ թույլ են դիսոցվում, ապա հիմքով դրանց չեզոքացման ժամանակ ստացվում են երկու տեսակի աղեր՝ **միջին (սելենիտներ և տելուրիտներ)** և **թթվային (հիդրոսելենիտներ և հիդրոտելուրիտներ)**: Տելուրային թթուն ցուցաբերում է երկդիմի հատկություն, այսինքն՝ այն կարելի է պատկերացնել նաև $Te(OH)_4$-ի ձևով:

Տելուրիտներից, երկտելուրիտներից և **բազմատելուրիտներից** (որոնք ստացվում են TeO_2-ը հիմքերի հետ հալեցնելիս) բացի՝ հայտնի են աղեր, որոնք համապատասխանում են $Te(OH)_4$-ին: Օրինակ՝ $TeCl_4$-ը օժտված է աղի հատկությամբ (Te^{4+} կատիոն), այլ ոչ թե **քալոգենանհիդրիդի**, հայտնի է նաև **Te(IV) հիմնային** (հիդրոլիզված) նիտրատը՝ $Te(NO_3)_{4-n} \bullet n(OH)$:

Սելենային և **տելուրային** թթուների վերականգնիչ հատկություններն ավելի թույլ են արտահայտված, քան **ծծմբային** թթվինը, որը երևում է աղյուսակ 7.5-ում բերված ստանդարտ պոտենցիալների արժեքներից:

Ինչպես երևում է նկար 7.19-ից, H_2SO_3/S զույգի վոլտ-համարժեքը միացնող գծի թեքվածությունը ավելի ցածր է, քան H_2TeO_3/Te և H_2SeO_3/Se զույգերինը: Այդ պատճառով, ի տարբերություն S(IV) միացությունների, H_2SeO_3-ի և H_2TeO_3-ի օքսիդացումը բարձրարժեք օքսիդացման աստիճանների բավական բարդ է: Նկար 7.19-ից և աղյուսակ 7.5-ից երևում է, որ H_2TeO_3-ի օքսիդիչ հատկությունները, համեմատած H_2SO_3-ի հետ, ուժեղ են, իսկ Se(IV) միացությունները ցուցաբերում են ավելի ուժեղ օքսիդիչ հատկություններ, քան S(IV) և Te(IV) միացությունները: Օրինակ՝ սելենային թթուն օքսիդացնում է SO_2-ին մինչև ծծմբական թթու.

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O = Se + 2H_2SO_4:$$

Նույն ձևով է ընթանում նաև H_2TeO_3-ի և SO_2-ի միջև տեղի ունեցող ռեակցիան:

Նկ. 7.19. Թթվային (ա) և հիմնային (բ) միջավայրերում քալկոգենների համար վոլտ- համարժեք օքսիդացման աստիճան տրամագիրը:

Ինչպես երևում է տրամագրից, սելենային և տելուրային թթուների թերմոդինամիկական կայունությունը $Э^0$ և $ЭO_4^{2-}$ անհամամասնացման նկատմամբ ավելի բարձր է, քան H_2SO_3-ինը: Իրոք, H_2SO_3-ի վոլտ համարժեքը (nE^0) գտնվում է $Э^0$ և $ЭO_4^{2-}$ մասնիկների վոլտ-համարժեքը միացնող գծից բարձր, իսկ սելենային և տելուրային թթուներինը՝ ցածր:

Քանի որ $nE^0 = -\Delta G^o/F$ (որտեղ (G^0-ին $ЭO_3^{2-}$-ի, $Э^o$-ի և $ЭO_4^{2-}$-ի փոխարկման Գիբբսի էներգիան է, n-ը՝ այդ գործընթացին մասնակցող էլեկտրոնների թիվը, F-ը՝ ֆարադեյի հաստատունը, իսկ E^0-ն՝ ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալը), ապա նշված վոլտ-համարժեքների արժեքների փոխադարձ դիրքը նշանակում է, որ.

$$3H_2ЭO_3 \leftrightarrows Э + 2ЭO_4^{2-} + H_2O + 4H^+:$$

Հավասարակշռությունը ծծմբի համար տեղաշարժված է դեպի աջ, իսկ սելենի և տելուրի համար՝ դեպի ձախ:

7.31. ԵՌՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ($ЭO_3$) ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ծծմբի նման օդում **սելենի** և **տելուրի** այրման ժամանակ $ЭO_3$ բաղադրությամբ օքսիդներ ստացվում են շատ չնչին քանակությամբ:

Սելենական անհիդրիդը ստացվում է ֆոսֆորական անհիդրիդով սելենական թթվի ջրազրկումից, ինչպես նաև կալիումի սելենատը SO_3-ի հետ եռացնելիս.

$$H_2SeO_4 + P_2O_5 = SeO_3 + 2HPO_3,$$

$$K_2SeO_4 + SO_3 = K_2SO_4 + SeO_3:$$

Ցնդելի SeO_3-ը թորանջատում են վակուումում:

SeO_3-ը սպիտակ, խոնավածուծ պինդ նյութ է ($t_{հալ}$ = 119 ^{0}C), հեշտությամբ սուբլիմվում է, 185 ^{0}C-ից բարձր ջերմաստիճաններում քայքայվում է.

$$2SeO_{3(պ)} = 2SeO_{2(պ)} + O_2:$$

Պինդ սելենական անհիդրիդը կազմված է $(SeO_3)_4$ եռաչափերով միավորված SeO_4 քառանիստերից (նկ. 7.20):

Նկ.7.20. Սելենական անհիդրիդի $(SeO_3)_4$ քառաչափ մոլեկուլների կառուցվածքը:

Սելենական անհիդրիդը հատկություններով շատ նման է ծծմբական անհիդրիդին: Լուծվում է ջրում՝ առաջացնելով **սելենական** թթու: Սելենական անհիդրիդն ուժեղ օքսիդիչ է, այն քլորաջրածնին օքսիդացնում է մինչև քլոր, իսկ ֆոսֆորին՝ մինչև ֆոսֆորական անհիդրիդ.

$$SeO_3 + 2HCl = H_2SeO_3 + Cl_2,$$

$$5SeO_3 + 2P = 5SeO_2 + P_2O_5:$$

SeO_3-ի և օրգանական նյութերի խառնուրդները պայթում են:

Տելուրական անհիդրիդը (TeO_3) ստացվում է 350 ^{0}C-ում օրթոտելուրական թթվի ջրազրկումից: Այն պինդ նյութ է և ավելի անկայուն, քան SeO_3-ը:

Տելուրի պինդ եռօքսիդը կառուցված է շղթայում ընդհանուր գագաթներով միավորված TeO_6 ութանիստերից: Ծծմբական և սելենական անհիդրիդներին հակառակ՝

TeO_3-ը գործնականորեն ջրում չի լուծվում, բայց հեշտությամբ լուծվում է հիմքերում՝ առաջացնելով **տելուրատներ**:

Տելուրի եռօքսիդի օքսիդիչ հատկությունները **SeO_3**-ի համեմատությամբ ավելի թույլ են արտահայտված: Օրինակ՝ այն աղաթթվից **Cl_2** դուրս է մղում միայն տաքացման ժամանակ:

7.32. ՍԵԼԵՆԻ ԵՎ ՏԵԼՈՒՐԻ (VI) ՕՔՍՈԹԹՈՒՆԵՐԸ

Սելենը և տելուրը առաջացնում են **+6** օքսիդացման աստիճանով **օքսոթթուներ**:

Ինչպես նշվել է, **SeO_3**-ը, լուծվելով ջրում, առաջացնում է **սելենական** թթու (**H_2SeO_4**): Սելենական թթուն հիմնականում ստացվում է սելենային թթուն ջրածնի պերօքսիդի խիտ (**30 %**) լուծույթով օքսիդացնելիս.

$$H_2SeO_3 + H_2O_2 = H_2SeO_4 + H_2O:$$

Ստացվում է նաև բարիումի սելենատի և նոսր ծծմբական թթվի միջև ընթացող փոխանակման ռեակցիայով:

Տելուրական թթուն ստացվում է՝ ուժեղ օքսիդիչներով տելուրը կամ տելուրի երկօքսիդը օքսիդացնելով, ինչպես նաև փոխանակման ռեակցիայով, օրինակ՝

$$5Te + 6HClO_3 + 12H_2O = 5H_6TeO_6 + 3Cl_2,$$

$$5TeO_2 + 2KMnO_4 + 6HNO_3 + 12H_2O = 5H_6TeO_6 + 2KNO_3 + 2Mn(NO_3)_2,$$

$$BaTeO_4 + H_2SO_4 + 2H_2O = H_6TeO_6 + BaSO_4:$$

Քալկոգենների Э(VI) օքսոթթուների որոշ հատկություններ բերված են աղյուսակ 7.6-ում:

Աղյուսակ 7.6

Э(VI) օքսոթթուների հատկությունները

Հատկությունը	H_2SO_4	H_2SeO_4	H_6TeO_6
pK_1	-3,0	-1,0	7,7
pK_2	1,9	2,0	11
pK_3	-	-	14.5
$E^o(Э^{+6}/Э^{+4})$, (pH 0)	+0,16 (SO_4^{2-}/SO_2)	+1,15 (SeO_4^{2-}/H_2SeO_3)	+1,04 (H_6TeO_6/H_2TeO_3)
$E^o(Э^{+6}/Э^{+4})$, (pH 14)	-0,93 (SO_4^{2-}/SO_3^{2-})	+0,03 (SeO_4^{2-}/SeO_3^{2-})	+0,40 (H_6TeO_6/TeO_3^{2-})

Անջուր H_2SeO_4-ը անգույն, անկայուն, բյուրեղային նյութ է՝ կազմված SeO_4-ի աղ-ճատված քառանիստերի շերտերից, հալվում է 57 ^0C-ում քայքայմամբ.

$$2H_2SeO_4 = 2H_2SeO_3 + O_2:$$

Ձրային լուծույթում այն ծծմբական թթվի նման ուժեղ երկհիմն թթու է (աղյուսակ 7.6) և այդ պատճառով դրա ալկալիական և հողալկալիական մետաղների աղերը հիդ-րոլիզի չեն ենթարկվում:

Իր բաղադրությամբ, կառուցվածքով և հատկություններով **տելուրական** թթուն խիստ տարբերվում է ծծմբական և սելենական թթուներից:

Տելուրական կամ **օրթոտելուրական** թթուն՝ H_6TeO_6, անգույն, խոնավածուծ, պինդ նյութ է ($t_{հալ}$ = 136 ^0C), լավ լուծվում է ջրում, և ի տարբերություն H_2SO_4-ի և H_2SeO_4-ի՝ այն կառուցված է կանոնավոր TeO_6 ութանիստերից, որոնք պահպանվում են նաև լուծույ-թում: Այդպիսի կառուցվածքը պայմանավորում է H_6TeO_6-ի հատկությունների տարբե-րությունը H_2SO_4-ից և H_2SeO_4-ից: Ի տարբերություն ծծմբական և սելենական թթուների՝ տելուրական թթուն բնութագրվում է կենտրոնական ատոմի ավելի մեծ (6) կոորդինաց-ման թվով (ընդհանրապես, 5-րդ պարբերության տարրերին բնութագրական է թթվածնի հանդեպ 6 կոորդինացման թիվը):

Ծայրային թթվածնի ատոմների բացակայությունը, որոնք կարող էին ձգել տելուրի ատոմի էլեկտրոնային խտությունը և բևեռացնել H - O կապը, հաստատում է այն փաս-տը, որ տելուրական թթուն նույնիսկ ածխաթթվից թույլ թթու է: Օրթոտելուրական թթվի վեց ջրածինները կարող են տեղակալվել մետաղներով՝ առաջացնելով **օրթոտելուրատ-ներ,** օրինակ՝ Ag_6TeO_6 և Hg_6TeO_6:

Հիմքերի լուծույթով տելուրական թթուն տիտրվում է որպես երկհիմն թթու՝ առա-ջացնելով $M(TeO(OH)_5$ և $M_2(TeO(OH)_4$ բաղադրությամբ աղեր:

Տելուրական թթուն 160 ^0C-ում կորցնում է ջուր և փոխարկվում պոլիմերային H_2TeO_4 **մետա** ձևի, իսկ 200 ^0C-ում դրա ջրազրկումը հանգեցնում է TeO_3-ի առաջաց-ման, որը 400 ^0C-ում քայքայվում է TeO_2-ի և թթվածնի:

H_2SO_4 - H_2SeO_4 - H_6TeO_6 շարքում նկատվում է թերմոդինամիկական կայունության և օքսիդիչ հատկությունների ոչ միալար (մոնոտոն) փոփոխություն: Պարզվում է, որ սելենական թթուն և դրա աղերը թերմոդինամիկորեն ավելի անկայուն և ավելի ուժեղ օքսիդիչներ են, քան S^{+6}-ի և Te^{+6}-ի համապատասխան թթուները և աղերը:

Իրոք, սելենական թթուն խիտ աղաթթվից անջատում է քլոր, իսկ պղինձը, նույնիսկ ոսկին լուծում է առանց տաքացման.

$$H_2SeO_4 + 2HCl = H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O,$$

$$2Au + 6H_2SeO_4 = Au_2(SO_4)_3 + 3H_2SeO_3 + 3H_2O:$$

Խիտ սելենական թթվի և աղաթթվի խառնուրդում լուծվում է նույնիսկ պլատինը.

$$2\ H_2SeO_4 + 4HCl + Pt = PtCl_2 + SeO_2 + 4H_2O:$$

Սելենական թթուն բուռն կերպով փոխազդում է օրգանական նյութերի հետ (բջջանյութը նրա միջավայրում այրվում է): Նույնանման պայմաններում օրթոտելուրական թթուն իր օքսիդիչ հատկություններով զիջում է սելենական թթվին, բայց գերազանցում ծծմբական թթվին: Սելենական և տելուրական թթուների բաղադրության մեջ գտնվող սելենը և տելուրը հաճախ վերականգնվում են պարզ նյութերի:

Սելենական թթվի մեծ օքսիդիչ հատկությունը և փոքր անկայունությունը կապված են **S - O** կապի համեմատ **Se - O** կապի կայունության փոքրացմամբ, ինչն իր հերթին առաջանում է թթվածնի ատոմի **2s** և **2p** օրբիտալների էներգիաների ու չափսի համեմատ սելենի ատոմի չափսի և **4s** ու **4p** օրբիտալների ու թթվածնի ատոմի **2s, 2p** օրբիտալների փոխազդեցության (վերածածկման) փոքրացմամբ (**2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 4p** օրբիտալների էներգիան համապատասխանաբար կազմում է **-32,4, -15,9, -20,7, -17,6** և **-9,7** է.վ.):

Se(VI) – Te(VI) անցման ժամանակ օքսոմիացությունների կայունացումը և օքսիդիչ հատկությունների նվազումը պայմանավորված են SeO_4^{2-} քառանիստում **Se - O** կապի համեմատ Te_6^{2-} ութանիստում **Te - O** կապի կայունության մեծացմամբ: Տելուրի ատոմը սելենի ատոմի համեմատությամբ ունի ավելի մեծ շառավիղ, և դրան բնութագրական է **6** կոորդինացման թիվը: Կոորդինացվող թթվածնի ատոմների թվի ավելացումը հանգեցնում է կապակցող մոլեկուլային օրբիտալներում էլեկտրոնների թվի ավելացման և համապատասխանաբար կապի կայունության բարձրացման:

Սելենատներն իրենց հատկություններով և կառուցվածքով նման են սուլֆատներին: Սելենատները ստացվում են հիմնային հալույթում սելենի կամ սելենի երկօքսիդի օքսիդացումից.

$$SeO_2 + Na_2O_2 = Na_2SeO_4:$$

Սելենատները սուլֆատների նման առաջացնում են $MAl(SeO_4) \cdot 12H_2O$ բաղադրությամբ շիբեր: Ի տարբերություն սուլֆատների՝ հողալկալիական մետաղների սելենատները քայքայման ժամանակ առաջանում են սելենիտներ օրինակ՝

$$2CaSeO_4 = 2CaSeO_3 + O_2:$$

Տելուրիտների հալույթը թթվածնով կամ KNO_3-ով օքսիդացնելով՝ ստացվում են Me_6TeO_6, Me_4TeO_5 և Me_2TeO_4 բաղադրության **տելուրատներ**, որոնք ունեն բարդ պոլիմերային կառուցվածք: Տելուրատները սուլֆատներին և սելենատներին նմանաձև չեն: Տելուրատներից լուծելի են միայն ալկալիական մետաղների որոշ աղեր, օրինակ՝ Na_6TeO_6-ը, որը հիդրոլիզի պատճառով հնարավոր չէ ջրային լուծույթում ստանալ, այն ստանում են տելուրական թթուն NaOH-ի հետ հալեցնելիս.

$$H_6TeO_6 + 6NaOH = Na_6TeO_6 + 6H_2O:$$

Խոնավ օդում Na_6TeO_6-ը դանդաղ փոխարկվում է թթու աղի՝ $Na_2H_4TeO_6$, որը ստացվում է նաև ջրային լուծույթում տելուրական թթուն հիմքով չեզոքացնելիս: Ուժեղ տաքացման ժամանակ այն քայքայվում է.

$$2Na_2H_4TeO_6 = 2Na_2TeO_3 + O_2 + 4H_2O:$$

Պոլոնիումի եռօքսիդը քիչ է ուսումնասիրված: Կան հիմքեր՝ ենթադրելու, որ PoO_3-ը և դրան համապատասխանող հիդրատը՝ $PoO_3 \cdot nH_2O$, իրենց հատկություններով մոտ են Te(VI)-ի նման միացություններին, բայց ավելի թույլ են թթվային հատկություններով: Ենթադրվում է, որ PoO_3-ը ստացվում է պոլոնիումի փոքր քանակությունների (հետքեր) անոդային օքսիդացումով:

7.33. ՍԵԼԵՆԻ ԵՆԹԱԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵԻ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԸ

S - Se -Te - Po և F - Cl - Br - I շարքերում ատոմների չափերի մեծացմանը զուգահեռ Э - X կովալենտ կապի ամրությունը թուլանում է, իսկ իոնական բնույթը՝ ուժեղանում:

Սելենի ենթախմբի տարրերի **ցածրարժեք** հալոգենիդները ստացվում են՝ քանակաչափական հարաբերությամբ պարզ նյութերի ռեակցիայով,կամ բարձրարժեք հալոգենիդները հենց նույն տարրով վերականգնելով.

$$4Te + Br_2 = 2Te_2Br,$$
$$SeX_4 + 3Se = 2Se_2X_2 \ (X = Cl, Br):$$

Սելենի և տելուրի **ցածրարժեք ֆտորիդներն** (Se_2F_2, Te_2F_2) ունեն նույն կառուցվածքային իզոմերները և հատկությունները, ինչ S_2F_2-ը:

Սելենի ենթախմբի տարրերի **երկհալոգենիդներից** հաստատված է միայն $PoCl_2$-ի և $PoBr_2$-ի գոյությունը:

Պոլոնիումի երկհալոգենիդները, որոնք ստացվում են տարրերի անմիջական սինթեզով կամ քառահալոգենիդների վերականգնմամբ, վառ կարմիր գույնի բյուրեղային նյութեր են՝ բարձր հալման ջերմաստիճաններով ($PoCl_2$՝ 355 ^{0}C, $PoBr_2$՝ 270 ^{0}C), որոնք քայքայվում են պոլոնիումի սեփական α-ճառագայթման ազդեցության տակ:

Այդ տարրերի **քառահալոգենիդները** ստացվում են օքսիդների կամ պարզ նյութերի հալոգենացմամբ.

$$ЭO_2 + 2X_2 + 2C = ЭX_4 + 2CO,$$

$$SF_4 + SeO_2 = SeF_4 + SO_2:$$

SeF_4-ի մոլեկուլի կառուցվածքը SF_4-ի նման գազային ֆազում նկարագրվում է վալենտային զույգերի վանման մոդելով:

SeF_4-ի մոլեկուլի երկրաչափական ձևը եռանիստ երկբուրգն է՝ չբաժնված էլեկտրոնային զույգով՝ հասարակածային դիրքորոշմամբ (նկ. 7.21): Չբաժանված էլեկտրոնային զույգի առկայությունը հանգեցնում է կառուցվածքի խիստ շեղման:

ա բ

Նկ. 7.21. Գազ ֆազում SeF_4 մոլեկուլի կառուցվածքը (ա) և պինդ TeF_4-ի կառուցվածքը (բ):

Չբաժանված էլեկտրոնային զույգի ազդեցությունը SeF_4-ի դեպքում ավելի ուժեղ է: **Սելենի** և **տելուրի քառաֆտորիդներն** ունեն պոլիմերային կառուցվածք, դրանք նույնպես համարվում են ֆտորացնող միջոց, ընդ որում՝ TeF_4-ը ազդում է ավելի արդյունավետ: Տելուրի քառաֆտորիդը ֆտորացնում է SiO_2-ը և փոխազդում է Cu-ի, Ag-ի, Au-ի և Ni-ի հետ՝ առաջացնելով նշված մետաղների ֆտորիդներ և տելուրիդներ:

Սելենի և տելուրի քառահալոգենիդները քառաչափեր են՝ $Э_4X_{16}$, ունեն խորանարդային կառուցվածք, որոնց գագաթներում հալոգենների և քալկոգենների ատոմները հաջորդում են իրար (նկ. 7.22):

Նկ. 7.22. $TeCl_4$-ի կառուցվածքը:

Բոլոր քառահալոգենիդները, բացառությամբ $TeBr_4$-ի և TeI_4-ի (որոնք սենյակային ջերմաստիճանում ջրի հետ չեն փոխազդում, հեշտությամբ հիդրոլիզվում են մինչև համապատասխան թթու և փոխազդում են մետաղների հալոգենիդների հետ՝ առաջացնելով կոմպլեքս միացություններ.

$$SeF_4 + 3H_2O = H_2SeO_3 + 4HF,$$

$$TeF_4 + 2KF = K_2[TeF_6],$$

$$PoCl_4 + 2KCl = K_2[PoCl_6]:$$

$[SeCl_6]^{2-}$, $[TeF_6]^{2-}$ և $[PoI_6]^{2-}$ կոմպլեքսային իոնները ուղղանկյուն ութանիստներ են:

Ի տարբերություն սելենի և տելուրի քառահալոգենիդների՝ **պոլոնիումի քառահալոգենիդներն** աղանման են: Պոլոնիումի բոլոր քառահալոգենիդները ստացվում են կա՛մ տարրերի ուղղակի սինթեզով, կա՛մ PoO_2-ի և չոր HX-ի փոխազդեցությամբ (տաքացման պայմաններում):

Սելենի և **տելուրի** համար բարձրարժեք հալոգենիդներից հայտնի են **հեքսաֆտորիդները** և որոշ **խառը** հալոգենիդներ՝ $TeClF_5$ և $TeBrF_5$:

Սելենի հեքսաֆտորիդը ջրի հանդեպ իր վերաբերմունքով հիշեցնում է SF_6-ին, բայց KI-ի և $Na_2S_2O_3$-ի ջրային լուծույթներում քայքայվում է: Տելուրի հեքսաֆտորիդը ջրում լիովին արագ հիդրոլիզվում է:

Սելենի և տելուրի հեքսաֆտորիդներում Se-ի և Te-ի ատոմները ավելի քիչ խտությամբ են էկրանացված ֆտորի ատոմներով, քան S-ը SF_6-ում: Այդ պատճառով հնարավոր է SeF_6-ում՝ Se-ի, հատկապես TeF_6-ում՝ Te-ի կոորդինացման հագեցում, այսպես՝ TeF_6-ը 250 ^{0}C-ում փոխազդում է CsF-ի հետ՝ առաջացնելով $Cs_2[TeF_8]$:

Տելուրի և հատկապես **սելենի** միացությունները թունավոր են, ինչպես արսենի միացությունները: Դրանցով թունավորված օրգանիզմից և արտաշնչած օդից արձակվում է շատ տհաճ հոտ: Սելենի միացությունները մաշկի վրա ընկնելիս առաջացնում են ցան և ցավոտ բարդություններ:

7.34. ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՈՒՄԸ 16-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՄԱՍՆԱԿՑՈՒԹՅԱՄԲ

Պարբերական համակարգի 16-րդ խմբի տարրերը արտաքին էլեկտրոնային մակարդակում ունեն **6**-ական էլեկտրոն, որը մոտ է ազնիվ գազերի տեսակի **8** էլեկտրոնային թաղանթի լրացմանը: Ըստ արժեքային կապերի եղանակի, եթե հաշվի չառնվի դեռևս չկազմավորված **d** թաղանթների օգտագործման հնարավորությունը, ի վիճակի են ընդունելու միայն մեկ էլեկտրոնային զույգ: Արտաքին էլեկտրոնային մակարդակում էլեկտրոնների մեծ թվի առկայությունը խոչընդոտում է այդտեղ դոնորային զույգ էլեկտրոնների տեղադրմանը, քանի որ առաջանում է միջէլեկտրոնային վանման մեծ աճ, ինչն իր հերթին պատճառ է դառնում ատոմի չափսի մեծացման: Այսպիսով՝ **16**-րդ խմբի կենտրոնական ատոմին (ակցեպտորին) դոնոր ատոմի (կամ իոնի) էլեկտրոնային զույգի փոխանցման միջոցով կոմպլեքսագոյացումը շատ դժվարանում է: Սակայն հայտնի են այնպիսի կոմպլեքս միացություններ, որոնցում **16**-րդ խմբի տարրերի ատոմները կատարում են կենտրոնականի դեր: Կոմպլեքս միացությունները, որտեղ **թթվածինը** կատարում է լիգանդները կոորդինացնող կենտրոնական ատոմի դեր, բավականին շատ են: Դրանցից են՝ ծերացման ենթարկված հիդրոքսիդները, թույլ թթուների աղերի հիդրոլիզի արգասիքները (օրինակ՝ երկաթի (III) ացետատի) և այլն: $Fe^{III}_3O(CH_3COO)_7$-ի նման միացություններում կենտրոնական ատոմը կատարում է էլեկտրոնային զույգերի դոնորի դեր, մինչդեռ ըստ կոորդինացման քիմիայի՝ կենտրոնական ատոմի և լիգանդի միջև դոնոր-ակցեպտոր դերերը պետք է բաշխվեն հակառակ ձևով: Դերերի այդպիսի «փոխակերպումը», իհարկե, պայմանավորված է թթվածնի արժեքային թաղանթում էլեկտրոնների մեծ խտությամբ:

Քալկոգենները, ունենալով թթվածնի համեմատ ավելի մեծ ատոմի չափսեր, փոքր էլեկտրաբացասականություն և ազատ **d** օրբիտալներ, ավելի հաճախ են կենտրոնական ատոմի դերում մասնակցում կոմպլեքսագոյացմանը: Այդպիսի կոմպլեքս միացությունների թվին են պատկանում վերը դիտարկված ծծմբի ենթախմբի տարրերի հեքսահալոգենիդները, ինչպես նաև տելուրական թթուն, որի **[Te(OH)$_6$]** բանաձևը թույլ է տալիս դրան դասել հիդրոկոմպլեքսների շարքին: Բայց և այնպես, կոմպլեքսագոյացման մեջ 16-րդ խմբի տարրերը հիմնականում կատարում են **լիգանդի** դեր: **Թթվածին** պարունակող բոլոր բարդ միացությունները, սկսած պարզ թվացող ջրից և վերջացրած սպիտակուցներով և նուկլեինաթթուներով, ընդունակ են տեղավորելու թթվածնի դոնոր ատոմների էլեկտրոնային զույգերը որպես կենտրոնական ատոմ հանդես եկող ավելի էլեկտրադրական մետաղ-տարրերի օրբիտալների վրա՝ առաջացնելով դոնորակցեպ-

տորային կապ: Այնպիսի անօրգանական թթվածին դոնորային լիգանդները, ինչպիսիք են՝ NO_3^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-} և այլ օքսոանիոնները, կոորդինացվում են մետաղ տարրերի (ակցեպտոր) կողմից՝ դոնորակցեպտորային կապի առաջացման հաշվին: Ծծումբ պարունակող լիգանդները, այդ թվում՝ սուլֆատ և սուլֆիտ անիոնները, նույնպես մասնակցում են կոմպլեքսագոյացմանը: Լիգանդի հատկություններով է օժտված նաև թիոմիզանյութը (թիոածխաթթվի երկամիդը)՝ $SC(NH_2)_2$: Հարկ է նշել նաև թիոաղերը, որոնք առաջանում են մետաղների բազմալիցք կատիոնների կողմից սուլֆիդային ծծմբի կոորդինացման հետևանքով, օրինակ՝ թիանագատ իոնները՝ $[SnS_3]^{2-}$:

Որպես լիգանդ կարող է հանդես գալ անցման շարքի մետաղների կոմպլեքս միացությունների մեջ կենտրոնական ատոմի կողմից թթվածնի կամ ծծմբի ատոմների միջոցով միատեղակալված կամ երկտեղակալված ծծմբային գազը, օրինակ՝ $[Fe_2(CO)_8(\mu - SO_2)_2]$:

Սելենը և **տելուրը** լիգանդի դեր կատարում են $Э^{2-}$, SeO_4^{2-} և TeO_3^{2-} անիոնների ձևով:

Բնական է, որ 16-րդ խմբի ամենածանր և «ամենամետաղ» **պոլոնիումն** ավելի քիչ ընդունակ է լինելու լիգանդի դոնորային ատոմ, և այն ավելի հակված է ցուցաբերելու կենտրոնական ատոմի դեր: Սակայն ինչպես պոլոնիումի քիմիան, այնպես էլ դրա կոորդինացիոն քիմիան է քիչ է ուսումնասիրված:

7.35. ՔԱԼԿՈԳԵՆՆԵՐԻ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ՈՐՈՇ ԴԵՐԸ

Թթվածինը կարևորագույն դերակատարում ունի կենսաքիմիական գործընթացների գերակշռող մասում: Թթվածինը մտնում է կենսականորեն անհրաժեշտ բոլոր օրգանական միացությունների բաղադրության մեջ՝ սպիտակուցներ, ճարպեր, ածխաջրեր, որոնց օքսիդացման արդյունքում կենդանի օրգանիզմը կարողանում է գոյատևել: Շնչառությունը նույնպես իրականացվում է թթվածնի միջոցով:

Անցնելով արյան մեջ՝ թթվածինը միանում է հեմոգլոբինի երկաթ (II) իոնի հետ և առաջացնում **օքսոհեմոգլոբին**: Վերջինս հեշտությամբ դիսոցվում է, ինչն էլ հեշտացնում է թթվածնի հետագա պոկումը հեմոգլոբինից և դիֆուզումը մազանոթների միջոցով հյուսվածքների մեջ: Դիֆուզիայի անհրաժեշտ արագություն ապահովելու համար թթվածնի քանակությունը արյան մեջ պետք է մեծ լինի:

Օքսիդացման ռեակցիայի արդյունքում անջատվում է ջուր և ածխաթթու գազ, իսկ հյուսվածքներում կուտակվում է անջատված էներգիան: Օրգանիզմում թթվածնի ցածր պարունակությունը հանգեցնում է դրա պաշտպանունակության թուլացման:

Օտար մարմիններից օրգանիզմը պաշտպանող բջիջները կոչվում են **ֆագոցիտներ**, որոնց մեջ թթվածինը վերականգնվում է մինչև ենթապերօքսիդային իոն, այնուհետև առաջանում է **$HO_2^{\bullet}$ պերօքսիդային ռադիկալ**, որը խթանում է ռադիկալաշղթայական մեխանիզմով օտար **RH** օրգանական նյութի օքսիդացման ռեակցիան.

$$O_2 + e \longrightarrow O_2^-$$

$$O_2^- + H_2O \longrightarrow HO_2^{\cdot} + OH^-,$$

$$HO_2^{\cdot} + RH \longrightarrow H_2O_2 + R^{\cdot}.$$

Այդ գործընթացները դանդաղում են թթվածնի պակասի դեպքում, և արդյունքում ընկնում է օրգանիզմի դիմադրողականությունը վարակիչների նկատմամբ:

Ծծումբը կենդանի օրգանիզմներում և բույսերում իր պարունակությամբ զիջում է թթվածնին (**0,16 %** կենդանի օրգանիզմում և **0,05 %** բույսերում), այնուամենայնիվ, այն նույնպես **մակրոտարր** է, և ինչպես թթվածինը՝ կյանքի համար անհրաժեշտ: Մարդու օրգանիզմին անհրաժեշտ ծծմբի քանակը օրական կազմում է **5 գ**:

Օրգանիզմի հիմնական ամինաթթուներից ցիստինը, ցիստեինը, մետիոնինը, շատ սպիտակուցներ, հորմոններ (ինսուլին) և վիտամիններ պարունակում են ծծումբ: Կենդանիների և մարդու օրգանիզմում առաջանում են ծծմբի օքսիդացման վերջնանյութեր՝ բազմաթիոնային թթուներ՝ $H_2S_xO_6$ ընդհանուր բանաձևով (**X = 3 - 6**), որոնք ունեն հակամիկրոբային և հակապարազիտային հատկություն:

Ծծումբ պարունակող ամինաթթուներում, որպես կանոն, կան թիոլային կամ երկսուլֆիդային կապեր, որոնք ենթարկվում են դարձելի օքսիդավերականգնման ռեակցիայի.

$$R_1 – S – S – R_2 \leftrightarrows R_1SH + R_2SH:$$

Դա պաշտպանում է օրգանիզմը ճառագայթաակտիվ ախտահարումից, քանի որ իոնացնող ճառագայթումից հիդրոսուլֆիդային խմբերը փոխարկվում են պակաս ակտիվ **$RS^{\bullet}$** ռադիկալի:

Ինչպես հայտնի է, **սելենը** պատկանում է **միկրոտարրերի** շարքին (**10^{-5} - 10^{-7} %**): Երկար տարիներ սելենը համարվել է թույն, և, իհարկե, սելենի մեծ քանակների թունա-

վոր լինելը կասկած չի հարուցում, սակայն դրա փոքր քանակները կենսականորեն անհրաժեշտ են: Առողջությանը բավարար է օրական ընդունել **0,00001գ** սելեն: Սելենը մարդու օրգանիզմ է անցնում սննդի միջոցով (**35-110 մգ**՝ տարեկան): Սելենի պարունակությունը արյան մեջ կազմում է **35-110 մմոլ/լ**: Սելենը հիմնականում կուտակվում է լյարդում և երիկամներում, իսկ մեծ քանակների դեպքում առաջին հերթին կուտակվում է եղունգներում և մազերում:

Քանի որ սելենը ծծմբի նմանակն է, ապա այն օրգանիզմում որոշ միացություններում փոխարինում է ծծմբին: Սելենի միացությունները և վիտամին **E**-ն հակաօքսիդիչներ են և ամրացնում են իմունային համակարգը: Կենդանի օրգանիզմում դրանք չեն փոխազդում, սակայն կենսաբանական տարբեր գործընթացներում փոխարինում են միմյանց: Սելենը կասեցնում է բջիջների պարունակության օքսիդացումը ու դրանց ձևափոխումը, նաև գենետիկական խախտումները: Սելենը անհրաժեշտ է սրտամկանի և արյունատար անոթների լավ աշխատանքի համար: Այն կանխարգելում է լյարդի հիվանդությունները:

Թեկուզ չնչին չափով ցանկացած բույս պարունակում է սելեն: Սելենի հիմնական աղբյուր են հանդիսանում եգիպտացորենը, սխտորը, ձուն և ձկնամթերքը: Հետաքրքիր է, որ կերակրող մոր կաթի մեջ սելենի պարունակությունը կրկնակի մեծ է, քան կովի կաթի մեջ:

Օրգանիզմում սելենի ավելցուկը թունավոր է, դրա պարունակության մեծացման դեպքում մարդիկ կորցնում են մազերը և եղունգները, այդպիսի հիվանդությունը անվանվում է **«սելենոզ»**: Թունավոր **Hg**-ի և **Cd**-ի հետ սելենի տարբեր միացություններ առաջացնելու հատկությունը օգտագործվում է այդ մետաղներով թունավորումները կանխելու համար, քանի որ սելենը նպաստում է **Hg**-ի և **Cd**-ի միացմանն այնպիսի ակտիվ կենտրոնների հետ, որոնց վրա դրանց թունավոր ազդեցությունը չի նկատվում:

Տելուրը՝ որպես միկրոտարր, նույնպես հայտնաբերվել է կենդանի օրգանիզմում, սակայն նրա քանակները դեռևս պարզված չեն: Տելուրի ավելցուկի դեպքում օրգանիզմի թիոմիացություններում ծծումբը փոխարինվում է տելուրով, որը հանգեցնում է խմորիչների գործունեության դանդաղեցման:

Օրգանիզմի վրա **պոլոնիումի** ազդեցության մասին տվյալներ չկան, որը պայմանավորված է բնության մեջ պոլոնիումի չափազանց փոքր քանակով, սակայն որպես ճառագայթաակտիվ տարր՝ դրա վնասակար ազդեցությունը օրգանիզմի վրա ակնհայտ է:

ԳԼՈՒԽ 8

ՊԱՐԲԵՐԱԿԱՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ 17-ՐԴ ԽՈՒՄԲ

8.1. ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐ

Պարբերական համակարգի 17-րդ խմբի տարրերն են՝ **ֆտորը՝** $_{9}$**F**, **քլորը՝** $_{17}$**Cl**, **բրոմը՝** $_{35}$**Br, յոդը՝** $_{53}$**I**, և **աստատը՝** $_{85}$**At:** Այս տարրերի ընդհանուր անվանումը՝ **հալոգեններ** (հունարեն – «աղ ծնողներ»), պայմանավորված է նրանով, որ մետաղների հետ դրանց առաջացրած միացությունների մեծ մասը աղեր են (**NaF**, **KCl**, **CaI_2** և այլն):

Հալոգենների էլեկտրոնային կառուցվածքը և որոշ բնութագրական հատկություններ բերված են աղ. 8.1-ում:

Աղյուսակ 8.1

17-րդ խմբի տարրերի հատկությունները

Հատկությունները	F	Cl	Br	I	At
Հիմնական վիճակում էլեկտրոնային ուրվագիծը	$[He]2s^2 2p^5$	$[Ne]3s^2 3p^5$	$[Ar]3d^{10}4s^2 4p^5$	$[Kr]4d^{10}5s^2 5p^5$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^5$
Իոնացման էներգիան I_1, կՋ/մոլ	1682	1255	1143	1009	930
էլեկտրոնային խնամակցության էներգիան, կՋ/մոլ	333	349	325	295	270
էլեկտրաբացասականությունը՝ ըստ Պոլինգի ըստ Օլլրեդ-Ռոխովի	4,00 4,10	3,20 2,83	3,00 2,48	2,70 2,21	2,20 1,96
Ատոմային շառավիղը, նմ	0,039	0,073	0,085	0,104	հայտնի չէ
Կայուն օքսիդացման աստիճանները	-1,0	-1, 0, +1, +3, (+4), +5, (+6), +7	-1, 0,+1, +3, (+4),+5,+7	-1, 0, +1, +3, +5, +7	-1, 0, +5

Հիմնական վիճակում հալոգենների ատոմներն ունեն ns^2np^5 էլեկտրոնային ուրվագիծ: Կախված էլեկտրոնային կառուցվածքի յուրահատկություններից՝ հալոգենները բաժանվում են երկու ենթախմբի՝ **տիպիկ տարրեր** (F և Cl) ու **բրոմի ենթախումբ** (Br, I և At):

Հալոգենների խմբում X^0 ատոմների և X^-, X^{+7} իոնների չափսերը F - At շարքում օրինաչափորեն մեծանում են, ինչի պատճառով էլ շարքում տեղի է ունենում տիպիկ **ոչ մետաղական** հատկությունների (F_2) անցում տիպիկ **մետաղականի** (At): Որոշ չափով մետաղական հատկություններ ցուցաբերում է նաև **յոդը**, օրինակ՝ անջուր սպիրտի միջավայրում տեղի է ունենում հետևյալ փոխազդեցությունը.

$$2I_2 + 3AgNO_3 = 3AgI + I(NO_3)_3,$$

այն դեպքում, երբ նման փոխազդեցությունը **քլորի** հետ համարվում է N_2O_5-ի ստացման եղանակ.

$$2Cl_2 + 4AgNO_3 = 4AgCl + 2N_2O_5 + O_2:$$

Հայտնի են I^{+3}-ի ավելի կայուն աղեր՝ $I_2(SO_4)_3$ և IPO_4, որոնց էլեկտրոլիզի ժամանակ (անջուր միջավայրում) կատոդի վրա անջատվում է յոդ:

Ֆտորի ատոմի արժեքային էլեկտրոներին նախորդում է հելիումի, իսկ քլորին՝ նեոնի «կոշտ» էլեկտրոնային ամպը: Ֆտորի արժեքային էլեկտրոները թույլ են էկրանացված միջուկից, ինչը հանգեցնում է միավոր ծավալում էլեկտրոնային մեծ խտության և, համապատասխանաբար, փոքր շառավիղի, իոնացման էներգիայի և էլեկտրաբացասականության բարձր արժեքների: Դրա հետևանքով ֆտորն ունի միայն 0 և -1 օքսիդացման աստիճաններ, չնայած հայտնի է F^+OClO_3 կովալենտային միացությունը, որտեղ ֆտորին ձևական վերագրվում է +1 օքսիդացման աստիճան: Նշված միացությունում (այն անկայուն է և հեշտությամբ քայքայվում է ջրով) ֆտորը օքսոանիոնի հետ կապված է թթվածնի կամրջակային ատոմով:

Հալոգենների ատոմների էլեկտրոնային խնամակցության արժեքները մեծ են, ընդ որում՝ **քլորի** համար այն առավելագույնն է: Էլեկտրոնի հանդեպ ֆտորի ցածր խնամակցությունը սովորաբար բացատրվում է ատոմի փոքր չափսերով և դրա հետևանքով F^- իոնի առաջացման ժամանակ արտաքին էլեկտրոնային ամպում էլեկտրոնային վանողության ուժեղ աճով:

Բրոմի և **յոդի** ատոմների արտաքին էլեկտրոնային ամպերից առաջ կան նշանակալիորեն ավելի «փխրուն», հեշտ ձևափոխվող 18 էլեկտրոնային ամպեր, համապատասխանաբար, բրոմի մոտ՝ մեկ, իսկ յոդի մոտ՝ երկու: **Աստատն** ունի մեկ 32 և երկու

18 էլեկտրոնային ամպեր: Այսինքն՝ չնայած հալոգենների ատոմների արտաքին էլեկտրոնային շերտերի կառուցվածքները նույնն են, սակայն դրանց «ներքին» էլեկտրոնային կառուցվածքները տարբեր են, և այդ պատճառով քլորի, հատկապես ֆտորի միացությունների հատկություններն էապես տարբերվում են դրանց ծանր նմանակների միացությունների հատկություններից:

Ֆտորից յոդ անցման ժամանակ ատոմների չափսերը և հնարավորին կոորդինացման թվերը աճում են, իսկ իոնացման էներգիան և էլեկտրաբացասականությունը՝ նվազում (ատոմի շառավղի մեծացման պատճառով), այսինքն՝ **-1** լիցքով լիցքավորելու ձգտումը նույն շարքում նվազում է, որի պատճառով նախորդ հալոգենը հաջորդին դուրս է մղում -1 լիցքով լիցքավորված միացություններից, օրինակ՝

$$F_2 + 2Cl^- = Cl_2 + 2F^- :$$

Հալոգենները տիպիկ ոչ մետաղներ են, վերականգնիչների ազդեցությամբ փոխարկվում են հալոգենիդ իոնի՝ X^- (ուժեղ **օքսիդիչներ** են): Հալոգենիդների իոնային բնույթը կարգաթվի աճմանը զուգահեռ մի քիչ փոքրանում է, ինչը էլեկտրաբացասականության նվազման հետևանք է: Վերջինիս պատճառով նվազում են նաև հալոգենների օքսիդիչ հատկությունները, որը հստակորեն երևում է հալոգենաջրածինների առաջացմամբ հալոգենների և ջրածնի փոխազդեցության ռեակցիաներից.

$$X_2 + H_2 = 2HX,$$

Ֆտորը ջրածնի հետ փոխազդում է մթության և սառը պայմաններում՝ պայթյունով, **քլորը՝** լույսի ազդեցության տակ, բայց ավելի լավ՝ տաքացման պայմաններում՝ նորից պայթյունով (երկու դեպքում էլ պայթման պատճառը ռեակցիայի շղթայական մեխանիզմն է), **բրոմը՝** անպայման տաքացնելիս, իսկ **HI** գրեթե չի առաջանում, քանի որ փոխազդեցությունը տեղի է ունենում մոտ **450** ^{0}**C**-ում, որում էլ այն քայքայվում է, այսինքն՝ ռեակցիան դարձելի է: Հակառակը, ներքևից վերև շարքում օքսիդանալու հատկությունը թուլանում է, օրինակ՝ **յոդը** փոխազդում է ազոտական թթվի հետ որպես տիպիկ վերականգնիչ.

$$3I_2 + 10HNO_3 = 6HIO_3 + 10NO + 2H_2O:$$

Ավելի էլեկտրաբացասական տարրերի հետ առաջացրած միացություններում հալոգենները ցուցաբերում են «դրական» օքսիդացման աստիճան: Դրանք ավելի ուժեղ օքսիդիչներ են, քան հալոգենները, ինչը երևում է դրանց և հալոգենների փոխազդեցությունից (կքննարկվի հալոգենների թթվածնային միացությունների բաժնում):

Ըստ ստանդարտ պոտենցիալների արժեքների՝ X^{+1} միացությունների օքսիդիչ ակտիվությունը փոխվում է **Cl > Br > I** շարքով, X^{+5}-ինը՝ **Br ≈ Cl > I**, իսկ X^{+7}-ինը՝ **Br > I > Cl** շարքով, ինչը համապատասխանում է երկրորդային պարբերականությանը: Կինետիկորեն ավելի անկայուն են յոդի միացությունները՝ **յոդատները** և **պերյոդատները**:

X^+ ջրային լուծույթում հայտնի չեն միացություններ, որոնցում հալոգենների ատոմները պետք է հանդիսանան մեկարժեք կատիոններ, քանի որ իոնացման էներգիայի ծախսը չի փոխհատուցվում բյուրեղական ցանցի և սոլվատացման էներգիաներով, սակայն անջուր միջավայրում ստացվում են պարզ և կոմպլեքս միացություններ, որոնցում հալոգենների ատոմները գտնվում են **+1** օքսիդացման աստիճանում, օրինակ՝

$$Cl_2 + HSO_3F = Cl^+[SO_3F]^- + HCl,$$

$$2I_2 + 2C_5H_5N = [I(C_5H_5N)_2]^+[I_3]^- :$$

Հայտնի են հալոգենների X_2^+ և X_3^+ բազմակատիոններ, ինչպես նաև միացություններ, որոնք պարունակում են բազմահալոգենիդների անիոնային ձևը՝ X_3^-, X_5^- և այլն:

Աստատն իր հատկություններով հիշեցնում է յոդին, օրինակ՝ նույնականացված են **HAt, CH_3At** և **$Ba(AtO_2)_2$** միացությունները, սակայն, At^{+7} բարձր օքսիդացման աստիճանով միացություններ հայտնի չեն:

Գազային, հեղուկ և **պինդ** վիճակներում հալոգենները կազմված են երկատոմանի X_2 մոլեկուլներից, որոնց առաջացման ժամանակ անջատվում է մեծ քանակությամբ էներգիա (աղ. 8.2):

Աղյուսակ 8.2

Հալոգենների ֆիզիկական հատկությունները

Հատկությունը	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Գույնը	դեղնա-նարնջագույն	դեղնա-կանաչ	կարմրա-գորշ	մանուշակագույն (գոլորշի) սև (բյուրեղներ)
$t_{հալ}$, ^0C	-220	-100	-7	114 (բյուրեղ)
$t_{եռ}$, ^0C	-188	-34	-59	185 (բյուրեղ)
X–X կապի հոմոլիտիկ խզման էներգիան, կՋ/մոլ	159	243	193	151 (գոլորշի)
X–X կապի հետերոլիտիկ խզման էներգիան, կՋ/մոլ	1510	1150	1011	866 (գոլորշի)

Հալոգենների հալման և եռման ջերմաստիճանները **F_2 - I_2** շարքում միալար աճում են, ինչը բացատրվում է նրանով, որ պինդ վիճակի բերված հալոգեններն ունեն **մոլե-**

կուլային տեսակի բյուրեղական կառուցվածք: Ընդ որում՝ ներմոլեկուլային կապի թուլացմանը զուգահեռ մեծանում է միջմոլեկուլային կապը:

Եթե բյուրեղային կառուցվածքի հանգույցներում գտնվեին ոչ թե X_2 մոլեկուլներ, այլ X^0 ատոմներ, ապա կառաջանար **ատոմային** տեսակի բյուրեղական կառուցվածք, և պետք էր սպասել հակառակ օրինաչափություն, այսինքն՝ խմբում վերևից ներքև ատոմների միջև կովալենտային կապը կթուլանար, որը և կպայմանավորեր ատոմային կառուցվածքով նյութերի հալման և եռման ջերմաստիճանների անկումը: Դրա հետ մեկտեղ հալոգենների մոտ կայուն ատոմային կառուցվածք չի կարող առաջանալ արտաքին էլեկտրոնային մակարդակում քիչ թվով չզույգված էլեկտրոնների պատճառով և դրան համապատասխան՝ յուրաքանչյուր ատոմի առաջացրած քիչ թվով կովալենտային կապերով: Դրա հետևանքը մոլեկուլների առաջացման ճանապարհով հալոգենների ատոմների արտաքին էլեկտրոնային թաղանթների լրացումն է:

Միջմոլեկուլային կապը կովալենտային մոլեկուլների միջև շատ թույլ է և գոյություն ունի մոլեկուլի էլեկտրոնային թաղանթում կողմնորոշիչ մնացորդային երևույթի հաշվին (Վանդերվալսյան ուժեր): Ակնհայտ է, որ որքան ատոմի արտաքին էլեկտրոնային թաղանթը մոտ է տեղավորվում դրական լիցքավորված միջուկին (կամ մոլեկուլի էլեկտրոնային թաղանթը՝ դրական լիցքի կենտրոնին), այնքան այն պակաս է հակված ձևափոխման: Հենց այդ պատճառով է, որ F_2-ի կամ Cl_2-ի մոլեկուլները զգալիորեն ավելի թույլ են փոխազդում իրենց նմանների հետ, քան փխրուն և միջուկի կողմից թույլ ձգվող էլեկտրոնային թաղանթով ատոմներ ունեցող ծանր հալոգենների մոլեկուլները: Այդ պատճառով ծանր հալոգենները ավելի հեշտ են փոխարկվում հեղուկ, այնուհետև՝ պինդ վիճակի (սառեցման կամ ճնշման բարձրացման ճանապարհով), քան թեթև հալոգենները:

F_2-ից I_2 անցնելիս **գազ-հեղուկ-պինդ** ագրեգատային վիճակի փոփոխությունը պայմանավորված է միջմոլեկուլային փոխազդեցության ուժերի աճմամբ այն դեպքում, երբ նույն շարքում ներմոլեկուլային կապի ամրությունը հիմնականում հակում ունի նվազման:

Ազատ վիճակում բոլոր **հալոգենները** գունավոր են (աղ. 8.2): Գունավորման փոփոխությունը բաց դեղնագույնից (ֆտորի մոտ) սևի (յոդի մոտ) նույնպես պայմանավորված է դրանց մոլեկուլների էլեկտրոնային թաղանթների առանձնահատկություններով:

Գունավորումն առաջանում է տեսանելի լույսի կլանումից, այսինքն, երբ գրգռման հետևանքով էլեկտրոնները $2\pi^*$ օրբիտալից անցնում են $4\sigma^*$ օրբիտալ: Ֆտորից յոդ անցնելիս այդ օրբիտալների էներգիաների E տարբերությունը փոքրանում է, իսկ

կլանված լույսի երկարությունը՝ λ, ավելանում՝ $\lambda = hc / E$: Այդ պատճառով կլանման գծերը տեղաշարժվում են սպեկտրի մանուշակագույնից (ֆտորի մոտ) դեպի դեղնականաչավուն մարզը (յոդի մոտ): Գունավորումը որոշվում է կլանվածի և լրացուցիչ գույնի համադրումով, ինչի պատճառով յոդի գոլորշիները գունավորված են մանուշակագույն, իսկ ֆտորինը՝ բաց դեղին:

Հալոգենների մոլեկուլները **դիամագնետիկ** են:

8.2. ՖՏՈՐ: ՏԱՐԱԾՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ: ՍՏԱՑՈՒՄԸ:

Ֆտորի միացությունները հայտնի են դեռևս շատ վաղուց և լայնորեն կիրառվում են մետաղագործությունում ու ապակու արտադրությունում: Ֆտորի հայտնի առաջին միացությունը **պլավիկյան սպաթն** է, որն անվանումը ստացել է մետաղագործական խարամները դյուրահալ և շարժուն դարձնելու հատկության շնորհիվ (լատ. «ֆլուո» հոսում եմ) ինչը շատ կարևոր է մետաղը խարամից անջատելու համար:

1810 թվականին ֆրանսիացի գիտնական Ա. Ամպերը, ստանալով և պարզելով պլավիկյան թթվի քայքայիչ ազդեցությունը ապակու, կենդանական և բուսական բջիջների վրա, դրա բաղադրության մեջ գտնվող տարրն անվանեց **ֆտոր** (հունարեն «ֆտորոս»՝ «քայքայում», «կործանում» բառից): Ազատ վիճակում **ֆտորը** 1886 թվականին ստացել է ֆրանսիացի Գ. Մուսսանը:

Ֆտորը պատկանում է ամենատարածված տարրերի թվին, երկրակեղևում դրա պարունակությունը կազմում է **0,06 %**: Բնության մեջ այն գտնվում է միայն միացությունների ձևով: Ֆտորի հիմնական հանքատեսակներն են՝ **CaF_2 (ֆլյուորիտ), Na_3AlF_6 (կրիոլիտ)** և **$Ca_5(PO_4)_3F$ (ֆտորապատիտ)**:

Ֆտորն ունի մեկ կայուն իզոտոպ՝ ^{19}F:

Արդյունաբերությունում **ֆտորը** ստացվում է ալկալիական մետաղների ֆտորիդների հալույթների էլեկտրոլիզով, սակայն, հալման ջերմաստիճանը իջեցնելու համար սովորաբար էլեկտրոլիզի են ենթարկում **հիդրոֆտորիդները**, օրինակ՝ **KF • 2HF**, որը հնարավորություն է տալիս էլեկտրոլիզի գործընթացը իրականացնելու **100 ^{0}C**-ում (**KF**-ի հալման ջերմաստիճանը **857 ^{0}C** է): Էլեկտրոլիզի համար օգտագործվում է կատոդային և անոդային տարածությունները պողպատե գլանով բաժանված (ֆտորի և կատոդի վրա անջատված ջրածնի փոխազդեցության պայթյունից խուսափելու համար), պատերը ֆտորիդի հաստ թաղանթով պատված (կերամաշումը կանխելու համար) պղնձից,

նիկելից կամ պողպատից պատրաստված էլեկտրոլիզարար: Էլեկտրոլիզի ժամանակ անհրաժեշտ պայման է խոնավության բացակայությունը:

Կատոդի և անոդի վրա տեղի են ունենում հետևյալ փոխարկումները.

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2,$$

$$2F^- - 2e \rightarrow F_2:$$

Երկար ժամանակ հարց էր առաջանում՝ արդյոք հնարավոր է քիմիական եղանակներից ինչ-որ մեկով ֆտորից (**HF**-ում կամ **ֆտորիդներում**) պոկել էլեկտրոն և դրան փոխարկել էլեկտրաչեզոք վիճակի: F^- իոնի քիմիական օքսիդացման այդպիսի ռեակցիաներ հայտնի են: Դ. Մենդելեևի աշակերտ Բ. Բրաուների կողմից ցույց է տրվել, որ ցերիումի քառաֆտորիդի ջերմային մշակման ժամանակ **(>500 ^{0}C)** տեղի է ունենում ցերիումի եռֆտորիդի առաջացմամբ **ֆտորի** անջատում.

$$2CeF_4 = 2CeF_3 + F_2:$$

Ներկայումս հայտնի են **ֆտորիդների** ջերմային տարրալուծման նաև այլ ռեակցիաներ, օրինակ՝

$$2CoF_3 = 2CoF_2 + F_2:$$

Ավելի մաքուր ֆտոր ստացվում է PrF_4-ի, ինչպես նաև $Cu[TbF_5]_2$ և $Ag[TbF_5]_2$ կոմպլեքսային ֆտորիդների ջերմային տարրալուծման ժամանակ:

Հայտնի է նաև **ֆտորի** ստացման, այսպես կոչված, «քիմիական» եղանակ, այն է՝ **պլավիկյան** թթվի լուծույթում մանգանի կոմպլեքս ֆտորիդի և անտիմոնի (V) ֆտորիդի փոխազդեցությամբ (միջանկյալ ռեակցիայով առաջացած մանգանի (IV) ֆտորիդը **150 ^{0}C**-ում արագ քայքայվում է).

$$K_2MnF_6 + 2SbF_5 = 2KSbF_6 + MnF_4,$$

$$2MnF_4 = 2MnF_3 + F_2:$$

Ֆտորի արտադրությունը աշխարհում տարեկան կազմում է հազարավոր տոննաներ, որի մոտ կեսը ծախսվում է UF_6-ի ստացման համար, որը հետո բաժանում են իզոտոպների: Մեծ քանակությամբ ֆտոր օգտագործվում է ծծմբի հեքսաֆտորիդի և ֆտորօրգանական նյութերի (ֆտորոպլաստներ, ֆրեոններ և այլն) ստացման համար:

8.3. ՖՏՈՐԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ինչպես նշվել է, մնացած հալոգենների նման **ֆտորի** մոլեկուլը երկատոմանի է, որն առաջանում է ատոմային օրբիտալներից մոլեկուլային օրբիտալներ էլեկտրոնների տեղափոխման արդյունքում: Ֆտորի մոլեկուլում ՄՕ-ի լրացումը էլեկտրոններով հետևյալն է.

$$2F^0 = 2(2s^2 2P^5) = F_2\ [(1\sigma^ч)^2\ (2\sigma^*)^2\ (3\sigma^ч)^2\ (1\pi^ч)^4\ (2\pi^*)^4]:$$

Մոլեկուլային օրբիտալների դասավորվածության կարգը պայմանավորված է երկրորդ պարբերության վերջին տարրերի մոտ **2s** և **2p** ատոմային օրբիտալներում էներգիաների մեծ տարբերությամբ: Ֆտորի մոլեկուլային օրբիտալի առաջացման ժամանակ այդ օրբիտալները գործնականորեն չեն փոխազդում, այսինքն՝ $1\sigma^ч$ և $2\sigma^*$ մոլեկուլային օրբիտալները ձևավորվում են միայն **2s** ատոմային օրբիտալներից, իսկ $3\sigma^ч$ և $4\sigma^*$ մոլեկուլային օրբիտալները՝ **2p** ատոմային օրբիտալներից (ինչպես թթվածնի դեպքում) (նկ. 8.1):

Նկ. 8.1. F_2-ի մոլեկուլային օրբիտալի տրամագիրը:

Այսպիսով՝ **F - F** կապն իրականացվում է մեկ կապակցող σ օրբիտալի ($3\sigma^ч$) հաշվին: Մնացած կապակցող մոլեկուլային օրբիտալները «դիմակայում» են կապակցման ազդեցությունը չեզոքացնող լրացված փխրեցնող օրբիտալներին:

Ըստ **արժեքային** կապերի եղանակի՝ **ֆտորի** (ինչպես նաև մնացած հալոգենների) մոլեկուլի գոյությունը պայմանավորված է մեկ «նոր» էլեկտրոնային զույգից կազմված **F - F** կապով:

Ֆտորը (ինչպես նաև մնացած հալոգենները) ջրում քիչ է լուծվում, որը պայմանավորված է հալոգենների ոչ բևեռային մոլեկուլների և ջրի բևեռային մոլեկուլների միջև թույլ փոխազդեցություններով, ինչպես նաև ջրի կառուցվածքի յուրահատկություններով: Ֆտորի (ինչպես նաև մնացած հալոգենների)՝ ջրում լուծման ժամանակ տեղի են ունենում ինչպես ֆիզիկական, այնպես էլ քիմիական գործընթացներ (կքննարկվեն քիմիական հատկություններում):

Քիչ բևեռային օրգանական լուծիչներում (C_6H_6, CCl_4 և այլն) **ֆտորը** (մնացած հալոգենների նման) ավելի լավ է լուծվում, քան ջրում: Ի տարբերություն ջրի՝ այդպիսի լուծիչներում միջմոլեկուլային փոխազդեցությունը թույլ է, և հալոգենի մոլեկուլը չի փոխում օրգանական ֆազի կառուցվածքը: Այդպիսի լուծիչներում հալոգենների մեծ լուծելիությունը բացատրվում է լուծիչի և լուծվող նյութի միջմոլեկուլային փոխազդեցությունների էներգիաների մոտիկությամբ:

8.4. ՖՏՈՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ֆտորի, ինչպես նաև մնացած հալոգենների X_2 մոլեկուլների քիմիական կապը կարող է խզվել **հոմոլիտիկ** կամ **հետերոլիտիկ** մեխանիզմներով: Առաջին դեպքում էլեկտրոնային խտությունը հավասարաչափ բաշխվում է ատոմների միջև, և առաջանում են չզույգված էլեկտրոնով ատոմներ.

$$X : X = X^{\bullet} + X^{\bullet}$$

իսկ երկրորդ դեպքում էլեկտրոնային խտությունը տեղաշարժվում է ատոմներից մեկի կողմը, առաջանում են X^+ և X^- մասնիկներ.

$$X : X = X^+ + X^- :$$

Հոմոլիտիկ խզման էներգիան ($E_{հոմ}$) (կամ X – X կապի էներգիան) փոխվում է ոչ համաչափ՝ **ֆտորից քլոր** մեծանում է, իսկ **քլորից յոդ՝** նվազում (աղ. 8.2):

Հետերոլիտիկ խզման էներգիան **ֆտոր - յոդ** շարքում մոնոտոն նվազում է, որը բացատրվում է նրանով, որ $E_{հետ}$-ի արժեքում մեծ ներդրում ունի իոնացման էներգիան (հալոգենների շարքում այն նվազում է միալար):

Հոմոլիտիկ խզում տեղի է ունենում լույսի կամ ջերմության ազդեցության հաշվին, իսկ հետերոլիտիկ՝ հիդրոլիզի ժամանակ:

Ֆտորի մոլեկուլի դիսոցման փոքր էներգիայի, ֆտորի ատոմի ամենամեծ էլեկտրաբացասականության և F^- իոնի հիդրատացման մեծ էներգիայի պատճառով այն համարվում է ամենառեակցիաունակը ոչ միայն հալոգենների, այլ նաև բոլոր նյութերի մեջ:

Ֆտորն անմիջականորեն փոխազդում է գրեթե բոլոր պարզ նյութերի հետ՝ բացառությամբ թեթև իներտ գազերի և ազոտի (նույնիսկ բարձր ջերմաստիճաններում):

Եթե տարրը ցուցաբերում է փոփոխական օքսիդացման աստիճան, ապա, որպես կանոն, ֆտորի հետ փոխազդեցության ժամանակ ստացվում են հնարավոր բարձրարժեք ֆտորիդներ (**SF_6, VF_5, CoF_3** և այլն):

Նույնիսկ սովորական ջերմաստիճանում մետաղների հետ ֆտորը փոխազդում է շատ բուռն: Մետաղական նատրիումը և կալցիումը դրա միջավայրում այրվում են: Անցումային շարքի մետաղները, օրինակ՝ նիկելը, մակերևույթին ֆտորիդի պաշտպանիչ թաղանթի առաջացման պատճառով փոխազդում են շատ դանդաղ: Ջերմաստիճանի բարձրացումն ավելացնում է ֆտորի հետ փոխազդող մետաղների թիվը, նույնիսկ **Pt**-ը **600-1000 ^{0}C**-ում դրա միջավայրում այրվում է:

Ֆտորի և ոչ մետաղների փոխազդեցության ժամանակ առաջացող **ֆտորիդը** ցնդելի է և չի պաշտպանում ոչ մետաղի մակերևույթը հետագա օքսիդացումից, այդ պատճառով ֆտորի և ոչ մետաղների փոխազդեցությունը տեղի է ունենում էլ ավելի բուռն:

Այնպիսի նյութեր, ինչպիսիք են փայտածուխը, ծծումբը, ֆոսֆորը, սիլիցիումը, յոդը և այլն, ֆտորի հետ փոխազդելիս այրվում են, ընդ որում՝ նորից առաջանում է տվյալ տարրի բարձրագույն օքսիդացման աստիճանում գտնվող ֆտորիդ:

Հետաքրքիր է **ֆտորի** ռեակցիան ջրածնի հետ: Ինչպես նշվել է, նույնիսկ հեղուկ օդի ջերմաստիճանում ֆտորի և ջրածնի խառնուրդը պայթում է, սակայն ռեակցիայի արագությունը մեծ մասամբ կախված է նրանից, թե ինչ նյութից է պատրաստված ռեակցման անոթը: Այսպես, եթե կվարցե անոթում ֆտորի և ջրածնի խառնուրդը պայթում է հեղուկ օդի ջերմաստիճանում, ապա մագնեզիումից պատրաստված անոթում նույնիսկ սենյակային ջերմաստիճանում ռեակցիա տեղի չի ունենում:

Բացառիկ ակտիվության շնորհիվ ֆտորը օքսիդացնում է, որոշ (ծանր) «ազնիվ» գազերի՝ առաջացնելով **$ЭF_n$ (n = 2, 4, 6)** բաղադրություններով ֆտորիդներ:

Ի տարբերություն մնացած հալոգենների՝ **ֆտորը** էլեկտրական պարպման պայմաններում փոխազդում է թթվածնի հետ՝ առաջացնելով **O_2F_2** և **OF_2**:

Ֆտորի և հալոգենների փոխազդեցությունը հանգեցնում է **XF, XF_3, XF_5** և **XF_7** բաղադրություններով արգասիքների առաջացման, ընդ որում՝ **XF_7** առաջանում է միայն յոդի հետ փոխազդեցության ժամանակ:

Ֆտորը փոխազդում է ջրածին պարունակող անօրգանական և օրգանական նյութերի հետ:

Ի տարբերություն մնացած հալոգենների՝ ֆտորն օքիսդացնում է ջուրը.

$$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2:$$

Փոխազդեցության ժամանակ կարող է ստացվել նաև **օզոն**:

Եթե ջուրը նախօրոք տաքացվի, ապա այն ֆտորի հոսքում կայրվի բաց մանուշակագույն բոցով: Փոխազդեցությունից երևում է, որ թթվածինը այրման արգասիք (բացառիկ դեպք) է, այլ ոչ թե դրա պատճառ: Այլ ընթացքով է տեղի ունենում **(-40 ^{0}C)** սառույցի և ֆտորի փոխազդեցությունը.

$$F_2 + H_2O = HF + HOF:$$

Բարձր ջերմաստիճանում **ֆտորի** և ամոնիակի փոխազդեցությունը բերում է **N_2**-ի անջատման.

$$3F_2 + 2NH_3 = 6HF + N_2,$$

իսկ համեմատաբար ցածր ջերմաստիճանում առաջանում է **NF_3**.

$$6F_2 + 2NH_3 = 6HF + 2NF_3:$$

Ֆտորի միջավայրում այրվում է նույնիսկ **SiO_2**-ի նման կայուն նյութը.

$$SiO_2 + 2F_2 = SiF_4 + O_2:$$

Ռեակցիայի ընթացքը պայմանավորված է **Si – F** կապի մեծ էներգիայով և տեղի է ունենում միայն խոնավության առկայության (կատալիզատոր) դեպքում: Նույնիսկ անկիզաքարը ֆտորի միջավայրում շիկանում է մինչև սպիտակ շիկացման ջերմաստիճան:

Ֆտորը քայքայում է շատ թթվածնային աղեր, օրինակ.

$$2F_2 + Na_2SO_4 = 2NaF + SO_2F_2 + O_2:$$

8.5. ՖՏՈՐԱՋՐԱԾԻՆ ԵՎ ՖՏՈՐԻԴՆԵՐ

Ֆտորաջրածին ստացվում է կա՛մ ուղղակի սինթեզով, կա՛մ խիտ ծծմբական թթվի և ֆտորիդների փոխազդեցությամբ, օրինակ՝

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF:$$

Ֆտորաջրածինը մնացած հալոգենաջրածինների նման բևեռային կապով միացություն է, **H – F** կապն իրականացնող էլեկտրոնային զույգը խիստ տեղաշարժված է դեպի ավելի էլեկտրաբացասական ֆտորի ատոմի կողմը, և այդ պատճառով պայմանականորեն կարելի է ընդունել, որ ֆտորաջրածնում ֆտորի ատոմը մոտենում է ավարտված ութ էլեկտրոնային ուրվագծին:

Մոլեկուլային օրբիտալների եղանակի տեսանկյունից **HF**-ի մոլեկուլի առաջացումը կարելի է պատկերացնել հետևյալ կերպ (նկ. 8.2):

Նկ. 8.2. HF-ի մոլեկուլի մոլեկուլային օրբիտալների գծապատկերը:

Ջրածնի ատոմի **1s** օրբիտալի էներգիայի **(-13,6 էՎ)** և ֆտորի ատոմի **2p** օրբիտալի էներգիայի **(-46,4 էՎ)** տարբերությունը մեծ է, այդ պատճառով **1σ** կապակցող մոլեկուլային օրբիտալը ձևավորվում է հիմնականում ֆտորի **2s** օրբիտալով: Պարզվում է, որ **1σ** օրբիտալի էներգիան ամենացածրն է, և այն մեծ դեր է կատարում ջրածնի և ֆտորի ատոմների կապման համար: Ջրածնի ատոմի **1s** օրբիտալը և ֆտորի ատոմի $2p_z$ օրբիտալները առաջացնում են **2σ** չկապակցվող և $3\sigma^*$ փխրեցնող մոլեկուլային օրբիտալներ: **1σ** և **2σ** օրբիտալների առաջացման մեջ հիմնական ներդրում **(90 %)** կատարում են ֆտորի օրբիտալները: Դա նշանակում է, որ դրանք մեծ չափով պատկանում են ֆտորին, քան ջրածնին, իսկ այդ օրբիտալներում տեղաբաշխված էլեկտրոնները գործնականում տեղակայվում են ֆտորի ատոմի վրա: Այսպիսով՝ **HF**-ի

մոլեկուլում էլեկտրոնային խտությունը տեղաշարժվում է ֆտորի ատոմի կողմը, որի հետևանքով **H – F** կապը դառնում է **բևեռացված.** ֆտորի ատոմը կրում է որոշակի բացասական լիցք, իսկ ջրածնի ատոմը՝ դրական լիցք: Այնուամենայնիվ, էլեկտրոնային խտության մի մասը բաշխված է ֆտորի ատոմների միջև, որը համապատասխանում է կովալենտային կապին:

Ըստ **համաչափության** (սիմետրիայի) պայմանի՝ ֆտորի ատոմի $2p_x$ և $2p_y$ օրբիտալները ի վիճակի են մասնակցել π կապերի առաջացմանը, սակայն քանի որ ջրածնի ատոմի մոտ չկան էներգիայով մատչելի **p** օրբիտալներ, ապա **1π** օրբիտալները մնում են չկապացվող: Ութ էլեկտրոններից (մեկը ջրածնի ատոմի կողմից, յոթը՝ ֆտորի ատոմի) երկուսը տեղաբաշվում են **1σ** օրբիտալում և պայմանավորում են ջրածնի և ֆտորի ատոմների միջև կապը, մնացած վեց էլեկտրոնները զբաղեցնում են $2\sigma^{\text{չկապ}}$ և $1\pi^{\text{չկապ}}$ օրբիտալները: Քանի որ դրանք մասնակցում են միջէլեկտրոնային վանմանը, ապա թուլացնում են ջրածնի և ֆտորի միջև կապը:

Այսպիսով՝ **HF**-ի մոլեկուլն ունի հետևյալ էլեկտրոնային ուրվագիծը.

$$H[\,1s^1] + F[2s^2 2p^5] = HF[\,(1\sigma^{\text{կապ}})^2\,(2\sigma^{\text{չկապ}})^2\,(1\pi^{\text{չկապ}})^2\,(3\sigma^*)^0\,]:$$

Սովորական պայմաններում **HF**-ը սուր հոտով անգույն հեղուկ է ($t_{\text{հալ}}$ = -83 ^{0}C, $t_{\text{եռ}}$ = 19,5 ^{0}C): Ֆտորաջրածնի այդպիսի հարաբերականորեն սառեցման և եռման բարձր ջերմաստիճանները բացատրվում են դրա պոլիմերվելու մեծ հակումով, նույնիսկ եռման ջերմաստիճանում այն գտնվում է ամբողջովին դիմերված վիճակում՝ $(HF)_2$: Ջերմաստիճանի իջեցման հետ պոլիմերման **n** աստիճանը $(HF)_n$-ում մեծանում է:

HF-ի պոլիմերացումը կատարվում է $H^{\delta+}$ - $F^{\delta-}$ կապերի բևեռվածության հետևանքով: Շատ բարձր էլեկտրաբացասականության շնորհիվ ֆտորի ատոմները հարևան **HF**-ի մոլեկուլների ջրածնի ատոմների հետ առաջացնում են առավելագույն կայուն ջրածնային կապեր, որոնք առաջանում են գլխավորապես ջրածնի երկու և ֆտորի մեկ, ինչպես նաև ֆտորի երկու և ջրածնի մեկ ատոմների միջև միաժամանակյա էլեկտրաստատիկ փոխազդեցության հետևանքով:

Ընդ որում՝ այդ դեպքում ջրածնի ատոմի վրա դրական լիցքի խտությունը և ֆտորի ատոմի վրա բացասական լիցքի խտությունը չունեն իրենց հավասարը պարբերական համակարգի մնացած տարրերի առաջացրած հիդրիդների մոլեկուլներում:

Պինդ **ֆտորաջրածինը** կազմված է զիգզագաձև պոլիմերային շղթաներից (նկ. 8.3.):

Նկ. 8.3. Պինդ HF-ում զիգզագաձև շղթաները
(կետագծերով ցույց է տրված ջրածնային կապերը):

Շղթաներում **HFH** անկյունը մոտ **120**^{0} է: Սա կարելի է բացատրել ընդունելով, որ ջրածնային կապի առաջացման համար ներդրում ունեն ոչ միայն էլեկտրաստատիկ փոխազդեցության ուժերը, այլ նաև կովալենտային բնույթի դոնոր-ակցեպտորային փոխազդեցության ուժերը: Քանի որ էլեկտրաստատիկ փոխազդեցությունը չունի ուղղվածություն (այն բնութագրական է միայն կովալենտային կապերին), ապա ընդունելի է այն ենթադրությունը, որ **(HF)**$_n$ մոլեկուլում σ կապը կրում է եռկենտրոնային (երկէլեկտրոնային) բնույթ և պայմանավորում է **(HF)**$_n$-ի յուրաքանչյուր պրոտոնի փոխազդեցության ուղղվածությունը ֆտորի երկու ատոմների հետ:

Ջրածնային կապերի առաջացումով է բացատրվում այն փաստը, որ ի տարբերություն մնացած հալոգենաջրածնական թթուների առաջացրած աղերի, գոյություն ունեն թթվային ֆտորիդներ (հիդրոֆտորիդներ): Հիդրոֆտորիդներում, օրինակ՝ **NH_4HF_2**-ում **HF_2^-** անիոնը պարունակում է համաչափ ջրածնային կապով միացած ֆտորի երկու իոն, այսինքն՝ **F···H – F** խմբավորումներում երկու կապերի հեռավորությունը նույնն է. դա բավականին բացառիկ երևույթ է, քանի որ, որպես կանոն, ջրածնային կապերը համաչափ չեն:

Հեղուկ **HF**-ը կազմված է տարբեր երկարության **(HF)**$_n$ պոլիմերային շղթաներից, ինչպես նաև որոշակի քանակությամբ **H_2F_2** դիմերներից, հնարավոր է նաև ցիկլիկ **H_4F_4-ի** և **H_6F_6**-ի առկայություն:

Ի տարբերություն ջրի՝ **(HF)**$_n$ հատվածները չեն առաջացնում եռաչափ հիմնակմախք, այդ պատճառով, համեմատած ջրի հետ, այն նվազ մածուցիկ է, իսկ դիէլեկտրիկ թափանցելիությունն **(83,6)** ավելի մեծ է: Նշված տարբերությունները և հեղուկ վիճակում **HF**-ի լայն ջերմաստիճանային միջակայքը դարձնում են դրան շատ նյութերի համար ոչ ջրային լավ լուծիչ:

Հեղուկ ֆտորաջրածնինը էլեկտրահաղորդիչ է, որը բացատրվում է հետևյալ հավասարակշռությամբ.

$$3HF \leftrightarrows H_2F^+ + HF_2^-, \quad K = 10^{-10}:$$

Ֆտորիդ իոնները կայուն կոմպլեքսում կապող հատկությամբ օժտված Լյուիսի թթուներում HF-ի ուժեղությունը մեծանում է.

$$SbF_5 + 2HF \leftrightarrows H_2F^+ + SbF_6^-:$$

Հեղուկ HF-ում իոնացվում են ֆունկցային խմբեր պարունակող շատ օրգանական նյութեր.

$$C_2H_5OH + 2HF \leftrightarrows [C_2H_5OH_2]^+ + HF_2^-,$$

$$(CH_3)O + 2HF \leftrightarrows [(CH_3)OH]^+ + HF_2^-,$$

ինչպես նաև անօրգանական որոշ աղեր.

$$KNO_3 + 6HF \leftrightarrows NO_2^+ + H_3O^+ + K^+ + 3HF_2^-:$$

Այդ լուծույթները օժտված են մեծ էլեկտրահաղորդականությամբ: HF-ի մոլեկուլը իր ուժով ջրի մոլեկուլին և ֆտորիդ իոնին զիջող, թույլ դաշտի լիգանդ է: Այդ պատճառով HF-ի մասնակցությամբ առաջացած կոմպլեքսները, օրինակ՝ $[Ni(HF)_6]^{2+}$, գոյություն ունեն միայն հեղուկ HF-ում և կառուցված են ակվա իոնների նման:

Հեղուկ ֆտորաջրածնում շատ քլորիդներ փոխարկվում են ֆտորիդի, որն օգտագործվում է անօրգանական սինթեզում, օրինակ՝

$$TiCl_4 + 4HF = TiF_4 + 4HCl:$$

Մեծ բևեռայնության շնորիվ HF-ը ջրում լուծվում է ցանկացած հարաբերությամբ: Մինչև -20 ^{0}C սառեցնելիս, ջրային լուծույթից անջատվում է $HF \bullet H_2O$ բյուրեղահիդրատը, որը կարելի է պատկերացնել որպես **օքսոնիումի ֆտորիդ՝** $[H_3O]^+F^-$:

Ֆտորաջրածնի ջրային լուծույթում ստեղծվում է պրոտոլիտիկ հավասարակշռություն.

$$HF + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + F^-,$$

Այսինքն՝ լուծույթը հանդիսանում է թթու:

Ջրային նոսր լուծույթներում **ֆտորջրածնական (պլավիկյան)** թթուն համարվում է թույլ թթու, ինչը պայմանավորված է ջրում, H – O կապի էներգիայի համեմատ, H – F կապի ավելի մեծ էներգիայով, սակայն 1Մ-ից բարձր կոնցենտրացիայի լուծույթներում ջրածնային կապի շնորհիվ առաջացած հիդրոֆտորիդ իոնների հաշվին թթվի ուժեղությունը մեծանում է.

$$HF + F^- \leftrightarrows HF_2^-,$$

այդ պատճառով պրոտոլիտիկ հավասարակշռությունը տեղաշարժվում է աջ:

Որպես թթու՝ պլավիկյան թթուն ունի թթուներին բնորոշ բոլոր հատկությունները, սակայն ի տարբերություն մնացած թթուների՝ այն փոխազդում է SiO_2-ի և ապակու հետ.

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O,$$

$$Na_2O \bullet CaO \bullet 6SiO_2 + 28HF_{(q)} = 2NaF + CaF_2 + 6SiF_4 + 14H_2O,$$

$$Na_2O \bullet CaO \bullet 6SiO_2 + 36HF_{(h)} = Na_2SiF_6 + CaSiF_6 + 4H_2SiF_6 + 14H_2O,$$

այդ պատճառով դրա հետ աշխատելիս օգտագործվում են ֆտորոպլաստե անոթներ:

Մետաղների **ֆտորիդների** մեծ մասը ստացվում են՝ օքսիդների, հիմքերի կամ կարբոնատների վրա **HF**-ի լուծույթով ազդելով, օրինակ՝

$$Al(OH)_3 + 3HF = AlF_3 + 3H_2O:$$

Որպես ֆտորացնող ազդանյութ օգտագործվում է նաև միջհալոգենային միացություն, օրինակ՝ ClF_3.

$$3Ni + 2ClF_3 = 3NiF_2 + Cl_2:$$

Ալկալիական մետաղների հիդրոքսիդները պլավիկյան թթվով չեզոքացման ժամանակ ստացվում են **հիդրոֆտորիդներ**, օրինակ՝

$$KOH + 2HF = KHF_2 + H_2O:$$

Հայտնի են նաև **KF**-ի և **HF**-ի այլ միացություններ՝ **KF • 2HF, KF • 3HF, KF• 4HF** և **KF • 5HF**: Որպես կանոն, նշված միացությունները լավ բյուրեղանում են, ունեն հալման ցածր ջերմաստիճաններ և հալվում են առանց քայքայման, ինչը հնարավորություն է տալիս այդ աղերը օգտագործելու ֆտորի ստացման համար: Հալման ջերմաստիճանից բարձր տաքացնելիս **հիդրոֆտորիդներից** անջատվում է **ֆտորաջրածին**.

$$KH_nF_{n+1} = KH_{n-1}F_n + HF:$$

Բերված ջերմային քայքայման ռեակցիան օգտագործվում է լաբորատոր եղանակով ֆտորաջրածին ստանալու համար:

Հիդրոֆտորիդների հետագա չեզոքացումը հանգեցնում է ֆտորիդների առաջացման, օրինակ՝

$$KHF_2 + KOH = 2KF + H_2O:$$

Ոչ մետաղների ֆտորիդները ստացվում են պարզ նյութերի ֆտորացումով, օրինակ՝

$$S + 3F_2 = SF_6:$$

Պարբերական համակարգի պարբերություններում և խմբերում, տարրերի բնութագրի օրինաչափ փոփոխությանը համապատասխան, օրինաչափորեն փոխվում են նաև ֆտորիդների (ինչպես նաև, մնացած հալոգենիդների) կապի բնույթը և հատկությունները, օրինակ՝

NaF	**MgF_2**	**AlF**	**SiF_4**	**PF_5**	**SiF_6**	**ClF_5:**
իոնային		իոնակովալենտային		կովալենտային		

Իոնային կառուցվածքով ֆտորիդները հալման բարձր ջերմաստիճաններով բյուրեղական նյութեր են, **կովալենտային** ֆտորիդները՝ գազեր, հեղուկներ կամ հեշտահալ պինդ նյութեր: Իոնային և կովալենտային ֆտորիդների միջև միջանկյալ դիրք են զբաղեցնում կապի բևեռացվածության մեծ աստիճանով ֆտորիդները, որոնց կարելի է անվանել **իոնակովալենտային**, օրինակ՝ **ZnF_2, MnF_2, CoF_2, NiF_2**: Նշված ֆտորիդներում էլեկտրադրական ատոմների արդյունարար լիցքերը համապատասխանաբար կազմում են՝ **1,56; 1,63; 1,48** և **1,40**: Սովորական պայմաններում դրանք բյուրեղական նյութեր են, որոնցում ֆտորի ատոմները գտնվում են **sp^3, sp^2** կամ **sp** խաչասերված վիճակներում, ընդ որում՝ ֆտորի համապատասխան խաչասերված վիճակները կայունանում են բյուրեղական ցանցի էներգիայի հաշվին:

Բյուրեղական ֆտորիդների մեծ մասը ջրում անլուծելի են: Լավ լուծվում են առաջին խմբի **s** տարրերի ֆտորիդները (բացառությամբ **LiF**-ի), ինչպես նաև՝ **AgF**-ը, **HgF_2**-ը, **SnF_2** և այլ մի քանիսը:

Քիմիական բնույթով իոնային ֆտորիդները հանդիսանում են **հիմնային** միացություններ, կովալենտային ֆտորիդները՝ **թթվային**, իսկ իոնակովալենտայինները՝ **երկդիմի**:

Թթվային և հիմնային ֆտորիդները փոխազդում են իրար հետ.

$$2NaF + SiF_4 = Na_2[SiF_6],$$

ընդ որում՝ հիմնային ֆտորիդը հանդես է գալիս որպես էլեկտրոնային զույգի դոնոր, թթվայինը՝ ակցեպտոր, իսկ էլեկտրոնային զույգի կրողը F^- իոնն է:

Ջրային լուծույթում հիմնային (իոնային) ֆտորիդները հիդրոլիզվում են դարձելիորեն՝ առաջացնելով հիմնային միջավայր.

$$2KF + H_2O \leftrightarrows KHF_2 + KOH:$$

Թթվային ֆտորիդների հիդրոլիզը անդարձելի է.

$$SiF_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 4HF:$$

Երկդիմի ֆտորիդները փոխազդում են հիմնային և թթվային ֆտորիդների հետ՝ առաջացնելով կոմպլեքսային միացություններ.

$$BeF_2 + 2KF = K_2[BeF_4],$$
$$BeF_2 + SiF_4 = Be[SiF_6]:$$

Ֆտորի կոմպլեքսային միացությունները բազմազան են: Ֆտորի հանդեպ երկրորդ պարբերության տարրերի կոորդինացման թիվը **4** է, այլ պարբերությունների տարրերի համար բնութագրական է **6** կոորդինացման թիվը, սակայն կան կոմպլեքս ֆտորիդներ, որոնցում կոմպլեքսագոյացնողի կոորդինացման թիվը կարող է լինել **7, 8** և **9,** օրինակ. $K_2[BeF_4]$, $K_3[AlF_6]$, $K_2[NbF_7]$, $K_4[PbF_8]$ և $K_2[ReF_9]$:

Բերված օրինակները ցույց են տալիս, որ ֆտորկոմպլեքսներում կայունանում են կենտրոնական ատոմների բարձրագույն օքսիդացման աստիճանները: Ակնհայտ է, որ **M – F** կապի մեծ էներգիայի հետևանքով էներգիապես ձեռնտու է դառնում **M**-ի անցումը բարձր օքսիդացման վիճակի:

8.6. ՖՏՈՐԻ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Քանի որ ֆտորի էլեկտրաբացասականությունը գերազանցում է թթվածնի էլեկտրաբացասականությանը, թթվածնի հետ դրա երկտարր միացությունները անվանում են **թթվածնի ֆտորիդներ**: Ֆտորի թթվածնային միացությունները շատ անկայուն են, պատճառն այն է, որ երկու տարրն էլ պարբերական համակարգի ամենաէլեկտրաբացասական տարրերն են: Հատկապես ֆտորը և թթվածինը ունեն էլեկտրաբացասականության ամենամեծ արժեքները (համապատասխանաբար՝ **4,1** և **3,5**), որը սրում է դրանց մրցակցությունը **F – O** կապի առաջացման ժամանակ էլեկտրոնային խտության համար և դարձնում այդ կապը անկայուն: Վիճակը ավելի է խորանում նաև այն պատճառով, որ ֆտորը, չունենալով ազատ օրբիտալներ, չի կարող առաջացնել բազմակի կապեր, իսկ թթվածինը, փոխազդելով ֆտորի հետ, չի կարողանում իրականացնել կրկնակի կապ առաջացնելու իր հնարավորությունը:

Թթվածնի երկֆտորիդը (OF_2) ստացվում է **2 %**-անոց **NaOH**-ի լուծույթով ֆտոր անցկացնելիս.

$$2F_2 + 2NaOH = OF_2 + 2NaF + H_2O:$$

NaOH-ի ավելի մեծ կոնցենտրացիայի դեպքում **OF_2**-ի ելքը պակասում է կամ գրեթե չի ստացվում, քանի որ առաջացած **OF_2**-ը փոխազդում է **NaOH**-ի հետ.

$$OF_2 + 2NaOH = O_2 + 2NaF + H_2O:$$

Թթվածնի երկֆտորիդը բավականին կայուն է: Նորմալ պայմաններում այն ջրում չլուծվող և չհիդրատացվող անգույն գազ է, ունի անկյունային կառուցվածք **(<FOF = 103^0)**: Տաքացնելիս **(200 ^{0}C)** քայքայվում է:

OF_2-ը կովալենտային միացություն է, որում չկան **O^{2+}** կամ **F^+** կատիոններ և **O^{2-}** կամ **F^-** անիոններ: Ոչ իոնային փոխազդեցության մասին է խոսում փորձնականորեն որոշված դրա ցածր դիպոլ մոմենտի փոքր արժեքը **(0,297 D)**. եթե ընդունվի **$O^{2+}(F^-)_2$** իոնային մոդելը, ապա դիպոլ մոմենտը պետք է լինի **8,2 D**:

Թթվածնի երկֆտորիդը ուժեղ ֆտորացնող ու օքսիդացնող ազդանյութ է և օգտագործվում է «ազնիվ» գազերի ֆտորիդների ստացման համար.

$$2Xe + 2OF_2 = 2XeF_2 + O_2:$$

OF_2-ը հրթիռային վառելանյութի հեռանկարային բաղադրիչ (երկբորանի հետ) է:

Հայտնի են նաև ֆտորի այլ թթվածնային միացություններ՝ **O_2F_2, O_3F_2** և **O_4F_2**, որոնք ստացվում են **OF_2**-ի հետ միաժամանակ՝ ֆտորի և թթվածնի սառեցված խառնուրդով էլեկտրական լիցք անցկացնելիս: Նշված բոլոր միացությունները **H_2O_2**-ի կառուցվածքային նմանակներն են:

O_2F_2-ը շատ անկայուն, պայթուցիկ, նարնջագույն պինդ նյութ է, **O_3F_2**-ը՝ մուգ կարմիր մածուցիկ հեղուկ, իսկ **O_4F_2**-ը՝ կարմրադարչնագույն բյուրեղական նյութ: **O_2F_2**-ն օգտագործվում է ցածր ջերմաստիճանային պայմաններում որպես հզոր ֆտորացնող ազդանյութ:

Ֆտորի միակ թթվածնային թթուն՝ **HOF**-ը **(հիպոֆտորային)**, ցածր ջերմաստիճանում անգույն պինդ նյութ է, որը **-117 ^{0}C**-ում փոխարկվում է բաց դեղին հեղուկի:

Սպեկտրոսկոպիական եղանակով հաստատվել է, որ հիպոֆտորային թթուն ունի անկյունային կառուցվածք. **H - O** և **O - F** կապերի երկարությունները համապատասխանաբար հավասար են **0,096** և **0,144** նմ, իսկ **< HOF = 97,2^0:**

Հիպոֆտորային թթուն շատ անկայուն է և ինքնաբերաբար քայքայվում է **HF**-ի և **O_2**-ի, երբեմն՝ պայթյունով: Քայքայումը արագանում է լույսի տակ, ինչպես նաև **F_2**-ի ազդեցությամբ: Այն արագորեն փոխազդում է ջրի հետ.

$$4HOF + 2H_2O = 4HF + 2H_2O_2 + O_2:$$

Բերված փոխազդեցությունը հետաքրքիր է նրանով, որ ելանյութերը իրենց բաղադրությունում չեն պարունակում պերօքսիդներին բնութագրական **- O - O -** խումբ, սակայն, ռեակցիայի արգասիքներում այն առաջանում է, որն արդյունք է տեղի ունեցող հետևյալ ռեակցիաների.

$$4HOF = 4HF + 4\dot{\underset{\cdot}{O}}\ ,$$

$$2H_2O + 2\dot{\underset{\cdot}{O}} = 2H_2O_2,$$

$$\dot{\underset{\cdot}{O}} + \dot{\underset{\cdot}{O}} = O_2:$$

Հիպոֆտորային թթուն փոխազդում է **HF**-ի հետ ստացման ռեակցիային հակադարձ ռեակցիայով.

$$HOF + HF = F_2 + H_2O,$$

այն չի ջրազրկվում, սակայն ջրի առկայությամբ փոխազդում է ֆտորի հետ՝ առաջացնելով OF_2:

$$F_2 + HOF = OF_2 + HF:$$

Հիպոֆտորային թթուն թթվային հատկություններ չի ցուցաբերում, այդ պատճառով դրա աղերը ստացված չեն, սակայն ստացված են դրա կովալենտային ածանցյալները՝ O_2NOF, F_5SOF և O_3ClOF, որոնք շատ անկայուն և հեշտ պայթող գազեր են:

8.7. ՔԼՈՐ: ՏԱՐԱԾՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ: ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Քլորի միացությունները (նատրիումի և ամոնիումի քլորիդներ) օգտագործվում են շատ վաղուց: XVI դարում արդեն հայտնի էր **աղաթթուն**:

Որպես պարզ տարր՝ **քլորը** հայտնաբերվել է 1774 վականին շվեդացի Կ. Շելյեի կողմից: Նա պարզել է, որ **պիրոլուզիտը,** լուծվելով աղաթթվում, անջատում է խցանը քայքայող, մետաղների վրա ազդող ու կենդանի ծաղիկները գունազրկող գազ, որը նա անվանեց **աղային** կամ **մուրիևյան** (լատ. «աղաջուր») **թթու**: Անգլիացի Գ. Դևին, ով նույնպես ստացել և ուսումնասիրել էր այդ նոր գազի հատկությունները, տվեց այլ անվանում՝ **«քլորին»** (հունարեն՝ «դեղնականաչավուն»): 1812 թվականին Գեյ-Լյուսակի առաջարկով «քլորին» անվանումը փոխարինվեց **«քլոր»** անվանմամբ:

Քլորը պատկանում է տարածված տարրերի թվին, երկրակեղևում դրա պարունակությունը կազմում է **0,02 %**: Բարձր ակտիվության պատճառով այն բնության մեջ գտնվում է միայն միացությունների ձևով: Բոլոր բնական միացություններում քլորը սովորաբար ունի **-1** օքսիդացման աստիճան: Ազատ վիճակում, ինչպես նաև դրական օքսիդացման աստիճանով քլորի միացությունները ուժեղ օքսիդիչներ են և բնության մեջ, հատկապես կենսամթնոլորտում, որտեղ գերակշռում են վերականգնիչ միացությունները, գոյություն ունենալ չեն կարող:

Քլորի հիմնական հանքատեսակներն են. **գալիտը (NaCl)**, **սիլվինը (KCl)** և **սիլվինիտը (NaCl • KCl)**:

Քլորն ունի երկու կայուն իզոտոպ՝ ^{35}**Cl(75,77%)** և ^{37}**Cl(24,23%)**:

Արդյունաբերության մեջ քլոր հիմնականում ստանում են **կերակրի աղի (NaCl)** խիտ լուծույթի էլեկտրատարրալուծումով (էլեկտրոլիզ), որն իրականացվում է երկու եղանակով՝ **մեմբրանային (դիաֆրագմային)** և **սնդիկային**:

Մեմբրանային եղանակի ժամանակ ածխե էլեկտրոդի (անոդ) վրա անջատվում է քլոր.

$$2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2,$$

իսկ ծակոտկեն երկաթե էլեկտրոդի (կատոդ) վրա՝ ջրածին: Քանի որ էլեկտրոլիզը իրականացվում է **1,6 Վ.** լարման տակ, ապա կատոդի վրա լիցքաթափվում է ոչ թե Na^+ իոնները (Na^+ իոնների լիցքաթափման համար պահանջվում է **2** Վ. լարում), այլ ջրածնի իոնները:

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-:$$

Լուծույթում մնում են Na^+ և OH^- իոնները, այսինքն՝ **NaOH**: էլեկտրոլիզի գումարային հավասարումը կլինի.

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{էլեկտ.}} 2NaOH + H_2 + Cl_2:$$

Լուծույթի **(NaOH)** և ստացված քլորի փոխազդեցությունից խուսափելու համար կատոդային և անոդային տարածությունները բաժանում են ասբեստե ստվարաթղթից պատրաստված մեմբրանով, որի բացակայության դեպքում տեղի է ունենում հետևյալ փոխազդեցությունը.

$$2NaOH + Cl_2 = NaOCl + NaCl + H_2O,$$

ինչը բերում է Cl_2-ի և **NaOH**-ի կորստի:

Սնդիկային եղանակի ժամանակ գրաֆիտե անոդի վրա անջատվում է Cl_2, իսկ սնդիկե կատոդի վրա՝ **Na**, որն անմիջապես փոխազդում է սնդիկի հետ.

$$Na^{+} + e + nHg \rightarrow NaHg_n:$$

Ստացված **ամալգամը** փոխազդում է ջրի հետ.

$$2NaHg_n + 2H_2O = 2NaOH + 2nHg + H_2:$$

Քլորը՝ որպես կողմնակի նյութ, ստացվում է նատրիումի ստացման ժամանակ՝ **NaCl**-ի հալույթի էլեկտրոլիզով:

Մինչև էլեկտրոլիտիկ եղանակների օգտագործումը քլոր ստացվում էր օդի թթվածնով քլորաջրածնի կատալիտիկ (կատալիզատոր **$CuCl_2$**) օքսիդացումով.

$$4HCl + O_2 \xrightarrow{CuCl_2,\, t^0} 2Cl_2 + 2H_2O,$$

Տեղի են ունենում հետևյալ միջանկյալ փոխազդեցությունները.

$$2CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + Cl_2,$$
$$2Cu_2Cl_2 + O_2 = 2CuO + 2CuCl_2,$$
$$CuO + 2HCl = CuCl_2 + H_2O:$$

Արդյունաբերական մյուս հին եղանակը հիմնված էր **կերակրի աղի** և **ծծմբական անհիդրիդի** փոխազդեցության վրա.

$$2NaCl + 3SO_3 \overset{t^0}{=} 2Cl_2 + Na_2S_2O_7 + SO_2:$$

Քանի որ փոխազդեցությունը տեղի է ունենում բարձր ջերմաստիճանում, ապա **պիրոսուլֆատը** քայքայվում է **SO_3**-ի, որը նորից մասնակցում է ռեակցիային.

$$2NaCl + 2Na_2S_2O_7 \overset{t^0}{=} 3Na_2SO_4 + SO_2 + Cl_2:$$

Սոլվեն մշակել էր քլորի ստացման յուրահատուկ եղանակ՝ **$CaCl_2$**-ի և **SiO_2**-ի շիկացած խառնուրդի վրայով անց էր կացնում տաք օդի հոսք: Տեղի է ունենում հետևյալ փոխազդեցությունը:

$$2CaCl_2 + 2SiO_2 + O_2 \overset{t^0}{=} 2CaSiO_3 + 2Cl_2:$$

Լաբորատոր եղանակով քլոր ստացվում է տաքացման պայմաններում խիտ աղաթթվի և օքսիդիչների (**MnO_2, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$** և այլն) փոխազդեցությամբ.

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O:$$

Չոր կալիումի պերմանգանատի և խիտ աղդաթթվի փոխազդեցությունը միշտ պատկերացվել է հետևյալ ռեակցիայով.

$$2KMnO_4 + 16HCl = 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 2KCl + 8H_2O:$$

Իրականում այն տեղի է ունենում ավելի բարդ ընթացքով. սկզբում առաջանում է դժվարալույծ **հեքսաքլոր մանգանատ (IV)** և **Mn (III) քլորիդային կոմպլեքս** պարունակող լուծույթ.

$$4KMnO_4 + 38HCl = 2K_2[MnCl_6] + 2H_3[MnCl_6] + 7Cl_2 + 16H_2O,$$

իսկ կալիումի պերմանգանատի լրիվ վերականգնումը մինչև $MnCl_2$ տեղի է ունենում HCl-ի մեծ ավելցուկի դեպքում.

$$2K_2MuCl_6 + 2H_3MuCl_6 \overset{6H^+}{=} 4MuCl_2 + 4KCl + 3Cl_2 + 6HCl:$$

Գումարայինը կլինի քլորի ստացման վերը բերված մեզ հայտնի ռեակցիան:

Որպես բավականին էժան և ուժեղ օքսիդիչ նյութ՝ **քլորը** լայն կիրառություն է գտել արդյունաբերության տարբեր բնագավառներում: Այն օգտագործվում է թղթի և կտորեղենի արտադրություններում որպես սպիտակեցնող նյութ, խմելու ջրի վնասազերծման համար, ինչպես նաև՝ օրգանական ներկանյութերի, դեղերի, քլորաջրածնի արտադրություններում և այլն:

8.8. ՔԼՈՐԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Քլորի մոլեկուլը **ֆտորի** մոլեկուլի նման երկատոմանի է, սակայն ի տարբերություն F_2-ի՝ Cl_2-ի մոլեկուլում կա լրացուցիչ կապակցում, որն ի հաշիվ մեկ ատոմի չբաժանված էլեկտրոնային զույգի և մյուսի ազատ 3d օրբիտալի առաջանում է դոնոր ակցեպտորային մեխանիզմով:

Մոլեկուլային օրբիտալների տեսանկյունից քլորի մոլեկուլի էլեկտրոնային ուրվագիծը պատկերացվում է հետևյալ ձևով:

$$2Cl\ [3s^2 3p^5] = Cl_2\ [\ (1\sigma^{կ})^2\ (2\sigma^*)^2\ (1\pi^{կ})^4\ (3\sigma^{կ})^2\ (2\pi^*)^4\ ]:$$

Ֆտորից քլոր (ինչպես նաև՝ **բրոմ** և **յոդ**) անցման ժամանակ ի հաշիվ **ns** և **np** ատոմային օրբիտալների էներգիաների փոքրացման, $3\sigma^{կ}$ մոլեկուլային օրբիտալի առաջացմանը մասնակցում են ոչ միայն **np** (ինչպես ֆտորի մոտ), այլ նաև **ns** օրբիտալները, այդ պատճառով $3\sigma^{կ}$ մոլեկուլային օրբիտալի էներգիան բարձր է, քան $1\pi^{կ}$ օրբիտալինը (նկ. 8.4): Պետք է նշել, որ այդ դեպքում փոքրանում է նաև ամենաբարձր լրացված և ամենացածր ազատ օրբիտալների միջև էներգիաների տարբերությունը:

Նկ. 8.4. Cl_2-ի մոլեկուլային օրբիտալի տրամագիրը:

Քլորը ջրում քիչ է լուծվում (20 ^{0}C-ում 1 ծավալ ջրում 2 ծավալ քլոր), իսկ ջերմաստիճանի իջեցման հետ դրա լուծելիությունը մեծանում է: Եթե քլորով հագեցված ջուրը սառեցվի, ապա կառաջանան դեղին գույնի $Cl_2 \cdot 6H_2O$ և $Cl_2 \cdot 8H_2O$ բյուրեղահիդրատներ, որոնք հանդիսանում են սառույցի բյուրեղացանցում քլորի ներդրման միացություններ:

Ջրում լուծված քլորի մոլեկուլների մի մասը ենթարկվում է անհամամասնացման.

$$Cl_2 + H_2O \leftrightarrows HCl + HOCl:$$

Ռեակցիայի մեխանիզմը բացատրվում է հետևյալ ձևով. ջրի մոլեկուլների ազդեցությամբ Cl_2-ի մոլեկուլները բևեռացվում են՝ առաջացնելով միջանկյալ միացություն, որը հետագա դիսոցումով փոխարկվում է Cl^- իոնի և HClO-ի.

$$Cl_2 + H_2O \uparrow \left[H_2O - \overset{\delta+}{Cl} - \overset{\delta-}{Cl}\right] \uparrow H^+ + \left[HO - \overset{\delta+}{Cl} - \overset{\delta-}{Cl}\right]^-$$

$$\left[HO - \overset{\delta+}{Cl} - \overset{\delta-}{Cl}\right]^- \uparrow HOCl + Cl^-$$

Երկար մնալուց կամ լույսի ազդեցության տակ HClO-ն քայքայվում է HCl-ի և թթվածնի, որի պատճառով լուծույթի թթվայնությունը աստիճանաբար բարձրանում է, լուծույթը գունազրկվում է, իսկ քլորի յուրահատուկ հոտը՝ անհայտանում, այսինքն, քլորի և ջրի փոխազդեցության ռեակցիան կարելի է ներկայացնել հետևյալ ձևով.

$$2Cl_2 + 2H_2O = 4HCl + O_2:$$

Քլորը լավ լուծվում է օրգանական լուծիչներում, հատկապես, հեքսանում և քառաքլորածխածնում:

8.9. ՔԼՈՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Քլորի ատոմում ազատ **3d** օրբիտալների առկայությունը պայմանավորում է քլորի ու **ֆտորի** քիմիայի զգալի տարբերությունը:

Քլորն ուժեղ օքսիդիչ է, ակտիվորեն փոխազդում է գրեթե բոլոր տարրերի հետ՝ բացառությամբ «ազնիվ» գազերի, թթվածնի, ածխածնի ու ազոտի: Միայն ֆտորի հետ փոխազդեցության ժամանակ այն ցուցաբերում է վերականգնիչ հատկություն:

Մետաղական նատրիումը քլորի միջավայրում այրվում է՝ առաջացնելով նատրիումի քլորիդի մանր բյուրեղներից կազմված սպիտակ ծուխ, իսկ քիչ տաքացված անագե թիթեղը առաջացնում է խիտ ծխացող անագի (IV) քլորիդի կաթիլներ.

$$2Na + Cl_2 = 2NaCl,$$

$$Sn + 2Cl_2 = SnCl_4:$$

Քլորով լցված անոթի մեջ քիչ տաքացված անտիմոնի փոշի լցնելիս այն բռնկվում է վառ աստղիկների ձևով, անջատվում է լույս և ջերմություն (հայտնի է որպես «կրակե անձրև»).

$$2Sb + 4Cl_2 = SbCl_3 + SbCl_5:$$

Քլորը փոխազդում է գրեթե բոլոր մետաղների հետ, սակայն պետք է նշել, որ խոնավության լրիվ բացակայության պայմաններում այն երկաթի հետ չի փոխազդում, ինչը հնարավորություն է տալիս քլորը պահելու երկաթյա տարաներում:

Ֆտորի հետ համեմատած՝ քլորի և ոչ մետաղների փոխազդեցությունը ընթանում է ավելի մեղմ:

Ձրածնի հետ քլորը փոխազդում է շղթայական մեխանիզմով (բերված է ջրածնի բաժնում): Ձրածնի հանդեպ ունեցած մեծ խնամակցության պատճառով այն փոխազդում է ջրածին պարունակող շատ օրգանական նյութերի հետ:

Օդում այրվող ածխաջրածինները շարունակում են այրվել քլորի միջավայրում, ընդ որում՝ քլորացում տեղի չի ունենում, այլ առաջանում են մուր և քլորաջրածին, օրինակ՝

$$C_{10}H_{16} + 8Cl_2 = 10C + 16HCl:$$

Խիտ ամոնիակի լուծույթով քլոր անցկացնելիս լսվում է կայծերի անջատումով ուղեկցվող ճթճթոց, արդյունքում ստացվում է խիստ պայթյունավտանգ, սուր հոտով դեղին հեղուկ՝ NCl_3.

$$4NH_3 + 3Cl_2 = NCl_3 + 3NH_4Cl:$$

Կախված պայմաններից՝ բերված փոխազդեցության ժամանակ կարող են առաջանալ նաև N_2 և NH_4Cl.

$$8NH_3 + 3Cl_2 = N_2 + 6NH_4Cl:$$

Ռեակցիայի նման ընթացքը պայմանավորված է միջանկյալ տեղի ունեցող հետևյալ փոխազդեցություններով.

$$2NH_4OH + Cl_2 = NH_4Cl + NH_4OCl + H_2O,$$
$$3NH_4OCl + 2NH_3 = N_2 + 3NH_4Cl + 3H_2O:$$

Ազոտի քլորիդ ստացվում է նաև քլորի ու ամոնիումի քլորիդի խիտ լուծույթի փոխազդեցությամբ.

$$NH_4Cl + 3Cl_2 = NCl_3 + 4HCl,$$

ընդ որում՝ արգասիքների բաղադրությունը կախված է միջավայրի թթվայնությունից, այսպես, երբ **pH = 3**, ստացվում է NCl_3, թույլ թթվային միջավայրում՝ **NH_2Cl (երկքլորամին)**, իսկ հիմնային միջավայրում՝ **$NHCl_2$ (քլորամին)**:

Բերված եղանակով, առաջին անգամ (1811 թ.) NCl_3 ստացել է ֆրանսիացի քիմիկոս Պ. Դյուլոնը և չիմանալով դրա պայթուցիկ հատկությունը, խիստ տուժել է՝ զրկվելով աչքից և երեք մատից:

Նախօրոք տաքացված ծծումբը քլորի միջավայրում այրվում է և, կախված ելանյութերի քանակական հարաբերությունից, կարող են առաջանալ տարբեր բաղադրություններով արգասիքներ՝ S_2Cl_2, SCl_2 և SCl_4:

Սպիտակ ֆոսֆորի և քլորի փոխազդեցությունը տեղի է ունենում սենյակային ջերմաստիճանում լուսային էֆեկտով (ծխի առաջացումով):

$$P_4 + 6Cl_2 = 4PCl_3$$

կամ

$$P_4 + 10Cl_2 = 4PCl_5:$$

Օդում այրվող կարմիր ֆոսֆորը շարունակում է այրվել քլորի միջավայրում, նորից առաջացնելով վերը բերված արգասիքները:

Բարձր ջերմաստիճանում քլորը փոխազդում է որոշ մետաղների (մագնեզիում, երկաթ, ալյումին վոլֆրամ և այլն) օքսիդների հետ՝ առաջացնելով **քլորիդներ** (**$MgCl_2$**, **$FeCl_3$**) կամ **օքսոքլորիդներ (WO_2Cl_2)**, օրինակ՝

$$2MgO + 2Cl_2 \overset{t^o}{=} 2MgCl_2 + O_2:$$

Քլորը օքսիդացնում է շատ բարդ նյութերի, օրինակ՝

$$2K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KMnO_4 + 2KCl,$$

$$Pb(CH_3COO)_2 + Cl_2 + 4NaOH = PbO_2 + 2NaCH_3COO + 2NaCl + 2H_2O:$$

Քլորի և ջրածնի պերօքսիդի փոխազդեցությունը սկզբում տեղի է ունենում հետևյալ ընթացքում.

$$Cl_2 + H_2O_2 = 2HOCl,$$

Այնուհետև ավելացուկ **H_2O_2**-ով հիպոքլորային թթուն վերականգնվում է.

$$HOCl + H_2O_2 = HCl + H_2O + O_2:$$

Հայտնի է, որ **ֆտորից - յոդ** շարքում օքսիդիչ հատկությունները թուլանում են, իսկ վերականգնիչը՝ ուժեղանում: Այդ տեսանկյունից հետաքրքիր են կալիումի յոդիդի և քլորի միջև տեղի ունեցող փոխազդեցությունների գործընթացները. նախ, որպես ուժեղ օքսիդիչ՝ քլորը դուրս է մղում յոդին, լուծույթը դառնում է մանուշակագույն.

$$Cl_2 + 2KI = I_2 + 2KCl,$$

այնուհետև՝ քլորի ավելցուկը օքսիդացնում է յոդին, և լուծույթի գույնը անհայտանում է.

$$5Cl_2 + I_2 + 6H_2O = 2HIO_3 + 10HCl:$$

Ինչպես նշվել է, քլորը ջրում ենթարկվում է անհամամասնացման, ընդ որում՝ հիմքերի և հիմնային ազդանյութերի առկայությամբ ռեակցիան ընթանում է անդարձելիորեն.

$$Cl_2 + 2NaOH = NaCl + NaOCl + H_2O,$$

$$Cl_2 + Na_2CO_3 + H_2O = NaHCO_3 + NaCl + HOCl:$$

8.10. ՔԼՈՐԱՋՐԱԾԻՆ ԵՎ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐ

Արդյունաբերության մեջ **քլորաջրածին (ջրածնի քլորիդ)** ստացվում է տարրերի անմիջական սինթեզով, որպեսզի ռեակցիան ընթանա հանգիստ և առանց պայթյունի, ապա ելանյութերը խառնում են փոխազդեցության պահին:

Որպես կողմնակի նյութ՝ այն մեծ քանակությամբ ստացվում է օրգանական նյութերի քլորացման ժամանակ.

$$RH + Cl_2 = RCl + HCl:$$

Քլորաջրածին ստացվում է՝ նաև ջրային գոլորշու և քլորի խառնուրդը շիկացած ածխի վրայով անցկացնելով.

$$2Cl_2 + 2H_2O + C = 4HCl + CO_2:$$

Լաբորատոր եղանակով քլորաջրածին ստացվում է թույլ տաքացման (**70-85 ^{0}C**) պայմաններում կերակրի աղի և խիտ ծծմբական թթվի փոխազդեցությամբ.

$$NaCl + H_2SO_4 \overset{t^0}{=} NaHSO_4 + HCl:$$

Հետագա տաքացումը (**t > 550 ^{o}C**) հանգեցնում է քլորաջրածնի լրացուցիչ քանակի անջատման.

$$NaHSO_4 + NaCl \overset{t^0}{=} Na_2SO_4 + HCl:$$

Քլորաջրածնի մոլեկուլային օրբիտալների տրամագիրը (նկ. 8.5) քիչ է տարբերվում ֆտորաջրածնի մոլեկուլային օրբիտալների տրամագրից, որը պայմանավորված է հալոգենների ատոմային օրբիտալների չափերի և էներգիաների փոփոխությամբ:

Նկ. 8.5. HCl-ի մոլեկուլային օրբիտալի տրամագիրը:

Քլորի ատոմի **3s** և **3p** օրբիտալների էներգիան մեծանում է և (հատկապես **3p** օրբիտալինը) մոտենում ջրածնի **1s** օրբիտալի էներգիային, իսկ **3s** և **3p** օրբիտալների էներգիաների տարբերությունը փոքրանում է: Այդ բոլորը հանգեցնում է նրան, որ **HCl**-ի մոլեկուլային օրբիտալների առաջացմանը մասնակցում են ինչպես ջրածնի **1s** օրբիտալները, այնպես էլ քլորի **3s** և **3p** երկու օրբիտալները, որը բերում է $1\sigma^{կ}$, $2\sigma^{չկապ}$ և $3\sigma^{*}$ մոլեկուլային օրբիտալների առաջացմանը: Ինչպես **HF**-ի մոլեկուլում է՝ **1π** օրբիտալը մնում է չկապակցվող: Ջրածնի ատոմի **1s** օրբիտալի մասնակցությունը $1\sigma^{կ}$ օրբիտալի առաջացմանը փոքրացնում է էլեկտրոնային խտության տեղաշարժը քլորի ատոմի կողմը՝ դրանով իջեցնելով **HF**-ի համեմատ, **HCl**-ի բևեռայնությունը:

Քլորաջրածինը սովորական պայմաններում յուրահատուկ հոտով անգույն գազ է, որը խոնավ օդում «ծխում» է՝ առաջացնելով քլորաջրածնական թթվի կաթիլներ: Մոտ **70 մթն** ճնշման տակ սովորական ջերմաստիճան քլորաջրածինը հեղուկանում է: Հեղուկ քլորաջրածինը ունի շատ փոքր դիէլեկտրական թափանցելիություն (սովորական ջերմաստիճանում **4,6**) և անօրգանական միացությունների մեծ մասի համար վատ լուծիչ է: Հետաքրքիր է, որ PF_3-ը լուծվում է հեղուկ քլորաջրածնում, բայց դրա հետ չի փոխազդում, այն դեպքում, երբ AsF_3-ը և SbF_3-ը ենթարկվում են լրիվ սոլվոլիզի.

$$MF_3 + 3HCl = MCl_3 + 3HF:$$

Մեծ բեևեռայնության պատճառով քլորաջրածինը լավ լուծվում է ջրում (**1** ծավալ

ջրում՝ **500** ծավալ): Ջրային լուծույթը հայտնի է որպես **աղաթթու** և հանդիսանում է ուժեղ հանքային թթու:

Քլորաջրածինն ունի վերականգնիչ հատկություն, որն օգտագործվում է քլորի ստացման համար: Ջրային լուծույթում այն ցուցաբերում է թթուներին բնութագրական բոլոր հատկությունները:

Մետաղների էլեկտրաքիմիական լարվածության շարքում ջրածնից ձախ գտնվող մետաղների հանդեպ **HCl**-ը ցուցաբերում է օքսիդիչ հատկություն (օքսիդիչը H^+ իոնն է).

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2,$$

իսկ նույն շարքում աջ գտնվող մետաղների հետ փոխազդում է թթվածնի առկայությամբ.

$$2Cu + 4HCl + O_2 = 2CuCl_2 + 2H_2O:$$

Քլորաջրածինը օգտագործվում է **քլորի** և **քլորիդների** ստացման համար:

Աղաթթվի աղերը՝ **քլորիդները,** անջուր վիճակում ստացվում են տարբեր եղանակներով.

ա) մետաղի և քլորաջրածնի փոխազդեցությամբ.

$$Fe + 2HCl \overset{t^0}{=} FeCl_2 + H_2,$$

բ) մետաղի և քլորի անմիջական սինթեզով.

$$Cu + Cl_2 = CuCl_2:$$

գ) դոնորային լուծիչներում (սպիրտներում՝ **R – OH**, եթերներում՝ **R – O – R** և այլն) մետաղների ցածր ջերմաստիճանային քլորացումով: Առաջին փուլում ստացվում են սոլվատներ.

$$Mg + 2HCl + 6ROH \leftrightarrows MgCl_2 \cdot 6ROH + H_2,$$

իսկ երկրորդ փուլում, վակումում տաքացնելով, քլորիդներ.

$$MgCl_2 \cdot 6ROH = MgCl_2 + 6ROH,$$

դ) ածխի առկայությամբ օքսիդների քլորացումով.

$$Ta_2O_5 + 5Cl_2 + 5C = 2TaCl_5 + 5CO,$$

որպես քլորացնող ազդանյութ օգտագործվում են նաև **NH_4Cl, CCl_4** և **$COCl_2$**, օրինակ՝

$$La_2O_3 + 6NH_4Cl \overset{t^0}{=} 2LaCl_3 + 6NH_3 + 3H_2O,$$

$$2Al_2O_3 + 3CCl_4 \overset{t^0}{=} 4AlCl_3 + 3CO_2,$$

ե) բյուրեղահիդրատների ջրազրկումով, և որպես ջուր կլանող ազդանյութ սովորաբար օգտագործվում է թիոնիլ քլորիդ, օրինակ՝

$$NiCl_2 \cdot 6H_2O + 6SOCl_2 \overset{t^0}{=} NiCl_2 + 6SO_2 + 12HCl:$$

Ոչ մետաղների քլորիդների ստացումները բերված են համապատասխան ոչ մետաղների բաժիններում:

Քլորիդները իրենց կապի տեսակով և քիմիական բնույթով դասակարգվում են ֆտորիդների նման և ցուցաբերում են նույն հատկությունները ինչ ֆտորիդները, սակայն ի տարբերություն իոնային ֆտորիդների՝ իոնային քլորիդները հիդրոլիզի չեն ենթարկվում:

8.11. ՔԼՈՐԻ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Քլորն իր թթվածնային միացություններում ցուցաբերում է ձևական դրական օքսիդացման աստիճաններ, սակայն թթվածնի և քլորի ատոմների միջև կապը իոնային բնույթ չի կրում և մոտ է մաքուր կովալենտային կապին:

Քլոր - թթվածին կապը անկայուն է, որը պայմանավորված է մեծ էլեկտրաբացասականություններով ատոմների փոխադարձ վանողականությամբ և թույլ **pπ - dπ** կապակցումով, որի պատճառով քլորի օքսիդները անկայուն են և մեխանիկական, ջերմային ու էլեկտրամագնիսական աննշան ազդեցությունից պայթում են:

Քլորի (I) օքսիդը՝ Cl_2O (քլորի ենթօքսիդ), ստացվում է թարմ ստացված և չորացված սնդիկի (II) օքսիդի ու քլորի փոխազդեցությամբ.

$$2Cl_2 + 3HgO = Hg_3O_2Cl_2 + Cl_2O:$$

Սնդիկի օքսիդի փոխարեն կարելի է օգտագործել նաև Bi_2O_3.

$$2Cl_2 + Bi_2O_3 = 2BiOCl + Cl_2O:$$

Սովորական պայմաններում Cl_2O-ն անկյունային կառուցվածքով (<ClOCl = 111^0 d(Cl - 0) = 0,169 նմ), քլորին բնորոշ, սակայն ավելի սուր հոտով դեղնադարչնագույն գազ է: Ուժեղ օքսիդիչ է, վերականգնիչների հետ շփվելիս հաճախ պայթում է, օրինակ՝

$$3Cl_2O + 10NH_3 = 2N_2 + 6NH_4Cl + 3H_2O:$$

Քլորի (I) օքսիդը **հիպոքլորային** թթվի անհիդրիդն է, սակայն լավ լուծվելով ջրում (0 ^{0}C-ում 1 ծավալ ջրում 200 ծավալ Cl_2O)՝ դրա հետ գրեթե չի փոխազդում, առաջանում

է դեղնանարնջագույն լուծույթ, որը պարունակում է չնչին քանակությամբ **HClO**.

$$Cl_2O + H_2O \leftrightarrows 2HClO,$$

դարձելիության պատճառով լուծույթն ունի **Cl_2O**-ի հոտը: Սակայն, հիմքերի հետ փոխազդեցության ժամանակ ռեակցիան ընթանում է անդարձելիորեն՝ հիպոքլորիտի առաջացումով.

$$Cl_2O + 2NaOH = 2NaClO + H_2O:$$

Քլորի երկօքսիդը՝ ClO_2, հալոգենների միակ օքսիդն է, որը ստանում են արդյունաբերական չափերով: Այն օգտագործվում է որպես սպիտակեցնող նյութ, ինչպես նաև ջրի ախտահանման համար, սակայն, քանի որ պայթյունավտանգ է, այն չեն տեղափոխում, այլ ստանում են օգտագործման տեղում:

Քլորի երկօքսիդը ստացվում է՝ նատրիումի քլորատի թթվեցրած լուծույթով **SO_2** անցկացնելով.

$$2NaClO_3 + SO_2 + H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + 2ClO_2,$$

իսկ քիչ քանակությամբ՝ նատրիումի քլորիտի վրա քլորով ազդելով.

$$2NaClO_2 + Cl_2 = 2NaCl + 2ClO_2:$$

Շատ մաքուր **ClO_2** ստացվում է **90 ^{0}C**-ում արծաթի քլորատի քլորացումով.

$$2AgClO_3 + Cl_2 = 2AgCl + 2ClO_2 + O_2:$$

Պայթյունից խուսափելու համար նշված եղանակներով ստացված **ClO_2**-ը ռեակտորում նոսրացնում են ազոտով:

Լաբորատոր պայմաններում **ClO_2** ստացվում է խիտ ծծմբական թթվի առկայությամբ խոնավ (թրջված) **օքսալաթթվի** և **կալիումի քլորատի** փոխազդեցությամբ.

$$2KClO_3 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 = 2ClO_2 + K_2SO_4 + 2CO_2 + 2H_2O:$$

ClO_2-ը անջատվում է **CO_2**-ի հետ խառնուրդի ձևով, որը իջեցնում է դրա ինքնաբերաբար (որևէ ազդակով չպայմանավորված) քայքայման հավանականությունը:

Եթե օգտագործվի միայն կալիումի քլորատ և խիտ ծծմբական թթու, ապա նորից կստացվի **ClO_2**, սակայն, ռեակցիան կլինի պայթյունավտանգ.

$$3KClO_3 + 3H_2SO_4 = 3KHSO_4 + 2ClO_2 + HClO_4 + H_2O:$$

Սովորական պայմաններում **ClO_2**-ը անկյունային կառուցվածքով, **(d(Cl - O) = 0,14 նմ)** դեղնամանուշակագույն գազ է, ունի պարամագնիսական հատկություններ, սակայն նույնիսկ պինդ վիճակում հակված չէ դիմերացման (օրինակ՝ ի տարբերություն **NO_2**-ի),

որը բացատրվում է նրանով, որ չզույգված էլեկտրոնը տեղայնացված չէ.

Ջրի առկայությամբ, լույսի տակ ClO_2-ը դանդաղ փոխարկվում է **քլորաջրածնական** և **քլորական** թթուների.

$$2ClO_2 + H_2O = HClO_2 + HClO_3,$$

$$3HClO_2 = 2HClO_3 + HCl:$$

Հիմնային միջավայրում այն առաջացնում է **քլորիտ** և **քլորատ**.

$$2ClO_2 + 2NaOH = NaClO_2 + NaClO_3 + H_2O:$$

Քլորի երկօքսիդը ուժեղ օքսիդիչ է և օքսիդացնում է ինչպես անօրգանական, այնպես էլ օրգանական նյութերի.

$$ClO_2 + P + 2H_2O = H_3PO_4 + HCl,$$

$$4KClO_3 + C_6H_{12}O_6 + 2H_2SO_4 = 2KHSO_4 + 2KCl + 2HCl + 6CO_2 + 6H_2O:$$

Ջրային միջավայրում, 20 ^{0}C-ում փոշի վիճակում գտնվող որոշ մետաղների (**Mg, Al, Zn**) հետ այն առաջացնում է **քլորիտներ**, օրինակ.

$$Mg + 2ClO_2 = Mg(ClO_2)_2:$$

Հիմնային լուծույթում ալկալիական մետաղների պերօքսիդների հետ ClO_2-ի փոխազդեցությունը բերում է **քլորիտի** առաջացման.

$$Na_2O_2 + 2ClO_2 = 2NaClO_2 + O_2:$$

Քլորի հաջորդ օքսիդը՝ ClO_3 (կամ Cl_2O_6), մուգ կարմիր գույնի յուղանման հեղուկի ձևով ստացվում է ClO_2-ի օզոնացումով.

$$2ClO_2 + 2O_3 = Cl_2O_6 + 2O_2,$$

ինչպես նաև, կալիումի քլորատի և ֆտորի փոխազդեցությամբ.

$$2KClO_3 + F_2 = 2KF + Cl_2O_6:$$

Cl_2O_6-ը ունի անկյունային կառուցվածք՝ $<O_3ClOClO_2 = 119\ ^0$: Հեղուկ ֆազում այն գտնվում է ClO_3 մոնոմերի հետ հավասարակշռության մեջ, իսկ պինդ ֆազում (-70 ^{o}C) իոնային միացություն է՝ $[ClO_2]^+[ClO_4]^-$, որի բյուրեղի կատիոնում **Cl - O** հեռավորությունը **0,141 նմ** է, իսկ անիոնում՝ **0,144 նմ** (նկ.8.6):

Նկ. 8.6. Cl_2O_6-ի բյուրեղների կառուցվածքը

Cl_2O_6-ը քայքայվում է ClO_2-ի և O_2-ի, իսկ օրգանական նյութերի հետ շփվելիս պայթում է: Այն խառն անհիդրիդ է, ջրային լուծույթում առաջացնում է **քլորական** և **պերքլորական** թթուներ.

$$Cl_2O_6 + H_2O = HClO_3 + HClO_4:$$

Քանի որ Cl_2O_6-ը իր բաղադրությունում պարունակում է **+5** և **+7** օքսիդացման աստիճաններով քլորի ատոմներ.

ապա բերված փոխազդեցությունը անհամամասնացման ռեակցիա չէ.

Եթե փոխազդեցությունը պատկերացվի ClO_3-ի և ջրի միջև, ապա այն կլինի անհամամասնացման.

$$2ClO_3 + H_2O = HClO_3 + HClO_4:$$

Քլորի (VII) օքսիդը (Cl_2O_7) անգույն, յուղանման հեղուկի տեսքով ստացվում է ֆոսֆորի հնգօքսիդով պերքլորական թթվի ջրազրկումով.

$$2HClO_4 + P_2O_5 = 2HPO_3 + Cl_2O_7:$$

Քլորի բարձրարժեք օքսիդը կառուցված է ընդհանուր գագաթով (թթվածնի ատոմ) միացած **[ClO_4]** քառանիստերից, որոնք իրար հանդեպ դասավորված են անկյան տակ.

Այն քլորի օքսիդների մեջ համեմատաբար ամենակայունն է, սակայն թույլ տաքացնելիս և օրգանական նյութերի ազդեցության տակ հեշտ պայթում է:

Բացի նշված օքսիդներից՝ քլորն առաջացնում է նաև **պերօքսիդ** (Cl_2O_8), որը ստացվում է եթերային լուծույթում արծաթի պերքլորատի և յոդի փոխազդեցությամբ.

$$2AgClO_4 + I_2 = 2AgI + Cl_2O_8:$$

Այն եթերի լուծույթում կայուն անգույն հեղուկ է:

Մետաղների հետ առաջացնում է պերքլորական թթվի աղեր, օրինակ.

$$Zn + Cl_2O_8 = Zn(ClO_4)_2:$$

Ջրային լուծույթում ակնթարթորեն քայքայվում է՝ առաջացնելով **պերքլորական** և շատ անկայուն **պերօքսոքլորական** թթուների խառնուրդ.

$$Cl_2O_8 + H_2O = HClO_4 + HClO_5:$$

8.12. ՔԼՈՐԻ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԸ

Քլորը առաջացնում է **+1**-ից մինչև **+7** կենտ թվով օքսիդացման աստիճանով քլորի ատոմներ պարունակող **օքսոթթուներ**, որոնք, բացառությամբ **պերքլորական** թթվի, անկայուն են և գոյություն ունեն միայն ջրային լուծույթներում: Թթուների և դրանց աղերի քիմիական հատկությունները որոշվում են թթվային, չեզոք և հիմնային միջավայրերում անիոնների կայունությամբ:

Գոյություն ունի կայունության որոշման երկու մոտեցում՝ **թերոդինամիկական** և **կինետիկական**:

Միացությունը կոչվում է **թերմոդինամիկորեն** կայուն, եթե այն ինքնաբերաբար չի կարող փոխարկվել այլ միացության: Այդ մոտեցումը հիմնված է թերմոդինամիկայի օրենքների վրա և վերաբերում է միացության ու դրա քայքայման կամ փոխակերպման արգասիքների հավասարակշռությանը: Թերմոդինամիկական մոտեցումը որոշում է սկզբնական նյութի՝ վերջանյութի փոխարկման հնարավոր աստիճանը, այսինքն՝ հավասարակշռության հաստատունը՝ K-ն, որն իր հերթին կապված է ելանյութերի և վերջանյութերի Գիբսի էներգիաների տարբերության հետ հետևյալ հավասարումով.

$$\Delta G^\circ \left(\Sigma\Delta G^\circ\right)_{\text{վերջ}} - \left(\Sigma\Delta G^\circ\right)_{\text{սկիզբ}} = -RT\ln K:$$

Ինչքան փոքր է ΔG^0-ն այնքան մեծ է K-ն, հետևաբար, միացությունը թերմոդինամիկորեն քիչ կայուն է:

Միացությունը **կինետիկորեն** համարվում է կայուն, եթե այն ժամանակի ընթացքում փոփոխության չի ենթարկվում: Կինետիկորեն մոտեցումը կապված է թերմոդինամիկական հավասարակշռության հաստատման արագության նկարագրման հետ, այսինքն՝ ռեակցիայի մեխանիզմով: Եթե միացության գոյության ժամանակը (վերջանյութերի փոխարկվելու ժամանակը) բավականին մեծ է, օրինակ՝ մեծ է այն ժամանակից, որն անհրաժեշտ է այս կամ այն եղանակով դրա նույնականացման համար, ապա կարելի է ասել, որ տվյալ նյութը կինետիկորեն կայուն է:

Եթե խոսքը վերաբերում է հավասարակշռությանը, ապա կարելի է օգտագործել «թերմոդինամիկորեն կայուն» կամ ուղղակի «կայուն» տերմինը:

Կինետիկական կայունության բնութագրման համար կիրառվում է «չեզոքություն» (իներտություն) տերմինը, իսկ կինետիկորեն անկայունության համար՝ «անկայունություն» (լաբիլություն) տերմինը:

Քլորի +1 օքսիդացման աստիճանով օքսոթթուն՝ HClO (հիպոքլորային), ստացվում է՝ HgO-ի ջրային սուսպենզիայով քլորի հոսք անցկացնելով.

$$2Cl_2 + 3HgO + H_2O = Hg_3O_2Cl_2 + 2HClO:$$

Հիպոքլորային թթուն ունի անկյունային կառուցվածք՝ <HOCl = 103 ^{0}, իսկ H - O և O - Cl հեռավորությունները, համապատասխանաբար, կազմում են 0,097 և 0,162 նմ:

Հիպոքլորային թթուն, որը գոյություն ունի միայն ջրային նոսր լուծույթներում (առավելագույն կոնցենտրացիան 20 % է), թույլ և շատ անկայուն թթու է, նույնիսկ ջրային լուծույթում հեշտությամբ քայքայվում է.

$$2HClO = 2HCl + O_2:$$

Կախված պայմաններից (ջերմաստիճան, կոնցենտրացիա)՝ քայքայումը կարող է իրականանալ այլ ընթացքներով.

$$2HClO = HCl + HClO_2,$$

$$3HClO = 2HCl + HClO_3:$$

Հիպոքլորային թթուն ուժեղ օքսիդիչ է: Հետաքրքրիր է այն փաստը, որ այն ավելի ուժեղ օքսիդիչ է, քան Cl_2-ը: Իրոք, մոլեկուլային քլորից Cl^--ի վերականգնման ռեակցիայի օքսիդավերականգման պոտենցիալի արժեքը (1,358 Վ) ավելի փոքր է, քան HClO-ից Cl^--ի վերականգնման ռեակցիայի օքսիդավերականգնման E^0-ն (1,48 Վ):

Հիպոքլորային թթվի վերականգնումը կարող է տեղի ունենալ տարբեր ընթացքներով.

$$HClO + H^+ + 2e = Cl^- + H_2O;\ E^0 = 1{,}48\ Վ,$$

$$2HClO + H^+ + 2e = Cl_2 + 2H_2O;\ E^0 = 1{,}63\ Վ:$$

Բերված հավասարումները բնութագրող E^0-ի արժեքների համեմատությունը ցույց է տալիս, որ հիպոքլորային թթուն ավելի ուժեղ օքսիդիչ հատկություններ ցուցաբերում է մինչև Cl_2 վերականգնումը, քան մինչև՝ Cl^--իոն: Այստեղ պետք է նաև նշել, որ ջրային միջավայրերում քլորով օքսիդացումը չի ուղեկցվում ատոմային թթվածնի առաջացմամբ, այսինքն՝ «թթվածինը ծնման պահին», որը ինչպես ընդունված էր համարել, կատարում էր օքսիդիչի դեր, իրականում օքսիդացնում է Cl_2-ը կամ HClO-ն: Դրա վկայությունն է, որ հիպոքլորային թթուն ջրային լուծույթում ոչ մետաղներին օքսիդացնում է առավելագույն օքսիդացման աստիճանի օրինակ.

$$5HClO + 2P + 3H_2O = 2H_3PO_4 + 5HCl,$$

$$3HClO + S + H_2O = H_2SO_4 + 3HCl:$$

Հիպոքլորային թթուն օքսիդացնում է նաև շատ բարդ նյութերի, օրինակ՝ կապարի սուլֆիդի սև նստվածքը դրանով մշակելիս առաջանում է սպիտակ կապարի սուլֆատ.

$$PbS + 4HClO = PbSO_4 + 4HCl:$$

Հիպոքլորային թթուն՝ որպես թթու, առաջացնում է աղեր՝ **հիպոքլորիտներ**: Ալկալիական մետաղների հիպոքլորիտները, ինչպես բերված է քլորի ստացման բաժնում, կարող են ստացվել ցածր ջերմաստիճանում քլորիդների լուծույթների էլեկտրոլիզով, եթե անոդային և կատոդային տարածությունները բաժանված չեն: Հիպոքլորիտները քլորիդների հետ միասին ստացվում են նաև ցածր ջերմաստիճանում ալկալիների ջրային լուծույթով Cl_2-ի հոսք անցկացնելիս.

$$Cl_2 + 2NaOH = NaCl + NaClO + H_2O:$$

Հիպոքլորիտները անկայուն են և հիմնականում գոյություն ունեն միայն ջրային լուծույթներում: Պինդ վիճակում քիչ թե շատ կայուն են համարվում Li-ի, Ca-ի, Sr-ի և Ba-ի հիպոքլորիտները: Ըստ երևույթին, կայունացման գլխավոր գործոն է հիպոքլորիտների առաջացրած իոնային կառուցվածքի կայունությունը. ինչքան փոքր է կատիոնի չափը և մեծ դրա լիցքը, այսինքն՝ լիցքի խտությունը, սովորական ջերմաստիճանում այնքան կայուն է հիպոքլորիտը:

Հիպոքլորիտների լուծույթներն ունեն ուժեղ արտահայտված հիմնային ռեակցիա. դրանց միջով CO_2-ի անցկացումը հանգեցնում է թթվի առաջացման.

$$NaClO + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 + HClO:$$

Հիպոքլորիտները ենթարկվում են անհամամասնացման, որն ավելի նկատելի է դառնում մոտ 70 ^{0}C-ում, օրինակ՝

$$3KClO = 2KCl + KClO_3:$$

Հիպոքլորային թթվի նման հիպոքլորիտները ուժեղ օքսիդիչներ են.

$$6NaClO + Br_2 = 2NaBrO_3 + Cl_2 + 4NaCl,$$
$$2NaClO + MnCl_2 + 4NaOH = Na_2MnO_4 + 4NaCl + 2H_2O:$$

Սակայն դրանց օքսիդիչ հատկություններն ավելի թույլ են, քան հիպոքլորային թթվինը՝ $E^0(ClO^-/Cl^-) = 0,89$ Վ: Հիմնային միջավայրում Cl^+-ի E^0 փոքր արժեքը պայմանավորված է հիպոքլորային թթվի համեմատ, հիպոքլորիտ (ClO^-) իոնի կայունությամբ: Հիպոքլորային թթվում պրոտոն իոնը O - Cl կապի վրա թողնում է ուժեղ ձևափոխող ազդեցություն՝ դարձնելով դրան ավելի անկայուն: Հիմնային միջավայրում ClO^- անիոնը այդպիսի ազդեցություն չի կրում և այդ պատճառով վերականգնման հանդեպ լինելով ավելի կայուն՝ համարվում է ավելի թույլ օքսիդիչ:

Հիպոքլորիտները օգտագործվում են որպես սպիտակեցնող և ախտահանող նյութեր:

Քլորի (I) միացությունների մեջ մեծ կիրառական նշանակություն ունի **քլորակիրը** ($CaOCl_2$), որը երկար ժամանակ օգտագործվել է որպես էժան սպիտակեցնող և ախտահանող նյութ:

Քլորակիրը ստացվել է դեռևս 1798 թվականին՝ խոնավ կալցիումի հիդրօքսիդի միջով քլոր անցկացնելով.

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaOCl_2 + H_2O:$$

Հարկ է նշել, որ $CaOCl_2$ բանաձևը իրականում չի համապատասխանում արգասիքի իրական բաղադրությանը. դրա կառուցվածքում պարունակվում են Cl^-, ClO^- և OH^- իոններ, ինչպես նաև՝ ջրի մոլեկուլներ:

Պարզեցված տարբերակով քլորակիրը իրենցի ներկայացնում է **աղաթթվի** և **հիպոքլորային** թթվի հիդրատացված աղ. Ca^{2+} կատիոնը կապված է երկու տարբեր՝ Cl^-, OCl^- անիոնների հետ, այսինքն՝ քլորակրի կառուցվածքը համապատասխանում է Ca(Cl) - (OCl) բանաձևին:

Քլորակրի վրա ծծմբական թթվով ազդելիս ստացվում են **հիպոքլորային** և **քլորաջրածնական** թթուներ.

$$CaOCl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + HCl + HOCl:$$

եթե ստացված թթուների կոնցենտրացիաները գերակշռում են.

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO$$

հավասարակշռային կոնցենտրացիաներին, ապա հավասարակշռությունը տեղաշարժվում է դեպի ձախ: Այդ է պատճառը, որ թթվային միջավայրում $CaOCl_2$-ից անջատվում է **քլոր**, օրինակ՝

$$CaOCl_2 + 2HCl = CaCl_2 + Cl_2 + H_2O:$$

Նույնն է տեղի ունենում նաև քլորակրի բաղադրության մեջ գտնվող հիդրատային ջրի և օդում պարունակող ջրային գոլորշիների ազդեցությամբ տեղի ունեցող հիդրոլիզի ժամանակ: Բացի դրանից՝ սովորական պայմաններում դանդաղ, իսկ տաքացնելիս՝ արագ, տեղի է ունենում թթվածնի անջատումով քլորակրի քայքայում.

$$2CaOCl_2 = 2CaCl_2 + O_2:$$

Անջատված **քլորը** և **թթվածինը** պայմանավորում են քլորակրի (կենցաղային անվանումը «քլորկա») ախտահանող և սպիտակեցնող հատկությունը: Սակայն ակտիվ քլորի ցածր պարունակության **(36 %)** և ջրում վատ լուծվելու պատճառով քլորակիրը գրեթե կորցրել է իր կիրառությունը:

Ներկայումս քլորակրին փոխարինում են **կալցիումի** և **նատրիումի հիպոքլորիտները**:

Կալցիումի հիպոքլորիտը ստացվում է Մատիսոնի եղանակով՝ երկու փուլով: Առաջին փուլում (10 ^{0}C-ում) իրականացնում են NaOH-ի ջրային լուծույթում $Ca(OH)_2$-ի սուսպենզիայի քլորացումը: Լուծույթը -10 ^{0}C սառեցնելիս բյուրեղական նստվածքի ձևով նստում է եռակի խառը աղ.

$$Ca(OH)_2 + 3Cl_2 + 4NaOH + 9H_2O = Ca(OCl)_2 \bullet NaOCl \bullet NaCl \bullet 12H_2O + 2NaCl:$$

Միաժամանակ պատրաստում են կալցիումի **հիպոքլորիտի** ջրային լուծույթ.

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O:$$

Երկրորդ փուլում երկու ռեակցիաների արգասիքները խառնում են իրար: Ռեակցիայի արդյունքում ստացվում է կալցիումի հիպոքլորիտի երկհիդրատի նստվածք.

$$2Ca(OCl)_2 \bullet NaClO \bullet NaCl \bullet 12H_2O + Ca(OCl)_2 + CaCl_2 =$$

$$4Ca(OCl)_2 \cdot 2H_2O + 4NaCl + 16H_2O:$$

Բերված եղանակով ստացված կալցիումի հիպոքլորիտում ակտիվ քլորի բաժինը կազմում է 70 %:

Լավ սպիտակեցնող հատկություններով օժտված է նաև **ժավելաջուրը՝** սառը պայմաններում քլորով հագեցված նատրիումի հիդրոքսիդի լուծույթը:

Հիպոքլորիտները օգտագործվում են նաև օրգանական սինթեզում, օրինակ՝ ացետոնից քլորոֆորմի ստացման ժամանակ.

$$CH_3COCH_3 + 3NaOCl = CH_3COONa + 2NaOH + CHCl_3:$$

Քլորի հաջորդ օքսոթթուն՝ $HClO_2$ (քլորային), ջրային լուծույթում ստացվում է՝ բարիումի քլորիտի սուսպենզիան նոսր ծծմբական թթվով մշակելով.

$$Ba(ClO_2)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HClO_2:$$

Արտադրական ձեռնարկություններում, որտեղ **քլորային թթուն** օգտագործվում է որպես սպիտակեցնող նյութ, պայթյունավտանգության պատճառով այն ստանում են տեղում, օգտագործումից առաջ և ոչ թե տեղափոխում են այլ քիմիական ձեռնարկություններից:

Քլորային թթուն միջին ուժեղության թթու է ($K = 1,1 \cdot 10^{-2}$), երկար պահելիս ենթարկվում է անհամամասնացման.

$$4HClO_2 = 2ClO_2 + HClO_3 + HCl + H_2O:$$

Միաժամանակ տեղի են ունենում նաև հետևյալ ռեակցիաները.

$$5HClO_2 = 4ClO_2 + HCl + 2H_2O,$$
$$3HClO_2 = 2HClO_3 + HCl,$$
$$HClO_2 = HCl + O_2:$$

Քլորային թթուն օժտված է օքսիդիչ հատկությամբ: Հետաքրքիր է, որ հիպոքլորային և քլորային թթուների մինչև քլոր վերականգնման ռեակցիաները ունեն շատ մոտ թերմոդինամիկական բնութագրեր, համապատասխանաբար՝ E^0-ի 1,659 և 1,630 Վ արժեքներ: Գրեթե նույնն են նաև հիմնային միջավայրում Cl^{+3}-ի և Cl^+-ի՝ մինչև Cl^--ի վերականգնման ռեակցիաների E^0-ի արժեքները՝ 0,79 և 0,89 Վ, այնուամենայնիվ, գործնական նպատակներով (օրինակ՝ գործվածքների սպիտակեցման համար) Cl^+-ի՝ ցածր օքսիդացման աստիճանի վերականգնման ռեակցիայի արագ ընթացքի պատճա-

ռով ավելի նպատակահարմար է օգտագործել քլորիտների թթվեցրած (պարունակում են քլորային թթու) լուծույթները:

Քլորային թթվի աղերը՝ **քլորիտները,** սովորաբար ստանում են ClO_2-ի հիմնային լուծույթների վերականգնմամբ.

$$Ba(OH)_2 + 2ClO_2 + H_2O_2 = Ba(ClO_2)_2 + 2H_2O + O_2,$$
$$2NaOH + 2ClO_2 + PbO = PbO_2 + 2NaClO_2 + H_2O:$$

Ալկալիական և հողալկալիական մետաղների քլորիտները կա՛մ անգույն են, կա՛մ գունավորված են բաց դեղին գույնով:

ClO_2^- իոնը ունի անկյունային կառուցվածք՝ Cl - O հեռավորությունը կազմում է 0,156 նմ, իսկ $<OClO = 111^0$: NH_4^+-ի, Cu^{2+}-ի, Ag^+-ի և այլ մի քանի իոնների քլորիտները տաքացնելիս և հարվածից պայթում են: Համեմատաբար կայուն է նատրիումի քլորիտը, որը 37,4 ^0C-ում բյուրեղանում է անջուր վիճակում, իսկ դրանից ցածր ջերմաստիճանում՝ բյուրեղաջրով ($NaClO_2 \cdot 3H_2O$):

Անջուր նատրիումի քլորիտը մոտ 200 ^0C-ում քայքայվում է.

$$NaClO_2 = NaCl + O_2:$$

Այն ենթարկվում է նաև անհամամասնացման.

$$3NaClO_2 = NaCl + 2NaClO_3:$$

Քլորիտները իրենց օքսիդիչ հատկություններով միջանկյալ դիրք են զբաղեցնում հիպոքլորիտների և քլորատների միջև: Ուժեղ վերականգնիչների առկայությամբ ցուցաբերում են օքսիդիչ հատկություններ, իսկ ուժեղ օքսիդիչների առկայությամբ՝ վերականգնիչ.

$$4KI + KClO_2 + 2H_2SO_4 = 2I_2 + 2K_2SO_4 + KCl + 2H_2O,$$
$$KClO_2 + 2KMnO_4 + 2KOH = KClO_3 + 2K_2MnO_4 + H_2O:$$

Քլորական թթուն ($HClO_3$) քլորի նախորդ օքսոթթուների նման գոյություն ունի միայն ջրային լուծույթում, սակայն իր կայունությամբ գերազանցում է դրանց: Քլորական թթվի լուծույթ ստացվում է նոսր ծծմբական թթվի և քլորատների լուծույթների փոխազդեցությամբ, օրինակ՝

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HClO_3:$$

Գոլորշիացման միջոցով քլորական թթվի կոնցենտրացիան կարելի է հասցնել մինչև 40 %-ի, դրանից ավել հնարավոր չէ, քանի որ այն սկսում է քայքայվել.

$$3HClO_3 = HClO_4 + 2ClO_2 + H_2O,$$

քայքայումը կարող է տեղի ունենալ նաև այլ ընթացքով.

$$8HClO_3 = 4HClO_4 + 2Cl_2 + 3O_2 + 2H_2O:$$

Քլորական թթուն ունի անկյունային կառուցվածք՝ $<OClO = 106\ ^0$, Cl – O կապի երկարությունը 0,148 նմ է:

Ջրային լուծույթում $HClO_3$-ը ուժեղ թթու է, այն դիսոցվում է գրեթե ամբողջովին՝ K = -1,2:

Քլորական թթվին բնութագրական է օքսիդիչ հատկությունը, այնպիսի նյութեր, ինչ-պիսիք են՝ ծծմբաջրածինը, ծծբային թթուն և այլն, դրա միջավայրում հեշտությամբ օքսիդանում են.

$$HClO_3 + 3H_2SO_3 = HCl + 3H_2SO_4:$$

Այն իր հատկություններով հիշեցնում է ազոտական թթվին, օրինակ՝ **քլորական** և **քլորաջրածնական** թթուների խառնուրդը նման է **արքայաջրին**.

$$2HClO_3 + 2HCl = 2ClO_2 + Cl_2 + 2H_2O:$$

Անջատված ClO_2-ով ու Cl_2-ով է պայմանավորված խառնուրդի ուժեղ արտահայտված օքսիդիչ հատկությունը:

Գործնականում ավելի կիրառական նշանակություն ունեն քլորական թթվի աղերը՝ **քլորատները**, հատկապես **Բերթոլեի աղը** ($KClO_3$):

Սովորաբար քլորատները ստանում են քլորիդների անոդային օքսիդացումով, ընդ որում՝ անոդի վրա նախ առաջանում են հիպոքլորիտ՝ ClO^- իոնները, հետո քլորիտ՝ ClO_2^- իոնները, ապա քլորատ՝ ClO_3^- իոնները:

Կալիումի քլորիդի ջրային լուծույթի էլեկտրոլիզով կալիումի քլորատի ստացման գումարային ռեակցիան հետևյալն է.

$$KCl + 3H_2O \xrightarrow{\text{էլեկ.}} KClO_3 + 3H_2:$$

Բերթոլեի աղի ստացման հին քիմիական եղանակը (տաքացված KOH-ի լուծույթի և քլորի փոխազդեցությունը) ձեռնտու չէ, քանի որ վեց մոլեկուլ KOH-ից միայն մեկն է փոխարկվում քլորատի.

$$6KOH + 3Cl_2 = KClO_3 + 5KCl + 3H_2O:$$

Ներկայումս արդյունաբերական եղանակով **Բերթոլեի** աղը ստացվում է՝ նատրիումի քլորատի (ստացվում է մեմբրանի բացակայությամբ կերկարի աղի լուծույթի էլեկտրոլիզով) խիտ լուծույթի վրա կալիումական սելիտրայով ազդելով.

$$KNO_3 + NaClO_3 = KClO_3 + NaNO_3:$$

Կալիումի քլորատը լուծույթից անջատվում է անգույն, փայլուն թեփուկավոր բյուրեղների **($t_{հալ}$ = 357 ^{0}C)** ձևով: Սառը ջրում վատ է լուծվում (**7գ /100գ/ջրում**), բայց լավ լուծվում է տաք ջրում:

Բերթոլեի աղը (ինչպես և մնացած քլորատները) ջերմության հանդեպ ավելի կայուն է, քան քլորական թթուն: Նույնիսկ եռացնելիս այն ջրային լուծույթում չի անհամամասնացվում, իսկ չոր վիճակում տաքացնելիս՝ անհամամասնացվում է (բերված է O_2-ի ստացման բաժնում):

Քլորատները ենթարկվում են համամասնացման ռեակցիայի, օրինակ՝ չոր $KClO_3$-ի վրա խիտ աղաթթվով ազդելիս տեղի է ունենում քլորի անջատում.

$$KClO_3 + 6HCl = KCl + 3Cl_2 + 3H_2O:$$

Կալիումի քլորատն ունի ուժեղ արտահայտված օքսիդիչ հատկություն: Դրա և մի շարք վերականգնիչների խառնուրդը տաքացնելիս ու հարվածից պայթում են.

$$2KClO_3 + 3S = 2KCl + 3SO_2,$$
$$2KClO_3 + 3Mg = 2KCl + 3MgO,$$
$$3KClO_3 + Sb_2S_3 = 3KCl + Sb_2O_3 + 3SO_2:$$

Օրգանական միացությունների և Բերթոլեի աղի խանուրդը այրելիս տեղի է ունենում լույսի, ջերմության և մեծ քանակությամբ գազերի անջատում: Օրինակ կարող է հանդիսանալ գլյուկոզայի և կալիումի քլորատի փոխազդեցությունը.

$$4KClO_3 + C_6H_{12}O_6 = 4KCl + 6CO_2 + 6H_2O:$$

Էլ ավելի բուռն է ընթանում կալիումի քլորատի և օրգանական նյութերի միջև փոխազդեցությունը թթվային միջավայրում: Այսպես՝ շաքարի և կալիումի քլորատի խառնուրդի (Կիբալչիչի խառնուրդ) վրա մի քանի կաթիլ խիտ ծծմբական թթու (գործում է որպես պրոտոնի դոնոր) ավելացնելիս խառնուրդը բոցավառվում է արդեն սենյակային ջերմաստիճանում.

$$8KClO_3 + C_{12}H_{22}O_{11} = 8KCl + 12CO_2 + 11H_2O:$$

Ձրային լուծույթում կալիումի քլորատը օքսիդիչ հատկություն ցուցաբերում է միայն ուժեղ թթվային միջավայրում.

$$KClO_3 + 6KI + 3H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + 3I_2 + KCl + 3H_2O,$$

իսկ հալույթում՝ նաև հիմնային միջավայրում.

$$KClO_3 + 3MnO_2 + 6KOH = 3K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O:$$

Կալիումի քլորատը՝ որպես օքսիդիչ, լայն կիրառություն ունի լուցկու, հրատեխնիկական և պայթուցիկ նյութերի արտադրություններում:

Կալիումի քլորատի հետ աշխատելիս միշտ պետք է հիշել, որ այն թունավոր է և խիստ պայթյունավտանգ:

Քացախաթթվի առկայությամբ որոշ երկարժեք մետաղների ֆտորիդների և քլորատների համատեղ երկար տաքացման ժամանակ ստացվում են **ֆտորքլորական** (H_2ClO_3F) թթվի համապատասխան աղեր **ֆտորքլորատներ**.

$$MF_2 + M(ClO_3)_2 = 2MClO_3F:$$

Պերքլորական թթուն ($HClO_4$) քլորի միակ թթվածնային թթուն է, որը գոյություն ունի ազատ վիճակում: Այն ստացվում է՝ անջուր նատրիումի պերքլորատի վրա խիտ աղաթթվով ազդելով.

$$NaClO_4 + HCl = NaCl + HClO_4:$$

Առաջացած NaCl-ը որը չի լուծվում խիտ HCl-ում, բաժանում են ֆիլտրելով, իսկ լուծույթը խտացնում են և ցածր ճնշման տակ խիտ ծծմբական թթվի առկայությամբ թորում:

Այն ջրի հետ ցանկացած հարաբերությամբ խառնվող անգույն հեղուկ է ($t_{հալ}$ = -102 ^{0}C, $t_{եռ}$ = 110 ^{0}C): Խիտ ջրային լուծույթները սառեցնելիս անջատվում է $HClO_4 \cdot nH_2O$ (n = 1 - 3) հիդրատների ձևով: Պերքլորական թթուն խիտ լուծույթներում պայթյունավտանգ է, այդ պատճառով սովորաբար օգտագործում են համեմատաբար նոսր լուծույթները (60-62 %):

Պերքլորատ իոնը ունի քառանիստ կառուցվածք <OClO = 109,5 ^{0}, d (Cl – O) = 0,14 նմ: **Պերքլորական թթուն** ունի թթվածնի երեք եզրային ատոմ և համարվում է հանքային թթուներից ամենաուժեղը: Այն ջրային լուծույթում իոնացվում է, որի շնորհիվ դրա լուծույթները կայուն են.

$$H_2O \cdots HClO_4 \leftrightarrows H_3O^+ + ClO_4^-:$$

Պերքլորական թթուն հեշտությամբ քայքայվում է.

$$4HClO_4 = 4ClO_2 + 3O_2 + 2H_2O,$$

որով պայմանավորված է անջուր վիճակում դրա ուժեղ արտահայտված օքսիդիչ հատկությունը. ածխածինը և փայտանյութը դրա միջավայրում այրվում են, իսկ ջրային լուծույթում այն գործնականորեն օքսիդիչ հատկություն չի ցուցաբերում:

Պերքլորական թթվի նոսր լուծույթները օգտագործում են քիմիական անալիզում, օրինակ՝ K^+ իոնի նստեցման համար ($KClO_4$-ը ջրում և սպիրտում վատ է լուծվում):

Պերքլորական թթուն առաջացնում է աղեր՝ **պերքլորատներ**, որոնք ստացվում են համապատասխան քլորատի լուծույթի էլեկտրոլիզով, օրինակ՝

$$KClO_3 + H_2O \xrightarrow{\text{էլեկ.}} KClO_4 + H_2,$$

կամ դրանց անհամամասնացումով.

$$4KClO_3 \overset{t^0}{=} 3KClO_4 + KCl:$$

Պերքլորատները, քլորի մնացած օքսոթթուների աղերի համեմատությամբ, ինչպես պինդ վիճակում, այնպես էլ լուծույթում ամենակայունն են, սակայն բարձր ջերմաստիճանում դրանք նույնպես քայքայվում են.

$$KClO_4 \xrightarrow{550\ ^oC} KCl + 2O_2:$$

Համեմատաբար անկայուն է ամոնիումի պերքլորատը, որը հարվածից և շոշափելիս պայթում է, իսկ 200 ^{0}C-ում՝ արագ քայքայվում.

$$2NH_4ClO_4 = N_2 + Cl_2 + 2O_2 + 4H_2O:$$

Ջրային միջավայրում պերքլորատները օքսիդիչ հատկություն չեն ցուցաբերում, սակայն չոր վիճակում և բարձր ջերմաստիճաններում դրանք ամենաուժեղ օքսիդիչներն են:

Կալիումի և **ամոնիումի** պերքլորատները օգտագործվում են պայթուցիկ և հրատեխնիկական խառնուրդներում, ինչպես նաև որպես հրթիռային վառելանյութի օքսիդիչներ: Մագնեզիումի պերքլորատը՝ **«անգիդրոն»**, լավ կլանում է ջուրը և օգտագործվում է որպես չորացնող նյութ, հարմար է նրանով, որ տաքացնելիս նորից ջրազրկվում է:

8.13. ՊՈԼԻՆԳԻ ԿԱՆՈՆՆԵՐԸ: ՄԱԿԱԾՄԱՆ (ԻՆԴՈՒԿՑԻՈՆ) ԵՐԵՎՈՒՅԹ

HClO – $HClO_4$ շարքում թթվային հատկության ուժեղացումը կարելի է բացատրել Լ. Պոլինգի կողմից ձևակերպված փորձնական (էմպիրիկ) կանոններով:

Առաջին կանոն. $(HO)_n – XO_m$ բաղադրությամբ օքսոթթուների դիսոցման առաջին հաստատունի արժեքը որոշվում է թթվածնի **m** եզրային (ոչ հիդրոօքսիլ) ատոմների թվով: **$(HO)_n – XO_m$** բաղադրությամբ թթուների դիսոցման հաստատունը՝ **$pK_1 = -lgK_1$**, կարելի է գնահատել **$pk_1 = 8 – 5m$** հավասարումով: Այդ կանոնը որակապես բացատրվում է, այսպես կոչված, **մակածման** երևույթով: Մակածման երևույթն այն է, որ եզրային ավելի էլեկտրաբացասական թթվածնի ատոմը դեպի իրեն է ձգում քլորի ատոմի էլեկտրոնային խտությունը: Քլորի ատոմը աճող դրական լիցքով, իր հերթին, ձգում է հիդրօքսիլ խմբի թթվածնի ատոմի էլեկտրոնները: Այսպիսով՝ եզրային թթվածնի ատոմը փոքրացնում է **H - O** կապի էլեկտրոնային խտությունը, թուլացնում այն և դրանով հեշտացնում ջրի մոլեկուլներով պրոտոնի պոկումը.

Երկրորդ կանոն. $(HO)_n – XO_m$ (n > 1) բաղադրությամբ բազմահիմն թթուների հաջորդական դիսոցման **$K_1, K_2, K_3,…$** հաստատունները կապված են **$1 : 10^{-5} : 10^{-10}$** հարաբերությամբ: Այդ կանոնը փորձնական է: Դիսոցման հաստատունի արժեքի փոքրացումը պայմանավորված է անիոնի լիցքի մեծացմամբ:

8.14. ԹԹՎԱԾՆԻ ՏԵՂԱՓՈԽՄԱՄԲ ՕՔՍԻԴԱՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

Ջրային լուծույթներում **քլորի օքսոթթուների** օքսիդիչ հատկությունները թթվային հատկությունների ուժեղացմանը զուգընթաց թուլանում են: Սովորաբար, ջրային լուծույթներում օքսիդավերականգնման ռեակցիաները ընթանում են մի քանի փուլերով, և ամեն մի փուլում կարող է տեղի ունենալ մեկ կամ երկու էլեկտրոնի տեղափոխում:

Երկու էլեկտրոնի (էլեկտրոնային զույգի) տեղափոխումը հաճախ ուղեկցվում է օքսիդիչից դեպի վերկականգնիչ թթվածնի ատոմի տեղաշարժով: Այդպիսի գործընթացի օրինակ կարող է հանդիսանալ սուլֆիտի փոխազդեցությունը հիպոքլորային թթվի հետ.

$$SO_3^{2-} + HClO = SO_4^{2-} + H^+ + Cl^-:$$

Ռեակցիայի կինետիկայի ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ առաջին փուլում SO_3^{2-} իոնը, որը փխրեցնող օրբիտալի վրա ունի երկու էլեկտրոն (նուկլեոֆիլ), «գրոհում» է քլորի ատոմի դատարկ **d** օրբիտալների վրա (էլեկտրոֆիլի) և առաջանում է **քլորսուլֆոնատ** իոն՝ $ClSO_3^-$.

$$HOCl + : SO_3^{2-} \longrightarrow [HO - Cl - SO_3^{2-}] \longrightarrow OH^- + [ClSO_3]^- :$$

Ակտիվացված կոմպլեքսում (ինտերմեդիատ) քլորը հանդես է գալիս որպես կամրջակ OH^- և SO_3^{2-} իոնների միջև:

Երկրորդ փուլը արագ ընթացող քլորսուլֆոնատի հիդրոլիզն է.

$$[ClSO_3]^- + H_2O = SO_4^{2-} + Cl^- + 2H^+:$$

Սահմանափակող փուլ հանդիսացող առաջին ռեակցիայի արագությունը որոշվում է նուկլեոֆիլ հարձակման համար քլորի ատոմի հասանելիությամբ: $Cl_2 \approx HClO < HClO_2 < HClO_3 < HClO_4$ շարքում մեծանում է թթվածնի ատոմներով քլորի ատոմի էկրանացումը և հետևաբար փոքրանում է ռեակցիայի արագությունը, որում այդ մոլեկուլները կամ իոնները համարվում են օքսիդիչներ: Դա հետաքրքիր փաստ է, քանի որ դիտարկվող շարքում օքսիդիչ ունակությունը փոքրանում է ինչպես թերմոդինամիկայի, այնպես էլ կինետիկայի տեսանկյունից:

8.15. ԲՐՈՄԻ ԵՆԹԱԽՈՒՄԲ: ՏԱՐԱԾՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ: ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Բրոմը՝ որպես առանձին տարր, հայտնաբերել է ոչ մեկի կողմից չճանաչված ֆրանսիացի Ա. Բալարը՝ ծովային բույսերի մոխրի վրա քլորով ազդելով: Զուր չէ, որ ժամանակի հայտնի քիմիկոսները կատակով նշում էին, որ ոչ թե Բալարն է հայտնաբերել բրոմը, այլ բրոմը՝ Բալարին, իսկ անվանումը **(բրոմ)** տարրը ստացել է գոլորշիների սուր և անդուր հոտի պատճառով (հունարեն **«բրոմոս»**՝ անդուր հոտ արձակող):

Յոդը հայտնաբերել է ֆրանսիացի Բ.Կուրտուան, ով պատահականորեն նկատել է, որ սոդան ծովային բույսերի մոխրից անջատելուց հետո մնացած աղաջրի վրա խիտ ծծմբական թթվով ազդելիս անջատվում են հոտով քլորին հիշեցնող մանուշակագույն գոլորշիներ: Գեյ Լյուսակը և Դեվին, ովքեր պարզել են նոր տարրի բնույթը, առաջարկել են **յոդ** (հունարեն **«յոդես՝» մանուշակագույն**) անվանումը:

Բրոմը քիչ տարածված տարր է, իր տարածվածությամբ երկրակեղևում զբաղեցնում է **50**-րդ տեղը: Բնության մեջ այն հանդիպում է կուտակումներ չառաջացնող, քլորի համապատասխան միացություններին ուղեկցող **բրոմիդների** (**NaBr, KBr** և **$MgBr_2$**) ձևով, ընդ որում՝ դրանք գտնվում են ոչ թե չոր վիճակում, այլ ծովային, հորատային, նավթային ջրերում ու աղային լճերում՝ լուծված վիճակում:

Բրոմն ունի երկու կայուն իզոտոպ **^{79}Br (50,69 %)** և համեմատաբար քիչ տարածված նուկլիդը՝ **^{81}Br (49,31 %)**: **Յոդը** տարածվածությամբ **60**-րդն է, այն յոդիդների ձևով հանդիպում է ծովային և նավթային հորատանցքերի ջրերում: Որոշ ծովային բույսեր կլանում են յոդը ծովային ջրերից և այդ տեսանկյունից բավականին ակտիվ է այսպես կոչված «ծովային կաղամբը»՝ լամինարինը, որը չոր վիճակում պարունակում է մինչև **0,6%** յոդ: Ի տարբերություն բրոմի՝ յոդը հանդիպում է նաև հանքատեսակներով՝ Լաուտարիտ (**$NaIO_3$**) և դիտցեիդ (**$7Ca(IO_3)_2 \cdot 8CaCrO_4$**):

Յոդը ֆտորի նման միայնակ տարր է՝ **^{127}I (100 %)**:

Խմբի վերջին տարրը կայուն իզոտոպ չունեցող **աստատն** է, որի անվանումը թարգմանաբար նշանակում է **«անկայուն»**: Այն արհեստական սինթեզված ճառագայթակտիվ տարրերի շարքի անդամ է և հետքային քանակությամբ գտնվում է ուրանի ու թորիումի տրոհման արգասիքներում:

Ծովային և հորատային ջրերից **բրոմը** կորզում են ծծմբական թթվով թթվեցրած ռեակցման խառնուրդը քլորով մշակելով.

$$2NaBr + Cl_2 = 2NaCl + Br_2:$$

Բրոմ պարունակող լուծույթը մշակում են սոդայով և նորից թթվեցնում **H_2SO_4**-ով.

$$3Na_2CO_3 + 3Br_2 = NaBrO_3 + 5NaBr + 3CO_2,$$
$$NaBrO_3 + 5NaBr + 3H_2SO_4 = 3Br_2 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O:$$

Ծովային ջրերի **յոդիդներից յոդը** ևս ստացվում է՝ թույլ թթվային միջավայրում քլորով օքսիդացնելով.

$$2NaI + Cl_2 = 2NaCl + I_2:$$

Ստացված յոդը մաքրելու համար այն անց են կացնում SO_2-ի ջրային լուծույթով՝ փոխարկելով HI-ի.

$$I_2 + SO_2 + 2H_2O = 2HI + H_2SO_4:$$

Յոդաջրածինը ծծմբական թթվի առկայությամբ նորից օքսիդացնում են քլորով: Անջատված յոդը հալեցնում են և մաքրում ցնդեցումով:

Ծովային բույսերի այրումից ստացված **յոդատը** վերականգնում են ծծմբային գազով.

$$2NaIO_3 + 5SO_2 + 4H_2O = 2NaHSO_4 + 3H_2SO_4 + I_2:$$

Լաբորատոր եղանակով **բրոմը** և **յոդը** ստացվում են՝ **բրոմիդները** և **յոդիդները** ծծմբական թթվի առկայությամբ MnO_2-ով օքսիդացնելով.

$$MnO_2 + 2KX + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + X_2 + K_2SO_4 + 2H_2O:$$

Բրոմիդների և **յոդիդների** օքսիդացումը կարելի է կատարել նաև խիտ ծծմբական թթվով.

$$2KBr + 2H_2SO_4 = Br_2 + K_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O:$$

Յոդիդների հետ փոխազդեցության ժամանակ ծծմբական թթուն վերականգնվում է մինչև H_2S.

$$8KI + 5H_2SO_4 = 4I_2 + 4K_2SO_4 + H_2S + 4H_2O:$$

Յոդը կարելի է ստանալ՝ նաև յոդիդները որոշ անցումային շարքի մետաղների (Cu^{2+}, Fe^{3+}) աղերով օքսիդացնելով, օրինակ՝

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

Ենթախմբի վերջին տարրը՝ **աստատը,** ստացվում է՝ բիսմուտի միջուկը α մասնիկներով ռմբակոծելով.

$$^{209}_{83}Bi + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{211}_{85}At + 2\,^{1}_{0}n:$$

Բրոմը հումք է բրոմօրգանական միացությունների, բրոմջրածնի և բրոմիդների ստացման համար, այն օգտագործվում է ներկանյութերի և դեղանյութերի արտադրություններում:

Յոդն օգտագործվում է մետալուրգիայում՝ յոդային զտարկման միջոցով հատուկ մաքրության որոշ մետաղներ (տիտան, ցիրկոնիում և այլն) ստանալու համար, օրգանական սինթեզում՝ որպես կատալիզոատոր, անալիտիկ քիմիայում (յոդաչափություն) ու բժշկության մեջ՝ որպես հականեխիչ և որպես դեղամիջոց՝ վահանաձև գեղձի բուժման համար:

8.16. ԾԱՆՐ ՀԱԼՈԳԵՆՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Սովորական պայմաններում **բրոմը 3,1 գ/սմ^3** տեսակարար զանգվածով, սուր խեղդող հոտով ծանր **հեղուկ** է (միակ հեղուկ ոչ մետաղը):

Բրոմի լուծելիությունը ջրում **20 ^{0}C**-ում կազմում է **35,5 գ**, ինչպես քլորի լուծման ժամանակ, այնպես էլ այդ դեպքում ֆիզիկական գործընթացի հետ միաժամանակ տեղի է ունենում նաև քիմիական գործընթաց, որի պատճառով բրոմաջուրը պարունակում է **Br_2, HBrO** և **HBr**: Օրգանական լուծիչներում, օրինակ՝ **$CHCl_3$, CCl_4, C_4H_{10}** և այլն, բրոմը լուծվում է ավելի լավ, քան ջրում:

Յոդը մետաղական փայլով, **4,9 գ/սմ^3** տեսակարար զանգվածով, յուրահատուկ հոտով, տաքացնելիս միանգամից **ցնդումով** (առանց հեղուկանալու պինդ նյութի փոխարկումը գազի) պինդ նյութ է: Ջրում լուծելիությունը բավականին փոքր է (**1լ-ում 0,3 գ**), սակայն կալիումի յոդիդի և թթվածնի ու ջրածնի ակցեպտորների առկայությամբ մեծանում է:

Առաջին դեպքում լուծելիության մեծացման պատճառ կարելի է դիտել ալկալիական մետաղի հիմնային յոդիդի և յոդի թթվային յոդիդի փոխազդեցության արդյունքում որպես արգասիք, ջրում չլուծվող գորշ գույնի **KI_3**-ի առաջացումը.

$$KI + I^+ + I^- = K\,[I^+I_2^-],$$

որի արդյունքում $I_{2(պ)} \leftrightarrows I_2$ (լուծույթ) հավասարակշռությունը տեղաշարժվում է դեպի աջ: Երկրորդ դեպքում լուծելիության մեծացումը կարելի է վերագրել յոդի օքսիդիչ և վերականգնիչ հատկություններին.

$$I_2 + SO_2 + 2H_2O = 2HI + H_2SO_4,$$

$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HIO_3 + 10HCl:$$

Մնացած հալոգենների նման **յոդը** լավ լուծվում է օրգանական լուծիչներում: Պետք է նշել, որ հալոգենների այդ հատկությունը օգտագործվում է պատրաստուկների, անալիտիկ և տեխնիկական քիմիայում՝ լուծահանման եղանակով հալոգենները ջրային ֆազից օրգանական ֆազ տեղափոխելու համար: Այսպես, եթե **բրոմջուրը** կամ **յոդաջուրը** թափահարվի ջրում չխառնվող օրգանական լուծիչի (եթեր, քառքլոր ածխածին և այլնի) հետ, ապա տեղի կունենա ջրային շերտի գունազրկում, իսկ օրգանական լուծիչը հալոգենների տեղափոխման պատճառով կգունավորվի, **յոդի** դեպքում՝ կարմրամանուշագույն, իսկ **բրոմի** դեպքում՝ նարնջագույն:

Օրգանական լուծիչում հալոգենների լուծահանման գործընթացը ենթարկվում է **բաշխման** օրենքին, ըստ որի՝ տվյալ ջերմաստիճանում օրգանական լուծիչում և ջրում X_2-ի կոնցենտրացիաների հարաբերության մեծությունը հաստատուն է.

$$P = [X_2]_{\text{օրգ}} / [X_2]_{\text{ջուր}} = \text{հաստատուն:}$$

Հետաքրքիր է **յոդի** գույների համեմատությունը տարբեր լուծիչներում: Ծծմբածխածնում, քառաքլորածխածնում և քլորոֆորմում այն առաջացնում է մանուշակագույն, իսկ թթվածին պարունակող որոշ օրգանական լուծիչներում (սպիրտ, եթեր և այլն)՝ գորշ գունավորմամբ լուծույթներ: Սովորաբար համարում են, որ մանուշակագույն գունավորում չունեցող լուծույթներում գոյություն ունեն յոդի և լուծիչի միջև առաջացող միացություններ, սակայն միշտ չէ, որ դա այդպես է: Տարբեր լուծիչներում յոդի տարբեր գունավորումը պայմանավորված է I_2-ի և լուծիչի մոլեկուլների միջև եղած փոխազդեցության ուժերի տարբերությամբ, և բոլորովին պարտադիր չէ ենթադրել քանակաչափ բաղադրությամբ միացման արգասիքների առաջացումը:

Օսլայի, ինչպես նաև **լանթանի հիմնային ացետատների** հետ յոդն առաջացնում է մուգ կապույտ գունավորում, որն օգտագործվում է յոդի հայտնաբերման համար, սակայն մոտ **80 ^{0}C** տաքացնելիս գույնն անհետանում է, սառչելիս՝ նորից վերականգնվում: Յոդի և օսլայի միջև ոչ մի փոխազդեցություն տեղի չի ունենում, յոդը ներդրվում է օսլայի մոլեկուլների դատարկություններում, սակայն նման դեպքերում ենթադրվում է սոլվատների առաջացում:

Որոշ օրգանական լուծիչներում (բենզոֆենոն), որոնցում այն լուծվում է մանուշակագույն գունավորմամբ, հայտնաբերվում է էլեկտրահաղորդականություն, որը թույլ է տալիս ենթադրելու յոդի մասամբ իոնների տրոհման մասին.

$$I_2 \leftrightarrows I^+ + I^-:$$

Այդպիսի տրոհման առկայությունը ապացուցվում է նաև նման լուծիչներում տեղի ունեցող փոխանակման ռեակցիաներով, օրինակ՝ բենզոլում կամ քլորոֆորմում լուծված յոդը փոխազդում է արծաթի պերքլորատի հետ.

$$I_2 + AgClO_4 = AgI + IClO_4:$$

Չբաժանված էլեկտրոնային զույգ ունեցող մոլեկուլներով դոնորային լուծիչներում, օրինակ՝ **եռմեթիլամին,** ի տարբերություն քլորի և բրոմի՝ յոդը հակված է լուծույթը դարչնագույն գունավորող կայուն կոմպլեքսի առաջացման.

$$(CH_3)_3N \rightarrow I\text{-}I:$$

Աստատը յոդի նման ավելի հեշտ ցնդում է **($t_{եռ}$ = 199 ^{0}C),** քան հալվում **($t_{հալ}$ = 410 ^{0}C)**:

8.17. ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Բրոմը քլորի նման ուժեղ օքսիդիչ է, ընդ որում՝ հեղուկ բրոմը շատ նյութերի հետ փոխազդում է ավելի բուռն, քան գազային քլորը:

Ֆոսֆորի կտորը բրոմի միջավայրում բռնկվում է և առաջացնում կա՛մ PBr_3, կա՛մ PBr_5:

Ջրային միջավայրում բրոմը ծծմբին օքսիդացնում է մինչև ծծմբական թթու.

$$S + 3Br_2 + 4H_2O = 6HBr + H_2SO_4:$$

Նախօրոք տաքացված մետաղները (**Cu, Sn, Sb** և այլն) բրոմի գոլորշիներում այրվում են.

$$Cu + Br_2 = CuBr_2,$$
$$Sn + 2Br_2 = SnBr_4,$$
$$2Sb + 3Br_2 = 2SbBr_3:$$

Բրոմի միջավայրում մետաղի այրման շատ տպավորիչ ռեակցիա է այլումինի նրբաթիթեղի և բրոմի փոխազդեցությունը, որն ուղեկցվում է մետաղի տպավորիչ այրումով: Բոցը արագորեն տեղափոխվում է հեղուկի մակերևույթ, անջատվում են գորշ բրոմը կլանող այլումինի բրոմիդի սպիտակ գոլորշիներ: Ռեակցիան սկսվում է ոչ անմիջապես. գոյություն ունի, այսպես կոչված, ներզարգացման (ինկուբացման) շրջան, որը բացատրվում է ժամանակի ընթացքում ալյումինի մակերևույթը ծածկող օքսիդի շերտով բրոմի դիֆուզիայով:

Հիմնային միջավայրում **բրոմը** քրոմի, մանգանի և երկաթի ցածր օքսիդացման աստիճանով միացություններին օքսիդացնում են մինչև առավելագույն օքսիդացման աստիճանի.

$$2CrCl_3 + 3Br_2 + 16NaOH = 2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 6NaCl + 8H_2O,$$
$$2MnSO_4 + 5Br_2 + 16KOH = 2KMnO_4 + 10KBr + 2K_2SO_4 + 8H_2O,$$
$$2FeCl_3 + 3Br_2 + 16KOH = 2K_2FeO_4 + 6KCl + 6KBr + 8H_2O:$$

Բերված փոխազդեցությունների ընթացքը բացատրվում է հետևյալ մեխանիզմով: Հիմնային միջավայրում բրոմը առաջացնում է **հիպոբրոմիտ** և **բրոմիդ**.

$$Br_2 + 2KOH = KBrO + KBr + H_2O:$$

Հիպոբրոմիտները հիպոքլորիտների նման,ունեն ուժեղ արտահայտված օքսիդիչ հատկություններ և նշված իոններին օքսիդացնում են մինչև առավելագույն օքսիդացման աստիճան, օրինակ՝

$$2MnSO_4 + 5KBrO + 6KOH = 2KMnO_4 + 5KBr + 2H_2SO_4 + 6H_2O:$$

Բրոմը **վերականգնիչ** հատկություն ցուցաբերում է միայն ֆտորի և քլորի հետ փոխազդեցությունների ժամանակ:

Յոդի օքսիդիչ հատկությունը արտահայտված է ավելի թույլ, քան մնացած հալոգեններինը, օրինակ՝ այն ի վիճակի չէ օքսիդացնել ոչ միայն թթվածնին (ինչպես քլորը և բրոմը), այլ նաև ծծմբին, իսկ մետաղների հետ փոխազդեցության ժամանակ (հատկապես անցումային շարքի մետաղների) ստացվում են ցածրարժեք **յոդիդներ,** օրինակ՝ FeI_2:

Չնայած իր թույլ արտահայտված օքսիդիչ հատկություններին՝ յոդը որպես օքսիդիչ փոխազդում է մետաղների և ոչ մետաղների հետ, օրինակ՝ այն բուռն փոխազդում է ֆոսֆորի հետ, սակայն ի տարբերություն իր թեթև նմանակների՝ առաջացնում է եռյոդիդ (ընդհանրապես PI_5-ի ստացումը հավաստի չէ):

Մետաղների (**Al, Fe** և այլն) հետ **յոդի** փոխազդեցությունը տեղի է ունենում կատալիզատորի (մի քանի կաթիլ տաք ջուր) առկայությամբ, ռեակցիան ուղեկցվում է մեծ քանակությամբ լույսի և ջերմության անջատումով.

$$2Al + 3I_2 = 2AlI_3:$$

Սնդիկի հետ **յոդը** փոխազդում է հավանգի մեջ տրորելիս՝ առաջացնելով կարմիր HgI_2:

Որպես օքսիդիչ՝ **յոդը** օքսիդացնում է ծծմբաջրածնին և ծծմբային թթվին.

$$H_2S + I_2 = 2HI + S,$$

$$H_2SO_3 + I_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HI,$$

իսկ ավելի հեշտ՝ ամոնիակին ու հիդրազինին.

$$2NH_3 + 3I_2 = N_2 + 6HI,$$

$$N_2H_4 + 2I_2 = N_2 + 4HI:$$

Յոդին բնութագրական են **վերականգնիչ** հատկությունները: Այն օքսիդանում է ոչ միայն իրեն նախորդող հալոգեններով, այլ նաև ուժեղ օքսիդիչներով, օրինակ՝

$$I_2 + 5H_2O_2 = 2HIO_3 + 4H_2O:$$

Ուժեղ ճառագայթաակտիվության պատճառով **աստատի** և դրա միացությունների քիմիական հատկությունները քիչ են ուսումնասիրված, սակայն հիմք ընդունելով որոշ

ուսումնասիրություններ և պարբերական օրենքի օրինաչափությունները՝ կարելի է աստատի քիմիան ներկայացնել հետևյալ ընդհանուր ձևով:

Պարբերական օրենքի համաձայն՝ խմբերում վերևից ներքև ծանր տարրերին անցնելիս տեղի է ունենում մետաղական հատկությունների ուժեղացում: Քանի որ աստատը 17-րդ խմբի ամենածանր տարրն է, ապա պետք էր սպասել, որ դրա մոտ ոչ մետաղական հատկությունները կզուգակցվեն մետաղական հատկությունների հետ: Իրոք, մի կողմից աստատը նման է յոդին, լուծվում է շատ օրգանական լուծիչներում և կարող է առաջացնել -1-ից (օրինակ՝ քիչ լուծվող AgAt) մինչև +7 օքսիդացման աստիճանով միացություններ, մյուս կողմից, ծանր մետաղների իոնների նման թթվային լուծույթից նստում է սուլֆիդի ձևով, ուժեղ թթվային միջավայրում ուժեղ վերականգնիչով (օրինակ՝ ցինկ) դուրս է մղվում, իսկ աղերի էլեկտրոլիզի ժամանակ անջատվում է կատոդի վրա, հետևաբար աստատի միացություններն օժտված են երկդիմի հատկություններով:

8.18. ԾԱՆՐ ՀԱԼՈԳԵՆՆԵՐԻ ՋՐԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ԴՐԱՆՑ ԱՂԵՐԸ

Ինչպես նշվել է, ծանր հալոգենները ջրածնի հետ փոխազդում են տաքացման պայմաններում, և փոխազդեցությունը տեղի է ունենում ավելի մեղմ, քան դրանց թեթև նմանակների դեպքում, սակայն արգասիքների ելքը մեծ չէ, քանի որ հավասարակշռությունը (հատկապես յոդի դեպքում) թեքված է ձախ.

$$H_2 + X_2 \leftrightarrows 2HX, (X = Br \text{ և } I):$$

Ուժեղ վերականգնիչ հատկությամբ օժտված **յոդաջրածինը** և **բրոմաջրածինը** հնարավոր չէ ստանալ դրանց աղերի ու խիտ ծծմբական թթվի փոխազդեցությամբ: Այդ դեպքում օգտագործվում են չցնդող ոչ օքսիդիչ թթուներ, օրինակ՝ H_3PO_4.

$$KX + H_3PO_4 = KH_2PO_4 + HX, (X = Br \text{ և } I),$$

HBr-ի ջրային լուծույթ կարելի է ստանալ 50%-անոց ծծմբական թթվի և չոր կալիումի բրոմիդի փոխազդեցությամբ (լուծույթը անընդհատ սառեցնելով և $KHSO_4$-ի բյուրեղներն անջատելով):

Բրոմաջրածնի և յոդաջրածնի (նաև քլորաջրածնի) ստացման համար հաճախ օգտագործվում է ֆոսֆորի համապատասխան հալոգենիդի հիդրոլիզի ռեակցիան.

$$PX_3 + 3H_2O = 3HX + H_3PO_3 \ (X = Cl, Br \text{ և } I):$$

Կարելի է ստանալ՝ կարմիր ֆոսֆորի և հալոգենի (Br_2 և I_2) խառնուրդը ջրով մշակելով, օրինակ՝

$$2P + 3I_2 + 6H_2O = 2H_3PO_3 + 6HI:$$

Քլորաջրածնի նման մեծ քանակությամբ **բրոմաջրածին**՝ որպես կողմնակի նյութ, ստացվում է ցիկլոալկանների բրոմացումով:

Լաբորատոր պայմաններում **HBr**-ի ստացման հարմար եղանակ է բրոմի և դեկալինի (դեկահիդրոնաֆտալին)՝ $C_{10}H_{18}$ փոխազդեցությունը:

Յոդաջրածնական թթվի խիտ լուծույթ ստացվում է՝ յոդի ջրային սուսպենզիայով ծծմբաջրածին անցկացնելով:

Բրոմաջրածինը և յոդաջրածինը սովորական պայմաններում անգույն, սուր խեղդող հոտով գազեր են, լավ լուծվում են ջրում (1 ծավալ ջրում համապատասխանաբար՝ **600** և **425** ավելի ծավալ): Դրանց ջրային լուծույթները՝ **բրոմաջրածնական** և **յոդաջրածնական** թթունները, ուժեղ հանքային թթուներ են և ցուցաբերում են թթուներին բնորոշ բոլոր հատկությունները: Առաջացնում են աղեր՝ **բրոմիդներ** և **յոդիդներ**, որոնց սինթեզն իրականացվում է նույն եղանակներով, ինչ ֆտորիդներինը և քլորիդներինը:

Ֆտորիդներից յոդիդներ անցման ժամանակ կապի կովալենտության աստիճանը աճում է, իսկ առաջացման էնթալպիան ու հալոգենիդի կայունությունը՝ նվազում: Օրինակ՝ դժվար է ստանալ CuI_2, պինդ ֆազային եղանակով ստացված է միայն ոչ քանակաչափական ֆազ՝ $CuI_{1,9}$: Երկաթի եռարժեք յոդիդը ստացվում է կողմնակի ճանապարհով.

$$I_2 + 2(CO)_4FeI_2 \xrightarrow[\text{հեքսան}]{hv} 2FeI_3 + 8CO:$$

Ֆտորիդների և քլորիդների նման **բրոմիդները** և **յոդիդները** կարող են լինել **իոնային, իոնակովալենտային** և **կովալենտային** միացություններ: Իոնային են ալկալիական և հողալկալիական մետաղների բրոմիդները և յոդիդները: Ոչ մետաղների համապատասխան միացությունները կովալենտային են: Ընդհանրապես նույն տարրի հալոգենիդների շարքում, տարրի օքսիդացման աստիճանի մեծացման հետ կապի կովալենտության բնույթը ուժեղանում է:

Բրոմիդների և **յոդիդների** մեծ մասը լուծվում են ջրում, բացառություն են կազմում (ինչպես և քլորիդների դեպքում) **AgX, AuX, CuX, Hg_2X_2** և այլ մի քանիսը:

Իոնային **հալոգենիդների** համար նկատվում է ջրում լուծվելու հետևյալ կարգը՝ **յոդիդ > բրոմիդ > քլորիդ > ֆտորիդ**, որը բացատրվում է նրանով, որ այստեղ գերակշռող

գործոն է բյուրեղական ցանցի էներգիան, որը աճում է հալոգենի իոնային շառավղի փոքրացման հետ: Այդ կարգը պահպանվում է ալկալիական և հողալկալիական մետաղների, ինչպես նաև լանթանոիդների հալոգենիդների համար: Հողալկալիական մետաղների և լանթանոիդների ֆտորիդները գործնականում անլուծելի են: Բավականաչափ կովալենտային կապ դրսևորող բյուրեղական հալոգենիդների, օրինակ՝ **Ag (I) Hg (II)** ֆտորիդների լուծելիությունը կարող է լինել ավելի մեծ, քան յոդիդներինը:

Կախված դրական օքսիդացման աստիճանում գտնվող տարրի բնույթից՝ բրոմիդները և յոդիդները կարող են լինել **հիմնային** (ալկալիական և հողալկալիական մետաղների հալոգենիդներ), **թթվային** (ոչ մետաղների հալոգենիդներ) և **երկդիմի** (ալյումինի, ցինկի և այլ հալոգենիդներ): Հիմնային հալոգենիդները չեն հիդրոլիզվում, իսկ ոչ մետաղների բրոմիդները և յոդիդները հիդրոլիզվում են անդարձելիորեն, ինչը, ինչպես նշվել է, օգտագործվում է համապատասխան հալոգենաջրածնի ստացման համար:

Բրոմիդների և յոդիդների քիմիական բնույթի տարբերությունը երևում է հետևյալ տեսակի ռեակցիաներում.

$$KBr + AlBr_3 = K[AlBr_4],$$

$$2KI + HgI_2 = K_2[HgI_4]:$$

Նման տեսակի ռեակցիաներ բրոմիդների կամ յոդիդների միջև ավելի քիչ են ընթանում, քան համապատասխան ֆտորիդների ու քլորիդների միջև, ընդ որում՝ կոմպլեքսագոյացուցիչն իր առավելագույն կոորդինացման թվին չի հասնում:

Հալոգենային կոմպլեքսների կայունության վրա զգալի ազդեցություն է թողնում **M - X** կապակցման բնույթը, այսպես, ըստ կայունության, **Ti(IV), Zr(IV)** և **HF(IV)** կոմպլեքսները դասավորվում են հետևյալ շարքով.

$$MF_6^{2-} >> MCl_6^{2-} > MBr_6^{2-} > MI_6^{2-},$$

այն դեպքում, երբ **Hg(II), Cu(I), Pt(II)** և **Au(I)** հալոգենիդային կոմպլեքսներում դիտվում է հակառակ պատկերը.

$$CuI_2^- > CuBr_2^- > CuCl_2^-:$$

Այդ փորձնական փաստը կարելի է բացատրել նրանով, որ F^- իոնը ունակ է դառնալու էլեկտրոնային զույգի σ և π դոնոր, իսկ I^- իոնը, բացի դրանից, կարող է լինել նաև π ակցեպտոր: Այդ պատճառով էլեկտրոններով աղքատ ($d^0 – d^4$) էլեկտրոնային ուրվագծերով կոմպլեքսագոյացնող իոնների համար ավելի բնութագրական են **ֆտորիդային** կոմպլեքսները: Եթե իոններն ունեն ($d^8 – d^{10}$) ուրվագիծը, և դրանց օրբիտալներն ունեն բավականին ձգվածություն, ապա ավելի կայուն են համարվում **յոդոկոմպլեքս-**

ները: Նույն ձևով է բացատրվում նաև **AgCl – AgBr – AgCl** կամ **$HgCl_2$ – $HgBr_2$ – HgI_2** շարքերում լուծելիության նվազումն այն դեպքում, երբ **AgF**-ը և **HgF_2**-ը ջրում լուծվող միացություններ են:

8.19. ՀԱԼՈԳԵՆԱՋՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ՀԱՄԵՄԱՏԱԿԱՆ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

Հալոգենաջրածինների հատկությունները բերված են աղ. 8.3-ում:

Աղյուսակ 8.3

Հալոգենաջրածինների հատկությունները

Հատկությունները	**HF**	**HCl**	**HBr**	**HI**
H - X կապի երկարությունը, նմ (հաշվարկ)	0,092	0,128	0,141	0,161
H - X կապի երկարությունը, նմ (փորձով)	0,40	0,22	0,17	0,08
H - X կապի էներգիան, ԿՋ/մոլ	515	431	364	297
Առաջացման էնթալպիան, ԿՋ/մոլ	-271	-92	-36	27
Դիպոլ մոմենտը, **D**	1,86	1,11	0,79	0,38
$PK_{\lambda} = -LgK_{\lambda}$	3,2	-9,0	-11,2	-12,4
$t_{հալ}$, °C	-8,3	-114	-87	-51
$t_{եռ}$, °C	20	-85	-67	-35

Հալոգենների ատոմների չափերի մեծացման հետ **H - X** երկարությունը ավելանում է, իսկ կապի էներգիան՝ նվազում, որը հանգեցնում է **HF – HI** շարքում հալոգենաջրածինների առաջացման էնթալպիայի արժեքների մեծացման, օրինակ՝ չափորոշիչ (ստանդարտ) պայմաններում պարզ նյութերից **HI**-ը առաջանում է ջերմության կլանմամբ, այսինքն՝ ջերմակլանիչ միացությունն: **Հալոգենաջրածինների** առաջացման էնթալպիայի արժեքների համեմատությունը ցույց է տալիս, մնացած **HX** միացությունների համեմատ, **H - F** կապի կայունությունը (այդ դեպքում ջրածնային կապի ներդրումը աննշան է (**20-30 ԿՋ/մոլ**): Կապի մեծ կայունությունը **HF**-ում բացատրվում է ուժեղ էլեկտրաստատիկ փոխազդեցության և կովալենտային կապի վերադրմամբ: Մնացած հալոգենաջրածինների մոտ էլեկտրաստատիկ փոխազդեցության ներդրումը փոքր է. պրոտոնի ազդեցության հետևանքով ծանր հալոգենների իոնների էլեկտրոնային թաղանթների հեշտ ձևափոխման պատճառով գերակշռում է կապի կովալենտային բնույթը:

Ինչպես երևում է աղ. **8.3**-ից, գազային հալոգենաջրածինների **HX** մոլեկուլների բևեռայնությունը նվազում է: Մոլեկուլի բևեռայնությունը քանակապես բնութագրվում է մոլեկուլի **դիպոլ մոմենտով**: Դիպոլ մոմենտները **HF - HI** շարքում նվազում են: Մոլեկուլային օրբիտալների եղանակի տեսանկյունից բևեռայնությունը որոշվում է փոխազդող ջրածնի **1s** օրբիտալի և հալոգենի **ns** և **np** օրբիտալների էներգիաների տարբերությունով: **F – I** շարքում այդ տարբերությունը, ինչպես նաև հալոգենի ատոմների միջև էլեկտրոնների տեղայնացման աստիճանը և **HX** մոլեկուլի բևեռայնությունը նվազում են:

Ֆտորաջրածնի մոլեկուլի մեծ բևեռայնության պատճառով պետք էր սպասել, որ այն, մնացած **HX**-երի համեմատ, ոչ միայն պետք է լավ լուծվեր ջրում, այլ նաև առաջացներ ամենաուժեղ հալոգենաջրածնական թթուն: Իրոք, **HF**-ի լուծելիությունը ջրում շատ մեծ է, հեղուկ **HF**-ը ջրի հետ խառնվում է ցանկացած հարաբերությամբ՝ առաջացնելով միաֆազ համակարգ: Որպես թթու՝ ֆտորաջրածնական թթուն ուժեղությամբ զիջում է մնացած հալոգենաջրածնական թթուներին, իսկ պարզվում է, որ ամենաուժեղ հալոգենաջրածնային թթուն **յոդաջրածնայինն** է և ամենաուժեղ հանքային թթուներից մեկն է (համեմատելի $HClO_4$-ին): Այդ հակասությունը բացատրվում է անջուր գազային վիճակից ջրային լուծույթ անցման ժամանակ տեղի ունեցող հալոգենաջրածինների կառուցվածքի փոփոխությամբ:

Գազային **HX** միացություններում ջրածնի ու հալոգենի ատոմային միջուկների հեռավորությունը (գնահատված որպես ատոմների շառավիղների գումար) աճում է **ֆտորից յոդ,** և այդ պատճառով պետք էր սպասել, որ հալոգենների ատոմների շաղավիղների մեծացմանը զուգընթաց թթվային հատկությունները կուժեղանան: Սակայն, փորձնական տվյալները ցույց են տալիս, որ հիմնականում դիպոլի երկարությունը և դիպոլ մոմենտների արժեքները գազային հալոգենաջրածինների մոտ փոխվում են որպես ատոմների շառավիղների գումարի հաշվարկայինին հակադարձ համեմատական (աղ. 8.3):

Գազային հալոգենաջրածիններից ամենամեծ բևեռայնությունն ունի **HF**-ը, իսկ ամենափոքրը՝ **HI**-ը: Դիպոլի մեծության փոփոխության այդպիսի ընթացքը կապված է ծանր հալոգենների էլեկտրոնային ամպերի ձևափոխվելիության կտրուկ մեծացմամբ: Հատկապես **յոդաջրածնի** դեպքում մասնակի լիցքավորված ջրածնի ատոմը առավելագույնն է ներդրվում հալոգենի էլեկտրոնային ամպում (մնացած հալոգենների էլեկտրոնային ամպերի համեմատ ավելի փխրուն): Այդ տեսանկյունից յոդաջրածնական թթուն հալոգենաջրածնական թթուների մեջ պետք է լիներ ամենաթույլը: Սակայն, երբ գազային **HX**-ը ընկնում է բևեռային լուծիչ, օրինակ՝ ջուր, ապա վիճակը արմատականորեն

փոխվում է: Ձրի դիպոլները հիդրատացնում են ջրածնի ատոմներին՝ փոխարկելով դրան **[H_3O^+]** իոնի (կամ **$H_3O^+ \cdot nH_2O$**) և մեկուսացնում **HX** մոլեկուլից անջատվող **X^-** իոնից. այդ դեպքում ջրով առանձնացված պրոտոնը և հալոգենի անիոնը իրար ինչ-որ աստիճանով չեն բևեռացնում:

H_3O^+ կատիոնի և **X^-** անիոնի փոխազդեցությունը դառնում է էլեկտրաստատիկ, սակայն, քանի որ **I^-** իոնային շառավիղը մեծ է, քան մնացած հալոգենների իոններինը, ապա **HI**-ի դեպքում կուլոնյան փոխազդեցությունը օքսոնիում իոնի և **X^-** իոնի միջև դառնում է ամենաթույլը (ամենամեծ հեռավորությունը դրական և բացասական լիցքավորված իոնների միջև): Այդպիսով, չնայած գազային **HI**-ի մոլեկուլում կապի կովալենտայնության բնույթը ավելի մեծ է, սակայն դրա ջրային լուծույթը դառնում է ամենաուժեղ հալոգենաջրածնային թթուն (աղ. 8.3):

Հալոգենաջրածինների 0,1 Մ լուծույթում թվացող դիսոցման աստիճանը **(α) 18 ^{0}C**-ում հալոգենների շարքում փոխվում է հետևյալ կերպ.

HX	HF	HCl	HBr	HI
α,%	10	92,6	93,5	95

Այսպիսով՝ համեմատաբար քիչ դիսոցվում է միայն **$(HF)_n$**-ը, մնացած հալոգենաջրածինները ուժեղ թթուներ են և ամենաուժեղը յոդաջրածնական թթուն է: Դա ավելի զարմանալի է, քանի որ մոլեկուլային յոդը ավելի ուժեղ է ցուցաբերում մետաղական հատկություններ, քան մնացած հալոգենները: Կարելի է կանխատեսել, որ **աստատը,** որի ատոմային շառավիղը ավելի մեծ է քան յոդինը, պետք է օժտված լինի ավելի արտահայտված մետաղական հատկություններով, և դրան պետք է համապատասխանի ավելի ուժեղ **HAt** անթթվածնային թթուն:

Ցածր ջերմաստիճաններում կարելի է անջատել հալոգենաջրածինների միացություններ՝ ջրի հետ **հիդրատներ HX • nH_2O**, որոնք ունեն լրիվ որոշակի բաղադրություն: Դրանց գոյությունը ապացուցում է, որ հալոգենաջրածինները, լուծվելով ջրում, դրա հետ քիմիապես փոխազդում են:

Հալոգենաջրածինների հետաքրքիր հատկություն է ջրի հետ **ազեոտրոպ** խառնուրդներ (ունեն գոլորշու և հեղուկի նույն բաղադրությունը) առաջացնելը, որոնք հաստատուն ճնշման տակ եռում են՝ առանց փոխելու բաղադրությունը և ջերմաստիճանը (աղ. 8.4):

Աղյուսակ 8.4

HX – H_2O ազեոտրոպ խառնուրդների բաղադրությունը և հատկությունները

Հատկությունը	HF	HCl	HBr	HI
$t_{եռ}$ ^0C (1 մթն)	112	109	124	127
HX-ի կոնցենտրացիան (զանգ-%)	38,0	20,2	47,6	56,7
Խտությունը, գ/սմ^3(25 ^0C)	1,14	1,10	1,48	1,71

Եթե թորման ենթարկվի HX-ի ազեոտրոպից ավելի նոսր լուծույթ, օրինակ՝ 10%-անոց աղաթթու, ապա սկզբից կհեռանա ջրով հարստացված գոլորշին (մնացած հեղուկում HCl-ի կոնցենտրացիան կավելանա): Լուծույթի եռման ջերմաստիճանը բարձրանում է այնքան ժամանակ, քանի դեռ չի հասել ազեոտրոպ բաղադրությանը (20,2 %): Եթե թորման ենթարկվի HCl-ի ավելի խիտ լուծույթ, քան ազեոտրոպն է, իսկ այն կարելի է ստանալ՝ ցածր ջերմաստիճանում ջուրը գազային HCl-ով հագեցնելով (0 ^0C-ում HCl-ի կոնցենտրացիան հասնում է 45,5 %), ապա սկզբից կհեռանա HCl-ով հարուստ գոլորշին (լուծույթում HCl-ի կոնցենտրացիան կնվազի), այնուհետև՝ ազեոտրոպը:

Այդպիսով՝ ազեոտրոպ խառնուրդի առկայությունը թույլ չի տալիս թորման միջոցով HX-ի և H_2O-ի խառնուրդը բաժանել բաղադրիչների, սակայն եթե խառնուրդին ավելացվի ջուր կլանող նյութ (խիտ H_2SO_4, P_2O_5 և այլն), ապա ազեոտրոպ խառնուրդը կքայքայվի, ինչը կբերի բաղադրիչների լրիվ բաժանման:

Գազային հալոգենաջրածինների ջերմային կայունությունը ($2HX = X_2 + H_2$ ռեակցիան) լավ համապատասխանում է դրանց դիպոլների մեծությունների հետ: Ջերմաստիճանի բարձրացմամբ կովալենտային կապը ավելի է թուլանում, քան իոնայինը և ջերմապես ավելի կայուն է այն HX-ը, որի բևեռայնությունը մեծ է: **Ֆտորաջրածինը** տարբերվում է առավելագույն ջերմային կայունությամբ, նույնիսկ 1000 ^0C-ում դրա դիսոցումը այնքան թույլ է, որ դիսոցման աստիճանը որոշել հնարավոր չէ: HCl – HBr - HI շարքում **քլորաջրածինն** ավելի իոնային միացություն է և այդ պատճառով 1000 ^0C-ում տրոհվում է միայն 0,014 ^0C-ով, նույն պայմաններում HBr-ը՝ 0,5 %-ով, իսկ HI-ը՝ 33 %-ով:

Հալոգենների ատոմների չափերի մեծացման և իոնացման էներգիայի նվազմանը զուգընթաց հալոգենաջրածինների վերականգնիչ հատկությունը HF - HI շարքում աճում է: Օրինակ՝ **պլավիկյան թթուն** և **աղաթթուն** խիտ ծծմբական թթվի հետ չեն փոխազդում, իսկ HBr-ը և HI-ը դրանով օքսիդանում են.

$$2HBr + H_2SO_4 = Br_2 + SO_2 + 2H_2O,$$

$$8HI + H_2SO_4 = 4I_2 + H_2S + 4H_2O:$$

Աղաթթուն վերականգնիչ հատկություններ ցուցաբերում է միայն ուժեղ օքսիդիչների հետ փոխազդեցության ժամանակ, իսկ պլավիկյան թթուն ընդհանրապես վերականգնիչ հատկություն չի ցուցաբերում:

8.20. ԲՐՈՄԻ ԵՆԹԱԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ծանր հալոգենների թթվածնային միացությունները թեթև հալոգենների թթվածնային միացությունների նման անկայուն են և պայթյունավտանգ:

Բրոմի ցածրարժեք օքսիդը՝ Br_2O-ն, ստացվում է նույն եղանակով, ինչ Cl_2O-ն.

$$Br_2 + 3HgO = Hg_3O_2Cl_2 + Br_2O,$$

ինչպես նաև՝ ցածր ջերմաստիճանում BrO_2-ը վակուումում քայքայելով.

$$4BrO_2 = Br_2O + Br_2O_3 + 2O_2:$$

Բրոմի (I) օքսիդը -40 ^{0}C-ում քայքայվող կարմրադարչնագույն հեղուկ է, համարվում է **հիպոբրոմային** թթվի անհիդրիդը, հիմքի ջրային լուծույթում փոխարկվում է **հիպոբրոմիտի**.

$$Br_2O + NaOH = 2NaBrO + H_2O,$$

ունի օքսիդիչ հատկություն.

$$5Br_2O + I_2 = 5Br_2 + I_2O_5:$$

Ցածր ջերմաստիճանում **բրոմի** օզոնացումը հանգեցնում է միանգամից բրոմի մի քանի անկայուն թթվածնային միացությունների առաջացման՝ Br_2O, Br_2O_3, Br_2O_4 և BrO_3:

Br_2O_3-ը նարնջագույն բյուրեղական նյութ է, -40 ^{0}C-ում քայքայվում է բաղադրիչ մասերի, իսկ մինչև 0 ^{0}C արագ տաքացման դեպքում՝ պայթյունով: Ռենտգենագրությունը պարզել է, որ այդ օքսիդն իր բաղադրությունում պարունակում է տարբեր օքսիդացման աստիճաններով բրոմի ատոմներ՝ $Br^+[Br^{+5}O_3]$, այսինքն՝ ձևականորեն հանդիսանում է հիպոբրոմային և բրոմական թթուների անհիդրիդը:

Բրոմի երկօքսիդը՝ BrO_2 (կամ Br_2O_4), դեղին գույնի պինդ նյութ է, այն կայուն է մինչև -40 ^{0}C, մինչև 0 ^{0}C տաքացնելիս քայքայվում է բաղադրիչ մասերի, իսկ վակուումում դանդաղ տաքացումը բերում է Br_2O-ի և Br_2O_3-ի խառնուրդի առաջացման:

Կառուցվածքի ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ Br_2O_4-ը բրոմի **պերբրոմատն** է՝ $Br^+[Br^{+7}O_4]$:

Հիմնային լուծույթում անհամամասնացվում է.

$$6BrO_2 + 6NaOH = 5NaBrO_3 + NaBr + 3H_2O:$$

Յոդի (V) օքսիդը (յոդական անհիդրիդ)՝ I_2O_5, հալոգենների օքսիդներից թերմոդինամիկորեն միակ կայուն օքսիդն է, որը սպիտակ բյուրեղական պինդ նյութի ձևով ստացվում է՝ յոդական թթուն չոր օդի հոսքում 200 ^{0}C-ում տաքացնելով.

$$2HIO_3 \leftrightarrows I_2O_5 + H_2O:$$

Պինդ I_2O_5-ը կազմված է թույլ միջմոլեկուլային փոխազդեցությամբ կապված O_2IOIO_2 մոլեկուլներից ($[IO_3]$ երկու բուրգերը միացած են թթվածնի ընդհանուր ատոմով, IOI անկյունը կազմում է 139 ^{0}): Յոդական անհիդրիդը 300 ^{0}C-ից բարձր քայքայվում է բաղադրիչ մասերի: Այն խոնավածուծ նյութ է, օդում արագ փոխարկվում է, այսպես կոչված, **անհիդրիդայոդական թթվի՝** HI_3O_8 ($I_2O_5 \bullet HIO_3$), այնուհետև՝ **յոդական թթվի** (HIO_3):

Յոդական անհիդրիդը սենյակային ջերմաստիճանում CO-ին արագ և քանակապես օքսիդացնում է, ինչը հնարավորություն է տալիս գազային խառնուրդում որոշելու CO-ի քանակը:

$$I_2O_5 + 5CO = I_2 + 5CO_2,$$

համարժեք քանակով անջատված յոդը տիտրում են թիոսալֆատով:

Յոդի (V) օքսիդի և **յոդի (V) ֆտորիդի** փոխազդեցությամբ ստացվում է խոնավ օդում ճապաղվող, ջրում լավ լուծվող յոդի (V) բյուրեղավան **օքսիֆտորիդ**.

$$I_2O_5 + 3IF_5 = 5IOF_3:$$

Յոդի մնացած օքսիդները շատ անկայուն են և քիչ ուսումնասիրված: Հայտնի են I_2O_4, I_4O_9 և I_4O_{12} օքսիդները, որոնք դեղին գույնի պինդ նյութեր են: Ենթադրվում է, որ առաջին երկուսը յոդատներ են՝ $[IO^+][IO^{3-}]$ և $I(IO_3)_3$, ու հեշտությամբ քայքայվում են՝ առաջացնելով **յոդական անհիդրիդ**.

$$5I_2O_4 = 4I_2O_5 + I_2,$$

$$4I_4O_9 = 6I_2O_5 + 3O_2 + 2I_2:$$

I_4O_{12}-ը **օրթոյոդական** և **յոդական** թթուների խառը անհիդրիդն է.

$$I_4O_{12} + 6H_2O = 2H_5IO_6 + 2HIO_3,$$

այն ստացվում է օրթոյոդական թթվի և խիտ ծծմբական թթվի փոխազդեցությամբ.

$$4H_5IO_6 \xrightarrow{H_2SO_4} I_4O_{12} + O_2 + 10H_2O:$$

Քլորի պերօքսիդի եթերային լուծույթի և յոդի փոխազդեցության ժամանակ ընթանում է **յոդի պերօքսիդի** առաջացումով դարձելի ռեակցիա.

$$Cl_2O_8 + I_2 \leftrightarrows I_2O_8 + Cl_2:$$

Յոդի պերօքսիդը անգույն է և ավելի անկայուն նյութ է, քան քլորի պերօքսիդը:

8.21. ԾԱՆՐ ՀԱԼՈԳԵՆՆԵՐԻ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԸ: ՀԱԼՈԳԵՆՆԵՐԻ ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԵՎ ԴՐԱՆՑ ԱՂԵՐԻ ՀԱՄԵՄԱՏԱԿԱՆ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

Հիպոբրոմային՝ HBrO, և **հիպոյոդային՝ HIO**, թթուները հայտնի են միայն նոսր ջրային լուծույթներում: Ստացվում են համապատասխան հալոգենի և սնդիկի օքսիդի ջրային սուսպենզիայի փոխազդեցությամբ, օրինակ՝

$$2Br_2 + 3HgO + H_2O = Hg_3O_2Br_2 + 2HBrO,$$

երկուսն էլ թույլ թթուներ են: **HClO – HBrO – HIO** շարքում թթվային հատկությունները թուլանում են, իսկ հիմնային հատկությունները՝ ուժեղանում (աղ. 8.5):

Աղյուսակ 8.5

HXO թթուների և OX^- իոնների որոշ հատկություններ

Հատկությունը	HClO	HBrO	HIO
E^0, Վ (pH = 0), $HXO + e + H^+ = 1/2X_2 + H_2O$)	1,63	1,59	1,45
E^0, Վ (pH = 14), $XO^- + H_2O + 2e = X^- + 2OH^-$)	0,94	0,76	0,49
pK $HXO \leftrightarrows H^+ + OX^-$	4,5	8,3	11,0
$3XO^- \leftrightarrows 2X^- + XO_3^-$ հավասարակշռության հաստատունը	10^{27}	10^{15}	11^{20}

Հիպոհալոգենային թթուների շարքում թթվային հատկությունների նվազման պատճառ է հալոգենների ատոմների կովալենտային շառավիղների մեծացումը, որը հանգեցնում է հալոգեն - թթվածին կովալենտային կապի թուլացմանը և **H - O** կապի կայունացմանը (հալոգենը թույլ է բևեռացնում **H - O** կապը): **H - O** կապը, դառնալով ավելի քիչ իոնային, էլեկտրոլիտիկ դիսոցման ժամանակ դժվար է քանդվում, որի պատճառով **HIO**-ն արդեն ցուցաբերում է երկդիմի հատկություններ. այն կարող է դիսոցվել և՛ որպես թթու, և՛ որպես հիմք.

$$H^+ + IO^- \leftrightarrows HIO \leftrightarrows I^+ + OH^-:$$

Դրական լիցքավորված I^+ իոնի գոյությունը յոդի «մետաղական» հատկությունների դրսևորումներից մեկն է:

Հիպոհալոգենիտ իոնները՝ XO^-, անկայուն են և հեշտությամբ անհամամասնացվում են **հալոգենիդ՝** X^- և **հալոգենատ՝** XO_3^- իոնների: Ինչպես հետևում է հավասարակշռության հաստատունի արժեքներից (աղ. 8.5), BrO^- և IO^- իոնները թերմոդինամիկորեն ավելի կայուն են, քան ClO^- իոնը, սակայն, $ClO^- - BrO^- - IO^-$ շարքում անհամամասնացման ռեակցիայի արագությունը մեծանում է, ինչը պայմանավորված է հալոգենի ատոմի շառավղի մեծացմամբ և դրա նուկլեոֆիլ հարձակման ենթարկվելու մատչելիությամբ: Այսպիսով՝ $HClO – HBrO - HIO$ շարքում թերմոդինամիկական և կինետիկական կայունությունները փոխվում են հակառակ ուղղություններով, իրոք, հիպոքլորիտ իոնի անհամամասնացման հավասարակշռության հաստատունը բարձր է, բայց քայքայման արագությունը՝ ցածր: Ծանր հալոգենների **+1** օքսիդացման աստիճանով թթուներին բնութագրական է հետևյալ անհամամասնացման ռեակցիան.

$$5HXO = 2X_2 + HXO_3 + 2H_2O:$$

Պետք է նշել, որ բրոմի և յոդի դեպքում $3XO^- = 2X^- + XO_3^-$ անհամամասնացումը տեղի է ունենում միայն հիմնային միջավայրում, քանի որ թթվային լուծույթներում բրոմի և յոդի լուծման ժամանակ առաջացած HXO թթուների քանակությունները շատ քիչ են:

Հալոգենների խմբում հիպոհալոգենիտների կայունությունը վերևից ներքև նվազում է, այսպես, եթե հիպոքլորիտները կայուն են **70** ^0C-ում, իսկ հիպոբրոմիտները **0** ^0C-ում պահպանվում են (պինդ վիճակում), ապա հիպոյոդիտ ընդհանրապես գոյություն չունի: Սա ցույց է տալիս, որ այս կամ այն ռեակցիայով որևէ նյութի ստացման համար բավարար չեն բարենպաստ թերմոդինամիկական բնութագրերը, պետք է հաշվի առնել նաև կինետիկական գործոնները:

HXO թթուների XO^- իոնների օքսիդիչ հատկությունները խմբում վերևից ներքև նվազում են, որը երևում է E^0 ստանդարտ պոտենցիալների արժեքների համեմատությունից (աղ. 8.5) և HXO/X_2 ու X^-/OX^- զույգերի վոլտ-համարժեքները միացնող գծերի թեքվածությունից (նկ. 8.7):

Նկ. 8.7. Հալոգենների քլոր(ա), բրոմ(բ) և յոդ(գ) համար վոլտ-համարժեք-օքսիդացման աստիճան տրամագիրը թթվային (pH = 0 հոծ գծեր) և հիմնային (pH = 14 կետագծեր) միջավայրերում:

Այսպես՝ **հիպոբրոմիտի** և **հիպոյոդիտների** լուծույթները կարելի է ստանալ հետևյալ ռեակցիայով.

$$X^- + ClO^- = XO^- + Cl^- \ (X = Br, I):$$

Բրոմի և յոդի համար HXO_2 բաղադրությամբ օքսոթթուները հայտնի չեն, սակայն հայտնի է բարիումի **բրոմիտը**, որը ստացվում է հետևյալ ռեակցիայով.

$$Ba(BrO)_2 + 2Br_2 + 4NaOH \xrightarrow[pH\,11]{0\,^oC} Ba(BrO_2)_2 + 4NaBr + 2H_2O:$$

Բրոմական թթուն՝ $HBrO_3$, որը հայտնի է միայն ջրային լուծույթում, ստացվում է բրոմատների և նոսր ծծմբական թթվի փոխազդեցությամբ.

$$Ba(BrO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HBrO_3:$$

Բրոմական թթուն կարելի է ստանալ նաև հետևյալ ռեակցիայով.

$$5AgBrO_3 + 3Br_2 + 3H_2O = 5AgBr + 6HBrO_3:$$

Վակուումում լուծույթը գոլորշիացնելով՝ կարելի է $HBrO_3$-ի կոնցենտրացիան հասցնել ~ 50 %-ի, դրանից բարձր հնարավոր չէ, քանի որ տեղի է ունենում հետևյալ ներմոլեկուլային օքսիդավերականգնման ռեակցիան.

$$4HBrO_3 = 2Br_2 + 5O_2 + 2H_2O:$$

Բրոմական թթվի 50 %-անոց լուծույթը մրգահյութին նմանվող անգույն հեղուկ է, ուժեղ թթու է:

Հալոգենների **+5** օքսիդացման աստիճանով օքսոթթուներից **յոդական** թթուն միակն է, որը ստացվում է պինդ վիճակում: Այն ստացվում է յոդը ծխացող ազոտական թթվով, քլորական թթվով կամ ջրածնի պերօքսիդի խիտ լուծույթով օքսիդացնելիս.

$$I_2 + 2HClO_3 = 2HIO_3 + Cl_2,$$
$$I_2 + 5H_2O_2 = 2HIO_3 + 4H_2O:$$

Յոդական թթուն անգույն, բյուրեղավան նյութ է, տաքացնելիս ջրազրկվում է, ընդ որում՝ 100 ^{0}C-ում ջրազրկվում է մասամբ.

$$3HIO_3 = HI_3O_8(I_2O_5 \bullet HIO_3) + H_2O,$$

այնուհետև հետագա տաքացումը (մինչև 200 ^{0}C), բերում է I_2O_5-ի առաջացումով լրիվ ջրազրկման.

$$2HI_3O_8 = 3I_2O_5 + H_2O:$$

Քայքայման այդ ընթացքով յոդական թթուն հիշեցնում է **արսենական** թթվին (միայն այդ երկու օքսոթթուներն են, որ քայքայվում են ջրի և դրանց անհիդրիդի, որոնցից նորից կարելի է ստանալ նշված թթուները):

Քլորական և **բրոմական** թթուների նման **յոդական** թթուն ջրային լուծույթում ուժեղ թթու է:

Ինչպես **հիպոհալոգենային** թթուների շարքում, այնպես էլ $HClO_3$ - $HBrO_3$ - HIO_3 շարքում, նկատվում է թթվի ուժեղության անկում (աղ. 8.6), որը բացատրվում է հետևյալ ձևով. հալոգենի ատոմի շառավղի մեծացման հետ $X \cdots O$ կապի կայունությունը

թուլանում է, որը հանգեցնում է H - O կապի բևեռայնության նվազման, հետևաբար և ջրի մոլեկուլներով պրոտոնի պոկման հնարավորության նվազման:

Աղյուսակ 8.6

XO_3^- անիոնների կառուցվածքը և հատկությունները

Հատկությունները	ClO_3^-	BrO_3^-	IO_3^-
X - O կապի երկարությունը, նմ	0,148	0,165	0,181
OXO անկյունը, աստիճան	106	104	100
E^o, Վ (pH = 0). $6H^+ + XO_3^- + 5e = 1/2X_2 + 3H_2O$	1,47	1,52	1,20
E^o, Վ (pH=14). $XO_3^- + 3H_2O + 6e = X^- + 6OH^-$	0,62	0,61	0,26
pK. $HXO_3 \leftrightarrows H^+ + XO_3^-$	-1,2	0,7	0,8
$4XO_4^- \leftrightarrows X^- + 3XO_4^-$ հավասարակշռության հաստատունը	10^{-29}	10^{-33}	10^{-53}

Յոդական թթուն խիտ լուծույթներում դիմերվում է.

$$IO_3^- + HIO_3 \leftrightarrows [H(IO_3)_2],\ K = 4,$$

այդ պատճառով թթվային լուծույթներից հաճախ բյուրեղանում են ոչ թե միջին, այլ թթվային աղերը, օրինակ՝ $KH(IO_3)_2$, $KH_2(IO_3)_3$:

Բրոմական և **յոդական թթուները** առաջացնում են աղեր՝ **բրոմատներ** ու **յոդատներ**:

Բրոմատները ստացվում են՝ հիմնային միջավայրում բրոմը կամ բրոմիդները քլորով օքսիդացնելով.

$$Br_2 + 5Cl_2 + 12KOH = 2KBrO_3 + 10KCl + 6H_2O,$$

$$KBr + 3Cl_2 + 6KOH = KBrO_3 + 6KCl + 3H_2O:$$

Օգտվելով լուծելիությունների տարբերությունից՝ բրոմատի հետ միաժամանակ առաջացած կալիումի քլորիդից ազատվում են վերաբյուրեղացումով:

Յոդատները հիմնականում ստացվում են՝ յոդական թթուն համապատասխան հիմքով չեզոքացնելով, սակայն քանի որ հիպոյոդիտները անկայուն են, յոդատները կարելի է ստանալ նաև յոդի և հիմքի ջրային լուծույթի փոխազդեցությամբ, օրինակ՝

$$3I_2 + 6KOH = KIO_3 + 5KI + 3H_2O,$$

ունենալով ցածր լուծելիություն՝ խառնուրդը սառեցնելիս յոդատը բյուրեղանում է:

Յոդատները հնարավոր է ստանալ նաև այլ եղանակներով, օրինակ՝

$$2NaClO_3 + I_2 = 2NaIO_3 + Cl_2:$$

Ի տարբերություն քլորական և բրոմական թթուների՝ **յոդական թթվին** շատ բնութագրական է իր աղերի հետ համատեղ բյուրեղացումը: Ստացվում են $NaIO_3 \cdot 2HIO_3$, $KIO_3 \cdot 2HIO_3$ և այլն:

Բրոմի և յոդի **+5** օքսիդացման աստիճանով միացությունները քլորի +5 ածանցյալների նման, ցուցաբերում են օքսիդիչ հատկություններ, օրինակ՝

$$2S + 2KBrO_3 = K_2SO_4 + Br_2 + SO_2:$$

Հալոգենների **+5** օքսիդացման աստիճանով միացությունների օքսիդիչ հատկությունները փոխվում են $BrO_3^- \approx ClO_3^- > IO_3^-$ հաջորդականությամբ, որը երևում է ստանդարտ պոտենցիալների E^0 արժեքներից, ընդ որում՝ թթվային միջավայրում հալոգենների (V) միացությունների օքսիդիչ ազդեցությունն ավելի ուժեղ է արտահայտված, քան հիմնային միջավայրում: Իրոք, թթվային միջավայրում յոդի և ալկալիական մետաղների քլորատների և բրոմատների փոխազդեցությունից անջատվում են **քլոր** և **բրոմ.**

$$2NaBrO_3 + I_2 = 2NaIO_3 + Br_2:$$

Չնայած քլորով և բրոմով համակարգերում օքսիդավերականգնման պոտենցիալների փոքր տարբերությանը՝ թթվային միջավայրում **Br(V)** օքսիդացնում է ոչ միայն յոդին, այլ նաև քլորին.

$$HBrO_3 + Cl_2 = HClO_3 + Br_2:$$

Հալոգենների X^+ և X^{+5} թթվածնային միացությունների մինչև X_2 և X^- վերականգնման ստանդարտ ՕՎՊ-ների համեմատությունը ցույց է տալիս ինչպես **թթվային,** այնպես էլ **հիմնային** միջավայրերում **+5** օքսիդացման աստիճանով հալոգենների միացությունների մեծ կայունությունը, այսինքն՝ դրանց օքսիդիչ հատկությունները թույլ են արտահայտված: Չնայած բրոմատների և քլորատների համեմատությամբ յոդատներն ունեն ավելի թույլ արտահայտված օքսիդիչ հատկություններ, բայց և այնպես, ուժեղ վերականգնիչների առկայությամբ դրանք նույնպես լավ օքսիդիչներ են, օրինակ՝

$$NaIO_3 + 5NaI + 3H_2SO_4 = 3I_2 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O:$$

Յոդատ իոնի արագ վերականգնումը **յոդ** իոնով հանգեցնում է, այսպես կոչված, **տատանողական** ռեակցիաների հայտնաբերմանը, որոնք անվանվում են քիմիական ժամացույցներ:

Օսլայի շոհի ներկայությամբ թթվային միջավայրում Na_2SO_3-ի և $NaIO_3$-ի անգույն լուծույթները իրար խառնելիս տեղի են ունենում հետևյալ գործընթացները: **Յոդիդ** իոնը, որն առաջանում է հետևյալ ռեակցիայի արդյունքում.

$$IO_3^- + 3SO_3^- = I^- + 3SO_4^{2-},$$

յոդատ իոնի հետ համամասնացվում է յոդի անջատումով.

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O:$$

Անջատված յոդը օսլայի շոհի հետ առաջացնում է վառ կապույտ գույն, այնուհետև յոդը վերականգնվում է սուլֆիտ իոնով, և լուծույթը գունազրկվում է.

$$3I_2 + 3SO_3^{2-} + 3H_2O = 6I^- + 6H^+ + 3SO_4^{2-}:$$

Կախված I_2/I^- հարաբերության փոփոխության չափից՝ լուծույթի գույնը պարբերաբար փոխվում է՝ անգույնից կապույտ և հակառակը:

Բերված ռեակցիաները 1885 թվականին նկարագրվել են Խ. Լանդոլտի կողմից:

Առաջին տատանողական ռաեկցիաներից մեկը, որի ժամանակ օքսիդացված և վերականգնված ձևերը առաջանում և անհայտանում են պարբերաբար, 1959 թվականին հայտնագործվել է Բ. Ժաբոտինսկու կողմից՝ ծծմբական թթվի միջավայրում կալիումի բրոմատի, ցերիումի սուլֆատի և մալոնաթթվի փոխազդեցության օրինակի վրա:

Ընդհանրապես աղերը ջերմաստիճանի հանդեպ ավելի կայուն են, քան համապատասխան թթուները, դրանից զերծ չեն նաև հալոգենների (V) **օքսոաղերը**: Դրանց քայքայման բնույթը կախված է ինչպես թերմոդինամիկական, այնպես էլ կինետիկական գործոններից: Հիմնականում տվյալ կատիոնի համար ջերմային կայունությունը ընկնում է **յոդատ-բրոմատ-քլորատ** շարքում, այսպես՝ յոդատներից **լաուտարիտը՝** $NaIO_3$, բնության մեջ հանդիպում է կայուն հանքատեսակի ձևով: Սակայն քայքայման ընթացքը և հեշտությունը կարող են էապես տարբերվել, այսպես՝ ալկալիական մետաղների քլորատները հալվելուց հետո անհամամասնացվում են (լիթիումի աղը՝ **270** ^{0}**C**-ում, նատրիումինը՝ **265** ^{0}**C**-ում, կալիումինը՝ **400** ^{0}**C**-ում): Եթե **քլորատների** անհամամասնացման ռեակցիան քլորիդի և պերքլորատի, թերմոդինամիկորեն հնարավոր է, ապա **բրոմատների** և **յոդատների** դեպքում այն հնարավոր չէ, և այդ պատճառով, կախված կատիոնի բևեռացնող ուժից, դրանց քայքայումը տեղի է ունենում թթվածնի անջատումով կամ ուղեկցվում է օքսիդի առաջացումով: Ալկալիական և հողալկալիական, ինչպես նաև արծաթի աղերը քայքայվում են առաջին ձևով, իսկ մագնեզիումի, անցման շարքի մետաղների և լանթանոիդների աղերը՝ երկրորդ ձևով, օրինակ.

$$2KIO_3 = 2KI + 3O_2,$$

$$2Cu(BrO_3)_2 = 2CuO + 2Br_2 + 5O_2:$$

Յուրահատուկ ընթացքով է քայքայվում բարիումի յոդատը.

$$5Ba(IO_3)_2 = Ba_5(IO_6)_2 + 4I_2 + 9O_2:$$

Պերբրոմական թթուն ($HBrO_4$), որը հայտնի է միայն ջրային լուծույթում, ստացվում է պերբրոմատների և ծծմբական թթվի փոխազդեցությամբ.

$$NaBrO_4 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HBrO_4:$$

Այդ թթվի աղերը ստացվում են՝ նոսր հիմնային միջավայրում համապատասխան բրոմատները ֆտորով կամ քսենոնի ֆտորիդներով օքսիդացնելով, օրինակ՝

$$NaBrO_3 + F_2 + 2NaOH = NaBrO_4 + 2NaF + H_2O,$$

$$RbBrO_3 + XeF_2 + 2NaOH = RbBrO_4 + Xe + 2NaF + H_2O:$$

Յոդի +7 ածանցյալները հայտնի են մի քանի քիմիական բաղադրություններով: **Պերյոդական թթվի** ամենասովորական ձևը **օրթոյոդական (H_5IO_6)** ձևն է: Այստեղ երևում է յոդի նմանությունը հինգերորդ պարբերության տարրերին, որոնք առաջացնում են մեծ թվով հիդրօքսոխումբ պարունակող միացություններ, օրինակ՝ **տելուրական (H_6TeO_6)** և **անտիմոնական ($H[Sb(OH)_6]$)** թթուներ:

Օրթոյոդական թթվի ջրային լուծույթ ստացվում է բարիումի թթու օրթոյոդատի և խիտ ծծմբական կամ ազոտական թթուների փոխանակման ռեակցիայով.

$$Ba_3(H_2IO_6)_2 + 3H_2SO_4 = 2H_5IO_6 + 3BaSO_4:$$

Ելային պերյոդատը սինթեզվում է հետևյալ ընթացքով.

$$NaIO_3 + 4NaOH + Cl_2 = Na_3H_2IO_6 + 2NaCl + H_2O,$$

$$2Na_3H_2IO_6 + Ba(NO_3)_2 \xrightarrow{pH\ 7\text{-}8} Ba_3(H_2IO_6)_2 + 6NaNO_3:$$

Օրթոյոդական թթուն **128 ^{0}C**-ում քայքայումով հալվող անգույն բյուրեղական նյութ է: Օրթոյոդական թթվի կառուցվածքը տարբերվում է քառանիստային կառուցվածք ունեցող պերքլորական և պերբրոմական թթուների կառուցվածքներից:

Օրթոյոդական թթուն կառուցված է եռաչափ հիմնակմախքում ջրածնային կապով միացած ութանիստային **$(HO)_5IO$** մոլեկուլներից: Հայտնի են նաև այլ պերյոդական թթուներ՝ **մետա (HIO_4) մեզո (H_3IO_5)** և **եռյոդական ($H_7I_3O_{14}$)**, որոնք նույնպես կառուցված են անվերջ շղթայում իրար միացած **$(HO)_5IO$** ութանիստներից (նկ. 8.8):

Նկ. 8.8. Մետայոդական թթվի կառուցվածքը. շղթայում $(HO)_5IO$ ութանիստերը միացված են կողերով:

Օրթոյոդական թթուն 120 ^{0}C տաքացնելիս ստացվում է **եռյոդական** թթու այն դեպքում, երբ վակուումում 100 ^{0}C-ում օրթոյոդական թթվի տաքացումից առաջանում է **մետայոդական** թթու: Հետագա տաքացումը հանգեցնում է I_2O_5-ի և O_2-ի անջատման, այսինքն՝ I_2O_7 բաղադրությամբ թթվային անհիդրիդը հնարավոր չէ ստանալ:

Օրթոյոդական թթվի բյուրեղները 120 ^{0}C-ում 95 %-անոց ծծմբական թթվում լուծելիս ստացվում են $[I(OH)_6]$ $[HSO_4]$ բաղադրությամբ հիդրոսուլֆատի բյուրեղներ, իսկ հետագա մշակման (դանդաղ սառեցում մինչև սենյակային ջերմաստիճան՝ երկար պահելով եռքլորքացախաթթվում) ժամանակ այն փոխարկվում է $[I(OH)_6]_2SO_4$ սուլֆատի, որը կարելի է համարել յոդի (VII) **հիդրոկոմպլեքս**:

Պերբրոմական թթուն պարունակում է թթվածնի երեք եզրային ատոմ և պատկանում է ուժեղ թթուների թվին, իսկ օրթոյոդական թթվի մոլեկուլում պարունակվում է թթվածնի միայն մեկ ատոմ, այդ պատճառով ջրային լուծույթում այն ցուցաբերում է հնգահիմնային թույլ թթվի հատկություն. $K_1 = 5 \cdot 10^{-14}$, $K_2 = 5 \cdot 10^{-9}$, $K_3 = 3 \cdot 10^{-12}$: Օրթոյոդական թթվի 4-րդ և 5-րդ աստիճանի դիսոցման հաստատունները շատ փոքր են, և այդ պատճառով հնարավոր է տեղակալել միայն երեք պրոտոնները, որը համապատասխանում է հետևյալ տեսակի աղերի առաջացմանը, օրինակ՝ NaH_4IO_6, $Na_2H_3IO_6$ և $Na_3H_2IO_6$: Թթվային միջավայրում կայուն են **քառահիդրոօրթոպերյոդատ** և **եռհիդրոօրթոպերյոդատ** իոնները, որոնք գտնվում են իրար և պոլիմերային մետապերյոդատի հետ հավասարակշռության մեջ.

$$IO_4^- + 3H_2O \leftrightarrows H_3IO_6^{2-} + H_3O^+, \quad K = 1,86 \cdot 10^{-10},$$

իսկ թույլ հիմնային միջավայրում գերակշռում է **երկհիդրոօրթոպերյոդատ** իոնը՝ $H_2IO_6^{3-}$:

Նատրիումի հիդրոքսիդի ջրային լուծույթով օրթոպերյոդական թթվի չեզոքացման ժամանակ ստացվում է քիչ լուծվող $Na_3H_2IO_6$ միացությունը.

$$H_5IO_6 + 3NaOH = Na_3H_2IO_6 + 3H_2O:$$

Նույն աղը նատրիումի քլորիդի հետ միասին ստացվում է նաև նատրիումի հիդրոքսիդի միջավայրում նատրիումի յոդատը քլորով օքսիդացնելիս.

$$4NaOH + NaIO_3 + Cl_2 = Na_3H_2IO_6 + 2NaCl + H_2O:$$

Չնայած նշվում է, որ **օրթոպերյոդատները** ստացվում են հիմնային միջավայրում յոդատները քլորով օքսիդացնելիս.

$$NaIO_3 + 6NaOH + Cl_2 = Na_5IO_6 + 2NaCl + 3H_2O:$$

Սակայն իրականում $Na_3H_2IO_6$-ը չեզոք աղի՝ Na_5IO_6-ի փոխարկվում է միայն ավելցուկ շատ խիտ նատրիումի հիդրոքսիդի, օքսիդի կամ պերօքսիդի լուծույթներով ազդելիս:

Ձրում լուծվող նատրիումի **մետապերյոդատը** ստացվում է՝ թթու աղը սենյակային ջերմաստիճանում խիտ ազոտական թթվով մշակելով.

$$Na_3H_2IO_6 + 2HNO_3 = NaIO_4 + 2NaNO_3 + 2H_2O:$$

Համատեղ ստացվում է նաև «հիդրատ»՝ $NaIO_4 \bullet 3H_2O$, որն իրականում թթու աղ է՝ $Na^+(H_3O^+)H_3IO_6^{2-}$: Հիմնայնացման ժամանակ երկու աղն էլ փոխարկում են ելային $Na_3H_2IO_6$-ի:

Նատրիումի եռտեղակալված **հիդրոօրթոպերյոդատը** ելանյութ է այլ **հիդրոօրթոպերյոդատների** ստացման համար, օրինակ՝

$$2Na_3H_2IO_6 + 3Ba(NO_3)_2 = Ba(H_2IO_6)_2 + 6NaNO_3:$$

Նոսր լուծույթներում միջին օրթոպերյոդատները առաջանում են միայն այն դեպքում, երբ առաջացող աղն օժտված է կայուն բյուրեղացանցով: Այսպես՝ արծաթի նիտրատի լուծույթի վրա (pH = 2) նատրիումի թթու օրթոյոդատով ազդելիս նկատվում է կիտրոնի գույնի $Ag_3H_2IO_6$-ի առաջացում, իսկ pH = 3-ի դեպքում՝ սև գույնի միջին աղի՝ Ag_3IO_6-ի առաջացում:

Բոլոր **պերհալոգենական** թթուները ուժեղ օքսիդիչներ են, որը վկայում է (նկ. 8.7) օքսիդիչ ու վերականգնիչ ձևերի միացնող գծի դրական թեքվածությունը:

ClO_4^- - BrO_4^- - IO_4^- (H_5IO_6) շարքում նկատվում է թերմոդինամիկական և օքսիդիչ հատկությունների փոփոխություն: Պերբրոմական թթուն և դրա աղերը ավելի ուժեղ օքսիդիչներ են, քան Cl^{+7}-ի և I^{+7}-ի համապատասխան ածանցյալները, որը հեշտությամբ կարելի է գնահատել՝ ելնելով BrO_4^-/Br_2, ClO_4^-/Cl_2 և IO_4^-/I_2 գծերի թեքվածությունից (նկ. 8.7): Օքսոթթուների և դրանց աղերի հատկությունների փոփոխության շարքում նման

խախտում նկատվում է նաև 4-րդ պարբերության մնացած տարրերի մոտ: Պերբրոմատների հատկությունների նկարագրված անկանոնությունը կապված է Cl - O կապի համեմատ Br - O կապի կայունության նվազման հետ, ինչն էլ իր հերթին հանգեցնում է թթվածնի ատոմի 2s և 2p օրբիտալների համեմատությամբ **բրոմի** 4s և 4p օրբիտալների էներգիայի մեծացման, հետևաբար նաև բրոմի 4s և 4p օրբիտալների ու թթվածնի նշված օրբիտալների փոխազդեցության (վերածածկման) նվազման (2s, 2p, 3s, 3p, 4s և 4p ատոմային օրբիտալների էներգիաները համապատասխանաբար կազմում են՝ 32,4, 15,9, 25,3, 13,7, 24,1, և 12,5 էՎ): Br(VII)-I(VII) անցման ժամանակ օքսո միացությունների կայունության մեծացումը և օքսիդիչ հատկությունների նվազումը պայմանավորված են BrO_4^- քառանիստերում Br - O կապի համեմատությամբ՝ $H_2IO_6^{-3}$ ութանիստ կառուցվածքով իոններում I – O կապի կայունության աճով: Յոդի ատոմը բրոմի ատոմի համեմատությամբ ունի ավելի մեծ շառավիղ և դրան բնութագրական է վեց կոորդինացման թիվը: Կոորդինացվող թթվածնի ատոմների թվի ավելացումը հանգեցնում է կապակցող և չկապակցող մոլեկուլային օրբիտալների վրա էլեկտրոնների թվի աճման, հետևաբար կապի կայունացման:

Այսպիսով՝ թերմոդինամիկայի տեսանկյունից ավելի ուժեղ օքսիդիչներ են **պերբրոմատները,** իսկ ավելի թույլ՝ **պերյոդատները,** սակայն ջրային լուծույթներում BrO_4^- իոնի և, հատկապես, ClO_4^- իոնի մասնակցությամբ օքսիդացման ռեակցիաները տեղի են ունենում շատ դանդաղ (լուծույթներում պերքլորատները գործնականորեն օքսիդիչ հատկություններ չեն ցուցաբերում): Այսպես՝ նատրիումի պերքլորատը, ստանդարտ պայմաններում (pH = 0, C = 1մոլ/լ) յոդիդ և նիտրիտ իոններին չի օքսիդացնում, իսկ 70 %-անոց $HClO_4$-ի փոխազդեցությունը մագնեզիումի հետ ուղեկցվում է ջրածնի անջատումով.

$$Mg + 2HClO_4 = Mg(ClO_4)_2 + H_2:$$

1Մ-անոց $HBrO_4$-ի լուծույթը HCl-ից քլոր չի անջատում, մինչդեռ H_5IO_6-ի դեպքում այդ բոլոր ռեակցիաները տեղի են ունենում առանց կինետիկական դժվարությունների, օրինակ՝

$$H_5IO_6 + 2HCl = Cl_2 + HIO_3 + 3H_2O:$$

Այսպիսով՝ թերմոդինամիկական և կինետիկական գործոնները դիտարկվող դեպքում գործում են անհամաձայնեցված:

Օքսիդացման ռեակցիայի արագության մեծացումը ClO_4^- < BrO_4^- < $H_2IO_6^-$ շարքում պայմանավորված է E (Cl - O) > E (Br - O) > E (I - O) կապի էներգիայի նվազմամբ և հալոգենի ատոմի շառավղի աճմամբ, ինչպես նաև նույն վերականգնիչի ատոմների նուկլեոֆիլ հարձակման՝ դրա ատոմների հասանելիության մեծացմամբ, իսկ H_5IO_6-ի դեպքում՝ կարճ (0,178 նմ) և երկար (0,18 նմ) I - O կապերի առկայությամբ:

Լաբորատոր պրակտիկայում որպես օքսիդիչ լայն կիրառություն ունեն պերյոդատները: Դրանց օգնությամբ վիցինիլային դիոլներում և β կետոսպիրտներում ճեղքում են C - C կապը, օրինակ՝

$$CH_3CH_2(OH)CH(OH)CH_3 + IO_4^- = CH_3CHOH + CH_3COH + IO_3^- + H_2O:$$

Թթվային միջավայրում պերյոդատները այն ոչ շատ ազդանյութերի թվին են պատկանում, որոնք կարող են Mn^{+2}-ին արագ և քանակապես փոխարկել MnO_4^- իոնի: Տեղի ունեցող փոխազդեցությունը կարելի է պատկերացնել հետևյալ փուլերով.

$$KIO_4 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HIO_4,$$
$$14MnSO_4 + 10HIO_4 + 16H_2O = 14HMnO_4 + 5I_2 + 14H_2SO_4:$$

Գումարային ռեակցիայի հավասարումը հետևյալն է.

$$14MnSO_4 + 10HIO_4 + 16H_2O = 14HMnO_4 + 5I_2 + 10KHSO_4 + 4H_2SO_4:$$

Օքսոանիոնների օքսիդացնելու ունակությունը փոքրանում է pH-ի մեծացման հետ: Այսինքն՝ աղերն ավելի թույլ օքսիդիչներ են, քան դրանց համապատասխան թթուները, օրինակ՝

$$ClO_4^- + 2e + 2H^+ = ClO_3^- + H_2O,$$

ռեակցիայի համար ըստ Ներստի հավասարման՝

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{2}\lg\frac{[H^+]^2[ClO_4^-]}{[ClO_3^-]} \approx E^\circ - 0,059pH + 0,03\lg\frac{[ClO_4^-]}{[ClO_3^-]}$$

պոտենցյալի արժեքը փոքրանում է E^0 = 1,20 Վ-ից (pH = 0) մինչև E^0 = 0,37 Վ (pH = 14):

Պետք է նշել, որ ջրածնի իոնները ոչ միայն փոխում են էլեկտրոդային պոտենցիալը, այլ նաև զգալիորեն արագացնում են օքսիդավերականգնման ռեակցիան: Դա պայմանավորված է օքսոանիոնում թթվածնի ատոմների պրոտոնացմամբ և Cl - O կապի (բերված օրինակում) թուլացմամբ, ինչպես նաև էլեկտրոններ կրող վերականգնիչի հանդեպ քլորի էլեկտրոֆիլության մեծացմամբ: Էլեկտրոֆիլ կոչվում են էլեկտրոնների ակցեպտորի դեր կատարող մասնիկները. սովորաբար դրանք դրական լիցքակիրներ

են: XO_4^- անիոնի պրոտոնացումը հանգեցնում է քլորի ատոմի վրա դրական լիցքի մեծացման, այսինքն՝ դրա էլեկտրոֆիլության բարձրացման, ինչը ավելի մատչելի է դարձնում էլեկտրոնային զույգով օժտված նուկլեոֆիլ մասնիկների հարձակմանը:

Իհարկե, **պերքլորական** և **պերբրոմական** թթուները իրենց իրական օքսիդիչ հատկություններով բազմիցս գերազանցում են պինդ **օրթոպերյոդական** թթվին: Դրանցում նյութի մի մասն առկա է ոչ թե առանձնացված կանոնավոր քառանիստի ձև ունեցող XO_4^- իոններով, այլ մոլեկուլների կամ իոնային կազմավորումների (ասոցիատների) ձևով, որոնք ունեն ավելի ցածր համաչափություն (սիմետրիկություն) և բարձր անկայունություն: Իրոք, պերքլորական և պերբրոմական թթուների խիտ լուծույթները, հատկապես ծծմբական թթվի խառնուրդում, գործում են որպես ուժեղ օքսիդիչներ և պայթում են օրգանական միացությունների առկայությամբ, ինչպես նաև՝ տաքացնելիս:

Ընդհանրացնելով կարելի է ներկայացնել հալոգենների օքսոթթուների թթվային հատկությունների փոփոխությունը, թերմոդինամիկական կայունությունը և օքսիդիչ հատկությունները երբ **pH = 0** (նկ. 8.9):

Նկ. 8.9. Հալոգենների օքսոթթուների թթվայնության ուժեղացումը $(\rightarrow)$, թերմոդինամիկական կայունությունը $(\ldots \rightarrow)$ և օքսիդիչ հատկությունները $(\Rightarrow)$:

8.22. ՄԻՋՀԱԼՈԳԵՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Ի տարբերություն պարբերական համակարգի մնացած խմբերի տարրերի՝ **հալոգենները** փոխազդում են իրար հետ՝ առաջացնելով մեծ թվով XY_n **(n = 1, 3, 5, 7)** ընդհանուր բանաձևով միջհալոգենային միացություններ (աղ. 8.7), որտեղ **X**-ը ավելի ծանր, իսկ **Y**-ը ավելի թեթև և ավելի էլեկտրաբացասական հալոգենն է: Հայտնի են հալոգենների հոմոմիջուկային **բազմակատիոններ** X_n^+ **(n = 1-5)** և **բազմաանիոններ** X_m^- **(m = 3, 5, 7,..., 21)**:

Աղյուսակ 8.7

Միջհալոգենային միացությունների տեսակները (կայուն են 25 ^{0}C-ում)

XY_n	Միացությունը
XY	ClF, BrF, IF, BrCl, ICl, IBr
XY_3	ClF_3, BrF_3, IF_3, I_2Cl_6
XY_5	ClF_5, BrF_5, IF_5
XY_7	IF_7

Երկտարր **միջհալոգենային** միացությունները սովորաբար ստացվում են ուղղակի սինթեզով՝ փոփոխելով ազդանյութերի հարաբերությունը, ռեակցիայի պայմանները (ճնշում, ջերմաստիճան) և արգասիքների անջատման եղանակները.

$$Cl_2 + 3F_2 \xrightarrow{230^0C} 2ClF_3,$$

$$Br_2 + 3F_2 \xrightarrow{-20^0C} 2BrF_3,$$

$$I_2 + 3F_2 \xrightarrow{-45^0C} 2IF_3,$$

$$Cl_2 + 5F_2 \xrightarrow[250\ մթ]{350^0C} 2ClF_5,$$

$$Br_2 + 5F_2 \xrightarrow{180^0C} 2BrF_5,$$

$$I_2 + 5F_2 \xrightarrow{20^0C} 2IF_5,$$

$$I_2 + 7F_2 \xrightarrow{250\text{-}300^0C} 2IF_7:$$

Միջհալոգենային միացությունները սովորական պայմաններում մոլեկուլային կառուցվածքով գազեր են, հեղուկներ կամ հեշտ հալվող պինդ նյութեր: Որոշ միջհալոգենային միացությունների ստացման պայմանները և հատկությունները բերված են աղ. 8.8-ում:

Աղյուսակ 8.8

Որոշ միջհալոգենային միացությունների ստացման պայմանները և հատկությունները

XY_n	Ֆիզիկական վիճակը	$X_2 + nY_2 = 2XYn$ ռեակցիայի պայմանները	$t_{հալ}$, ^{0}C	$t_{եռ}$, ^{0}C	$\Delta\chi^*$	X - Y կապի էներգիան, ԿՋ/մոլ
ClF_3	Անգույն գազ	200 - 300 ^{0}C	-156	-100	1,38	172
BrF_3	Բաց դեղին հեղուկ	-40 ^{0}C	9	126	1,28	201
ICl	Ռուբինագույն ասեղնաձև բյուրեղներ (α ձև), կարմրադարչնագույն թիթեղիկներ (β ձև)	25 ^{0}C ազդանյութերի հավասարամոլ հարաբերություն	27(α) 14(β)	97	0,43	208
ICl_3 (I_2Cl_6)	Սուր հոտով նարնջագույն բյուրեղներ	25 ^{0}C, քլորի ավելցուկ	101	64	0,43	-

IF_7	Տհաճ նամշահոտով անգույն գազ	250 – 300 ^{0}C	7	-	1,38	231
IBr	Բրոմի հոտով սևա-դարչնագույն բյուրեղներ	45 ^{0}C	40	11	0,10	175

*$\Delta\chi$ -ը X-ի Y-ի էլեկտրաբացասականությունների տարբերությունն է:

Միջհալոգենային միացությունները կազմված են XY_n մոլեկուլներից, որոնցում X կենտրոնական ատոմները գտնվում են Y_n ատոմների շրջապատման մեջ, n-ի արժեքը մեծանում է շառավիղների r_x/r_y հարաբերությունների արժեքների հետ:

Գազային միջհալոգենային միացությունների երկրաչափության բացատրության կամ ներկայացման համար կան երկու մոտեցումներ՝ **արժեքային կապերի** եղանակ և արժեքային թաղանթի էլեկտրոնային զույգերի **վանման** ձևանմուշ, որը հաճախ անվանվում է **Ռ. Գիլլեսպի** ձևանմուշ:

Ըստ **արժեքային կապերի** եղանակի՝ XY_n տեսակի միջհալոգենային երկտարր միացություններում կապը առաջանում է «ծանր» X հալոգենի բոլոր արժեքային էլեկտրոնների և X ատոմի խաչասերված օրբիտալները լրացնող «թեթև» Y հալոգեններ-ի յուրաքանչյուր մեկ էլեկտրոնի հաշվին: Կախված ծանր հալոգենի էլեկտրոնային օրբիտալների խաչասերման տեսակից՝ նկատվում է միջհալոգենային միացությունների մոլեկուլների այս կամ այն երկրաչափությունը:

Ըստ արժեքային թաղանթի էլեկտրոնային զույգերի **վանման** ձևանմուշի՝ տարածության մեջ կենտրոնական ատոմի շուրջը կովալենտային կապերի տեղաբախշումը կախված է դրա արժեքային թաղանթում բոլոր էլեկտրոնային զույգերի թվից, ներառած նաև չբաժանված էլեկտրոնային զույգերը: Գիլլեսպի ձևանմուշի հիմնական սկզբունքն այն է, որ կենտրոնական ատոմի արժեքային թաղանթում էլեկտրոնային զույգերի տեղաբախշումը պետք է ապահովի այդ զույգերի առավելագույն հեռավորությունը մեկը մյուսից:

Գիլլեսպի ձևանմուշով որոշ միջհալոգենային միացություններ ունեն հետևյալ ձևը (նկ. 8.10):

8.10. ClF_3 (ա), BrF_5 (բ), IF_7(գ) մոլեկուլների և ICl_4^-(դ) իոնի կառուցվածքները:

Միջհալոգենային միացություններն իրենց ֆիզիկական հատկություններով միջանկյալ տեղ են զբաղեցնում դրանք առաջացնող X_2 և Y_2 հալոգենների միջև. դա վերաբերում է հալման և եռման ջերմաստիճաններին, ինչպես նաև գույնին: Երկտարր միջհալոգենային միացությունները X և Y ատոմների էլեկտրաբացասականությունների տարբերության պատճառով բևեռացված են, և քանի որ դրանցում բոլոր արժեքային էլեկտրոնները զուգավորված են, դրանք դիամագնետիկ են և պարունակում են զույգ թվով ատոմներ:

X - Y կապի կայունությունը կախված է հալոգենների X և Y ատոմների էլեկտրաբացասականությունների տարբերությունից, և ինչքան մեծ է այն, այնքան կապը կայուն է: Նույն Y ատոմը պարունակող XY_n միացությունների շարքում կայունությունը մեծանում է X ատոմի օքսիդացման աստիճանի աճմանը զուգընթաց: Օրինակ՝ 100 ^{0}C-ում, ICl-ի դիսոցման աստիճանը կազմում է ընդամենը 1,1 %, այն դեպքում, երբ ICl_3-ը նույն ջերմաստիճանում ամբողջովին դիսոցվում է ICl-ի և Cl_2-ի:

Բոլոր **միջհալոգենային** միացությունները ջրով քայքայվում են, բացառություն է կազմում միայն BrCl-ը, որն առաջացնում է մինչև 18 ^{0}C-ը կայուն հիդրատ՝ $7BrCl \cdot 2H_2O$: Մեծ մասամբ XY_n միացությունների հիդրոլիզի արգասիքներ են ավելի էլեկտրաբացասական Y հալոգենի հալոգենաջրածնական թթուն և պակաս էլեկտրաբացասական X հալոգենի օքսոթթուն այն օքսիդացման աստիճանով, ինչ ելային նյութում է, օրինակ՝

$$BrF_5 + 3H_2O = HBrO_3 + 5HF:$$

Այն դեպքում, երբ օքսոթթուն անկայուն է, տեղի է ունենում դրա անհամասնացում, օրինակ՝

$$ICl_3 + 2H_2O = [HIO_2] + 3HCl,$$
$$5[HIO_2] = 3HIO_3 + I_2 + H_2O,$$
$$5ICl_3 + 9H_2O = 3HIO_3 + I_2 + 15HCl:$$

Հալոգենների **ֆտորիդների** հիդրոլիզի ռեակցիան ջերմանջատիչ է և հաճախ ուղեկցվում է պայթյունով: Մեծ մասամբ այդ դեպքում առաջանում են **օքսոֆտորիդներ,** օրինակ՝

$$IF_7 + H_2O = IOF_5 + 2HF:$$

Ինչքան մեծ է միջհալոգենային միացության մոլեկուլի բևեռայնությունը, այնքան մեծ է հիդրոլիզի աստիճանը:

Հիմնային միջավայրում հիդրոլիզը հանգեցնում է համապատասխան թթուների աղերի առաջացմանը.

$$IF_5 + 6KOH = 5KF + KIO_3 + 3H_2O,$$

$$ClF + 2KOH = KF + KClO + H_2O,$$

$$3ICl_3 + 12NaOH = 2NaIO_3 + NaI + 9NaCl + 6H_2O:$$

Միջհալոգենային միացությունները հալոգենների նման ուժեղ օքսիդիչներ են: Դրանք հաճախ օգտագործվում են լաբորատոր եղանակով անցման շարքի մետաղների բարձրարժեք հալոգենիդների ստացման համար, օրինակ՝

$$2Co + 6ClF = 2CoF_3 + 3Cl_2:$$

Միջհալոգենային XY_n միացությունները կարող են հանդես գալ և՛ որպես Լյուիսի թթուներ, և՛ որպես՝ հիմքեր, այդ դեպքում առաջանում են XY_4^- անիոններ կամ XY_2^+ կատիոններ, որոնք կառուցվածքով և հատկություններով մոտ են հալոգենների հոմոմիջուկային բազմակատիոններին և բազմաանիոններին: Օրինակ՝ $SbCl_5$-ում յոդի եռքլորիդի լուծման ժամանակ առաջանում են $[ICl_2]^+ \bullet [SbCl_6]^-$ բյուրեղներ, իսկ խիտ աղաթթվում՝ **քառաքլորյոդական** թթվի նարնջագույն բյուրեղներ.

$$ICl_3 + HCl + 4H_2O = HICl_4 \bullet 4H_2O:$$

Այդ թթուն օդում անկայուն է, իսկ աղերը ավելի կայուն են, այսպես՝ $KICl_4$-ը հալվում է 116 ^0C-ում, անջատելով քլոր.

$$KICl_4 = KICl_2 + Cl_2,$$

իսկ 210 ^0C-ում քայքայվում է կալիումի քլորիդի, յոդի և քլորի.

$$2KICl_4 = 2KCl + I_2 + 3Cl_2:$$

Նույն աղի երկհիդրիդը դեղին գույնի ասեղնաձև բյորեղների ձևով ստացվում է HCl-ով թթվեցրած KI-ի խիտ լուծույթով քլոր անցկացնելիս, յոդատների ու խիտ HCl-ի, ինչպես նաև՝ խիտ աղաթթվի միջավայրում Բերթոլեի աղի և յոդի փոխազդեցությամբ.

$$KI + 2Cl_2 + 2H_2O = KICl_4 \bullet 2H_2O,$$

$$KIO_3 + 6HCl_{(խ)} = KICl_4 \bullet 2H_2O + Cl_2 + H_2O,$$

$$2KClO_3 + I_2 + 12HCl_{(խ)} = 2KICl_4 \bullet 2H_2O + 3Cl_2 + 2H_2O:$$

Միջհալոգենային միացություններն ավելի ուժեղ հալոգենացնող ազդանյութեր են, քան հալոգենների մոլեկուլները և օգտագործվում են UF_6-ի ստացման համար, ինչպես նաև միջուկային վառելանյութի տրոհման արգասիքների բաժանման համար: Միջուկային վառելանյութի տրոհման արգասիքները ClF_3-ով մշակելիս պլուտոնիումը և շատ

մետաղներ առաջացնում են քիչ ցնդող ֆտորիդներ, ինչը հնարավարություն է տալիս դրանց բաժանելու ավելի ցնդող UF_6-ից.

$$U + 3ClF_3 = UF_6 + 3ClF:$$

Բացի դրանից՝ միջհալոգենային **հալոգենիդները** օգտագործվում են որպես ոչ ջրային իոնացնող լուծիչներ: Այսպես՝ լավ իոնացնող լուծիչների (դիէլեկտրական մեծ թափանցելիության) հատկություն ունեն հեղուկ BF_3-ն և IF_5-ը: Համարում են, որ դա միջ-հալոգենային **կատիոնի** և միջհալոգենիդային **անիոնի** առաջացումով ինքնաիոնացման արդյունք է, օրինակ՝

$$2BrF_3 \leftrightarrows [BrF_2]^+ + [BrF_4]^-:$$

Այդպիսի լուծիչների միջավայրում կարելի է իրականացնել **սոլվոթթուների** և **սոլվո-հիմքերի** առաջացման, ինչպես նաև դրանց չեզոքացման ռեակցիաներ՝

$$KF + BrF_3 = K[BrF_4],$$

$$BrF_3 + SbF_5 = [BrF_2]\,[SbF_6],$$

$$[BrF_2]\,[SbF_6] + Ag[BrF_4] = Ag[SbF_6] + 2BrF_3:$$

Հաճախ միջհալոգենային միացությունը միաժամանակ և՛ հալոգենացնող և՛ օքսի-դացնող ազդանյութ է.

$$Ag + Au \xrightarrow{+2BrF_3} \{Ag[BrF_4] + [BrF_2]\,[AuF_4]\} \xrightarrow{-2BrF_3} = Ag[AuF_4]:$$

8.23. ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐ

X^- հալոգենիդ իոնները պատկանում են թույլ դաշտի լիգանդների թվին: Ավելի հաճախ հալոգենիդ իոնները ցուցաբերում են միադենտատնություն, սակայն կան շատ միացությունների օրինակներ, որտեղ X^- իոնները ցուցաբերում են կամրջակային դեր (ֆունկցիա), հետևաբար համարվում են **երկդենտատնային**: Մի շարք դեպքերում դրանց դենտատնությունն ավելի բարձր է:

Եթե կոմպլեքսային միացության մեջ գերիշխում է կենտրոնական իոնի և X^- լիգան-դի միջ կապի իոնային տեսակը, ապա կայուն կոմպլեքսային միացություն առաջացնում է F^- իոնը (կատիոն-լիգանդ առավել ուժեղ էլեկտրաստատիկ փոխազդեցության հե-տևանքով): F^- իոնների փոքր չափսերի պատճառով **ֆտորիդային** կոմպլեքսները պա-րունակում են կենտրոնական ատոմի բարձր կոորդինացման թվի ունեցող անիոններ,

օրինակ՝ $Cs_3^+[CeF_7]^{3-}$, որտեղ ցերիումը խիստ էկրանացված է F^- իոններով: Այդպիսի կոմպլեքս միացությունները, որպես կանոն, ունեն **կղզիական** կառուցվածք, որն օժանդակում է ֆտորիդային կոմպլեքսում կոմպլեքս առաջացնող տարր-մետաղների անկայուն բարձր օքսիդացման աստիճանների կայունացմանը:

Եթե կենտրոնական ատոմը (իոնը) ունի «փափուկ» էլեկտրոնային թաղանթ, ապա բևեռային փոխազդեցության արդյունքում առավել կայուն են ստացվում **յոդիդային** կոմպլեքս միացությունները: Ճիշտ է, այստեղ կան սահմանափակումներ, որոնք կապված են յոդիդ իոնի ուժեղ վերականգնիչ հայտության հետ. «չափազանց ուժեղ» բևեռվածության արդյունքը կարող է առաջացնել J^- իոնից դեպի կենտրոնական իոն էլեկտրոնի անդարձելի անցում՝ դրանով իսկ իջեցնելով կենտրոնական իոնի օքսիդացման աստիճանը (հիշեք Cu^{II} և Tl^{III} անկայուն յոդիդները):

$H_2[SiF_6]$ տեսակի ոչ մետաղ տարրերի կոմպլեքսի հալոգենիդները կամ ուժեղ բևեռացնող ազդեցությամբ օժտված մետաղ-տարրերի կոմպլեքսի հալոգենիդները (օրինակ՝ $H_2[TiCl_6]$ և $H_2[PbCl_6]$) կարևոր նշանակություն ունեն պատրաստուկների քիմիայում: Մասնավորապես դրանք թույլ են տալիս պահպանել կենտրոնական իոնները հիդրոլիզից և պոլիմերացումից ու հնարավոր են դարձնում դրանց հետ աշխատել ջրային լուծույթներում:

Կենտրոնական իոնի և լիգանդի կապի մեջ **կովալենտային** ներդրումը հաճախ բնորոշում է կոմպլեքսային միացության կայունությունը: Օրինակ՝ Al^{III} և Ga^{III} կոմպլեքս **քլորիդները** իրենց կայունությամբ շատ տարբերվում են: Չնայած Ca^{3+}-ի շառավիղը էականորեն ավելի մեծ է, քան Al^{3+}-ինը, ավելի կայուն է $[CaCl_4^-]^-$ը, քան $[AlCl_4^-]^-$-ը: Այստեղ իր դերն է խաղում հետանցումային տարրի՝ Ga-ի ատոմների էլեկտրոնային թաղանթների «փափկությունը», առաջանում է Ga - Cl կապի մեջ էական կովալոնտ կապի ներդրումը, որը բարձրացնում է, Al - Cl իոնական կապի բնույթի համեմատ, դրա ամրությունը:

Հալոգենիդային կոմպլեքսի միացությունները հաճախ օտագործվում են անօրգանական միացությունների սինթեզի և մաքրման տեխնոլոգիայում:

Այսպես՝ **քլորիդային** կոմպլեքս միացությունների կայունության տարբերությունը թույլ է տալիս բաժանել Al^{III} և Ga^{III} խառնուրդները իոնափոխանակային աշտարակների վրա, որոնք ընտրողաբար կլանում են Al^{III}-ը և Ga^{III}-ը: Բաժանումը հնարավոր է և կատիոնիտների և անիոնիտների վրա: Կատիոնիտի վրա ավելի լավ է կլանվում (սորբվում) համեմատաբար քիչ կոմպլեքսավորված Al^{3+}-ը, անիոնիտի վրա՝ $[GaCl_4]^-$-ը:

8.24. ՀԱԼՈԳԵՆՆԵՐԻ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ԴԵՐԸ

Հալոգենները կյանքի համար անհրաժեշտ տարրեր են: Հատկությունների մոտիկության պատճառով **քլորը, բրոմը** և **յոդը** կենդանի օրգանիզմում փոխարինում են իրար, սակայն բրոմը և յոդը զիջում են ֆտորին ու քլորին ինչպես քիմիական ակտիվությամբ, այնպես էլ կենսաբանական ակտիվությամբ:

Օրգանիզմի վրա **հալոգենների** ազդեցությունը կախված է դրանց արժեքային վիճակից, այսպես, եթե X^- իոնները չեն ցուցաբերում թունավոր և ագրեսիվ ազդեցություններ, ապա մոլեկուլային հալոգենները կենդանի օրգանիզմում կարող են առաջացել ծանր ախտահարումներ:

Մարդու օրգանիզմում **ֆտորի** պարունակությունը կազմում է **7 մգ (10^{-5} %)** այն հիմնականում կուտակվում է ատամներում, ոսկրային հյուսվածքներում և եղունգներում: Ատամների արծնի (էմալ) հիմնական բաղադրիչը կալցիումի ֆտորապատիտն է՝ $Ca_5(PO_4)_3F$: Ֆտորի պակասի դեպքում առաջանում է **կարիես**: Օրգանիզմում ֆտորի պակասը լրացնելու համար առաջներում խմելու ջրին ավելացնում էին ֆտոր **(1լ-ին 1-1,5 մգ)**, սակայն պարզվել է, որ ինչպես պակասի, այնպես էլ ավելցուկի դեպքում առաջանում է նույն հիվանդությունը, բացի դրանից՝ ֆտորի ավելցուկը առաջացնում է օքսիոխանդրոզ (աղերի կուտակում), հոդերի կոշտացում, փոխվում է ատամների գույնը և ձևը:

Ֆտորը կարգավորում է մագնեզիում-կալցիում հավասարակշությունը: Օրգանիզմում ֆտորի պարունակությունը՝ որպես կարևոր գործոն, ազդում է ոսկորի հիմնական բաղադրիչը հանդիսացող հիդրոքսիլ ապատիտի բաղադրության մեջ գտնվող հիդրոքսիլ իոնը ֆտորի իոնով փոխանակման հավասարակշռության վրա.

$$Ca_5(PO_4)_3OH + F^- \leftrightarrows Ca_5(PO_4)_3F + OH^-:$$

Քլորի զանգվածային բաժինը կենդանի օրգանիզմում կազմում է **0,15 %**: Արյան պլազմայում հիմնականում **NaCl**-ի և **KCl**-ի լուծույթների ձևով գտնվող քլորի իոնները կարգավորում են **օսմոտիկական** հավասարակշռությունը, ակտիվացնում են խմորիչները և ապահովում իոնների հոսքը բջջային մեմբրաններով: Նատրիումի քլորիդի օրական պահանջը կազմում է **5 - 10 գ**:

Մարդու և կենդանիների ստամոքսում կա **աղաթթու**, որը՝ որպես ստամոքսահյութի բաղադրիչ մաս **(0,3 %),** անհրաժեշտ է նորմալ մարսողության, ինչպես նաև, հիվանդություններ հարուցող մանրէների ոչնչացման համար (ոչնչացնում է նույնիսկ խոլերայի

հարուցիչներին): Ստամոքսում ջրի ավելցուկը հանգեցնում է աղաթթվի նոսրացման և դրա հակամանրէային ազդեցության արդյունավետության նվազման: Ստամոքսահյութում **HCl**-ի կոնցենտրացիայի նվազման դեպքում խանգարվում է նորմալ մարսողությունը, և բժշկական պրակտիկայում դրա պակասը լրացնելու համար օգտագործվում է **HCl**- նոսր լուծույթ:

Սննդի հետ մարդկանց և կենդանիների օրգանիզմ ընկնող կերակրի աղն անհրաժեշտ է ստամոքսում աղաթթվի մշակման համար: Ստամոքսի լորձաթաղանթի բջիջներից **HCl** ստացվում է արյան բաղադրության մեջ գտնվող ածխաթթվի և կերակրի աղի **Cl^-** իոնի փոխազդեցության շնորհիվ, ինչը կատալիզվում է պեպսինի կողմից.

$$H_2CO_{3(\text{արյուն})} + Cl^- \xrightleftharpoons{\text{խմորիչ}} HCO^-_{3(\text{արյուն})} + HCl_{(\text{ստամոքս})}:$$

Ստամոքսում առաջացող աղաթթուն իր հերթի, անհրաժեշտ է պեպսին խմորիչի ակտիվացման համար:

Քլորիդ իոնները թունավոր չեն. դրանք կյանքի համար անհրաժեշտ են և մտնում են շատ պատրաստուկների բաղադրության մեջ: Բժշկական պրակտիկայում լայն կիրառություն ունեն **NaCl**-ի ֆիզիոլոգիական **(0,9 %)** և հիպերտոնիկական **(3 -10 %)** լուծույթները: Արյան պլազմային իզոտոնիկ լուծույթ է **1լ**-ում **8 գ NaCl**, **0,2 գ KCl, 0,25 գ $CaCl_2$, 0,05 գ $MgSO_4$, 0,8 գ $NaHCO_3$** և **0,138 գ NaH_2PO_4** պարունակող անգույն լուծույթը:

Մոլեկուլային քլորը, ի տարբերություն քլորիդ իոնի, անօրգանական ուժեղ թույներից մեկն է, և օդում դրա թույլատրվող քանակությունը կազմում է ընդամենը **0,001 մգ/լ**:

Մարդու օրգանիզմում **բրոմը** կուտակվում է հիպոֆիզում: Բրոմի միացություններն ակտիվացնում են մակերիկամի կեղևը, բայց ճնշում են վահանաձև գեղձի գործառությունը:

Մարդու կենտրոնական նյարդային համակարգը շատ զգայուն է **բրոմիդ** իոնի նկատմամբ: Բրոմիդ իոնները ունեն հանգստացնող ազդեցություն, որի պատճառով բրոմի միացություններ պարունակող դեղամիջոցներն օգտագործվում են նյարդային հիվանդությունների բուժման համար, մասնավորապես նատրիումի և կալիումի բրոմիդները՝ ընկնավորության, իսկ կամֆորայի բրոմիդը՝ սրտի նևրոզի դեմ:

Օրգանիզմում **բրոմի** ավելցուկը կարող է բերել վահանաձև գեղձի հորմոններում **յոդի** փոխանակմանը **բրոմով**, որը հղի է հիպերտիրեոզով:

Չնայած բրոմիդ իոններն այնքան էլ թունավոր չեն, բայց կարող են կուտակվել տարբեր օրգաններում՝ բերելով խրոնիկական թունավորման, այսպես կոչված, **բրոմիոզ** հիվանդության: Այն բուժելու համար օրգանիզմից բրոմիդ իոնները հեռացնում են՝

օրական **25 գ NaCl** ընդունելով ու շատ ջուր խմելով:

Յոդը և **դրա** միացությունները մեծ դեր են կատարում կենդանի օրգանիզմների նյութափոխանակության գործընթացում: Մարդու կյանքի գործունեության համար յոդի դերը այնքան մեծ է, որ այն համարվում է անփոխարինելի կենսագեն տարրերից մեկը:

Օրգանիզմում յոդի պակասի դեպքում խանգարվում է ֆիզիոլոգիական և կենսաբանական գործընթացների նորմալ ընթացքը, կենտրոնական նյարդային համակարգում բացակայում է գրգռման և արգելակման գործընթացների կարգավորումը: Յոդի պակասը **խպիպ** հիվանդության առաջացման պատճառ է հանդիսանում: Այդ հիվանդությամբ, երբեմն համատարած տառապում են այն տարածքների բնակիչները, որտեղ օդը, ջուրը և սնունդն աղքատ են յոդով: Յոդով հագեցված միջավայրերում նկատվում է կենդանիների և բուսականության անսովոր աճի ձև: Օրինակ՝ յոդով հարուստ օվկիանոսներում նկատվում է ողնաշարավորների ռեկորդային կշիռ ու երկարակեցություն, դրանց տիպիկ ներկայացուցիչներից են կապույտ կետը, որի երկարությունը հասնում է **30 մ**-ի իսկ կշիռը՝ **30 տ**-ի, ինչպես և ծովային կրիաները, որոնք ապրում են **2 - 3** հարյուրամյակ այն դեպքում, երբ դրանց ցամաքային ցեղակիցներն ապրում են ընդամենը **30** տարի: Նման ազդեցություն է նկատվում նաև բուսական աշխարհի վրա: Ծովային շրջաններում, որտեղ մթնոլորտը հարուստ է յոդով, հացահատիկային բույսերի բարձրությունը հասնում է **2,5 մ**-ի: Խաղաղ օվկիանոսային շրջաններում աճում են մամոնտային ծառեր, որոնց ծառաբնի հաստությունը հասնում է **10 մ**-ի, բարձրությունը՝ **140-150 մ**-ի, իսկ միջին տարիքը՝ **4500 տ**: Այդ հրաշք ծառերի աճման պատճառ է յոդով հարուստ «ամպը»:

Մարդու օրգանիզմին անհրաժեշտ է չնչին քանակությամբ յոդ (մարմնի զանգվածի **1 կգ**-ին՝ **2-4 մգ**), ընդ որում՝, յոդի մի մասը օրգանզիմից դուրս չի գալիս: Կենդանի օրգանիզմին յոդն անհրաժեշտ է վահանաձև գեղձի նորմալ գործունեության համար: Մարդու օրգանիզմը պարունակում է **25 մգ** յոդ, որից **15**-ը՝ վահանաձև գեղձի հորմոնների բաղադրությունում: Այդ գեղձով է անցնում արյան ամբողջ շրջանառությունը օրգանիզմում **(17 րոպե)**, որի ընթացքում յոդը ոչնչացնում է արյան մեջ գտնվող մանրէներին: Վահանաձև գեղձում յոդն անհրաժեշտ է դրա հիմնական հորմոնի՝ **եռօքսինի** սինթեզի համար, որն իր օղակաձև կառուցվածքում պարունակում է չորս դիրքով յոդ:

Յոդը մարդու օրգանիզմ է անցնում սննդի, ջրի և օդի միջոցով, իսկ պակասի դեպքում՝ որոշ հիվանդություններ բուժելու համար **նատրիումի** և **կալիումի յոդիդներ** օգտագործելիս:

Կալիումի յոդիդը օգտագործվում է ինչպես խպիպի բուժման, այնպես էլ վահանա-

ձև գեղձի ակտիվացման համար (հիպերտիրեոզ):

Նատրիումի և **կալիումի յոդիդներն** օգտագործվում են շնչառական ուղիների բորբոքման ժամանակ, ինչպես նաև աթերոսկլերոզի, վեներական հիվանդությունների, սնդիկով և կապարով թունավորումների դեմ: Յոդը սպիրտային լուծույթի կամ ջրային սուսպենզիայի ձևով օգտագործվում է որպես արտաքին (մաշկային) վերքերի հականեխիչ:

Օրգանիզմում յոդի պակասը կարելի է լրացնել՝ նաև որպես սնունդ օգտագործելով ծովային կաղամբ, ինչպես նաև՝ յոդացված կերակրի աղ: Սակայն չպետք է չարաշահել յոդի պատրաստուկները, քանի որ կարող է առաջանալ **«յոդիզմ»** (հարբուխ, դեմքի այտուց, թքարտադրություն, կորյականման ցան և այլն): Այդ երևույթները վերանում են յոդի պատրաստուկների ընդունումը դադարեցնելիս:

ԳԼՈՒԽ 9

18-ՐԴ ԽՄԲԻ ՏԱՐՐԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

9.1. ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

Պարբերական համակարգի **18**-րդ խմբի տարրերն են՝ **հելիումը՝** $_{2}$**He**, **նեոնը՝** $_{10}$**Ne**, **արգոնը՝** $_{18}$**Ar**, **կրիպտոնը՝**$_{36}$**Kr**, **քսենոնը՝** $_{54}$**Xe**, **ռադոնը՝** $_{86}$**Rn**, հնարավոր է նաև **ունունօկտիումը՝** $_{118}$**Uno**, որոնք քիմիական միացություններ առաջացնելու ցածր ունակությունների պատճառով անվանվում են **«ազնիվ»** կամ **անտարբեր** (իներտ) գազեր:

Չնայած նրան, որ ատոմի կառուցվածքի առանձնահատկություններով **(ns^2np^6) ունունօկտիումը** պատկանում է **18**-րդ խմբին, սակայն ռելյատիվիստային արդյունքների ուժով նորմալ պայմաններում կարող է գտնվել ոչ թե գազային, այլ պինդ վիճակում:

Իներտ գազերը պարբերական համակարգում սկզբում տեղ են զբաղեցրել ցայտուն արտահայտված մետաղների և մետաղանմանների սահմանագծում: Սակայն դեռևս 1924 թվականին ավստրիացի հետազոտող Ա. ֆոն Անտրոպովը, ի հակադրություն ընդունված համընդհանուր կարծիքի, այդ գազերը վերագրել է **8**-րդ խմբին (հին դասակարգմամբ)՝ ենթադրելով, որ դրանց մեծ մասը ի վիճակի են առաջացնելու միացություններ, որոնցում կարող են ցուցաբերել առավելագույն **8**-ի հավասար արժեքականություն (օքսիդացման աստիճան): Հավանաբար նա ենթադրել էր ծանր ազնիվ գազերի և հալոգենների (ֆտորի) փոխազդեցության արդյունքում ստացվող հնարավոր միացությունները:

Ժամանակը ապացուցեց Անտրոպովի առաջարկի ճշմարտացիությունը: Ծանր ազնիվ գազերի միացությունների ստացումից և դրանց հատկությունների ուսումնասիրություններից հետո դրանք տեղաբաշխվեցին պարբերական համակարգի **18**-րդ խմբում, ընդ որում՝ յուրաքանչյուր ազնիվ գազ պարբերական համակարգում ավարտում է տվյալ պարբերությունը:

18-րդ խմբի տարրերի առաջին ներկայացուցիչը **He**-ն է, որն ունի **$1s^2$** էլեկտրոնային բանաձևը, իսկ դրան հաջորդող բոլոր գազերի արտաքին էներգետիկական մակարդակին համապատասխանում է **ns^2np^6** էլեկտրոնային բանաձևը, ինչը համարվում է համեմատաբար կայուն (աղ. 9.1)

Աղյուսակ 9.1

18-րդ խմբի տարրերի բնորոշ հատկությունները

Հատկությունը	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn	Og
Հիմնական վիճակում էլեկտրոնային ուրվագիծը	$1s^2$	[He] $2s^22p^6$	[Ne] $3s^23p^6$	[Ar] $3d^{10}4s^24p^6$	[Kr] $4d^{10}5s^25p^6$	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$	[Rn] $5f^{14}6d^{10}7s^27p^6$
Ատոմային շառավիղը, նմ	0,122	0,160	0,192	0,198	0,218	0,220	0,152
Առաջին իոնացման էներգիան, I_1, կՋ/մոլ	2372	2080	1520	1351	1170	1037	–
$ns^2np^6 = ns^2np^5(n+1)s^1$ գրգռման էներգիան, կՋ/մոլ	–	1601	1110	955	801	656	–
էլեկտրաբացասականությունը՝							
ըստ Պոլինգի	–	–	–	3,00	2,60	–	–
ըստ Օլլրեդ-Ռոխովի	5,50	4,84	3,20	2,94	2,40	2,06	–

Արտաքին էներգետիկական մակարդակի **ns^2np^6** լրացվածությունը պայմանավորում է **ազնիվ** գազերի ատոմների իոնացման էներգիաների մեծ արժեքները և, որպես հետևանք, դրանց ցածր քիմիական ակտիվությունը: Սակայն ատոմային շառավիղների մեծացմանը զուգընթաց միջուկի կողմից արժեքական էլեկտրոնների ձգողականության թուլացման հետևանքով այդ տարրերի ռեակցիաունակությունն աճում է, քանի որ խմբում ատոմային շառավղի աճմանը զուգընթաց գրգռման և իոնացման էներգիաների արժեքները օրինաչափորեն նվազում են:

Ազնիվ գազերի առաջին իոնացման էներգիաների համեմատությունն այլ խմբերի տարրերի էներգիաների հետ (երկրորդ պարբերության օրինակի վրա) ցույց է տալիս, որ արդեն **արգոնի**, իսկ առավել ևս դրա ծանր նմանակների համար այդ արժեքները մոտ են, ընդ որում՝ շատ դեպքերում նույնիսկ փոքր են, օրինակ.

$$I_1(Ar) < I_1(F),\ \ I_1(Kr) < I_1(N),\ I_1(Xe) < I_1(O),\ I_1(Rn) < I_1(C):$$

Ամերիկացի քիմիկոս Ն. Բարտլետտը, ով պլատինի ֆտորիդների հատկություններ-ի ուսումնասիրության ժամանակ որպես երկրորդական նյութ ստացել էր $O_2[PtF_6]$ միացությունը, ուշադրություն դարձնելով, որ թթվածնի և քսենոնի առաջին իոնացման էներգիաները մոտ են (համապատասխանաբար **1170 կՋ/մոլ** և **1180 կՋ/մոլ**), ենթադրեց, որ PtF_6-ը կարող է էլեկտրոն պոկել ոչ միայն թթվածնի մոլեկուլից, այլ նաև **քսենոնի** ատոմից: Կատարելով համապատասխան փորձ ($O_2[PtF_6]$-ի սինթեզի եղանակով)՝ նա առաջինը ստացավ ազնիվ գազերի իրական միացություն՝ $Xe[PtF_6]$ (մինչև նրա աշխատանքները հայտնի էին միայն ազնիվ գազերի **կլատրատները**): Բարտլետտի աշխատանքներից հետո հետաքրքրությունը ազնիվ գազերի քիմիայի հանդեպ կտրուկ մեծացավ, և կարճ ժամանակի ընթացքում ստացվեցին դրանց մի շարք միացություններ:

9.2. ՏԱՐԱԾՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲՆՈՒԹՅԱՆ ՄԵՋ: ԻԶՈՏՈՊԱՅԻՆ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ըստ տարածվածության՝ ազնիվ գազերի մեծ մասը պատկանում է հազվագյուտ տարրերին: Չնայած ազնիվ գազերն ունեն զույգ կարգաթվեր, բայց պարբերական համակարգում մտնում են (մոտ **15 %**) այն տարրերի շարքի մեջ, որոնք չեն ենթարկվում Գարկինսի երկրաքիմիայի կանոնին (դրանց կլարկներն ավելի ցածր են, քան իրենց հարևանությամբ գտնվող տարրերինը): Ցածր ռեակցիաունակության պատճառով ազնիվ գազերը չեն առաջացնում երկրակեղևում գտնվող հանքանյութեր, այդ պատճառով դրանք համարվում են մթնոլորտամետ, այսինքն՝ կենտրոնացված են մթնոլորտում (մոտ **1 %**): Ըստ ծավալի՝ օդը պարունակում է՝ **5,24 • 10^{-4} % հելիում**, **1,82 • 10^{-3} % նեոն**, **0,934 % արգոն**, **1,14 • 10^{-4} % կրիպտոն**, **8,6 • 10^{-6} % քսենոն** և **6 • 10^{-20} % ռադոն**:

Ինչպես երևում է բերված տվյալներից, մթնոլորտում արգոնի պարունակությունը ամենամեծն է, ընդ որում՝ դրա **99,6 %**-ը բաժին է ընկնում ^{40}Ar իզոտոպին, այդ անկանոնության պատճառ է նշված իզոտոպի աղբյուր համարվող ^{40}K իզոտոպը: ^{40}K-ի ճառագայթային ակտիվ տրոհումը տեղի է ունենում երկու եղանակով. դրա մոտ **88 %**-ը ենթարկվում է **β** տրոհման՝ փոխարկվելով ^{40}Ca-ի, սակայն **100** տարբերակներից մոտ **12**-ի դեպքում ^{40}K-ը ոչ թե ճառագայթում է, այլ, ընդհակառակը, կլանում է էլեկտրոն, որի արդյունքում ստացվում է ^{40}Ar իզոտոպը.

$$^{40}_{19}Xe + e \longrightarrow ^{40}_{18}Ar + \gamma$$

Բերված փոխարկումը համարվում է պարբերական համակարգի հայտնի «անկանոնություններից» մեկի պատճառը. չնայած **կալիումի** կարգաթիվը մեկով ավելին է, քան արգոնինը, բայց ատոմային զանգվածը փոքր է **արգոնի** ատոմային զանգվածից:

Հարկ է նշել, որ Երկրի վրա **արգոնի** քանակությունն ավելի մեծ է, քան **18**-րդ խմբի մնացած տարրերինը միասին վերցրած: Երկրի կեղևում դրա միջին պարունակությունը համապատասխանաբար **14** և **57** անգամ ավելին է, քան հելիումի և նեոնի քանակությունները: Արգոն կա նաև ջրում. մեկ լիտր ծովային ջրում՝ **0,3 սմ**^{3}, իսկ անալի (խմելու) ջրում՝ **0,55 սմ**^{3}, հետաքրքիր է, որ ձկան լողացող պղպջակի (փուչիկ) գազի մեջ կա ավելի շատ արգոն, քան մթնոլորտային օդում (նույն ծավալով), որը բացատրվում է ջրում դրա ավելի մեծ լուծելիությամբ:

Ազնիվ գազերով տիեզերքն ավելի հարուստ է, քան Երկրի մթնոլորտը, ընդ որում, եթե մթնոլորտում գերակշռում է **արգոնը**, ապա տիեզերքում գերակշռությունը պատկանում է **հելիումին**, որը զիջում է միայն **ջրածնին**:

Արեգակի վրա բավականին քանակությամբ **հելիումի** միջուկ առաջանում է ջրածնի միջուկային «այրման» ժամանակ, որի պատճառով այդ տարրը արեգակի մեջ աստիճանաբար ավելանում է: Հելիում առաջանում է նաև ճառագայթանուկլիդների (նուկլիդ՝ ատոմների տարատեսակ) **β** տրոհման ժամանակ: Հելիումն արգոնի նման լրացնում է ճառագայթաակտիվ ապարների և հանքանյութերի դատարկությունները, որտեղից էլ անցնում է մթնոլորտ: Որպես խառնուրդ՝ հելիումը պարունակվում է ընդերքից դուրս եկող մեթանում:

Ինչպես նշվել է, բոլոր ազնիվ գազերը պարունակվում են օդում, ինչը և կազմում է դրանց ստացման հումքը: Լինելով զույգ տարրեր՝ ազնիվ գազերը առաջացնում են մեծ թվով կայուն իզոտոպներ (բացառությամբ ռադոնի և ունունօկտիումի):

Հելիումն ունի երկու կայուն իզոտոպ, որոնցից ամենատարածվածը՝ ^{4}**He**-ը, կազմում է **99,99 %**, **նեոնը՝** երեք (**^{20}Ne – 99,48 %**), **արգոնը՝** երեք (**^{40}Ar – 99,96 %**), **կրիպտոնը՝** վեց (**^{84}Kr – 57 %**), **քսենոնը՝** ինը (**^{132}Xe – 26,96 %**): **Ռադոնի** ամենաերկարակյաց իզոտոպը՝ ^{222}**Rn**-ը, որը ստացվում է ^{226}**Ra**-ի α տրոհման ժամանակ, ունի **3,82** օր կիսատրոհման պարբերություն, **Ra**-ի նշված իզոտոպի մեկ գրամը մեկ օրվա ընթացքում անջատում է **6,6 • 10**$^{-4}$ մլ ռադոն: **Թորիումի** հանքանյութերի մեջ առկա է որոշ քանակությամբ ^{220}**Rn** իզոտոպը (կիսատրոհման պարբերությունը՝ **55,6** վրկ), որն անցյալում անվանվել է **տրոն**: **Ունունօկտիումը՝** ^{294}**UnO**, արհեստականորեն ստացված տարր է, դրա կիսատրոհման պարբերությունը կազմում է ընդամենը **0,89 + 1,07 - 0,31** մլվրկ:

Միջուկային ռեակտորների աշխատանքի ժամանակ **ուրանի** տրոհման արգասիքներում առաջանում են ազնիվ գազերի ճառագայթաակտիվ իզոտոպներ, մասամբ **Xe** -ի ճառագայթանուկլիդներ, որոնք ճառագայթաակտիվ տրոհման շղթայի սկիզբն են.

$$^{138}_{54}Xe \xrightarrow{\beta} {}^{138}_{55}Cs \xrightarrow{\beta} {}^{138}_{56}Ba$$

$T_{1/2}$ .....17 րոպ. 32 րոպ. կայուն

$$^{139}_{54}Xe \xrightarrow{\beta} {}^{139}_{55}Cs \xrightarrow{\beta} {}^{139}_{56}Ba \xrightarrow{\beta} {}^{139}_{57}La$$

$T_{1/2}$ .....41 վրկ. 7 րոպ. 85 րոպ. կայուն

$$^{140}_{54}Xe \xrightarrow{\beta} {}^{140}_{55}Cs \xrightarrow{\beta} {}^{140}_{56}Ba \xrightarrow{\beta} {}^{140}_{57}La \xrightarrow{\beta} {}^{140}_{58}Ce:$$

$T_{1/2}$ .....16 վրկ. կարճ ապրող իզոտոպ 12.8 օր 40 ժամ կայուն

9.3. ՊԱՏՄԱԿԱՆ ՀԱՄԱՌՈՏ ՏԵՂԵԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Բնության մեջ քիչ տարածվածության և քիմիապես ցածր ակտիվության պատճառով ազնիվ գազերի հայտնաբերումը եղել է դժվար: **Արգոնի** դեպքում դա իրականացվել է անգլիացի ֆիզիկոս Զ. Ու. Ռելեյի՝ թթվածնի, ջրածնի և ազոտի ատոմային զանգվածների ճշգրիտ որոշման փորձերում: Նա ազոտը ստացել էր երկու եղանակով՝ **CO_2**-ից մաքրված չոր օդը շիկացած պղնձի վրայով անցկացնելով և ամոնիումի նիտրիտի քայքայմամբ: Առաջին դեպքում օդի ազոտը բաժանվել է թթվածնից, որը կապվում էր պղնձով, իսկ երկրորդ դեպքում՝ ջրային գոլորշի պարունակող ազոտը հեշտությամբ չորացվում է: Ռելեյը նկատել է (1892 թ.), որ օդից անջատված ազոտի տեսակարար զանգվածը **0,0016 գ/լ**-ով **(0,13 %)** մեծ է, քան ամոնիումի նիտրիտի քայքայմամբ ստացված ազոտինը: Նշված տարբերությունը գերազանցել է փորձի սխալի տոկոսը: Ենթադրելով, որ մթնոլորտային ազոտում պարունակվում է ավելի ծանր գազ, այդ տարբերության պատճառը բացատրեց անգլիացի քիմիկոս Ու. Ռամզայը: Ռամզայը Ռելեյի հետ միասին (1894 թ.) կրկնեց Գ. Կևենդիշի այն փորձը (1784 թ.), որով նա, թթվածնով հարստացված օդով էլեկտրական կայծ անցկացնելով, ցանկանում էր ամբողջ ազոտը փոխարկել օքսիդի և կլանել հիմքով, ինչը, իհարկե նրան չհաջողվեց, քանի որ օդի մի մասը չէր փոխազդում թթվածնի հետ և հիմքով չէր կլանվում: Նրանք, հիմքում չլուծված գազը ուսումնասիրելով, դրանում հայտնաբերեցին քիմիապես ոչ

ակտիվ նոր տարր և անվանեցին **«արգոն»**, որը հունարեն նշանակում է «անգործունյա», «անաշխատունակ», «ալարկոտ» (ա – ժխտական և երգոն – աշխատանք): Այդ մասին հաղորդումը գիտական հասարակության համար անսպասելի էր և առաջացրեց համընդհանուր անվստահություն, սակայն արգոնի հայտնաբերումից հետո հետևեց փորձերի շարք, որոնք նպաստեցին այլ ազնիվ գազերի հայտնաբերմանը:

Դեռևս 1868 թվականին ֆրանսիացի աստղագետ Ս. Ժանսենը արեգակի սպեկտրում հայտնաբերեց վառ դեղին գիծ և այն նշանակեց D_3 (D-ն բախշման գործակից), որը չէր համընկնում նատրիումի դեղին գծի D-ի հետ: Գրեթե միաժամանակ այդ նույն գիծը արեգակի սպեկտրում հայտնաբերեց նաև անգլիացի աստղագետ Ն. Լոկերը և վերագրեց անհայտ տարրի՝ այն անվանելով **հելիում** (հունարեն «հելիոս» – «արեգակ» բառից): Այնուհետև նոր դեղին գիծը հայտնաբերվեց նաև «երկրային» նյութերում՝ Վեզուվի խառնարանի գազերում և ուրան պարունակող հանքանյութերի ու խիտ ծծմբական թթվի փոխազդեցությունից առաջացած գազային արգասիքներում:

1895 թվականին **կլևեիտ** (ուրանինիտ՝ $(U, Th)O_2$ հանքանյութի տարատեսակն է, որը հազվագյուտ հողերի հետ միասին պարունակում է նաև մեծ քանակությամբ արգոն, հելիում, ազոտ և ջուր) հանքանյութի թթվային մշակման ժամանակ Ռամզայը գտավ, որ անջատվում է գազ, որը պարունակում է ազոտ, արգոն և սպեկտրի վառ դեղին գիծ առկայծող անհայտ գազ: Նա պարզեց, որ այդ գազը արգոնի նման պասիվ է:

Սպեկտրոսկոպիական եղանակով հելիումը նույնականացրել (իդենտիֆիկացրել) են անգլիացի գիտնականներ Ու. Կրուկսը և Ն. Լոկերը:

Մենդելեևի նման Ռամզայը պարբերական համակարգում արգոնը և հելիումը տեղավորեց ըստ ատոմային զանգվածի աճի: Պարզվեց, որ **հելիումի** և **արգոնի** միջև մնում է դատարկ վանդակ, նույնը նկատվում էր **բրոմի** և **ռուբիդիումի**, ինչպես նաև **յոդի** և **ցեզիումի** միջև: Նա ենթադրեց (1897 թ.), որ ազնիվ գազերը կազմում են տարրերի հատուկ խումբ, և դրանք պարբերական համակարգում տեղավորեց առանձին խմբում, որը ստացավ **զրոյական** կամ **պասիվ** գազերի խումբ անվանումը: Այդ տարրերը ապահովում էին ուժեղ էլեկտրաբացասական հալոգենների և էլեկտրադրական ալկալիական մետաղների միջև կամրջակը:

1898 թվականին Ռամզայն իր աշխատակից Մ. Տրավերսի հետ սպեկտրոսկոպիական եղանակով հայտնաբերեց իր կողմից ենթադրած գազերից մեկը, որը չափաբաշխված գոլորշիացման եղանակով մաքուր վիճակում անջատեց հեղուկ օդից: Որոշակի զանգվածով այդ գազից ստանալու համար անհրաժեշտ էր մշակել տոննաներով հեղուկ օդ, և այդ էր պատճառը, որ այն անվանեցին **կրիպտոն** (հունարեն «կրիպտոս»՝

«գաղտնի», «թաքնված»)՝ նկատի ունենալով ստացման դժվարությունները: **Նեոնը** նույնպես հայտնաբերվել է Ռամզայի և Տրավերսի կողմից՝ կրիպտոնի հայտնաբերումից մի քանի օր հետո: Հեղուկ արգոնի գոլորշիացումից առաջացած գազի առաջին բաժինների սպեկտրում առկա էին գծեր, որոնք պատկանում էին նոր տարրի: **Նեոն** անվանումը առաջացել է հունարեն «նեոս» – «նոր» բառից:

Նույն տարում (1898 թ.) Ռամզայը և Տրավերսը հեղուկ օդի չափազատման ժամանակ, որպես խառնուրդ հայտնաբերեցին **քսենոնը**, որի անվանումը ծագել է հունարեն «քենոս» –«օտար», «չլսված», «տարօրինակ» բառից:

Ճառագայթաակտիվ նյութերով օդի իոնացման ուսումնասիրության ժամանակ Մ. Սկլադովսկայան և Պ. Կյուրին նկատեցին, որ ճառագայթաակտիվության աղբյուրին մոտ գտնվող մարմինները ձեռք են բերում ճառագայթաակտիվ հատկություն, ինչը որոշ ժամանակ պահպանվում է այն հեռացնելուց հետո:

Անգլիացի գիտնական է. Ռեզերֆորդը և այլ հետազոտողներ 1899-1900 թվականներին փորձել են այդ երևույթը բացատրել ճառագայթաակտիվ նյութի առաջացրած արտահոսքով կամ **էմանացիայով** (լատիներեն «էմանազե»– «արտահոսել» և «էմանաթիո»– «արտահոսք»), որով ներծծվում են շրջապատի մարմինները: Սակայն պարզվել է, որ էմանացիայի երևույթը բնութագրական է ոչ միայն **ռադիումի**, այլ նաև **թորիումի** և **ակտինիումի** պատրաստուկներին, և այն կարող է առաջացնել որոշ նյութերի (օրինակ՝ ցինկի սուլֆիդ) **ֆոսֆորեսցենտում** (ֆոսֆորեսցենցիա): Ռեզերֆորդին հաջողվեց ապացուցել, որ էմանացիան քիմիապես անտարբեր գազային նյութ է և սառեցման ժամանակ անցնում է հեղուկ վիճակի՝ ենթարկվելով Բոյլի օրենքին:

Ռեզերֆորդի առաջարկով, ով հաստատել էր, որ ռադիումից դրա առաջացումը ուղեկցվում է հելիումի անջատմամբ.

$$_{88}Ra \longrightarrow {}_{86}Rn + {}_{2}He,$$

այն անվանեց **«էմանացիա»**, սակայն, որպեսզի տարբերեն թորիումի և ակտինիումի էմանացիաներից, ավելի ուշ այդ անվանումը փոխարինվեց **«ռադիումի էմանացիայով»**:

1911 թվականին Ռամզայը ռադիումի էմանացիային տվեց նոր անվանում՝ **«նիտոն»** (լատիներեն «նիթենս» – «փայլող», «լուսարձակող»), որպեսզի ընդգծվի ճառագայթաակտիվ գազի կողմից որոշ նյութերի ֆոսֆորեսցենցիա առաջացնելու հատկությունը: Հետագայում ընդունվել է **ռադոն** անվանումը (ռադիումից առաջացած ամենաերկարակյաց իզոտոպի անունով):

Ունունօկտիումը կարգաթվով 118-րդ տարրի անվանումն է: Այն սինթեզվել է Դուբնայի միջուկային հետազոտությունների միացյալ ինստիտուտի և Լիվերմոլյան (ԱՄՆ) ազգային լաբորատորիայի համագործակցությամբ (2005 թ.): Պաշտոնապես այդ տարրի հայտնաբերման մասին հաղորդվել է 2006 թվականին: Նոր տարրի հայտնաբերման առյուծի բաժինը պատկանում է հայազգի Յուրի Ցոլակի Հովհաննիսյանին:

Ունունօկտիում անվանումը (լատիներեն 118-րդ) ժամանակավոր է և ենթադրվում է, որ հետագայում կփոխվի, և այդպես էլ եղավ: 2016 թվականին IUPAC-ի կողմից ի պատիվ հայտնագործողի՝ ակադեմիկոս Յուրի Հովհաննիսյանի, անվանվեց **օգանեսոն** և նշանակվեց **«Og»** քիմիական նշանով:

9.4. ԱԶՆԻՎ ԳԱԶԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Ռադոնից և **օգանեսոնից** բացի՝ մնացած ազնիվ գազերը ստացվում են հեղուկ օդի չափազատված (ֆրակցիոն) թորումով, որի սխեման բերված է նկար 9.1-ում:

Նկ. 9.1. Հեղուկ օդի չափազատման գծապատկերը:

Թորման է ենթարկվում փոշու մանրահատիկներից, ածխաթթու գազից և ջրային գոլորշուց լավ մաքրված օդը: Թորման ապարատի վերին թասիկներում հավաքվում է **նեոնից** և **հելիումից** կազմված հեշտ ցնդելի խառնուրդը, որից **-203 ^{0}C**-ում ածխով մակակլանման միջոցով անջատվում է նեոնը:

Քանի որ **արգոնի** եռման ջերմաստիճանը **(-186 ^{0}C)** գտնվում է ազոտի **(-196 ^{0}C)** և թթվածնի **(-183 ^{0}C)** եռման ջերմաստիճանների միջակայքում, ապա այն (օդում արգոնի քանակությունը ավելի մեծ է, քան մնացած ազնիվ գազերինը) հավաքում են որպես առանձին չափամաս: Թորման ապարատի ներքևի թասիկներում խտանում է (թթվածնի

գերակշռությամբ) ծանր ազնիվ գազերի խառնուրդը՝ **կրիպտոնը** ($t_{եռ.}$ = -153 ^{0}C) և **քսենոնը** ($t_{եռ.}$ = -108 ^{0}C): Խառնուրդը պահելով թթվածնի եռման ջերմաստիճանում՝ բաժանվում է գազային (թթվածին) և հեղուկ (կրիպտոնի և քսենոնի խառնուրդ) չափամասերի: Հեղուկ չափամասը կրկնակի թորումով բաժանում են -153 ^{0}C-ում:

Ռադոնի ստացման աղբյուր են **ուրանի** և **ռադիումի** պատրաստուկները: Ռադոնի ստացման համար ռադիումի աղերի ջրային լուծույթի միջով փչում են օդ, որը կլանում է լուծույթում գտնվող ռադոնը: Այն օդից բաժանում են՝ կա՛մ պինդ CO_2-ով սառեցնելով, կա՛մ ածխե կլանիչի վրայով անցկացնելով: Առաջին դեպքում այն խտանում է, իսկ երկրորդ դեպքում՝ մակակլանվում:

Օգանեսոնը ստացվում է՝ կալիֆորնիումի թիրախը կալցիումի իզոտոպով ռմբակոծելով.

$$^{249}_{98}Cf + ^{48}_{20}Ca \longrightarrow ^{249}_{98}Uno + ^{31}_{0}n:$$

9.5. ԱԶՆԻՎ ԳԱԶԵՐԻ ԿԻՐԱՌՈՒԹՅՈՒՆԸ

Բազմազան են ազնիվ գազերի կիրառությունները:

Հելիումը համարվում է ցածր ջերմաստիճանների սկզբունքային աղբյուր: Հեղուկ հելիումի ջերմաստիճանում պինդ մարմիններում ատոմների և ազատ էլեկտրոնների շարժումը հասցնում է նվազագույնի, ինչը հնարավորություն է տալիս ուսումնասիրել շատ նոր երևույթներ, օրինակ, հեղուկ վիճակում գերհաղորդականությունը:

1937 թվականին ջրածնով լցված «Գինդենբուրգ» օդապարիկի պայթյունից հետո որպես բարձրացնող գազ սկսեցին օգտագործել հելիումը, քանի որ այն ավելի քան յոթ անգամ թեթև է օդից: Հելիումով լցված օդապարիկի ծավալը պետք է ընդամենը 8 %-ով գերազանցի ջրածնայինին, որպեսզի հելիումով լցված օդապարիկը բարձրացնի այնքան բեռ, ինչքան ջրածնով լցվածը: Այն, ինչպես և մնացած ազնիվ գազերը, օգտագործվում է քիմիական արտադրությունում, օրինակ՝ մետաղների ձուլման ժամանակ չեզոք միջավայր ստեղծելու համար:

Քանի որ հելիումը արյան մեջ ավելի վատ է լուծվում, քան ազոտը, ապա դրա շատ քանակներ կիրառվում են՝ մեծ ճնշումների տակ աշխատելու համար նախատեսված շնչառական խառնուրդներում, օրինակ՝ ծովային սուզումների, ստորջրյա թունելների և շինությունների կառուցման ժամանակ:

Հելիումի օգտագործման դեպքում դեկոմպրեսիան՝ արյան միջից լուծված գազի անջատումը, ջրասուզորդների մոտ ընթանում է անցավ, և ավելի քիչ հավանական է «կեսոնային հիվանդության» առաջացումը: Իսպառ բացառվում է «ազոտային անզգայացում» երևույթը՝ ջրասուզորդի մշտական և վտանգավոր ուղեկիցը: **He–O_2** խառնուրդները ցածր մածուցիկության շնորհիվ օգտագործվում են ասթմայի, շնչուղիների այլ հիվանդությունների սրման ժամանակ դրանց վերացման համար:

Նեոնի զգալի քանակություններ օգտագործվում են գովազդային վահանակների լուսավորող հանգույցներում: Սնդիկի գոլորշիները նեոնի հետ խառնելով՝ կարելի է ստանալ տարբեր գունավորումներ:

Որպես ամենամատչելի և չեզոք գազ՝ **արգոնը** դարձել է համընդհանուր օգտագործման նյութ: Սկզբնական շրջանում արգոնի կիրառման բնագավառը եղել է էլեկտրավակուումային տեխնիկան: Մինչև այժմ շիկացման լամպերի գերակշռող մասը (տարեկան միլիարդավոր հատ) լցվում է **արգոնի (86 %)** և **ազոտի (14 %)** խառնուրդով: Քանի որ արգոնի միջավայրում նշանակալի խտությունը հաջող համակցվում է ցածր ջերմահաղորդականության հետ, ապա շիկացման մետաղի լարն այդպիսի լամպերում դանդաղ է գոլորշիանում, որի արդյունքում բարձրանում է լամպերի լուսարձակումը և երկարակեցությունը:

Արգոնը հիմնականում օգտագործվում է ոչ միայն լամպերի արտադրությունում, այլև մետաղագործության և մետաղամշակման բնագավառներում: Արգոնի միջավայրում կատարվող զոդումների գործընթացում բացառվում է հալված մետաղի շփումը թթվածնի, ազոտի, ածխաթթու գազի և ջրային գոլորշու հետ: Արգոնային միջավայրն օգտագործվում է տիտանի, տանտալի, նեոբիումի, թորիումի, ինչպես նաև ալկալիական մետաղների տաք մշակման ժամանակ:

Արգոնը կատարում է պաշտպանիչ դեր նաև միաբյուրեղների աճեցման ժամանակ, ինչպես նաև դժվարահալ գործիքների արտադրությունում: Հեղուկ պողպատի միջով արգոն փչելով՝ հեռացնում են գազային ներդրումները, ինչը բարձրացնում է պողպատի որակը:

Էլ ավելի լայն կիրառում ունի արգոնի միջավայրում աղեղային եռակցումը: Արգոնի շիթում կարելի է եռակցել նախկինում անհնարին թվացող համահալվածքների բարակ թիթեղները: Չափազանցված չի լինի ասել, որ արգոնի միջավայրում էլեկտրական աղեղը մետաղների հատման տեխնիկայում հեղաշրջում առաջացրեց: Այդ գործընթացը բավականին արագացավ, հնարավորություն տվեց կտրելու ամենադժվարահալ մետաղների հաստ գլանվածքները: Աղեղի սյան երկարությամբ փչվող արգոնը (ջրածնի հետ

խառնված) պաշտպանում է կտրվածքի եզրերը և վոլֆրամային էլեկտրոդը օքսիդի, նիտրիդի և այլ թաղանթներով պատվելուց: Անմիջապես այն սեղմում և խտացնում է աղեղը փոքր մակերևույթի վրա, որի շնորհիվ կտրման գոտում ջերմաստիճանը կտրուկ բարձրանում է մինչև **4000–5000** ^{0}**C**: Միաժամանակ այդ գազային շիթը հեռացնում է կտրման ժամանակ առաջացած արգասիքները: Արգոնային եռակցման ժամանակ հալանյութ (օքսիդալուծիչ) պետք չէ:

Կրիպտոնն ունի անսովոր հատկություն, այն է՝ գրգռման ժամանակ հնարավորություն ունի առաջացնելու **0,0002 վրկ** տևողությամբ բռնկումներ: Այդ հատկությունից օգտվելով՝ կրիպտոնը օգտագործվում է արագացված լուսանկարչությունում: Կրիպտոնը օգտագործվում է գերհզոր էկսիմերային լազերի արտադրությունում: **Էքսիմերը** (ի սկզբանե եղել է անգլ. «էքսիթեդ դիմեր»– «գրգռված դիմեր» արտահայտության հատակում) կարճատև գոյություն ունեցող դիմեր կամ հետերոդիմեր մոլեկուլ է, որը գտնվում է էլեկտրոնային գրգռված վիճակում: Էքսիմերները հաճախ երկատոմ են և ձևավորվում են երկու ատոմների կամ մոլեկուլների միջև, որոնք չէին առաջացնի քիմիական կապ, եթե երկուսն էլ լինեին հիմնական վիճակում: Էքսիմերները գոյատևում են շատ կարճ ժամանակ, սովորաբար մի քանի նանովայրկյան: Առաջարկվել է կրիպտոնի ֆտորիդներն օգտագործել որպես հրթիռային վառելանյութի օքսիդիչներ:

Քսենոնի կիրառությունը բազմազան է և ինչ-որ տեղ անսպասելի: Մարդն օգտագործում է ֆտորի հետ քսենոնի փոխազդելու հրաշալի հատկությունը: Լուսատեխնիկայում մեծ ճանաչում են ստացել բարձր ճնշման քսենոնային լամպերը: Այդպիսի լամպերում աղեղային լիցքը լուսավորվում է մի քանի տասնյակ մթնոլորտ ճնշման տակ գտնվող քսենոնում: Քսենոնային լամպերում լուսարձակում առաջանում է սարքը միացնելուց անմիջապես հետո, լույսը պայծառ է և ունի ուլտրամանուշակագույնից մինչև ինֆրակարմիրին մոտ անընդհատ լուսարձակում:

Քսենոնը օգտագործվում է նաև բժշկության բնագավառում գլխուղեղի ռենտգենադիտման ժամանակ, քանի որ ուժեղ կլանում է ռենտգենյան ճառագայթները, օգնում է հայտնաբերել վնասված տեղը և լրիվ անվտանգ է: Քսենոնի ակտիվ **133** իզոտոպն օգտագործվում է սրտի և թոքերի գործունեության ուսումնասիրման ժամանակ:

Ռադոնն օգտագործվում է բժշկության մեջ: Ռադոն պարունակող ջրերն օժտված են բուժիչ հատկությամբ (այսպես կոչված՝ ռադոնային լոգանք): Ռադոնը ռադիումից բաժանելուց հետո հավաքում են ոսկուց պատրաստված ամանի մեջ և օգտագործում քաղցկեղով հիվանդների բուժման համար: Ռադիումի և ռադոնի γ ճառագայթները

նման են, և քաղցկեղով հիվանդները մարմնի վրա չարորակ ուռուցքին մոտ կախված սրվակի օգնությամբ ստանում են բուժում:

Ազնիվ գազերով առաջացրած չեզոք միջավայրը օգտագործում են մթերքների պահածոյացման ժամանակ:

9.6. ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

18-րդ խմբի տարրերը անգույն, անհոտ և անհամ գազեր են: Թունավոր չեն, սակայն, երբ մթնոլորտում դրանց պարունակությունը մեծանում է, կարող են մարդու վրա թողնել խեղդող ազդեցություն, առաջացնել գիտակցության կորուստ և մահ: Ազնիվ գազերը միատոմային են, ինչով և տարբերվում են մնացած հայտնի գազային պարզ նյութերից: Դրանց ատոմներն իրար հետ փոխազդում են միայն թույլ դիսպերսային ուժերի հաշվին, որն աճում է ատոմային շառավղի աճման հետ: Ազնիվ գազերի ֆիզիկական հատկությունները օրինաչափորեն փոխվում են կարգաթվի և ատոմային զանգվածի աճմանը զուգընթաց (աղ. 9.2): Ավելի բարձր հալման և եռման ջերմաստիճաններ ունեն ծանր ազնիվ գազերը: Թեթևներից ծանրերին անցնելիս մեծանում է դրանց լուծելիությունը ջրում: Այսպես եթե **հելիումը** քիչ լուծվող գազերից մեկն է, ապա նույն պայմաններում **ռադոնի** լուծելիությունը մի քանի անգամ գերազանցում է թթվածնի լուծելիությանը:

Աղյուսակ 9.2

Ազնիվ գազերի որոշ ֆիզիկական հատկությունները

Հատկությունը	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Գոլորշիացման ստանդարտ էնթալպիան (ջերմապարունակությունը), կՋ/մոլ (20 ^{0}C)	0,8	1,74	6,52	9,05	12,65	18,10
Հալման ջերմաստիճանը, ^{0}C	-272,2	-248,6	-189,4	-157,4	-111,8	-71,0
Եռման ջերմաստիճանը, ^{0}C	-268,9	-246,1	-185,9	-153,4	-108,2	-62,0
Կրիտիկական ջերմաստիճանը, ^{0}C	-268	-229	-122	-63	-17	104
Կրիտիկական ճնշումը, մթն	2,26	26,19	48,3	54,3	57,64	65
20 ^{0}C-ում ջրում լուծելիությունը, մլ/լ	8,6	10,5	33,6	54,4	108,1	230,0
Լուսարձակման գույնը	դեղին	նարնջագույն	կարմիր	կանաչամանուշակագույն	մանուշակագույն	սպիտակ

Աղյուսակում **օգանեսոնին** վերաբերող տվյալները բացակայում են, քանի որ այն դեռևս ուսումնասիրված չէ:

Հատկությունների փոփոխություններում վերը նշված օրինաչափությունները որոշվում են ատոմային շառավղի և էլեկտրոնային շերտերի ավելացմանը զուգընթաց էլեկտրոնային ամպի ձևափոխման (դեֆորմացիայի) մեծացմամբ: Չնայած արտաքին էլեկտրոնային շերտի ավարտվածությանը (ութնյակ)՝ խմբի ծանր տարրերի համար բնութագրական է միջատոմային փոխազդեցության մեծացումը (հալման և եռման ջերմաստիճանների աճ): Ձրի հետ փոխազդելիս լուծելիությունը մեծանում է:

Ազնիվ գազերի մեջ յուրահատուկ տեղ է զբաղեցնում դրանցից ամենաթեթևը՝ **հելիումը**, որի հալման ջերմաստիճանը (նույնիսկ բարձր ճնշման դեպքում) շատ մոտ է բացարձակ զրոյին: Դա կապված է հելիումի **$1s^2$** էլեկտրոնային ամպի ծայրահեղ «կոշտության» հետ: Գործնականում հելիումի ատոմների միջև փոխազդեցության լրիվ բացակայությամբ է բացատրվում նաև այն փաստը, որ սովորական ջերմաստիճանում ընդարձակվող հելիումը ոչ թե սառչում է, այլ տաքանում: Միայն **-250 ^{0}C**-ից ցածր ջերմաստիճաններում հելիումի մոտ նկատվում է Ջոուլ-Թոմսոնի երևույթը (գազի սառչումը ընդարձակման ժամանակ): Դրա հետ կապված՝ հելիումը սեղմում և պինդ վիճակի են վերածում նախապես հեղուկ ջրածնով **(-252,6 ^{0}C)** սառեցնելուց հետո: Պինդ հելիումը կայուն է միայն **25 մթն**-ից բարձր ճնշումների ժամանակ:

Տարբերվում է հելիումի երկու հեղուկ վիճակ: **Հելիում I-ը** ունի սովորական հեղուկի հատկություն (կայուն է **t > 2,19 K** ջերմաստիճաններում): **Հելիում II-ը** գոյություն ունի **2,19 K**-ից ցածր ջերմաստիճաններում: Այն միակ հեղուկն է, որ **0 K**-ին մոտ ջերմաստիճանում իր գոլորշիների ճնշման տակ չի պնդանում: Հելիում **II**-ի ջերմահաղորդականությունը մի քանի տասնյակ անգամ ավելին է, քան պղնձինը, այդ պատճառով անոթի պատերի վրա չեն առաջանում եռացող հեղուկին բնորոշ պղպջակներ: Հելիում **II**-ը գոլորշիանում է միայն մակերևույթից:

Հելիում II-ի մոտ գործնականորեն բացակայում է մածուցիկությունը (մոտ **10^5** անգամ փոքր է գազային ջրածնի մածուցիկությունից), այդ պատճառով այն հեշտությամբ և արագորեն հոսում է մազանոթից՝ չենթարկվելով շփման («գերհոսունություն»): Հատկապես գերհոսունությունն է պինդ մարմնի մակերևույթին մեծ արագությամբ (մինչև **20 սմ/վրկ**) տարածվող, մինչև **2 մկմ** հաստությամբ հելիում II-ի թաղանթի առաջացման պատճառը:

Անկանոն (անոմալ) հոսունությունն առաջանում է հելիումի ատոմի էներգետիկական երկակիության պատճառով. կարծես թե, հելիում II-ը կազմված է երկու հեղուկից (**α**

և β), որոնք բացարձակորեն իրարից անբաժանելի են, սակայն շարժվում են մեկը մյուսից անկախ, առանց փոխազդեցության (շփման): Այդ ժամանակ α հեղուկը պարունակում է հելիում II-ի «ամբողջ ջերմությունը» և շարժվում է սովորական ձևով, իսկ β հեղուկում բացակայում է ջերմային շարժումը, կարծես թե այն գտնվում է 0 K-ում:

Ազնիվ գազերը հարաբերականորեն դժվար են սեղմվում, բայց այնքան հեշտությամբ, ինչքան բարձր է դրանց ատոմային զանգվածը: Բացի **ռադոնից** և **օգանեսոնից**՝ ուսումնասիրված են մնացած ազնիվ գազերի բյուրեղային վիճակները. սովորաբար դրանք ունեն խիտ դասավորությամբ խորանարդային կառուցվածք: Ատոմների միջև կապն իրականացվում է դիսպերսային ուժերով: Գոյություն ունեն նաև He-ի, Ne-ի և Xe-ի խիտ դասավորությամբ վեցանիստային կառուցվածքով ձևափոխություններ:

Ցածր ջերմաստիճաններում ազնիվ գազերը մակակլանվում են ակտիվացված ածխով և ցեոլիտներով: Ածխի վրա մակակլանման էնթալպիան (կՋ/մոլ) հավասար է՝ He−2,26 (50 K-ից ցածր), Ne−4,72 (91 K), Ar−16,43 (168 K), Kr−22,24 (223 K), Xe−36,53 (248 K): Նշված հատկությունը օգտագործվում է ազնիվ գազերի բաժանման և դրանց մաքրման համար:

Չնայած էլեկտրոնային ամպերի կայունությանը՝ **ազնիվ** գազերի ատոմային կառուցվածքը կարելի է փոխարկել մետաղանմանի, որտեղ ատոմների միջև փոխազդեցությունը զգալի կլինի: Ավելի հեշտ է ստանալ մետաղանման **քսենոն**. դրա էլեկտրոնային կառուցվածքը 18-րդ խմբի տարրերի համեմատ (բացառությամբ **ռադոնի**), ավելի հեշտ է ենթարկվում ձևափոխությունների:

Ազնիվ գազերը ենթարկվում են իոնացման և լուսարձակման, երբ դրանցով լցված պարպման խողովակների էլեկտրոդներին հաղորդվում է բարձր լարում:

9.7. ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ազնիվ գազերի քիմիական հատկությունները սկսեցին հանգամանորեն ուսումնասիրել, երբ հայտնաբերվեցին դրանց «իսկական» միացությունները:

Ինչպես նշվել է, ազնիվ գազերի քիմիական հատկությունները ատոմային շառավիղների մեծացմանը զուգընթաց դառնում են ավելի նկատելի: Օրինաչափորեն ամենաակտիվը պետք է լիներ **ռադոնը** (էլ չենք խոսում շատ կարճ կյանքի տևողությամբ **օգանեսոնի** մասին) և միացությունների թվով գերազանցեր մնացած ազնիվ գազերին: Սակայն այդ տարրի միացությունների ստացմանը խանգարում է դրա մեծ ճառագայ-

թաակտիվությունը (ռադոնի **α** տրոհման ժամանակ անջատվում է մեծ քանակությամբ էներգիա, որը քայքայում է ստացված միացությունն ուսումնասիրման գործընթացում): Այդ պատճառով ռադոնի միացությունների մասին տվյալները շատ քիչ են. չնչին քանակություններով ստացված են ֆտորիդներ, որոնց բաղադրությունները որոշված են մոտավոր:

Քսենոնի միացությունները ավելի կայուն են, քան **կրիպտոնինը**:

Տեսականորեն ենթադրվում է **արգոնի** և ավելի թեթև անտարբեր գազերի միացությունների գոյությունը, սակայն մինչև այժմ դրանք չեն ստացվել:

Ծանր ազնիվ գազերի հետ անմիջականորեն փոխազդում է միայն **ֆտորը**: Կախված փորձի պայմաններից՝ ստացվում են տարբեր բաղադրություններով **ֆտորիդներ**: Կան տվյալներ, որոնք ապացուցում են **քսենոնի** և **կրիպտոնի** փոխազդեցությունները **քլորի** հետ, սակայն դրանք վերջնականապես հաստատված չեն:

Ստացված են ազնիվ գազերի **օքսիդները** և **օքսոհալոգենիդները**:

Բարձր ջերմաստիճանային պլազմայում ստացվել են ազնիվ գազերի միացությունները մի շարք տարրերի (ֆտոր, ջրածին և այլն) հետ, իհարկե, շատ չնչին քանակներով, որոնք նույնականացվել (իդենտիֆիկացիա) են միայն զանգվածային և օպտիկական սպեկտրոսկոպիական եղանակներով:

Դեռևս 1939 թվականին պարզվել էր, որ ցածր ջերմաստիճաններում ազնիվ գազերը (բացի հելիումից) ջրի հետ առաջացնում են **կլատրատային** կառուցվածք ունեցող $SO_2 \cdot 6H_2O$ հիդրատի նման, հաստատուն բաղադրությամբ հիդրատներ, օրինակ՝ $Ar \cdot 5{,}5H_2O$ **(0 ^{0}C, 105 մթն)**, $Kr \cdot 5H_2O$ (**0 ^{0}C, 14,5** մթն) և այլն: Չնայած քիմիական կապը մամլամայրի, այսպես կոչված, մատրիցայի («տիրոջ») և ներդրված նյութի («հյուրի») միջև կլատրատային միացություններում սովորաբար թույլ է, բայց և այնպես, ազնիվ գազերի հիդրատներ առաջացնելու ունակությունը վկայում է դրանց քիմիական փոխազդեցության հնարավորությունները: Հետաքրքիր է, որ ծանր ազնիվ գազերը առաջացնում են ավելի կայուն հիդրատներ, քան թեթևները: Դա հաստատվել է պինդ $SO_2 \cdot 6H_2O$-ի և գազային ֆազի միջև ազնիվ գազերի տեղաբաշխման ուսումնասիրման ժամանակ: Պարզվել է, որ **-105 ^{0}C**-ում, դուրս մղելով SO_2, **արգոնի 50 %**-ն անցնում է $SO_2 \cdot 6H_2O$-ի մեջ, իսկ **-40 ^{0}C**-ում՝արդեն **97 %**-ից բարձր: Նույն պայմաններում ավելի թեթև **նեոնի** միայն **3,5 %**-ն է անցնում կլատրատ, իսկ նույն ճանապարհով **հելիումի** պինդ վիճակի անցկացումը գործնականորեն հնարավոր չէ: Ամենայն հավանականությամբ դա կապված է ատոմների բևեռացվելու հատկության տարբերությամբ, սակայն բացառված չէ, որ կլատրատների կայունության վրա զգալիորեն ազդում են

նաև ազնիվ գազերի ատոմների չափերը: Թեթև տարրերի ատոմները, ի տարբերություն ծանրերի, որոնք կայուն կերպով պահվում են սառույցի կառուցվածքի դատարկություններում, ավելի «ազատ» են մտնում այդ դատարկությունները:

Ավելի ուշ պարզվել է, որ ազնիվ գազի առկայությամբ, **10 - 40 մթն** ճնշման տակ **1,4-$C_6H_4(OH)_2$** հիդրոխինոնի բյուրեղացման ժամանակ ստացվում են **Ar - Xe** շարքում աճող, բավականին կայունությամբ օժտված **Э[1,4-$C_6H_4(OH)_2]_3$** բաղադրությամբ **արգոնի, կրիպտոնի** և **քսենոնի** կլատրատներ: Հիդրոխինոնի մոլեկուլներով ձևավորված խոռոչներում միայն վանդերվալսյան ուժերով պահվող ազնիվ գազերի կլատրատները քայքայվում են լուծման կամ հալման ժամանակ:

Հայտնի են նաև նմանատիպ այլ միացություններ, օրինակ՝ կլատրատներ տոլուոլի հետ՝ **Rn • $2C_6H_5CH_3$**, ֆենոլի հետ՝ **Э · $3C_6H_5OH$ (Э = Xe և Rn)** և **Э · $4C_6H_5OH$ (Э = Ar** և **Kr)**: Ֆենոլի հետ ազնիվ գազերի կլատրատները առաջին անգամ սինթեզվել են դրանց և բյուրեղային ֆենոլի փոխազդեցության ժամանակ:

Կլատրատները օգտագործվում են ազնիվ գազերի պահեստավորման և պահպանման համար:

9.8. ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ԹԹՎԱԾԻՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՂԵՐԸ

18-րդ խմբի տարրերի թթվածնային միացություններ հայտնի են միայն **քսենոնի** համար:

Քսենոնը առաջացնում է երկու օքսիդ՝ **XeO_3** և **XeO_4**, որոնք շատ անկայուն են, և չնչին ցնցման դեպքում դրանք հեշտությամբ պայթում են:

Եռօքսիդը ստացվում է ուժեղ սառեցման պայմաններում քսենոնի քառաֆտորիդի և հեքսաֆտորիդի հիդրոլիզով կամ սիլիցիումի օքսիդի վրա քսենոնի հեքսաֆտորիդով ազդելով.

$$6XeF_4 + 12H_2O = 2XeO_3 + 24HF + 3O_2 + 4Xe,$$

$$XeF_6 + 3H_2O = XeO_3 + 6HF,$$

$$2XeF_6 + 3SiO_2 = 2XeO_3 + 3SiF_4:$$

Ազատ վիճակում **XeO_3**-ը եռանկյուն բուրգի կառուցվածքով (նկ. 9.2), ջրում լավ լուծվող անգույն բյուրեղային նյութ է:

Նկ. 9.2. XeO_3-ի կառուցվածքը:

XeO_3-ի ջրային լուծույթները բացահայտիչի գույնը չեն փոխում, սակայն հիմքի առկայությամբ առաջացնում են **քսենական թթվի** (H_2XeO_4)-ի աղեր՝ **քսենատներ**:

XeO_3-ը հատկապես թթվային միջավայրում, համարվում է ուժեղ օքսիդիչ, օրինակ՝

$$5XeO_3 + 6MnSO_4 + 9H_2O = 5Xe + 6HMnO_4 + 6H_2SO_4,$$

$$XeO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 = Xe + 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O:$$

Բայց և այնպես, լինելով ուժեղ օքսիդիչ, այն ավելի ուժեղ օքսիդիչների հանդեպ ցուցաբերում է վերականգնիչ հատկություն: Այսպես, հիմնային միջավայրում օքսիդանում է Xe^{+8}-ի այնպիսի ուժեղ օքսիդիչի առկայությամբ, ինչպիսին է **օզոնը**.

$$3XeO_3 + 12NaOH + O_3 = 3Na_4XeO_6 + 6H_2O:$$

Հաջողվել է ստանալ ջրային լուծույթում դանդաղ քայքայվող, ճայթյունից պայթող, մինչև **150-160** ^{0}**C** ջերմաստիճանում կայուն, սպիտակ բյուրեղների տեսքով, $MHXeO_4$ բաղադրությամբ ալկալիական մետաղների **թթու քսենատները**, որոնք հիմքի ավելցուկում անհամամասնացվում են.

$$2NaHXeO_4 + 2NaOH = Na_4XeO_6 + Xe + O_2 + 2H_2O:$$

Հայտնի է նաև **t > 250** ^{0}**C**-ում քայքայվող, վատ լուծվող բարիումի քսենատը՝ Ba_3XeO_6:

Քսենոնի բարձրարժեք օքսիդը՝ XeO_4-ը, բաց դեղին գույնի գազի տեսքով ստացվում է **-5** ^{0}**C**-ում պերքսենատների և խիտ (**100 %**-անոց) ծծմբական թթվի փոխազդեցությամբ.

$$Ba_2XeO_6 + 2H_2SO_4 = 2BaSO_4 + XeO_4 + 2H_2O:$$

XeO_4-ի մոլեկուլն ունի քառանիստային կառուցվածք (նկ. 9.3):

Նկ. 9.3. XeO_4-ի կառուցվածքը:

Քսենոնի բարձրարժեք օքսիդը, 0 ^{0}C-ից սկսած, քայքայվում է.

$$3XeO_4 = 2XeO_3 + Xe + 3O_2:$$

Ձրի ազդեցությամբ այն փոխարկվում է **պերքսենական (հեքսաօքսոքսենական)** թթվի՝ H_4XeO_6: Պերքսենական թթուն ավելի ուժեղ թթու է, քան պարբերությունում բարձր օքսիդացման աստիճանում գտնվող իր հարևան յոդի (H_5IO_6) և տելուրի (H_6TeO_6) թթուները: Դրա պարզ բացատրությունն այն է, որ H_4XeO_6-ի մոլեկուլում ջրածնի հետ ավելի քիչ թվով թթվածնի ատոմներ են կապված:

Քանի որ պերքսենական թթուն արագորեն քայքայվում է, այն ինքնուրույն վիճակում անջատված չէ, սակայն ստացված են M_2XeO_4 և M_4XeO_6 ընդհանուր բաղադրություններով դրա ալկալիական և հողալկալիական մետաղների միջին աղերը և նատրիումի թթու աղը՝ $NaHXeO_6 \cdot H_2O$:

Պերքսենատները ստացվում են՝ XeO_3-ի հիմնային լուծույթի վրա օզոնով ազդելով, հիմքի լուծույթում XeF_6-ի հիդրոլիզով, ինչպես նաև, հիմնային միջավայրում XeO_3-ի անհամամասնացումով.

$$3XeO_3 + 12NaOH + O_3 = 3Na_4XeO_6 + 6H_2O,$$
$$2XeF_6 + 16NaOH = Na_4XeO_6 + 12NaF + Xe + O_2 + 8H_2O,$$
$$2XeO_3 + 4NaOH = Na_4XeO_6 + Xe + O_2 + 2H_2O:$$

Պերքսենատները պարունակում են ութանիստային կառուցվածքի $[XeO_6]^{4-}$ իոն, որում Xe-O կապի երկարությունը 0,186 նմ: Պինդ վիճակում ալկալիական մետաղների աղերը բավական ջերմակայուն են, որոնցից ավելի կայուն է լիթիումի պերքսենատը (XeO_6^{4-} անիոնի վրա Li^+ կատիոնի ուժեղ բևեռացնող ազդեցություն), սակայն 200 ^{0}C-ից բարձր ջերմաստիճաններում այն նույնպես քայքայվում է.

$$Li_4XeO_6 = 2Li_2O + Xe + 2O_2:$$

Ձրային լուծույթում պերքսենատները կայուն են միայն ուժեղ հիմնային միջավայրում, սակայն նույնիսկ այդպիսի պայմաններում դրանք ուժեղ հիդրոլիզվում են, օրինակ՝ pH = 11- 13-ի ժամանակ գերակշռում է $H_3XeO_6^-$ իոնը, pH-ի հետագա իջեցումը հանգեցնում է դրա վերականգնմանը մինչև քսենատի.

$$2H_3XeO_6^- = 2HXeO_4^- + O_2 + H_2O:$$

Քսենոնի քառօքսիդը և պերքսենատները ամենաուժեղ օքսիդիչներից են, օրինակ.

$$XeO_4 + 4HIO_3 + 8H_2O = Xe + 4H_5IO_6 + 2O_2:$$

Մնացած ոչ մետաղների, օրինակ հալոգենների թթվածնային միացությունների նման Xe^{8+}-ի ածանցյալները թթվային միջավայրում ավելի ուժեղ օքսիդիչներ են, քան հիմնայինում:

Բացի նշված թթվածնային միացություններից, **քսենոնի** համար ստացված են ավելի ցածր (+4 և +2) օքսիդացման աստիճաններով թթվածնային միացություններ:

Կան տվյալներ, որ XeF_4-ի հիդրոլիզի ժամանակ H_2XeO_4-ի հետ միաժամանակ ստացվում է նաև պայթուցիկ, անգույն բյուրեղային **քսենոնի (IV) հիդրօքսիդ՝** $Xe(OH)_4$, ($t_{հալ} = 90^0C$, $t_{եռ} = 115^0C$):

Քսենոնի (II) միացություններից հայտնի են -70 ^0C-ում հալվող նիտրատը՝ $Xe(NO_3)_2$, մինչև 20 ^0C կայուն **եռֆտորքացախատը՝** $Xe(CF_3COO)_2$ և **պերքլորատը՝** $Xe(ClO_4)_2$: Վերջին միացությունը՝ հայտնի պերքլորատներից որպես օքսիդիչ «ամենահզորը», ստացվում է քսենոնի երկֆտորիդի և անջուր պերքլորական թթվի փոխազդեցությամբ.

$$XeF_2 + 2HClO_4 = Xe(ClO_4)_2 + 2HF:$$

9.9. ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԸ ԵՎ ՕՔՍՈՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԸ

Ազնիվ գազերի բոլոր միացությունների «նախասկիզբ» ձևերը **ֆտորիդներն** են: Այլ հալոգենիդներ, բացի ուժեղ սառեցման պայմաններում ուլտրամանուշակագույն ճառագայթների ազդեցությամբ քսենոնի (II) ֆտորիդի և քառաքլոր ածխածնի փոխազդեցությամբ ստացված և 80 ^0C-ում քայքայվող $XeCl_4$-ի, հայտնի չեն:

Նոբելյան մրցանակի դափնեկիր (1954 թ.) Լ. Պոլինգը, ելնելով ազնիվ գազերի ենթադրական իոնների շառավիղների մեծություններից, դեռևս 1933 թվականին, համոզված հայտարարեց դրանց միացությունների սինթեզի հնարավորությունները: Նա

նույնիսկ նշեց դրանց բաղադրությունները՝ բարձր կայունությամբ կրիպտոնի և քսենոնի հեքսաֆտորիդներ և քսենոնի անկայուն **օկտաֆտորիդ** (XeF_8): Բացի դրանից՝ Պոլինգը նշել է H_4XeO_6 բաղադրությամբ թթվի և դրա աղերի սինթեզի հնարավորությունը: Ինչպես ցույց տվեց ապագան, Պոլինգի ենթադրությունները դարձան իրականություն:

Քանի որ **կրիպտոնի** միացություններն անկայուն են, իսկ **ռադոնինը**՝ ճառագայթաակտիվ, ապա ավելի լավ ուսումնասիրված են **քսենոնի** ֆտորիդները: Ներկայումս հավաստի հայտնի են **+1, +2, +4, +6** և **+8** օքսիդացման աստիճաններով քսենոնի ֆտորիդներ:

Դեռևս 1962 թ. Բարտլետտը ապացուցեց, որ քսենոնի և պլատինի հեքսաֆտորիդի **1:1** հարաբերության խառնուրդի փոխազդեցությունից ստացված, տաքացման ժամանակ նարնջակարմիր $XeF^+Pt_2F_{11}^-$ բյուրեղային միացության փոխարկվող մանանեխադեղին $Xe[PtF_6]$-ը պոլիմեր է $(XeF)_n^{n+}(PtF_5)_n^{n-}$: Գրեթե Բարտլետտի հետ միաժամանակ, նույն տարում, ցածր ջերմաստիճանում քսենոնի քառաֆտորիդի վրա **γ** ճառագայթներով ազդելով, Դ. Մարտոնը և Վ. Ֆալկոնեն ստացան **+1** օքսիդացման աստիճանով քսենոն պարունակող $XeF^{\bullet}$ ռադիկալ: Նույն հետազոտողները ցույց տվեցին, որ նման ռադիկալ առաջանում է նաև XeF_2-ի հիդրոլիզի ժամանակ: $XeF^{\bullet}$ ռադիկալի գոյությունը համոզիչ հաստատվել է Վ. Լեգասովի կողմից 1968 թվականին:

Xe - F_2 համակարգում տեղի են ունենում հետևյալ հաջորդական փոխարկումները՝

$$Xe + F_2 \leftrightarrows XeF_2,$$
$$XeF_2 + F_2 \leftrightarrows XeF_4,$$
$$XeF_4 + F_2 \leftrightarrows XeF_6,$$

Այսինքն՝ առաջանում է ֆտորիդների խառնուրդ, որում, կախված ռեակցիայի պայմաններից (ճնշում, ջերմաստիճան և բաղադրիչների մոլային հարաբերություն), գերակշռում է այս կամ այն ֆտորիդը (նկ. 9.4): «Կենտ» ֆտորիդներ (XeF, XeF_3, XeF_5 և XeF_7) չեն առաջանում:

Նկ. 9.4. Քսենոնի ֆտորիդների հավասարակշռական ճնշման կախվածությունը ջերմաստիճանից:

Քսենոնի ֆտորացման ռեակցիան, որպես կանոն, տեղի է ունենում նիկելից կամ կոբալտից պատրաստված ռեակտորի ֆտորացված պատերի վրա կամ էլ համակարգ մտցված կատալիզատորի (**NiF_2, CoF_3, CaF_2** և այլն) մակերևույթին: Մետաղների ֆտորիդների կատալիտիկ ազդեցությունը բացատրվում է նրանով, որ որպես միջանկյալ միացություններ՝ առաջանում են **$XeF_6 \cdot CoF_3$, $XeF_2 \cdot NiF_2$** և այլն: Հետաքրքիր է, որ **MgF_2**-ը կատալիզում է միայն **XeF_2**-ի սինթեզը, իսկ **NiF_2**-ը՝ **XeF_6**-ի նույնիսկ այն դեպքում, երբ բաղադրիչների մոլային հարաբերությունը՝ **$[Xe]:[F_2]$**, փոքր է **1:6**-ից:

XeF_2 ինքնուրույն ստացվում է **$[Xe]:[F_2]=1,3\div2,0$** խառնուրդը **0,5 - 27 մթն** ճնշման տակ **400 -500 ^{0}C**-ում տաքացնելիս: Այդպիսի մոլային հարաբերության ժամանակ հավասարակշռային խառնուրդում առկա է միայն **XeF_2** և **Xe**-ի ավելցուկ:

Ուղղակի ֆտորացումից խուսափելու համար քսենոնի **երկֆտորիդի** սինթեզի եղանակ է Լյուիսի թթուների առկայությամբ քսենոնի օքսիդացումը արծաթի (II) ֆտորիդով.

$$2AgF_2 + 2BF_3 + Xe = XeF_2 + 2AgBF_4:$$

Քսենոնի **քառաֆտորիդը** ստացվում է՝ քսենոնի և ֆտորի խառնուրդի վրա էներգիայի տարբեր տեսակներով (ջերմային, ճառագայթային և այլն) ազդելով: Հարաբերական մաքուր **XeF_4** ստացվում է **400 ^{0}C**-ում, երբ քսենոնի և ֆտորի ընդհանուր ճնշումը հավասար է **7 մթն**, իսկ բաղադրիչների մոլային հարաբերությունը՝ **1:5**: Այդպիսի պայմաններում մեկ ժամվա ընթացքում փոխազդում են ելանյութերի ~**90 %**-ը: **XeF_2**-ի և **XeF_6**-ի խառնուրդներից **XeF_4**-ը մաքրում են գազահեղուկային քրոմոտոգրաֆիայով:

Քսենոնի **հեքսաֆտորիդը** ստացվում է **[Xe] : [F_2]=1:10**-ից մինչև **1:2** հարաբերության խառնուրդը **30 - 50 մթն** ճնշման տակ, **15 - 17** ժամվա ընթացքում **200 - 300 ^{0}C** տաքացնելիս: **XeF_4**-ի խառնուրդից մաքրում են **NaF**-ով, որը **XeF_4**-ի հետ չի փոխազդում, իսկ **XeF_6**-ի հետ առաջացնում է **t < 100 ^{0}C**-ում **XeF_6**-ի անջատմամբ քայքայվող կոմպլեքսային միացություն՝ **$Na_2[XeF_8]$**:

Բացի քսենոնի նշված միացություններից՝ ստացվել են նաև **107 ^{0}C**-ում հալվող, առանձին միացությունների կառուցվածքները պահպանող, հավասարամոլային քանակներով երկու ֆտորիդ պարունակող **$XeF_2 \bullet XeF_4$** մոլեկուլային միացությունը:

Քսենոնի ֆտորիդները սենյակային ջերմաստիճանում հեշտ ցնդող, համեմատաբար ցածր ջերմաստիճանում հալվող, անգույն բյուրեղային նյութեր են (աղ. 9.3):

Աղյուսակ 9.3

Քսենոնի ֆտորիդների հատկությունները

Հատկությունները	**XeF_2**	**XeF_4**	**XeF_6**
$t_{հալ}$, ^{0}C	129	117	50
$t_{եռ}$, ^{0}C	338	ցնդում է սենյակային ջերմաստիճանում	75
ΔH^0, կՋ/մոլ	-176	-251	-338
d(Xe-F), նմ	0,200	0,195	0,223

Քսենոնի ֆտորիդներն ունեն մոլեկուլային կառուցվածք (նկ. 9.5), որոնք կարելի է ներկայացնել Գիլլեսպիի մոդելով:

Նկ. 9.5. Քսենոնի ֆտորիդների կառուցվածքը. ա -XeF_2, բ -XeF_4, գ -տեղաշարժվող էլեկտրոնային զույգով XeF_6 դինամիկային մոդելը:

Մոդելի համաձայն՝ XeF_2-ն ունի երեք չբաժանված էլեկտրոնային զույգերով գծային կառուցվածք (AB_2E_2 տեսակ), XeF_4-ը երկու չբաժանված էլեկտրոնային զույգերով ունի քառակուսու ձև (AB_4E_2 տեսակ), իսկ XeF_6-ը՝ մեկ չբաժանված էլեկտրոնային զույգով աղավաղված ութանիստի ձև (AB_6E տեսակ):

XeF_6-ի ազատ մոլեկուլները հայտնի են գոլորշում, ինչպես նաև հալույթում, որտեղ դրանք գտնվում են $[XeF_6]_4$ քառաչափերի հետ հավասարակշռության մեջ: Պինդ հեքսաֆտորիդը XeF_5 հատվածներից և դրանք իրար կապակցող ֆտորի ատոմներից կազմված պոլիմեր է (նկ. 9.6):

Նկ. 9.6. XeF_2 -ի բյուրեղների (ա) և XeF_6-ի կառուցվածքում եռաչափերի (բ) և քառաչափերի (գ) կառուցվածքները:

Առաջին հայացքից դժվար է բացատրել ֆտորի և ավարտված ութ էլեկտրոնային ամպ ունեցող ազնիվ գազերի ատոմների միջև քիմիական կապի առաջացման պատճառը:

Xe–F կապի առաջացումը որոշ հեղինակներ դիտում են որպես 5d ազոտ ենթամակարդակ անցնելու հաշվին քսենոնի p զույգ էլեկտրոնների բաժանման արդյունք, սակայն դա սխալ է, քանի որ դրա համար ծախսված էներգիան (>1000 կՋ/մոլ) չի կարող միակի կապի առաջացման ժամանակ (E(Xe–F)=130 կՋ/մոլ) փոխհատուցվել:

Ժամանակակից տեսությունը ազնիվ գազերի ֆտորիդները դիտարկում է որպես եռկենտրոն կապի հաշվին գոյություն ունեցող կովալենտային միացություններ: Այսպես՝ XeF_2-ում կապերի համակարգը ՄՕ-ի տեսանկյունից կարելի է բացատրել նկար 9.7-ում ներկայացված գծապատկերով:

Նկարից երևում է, որ փոխազդող երեք ատոմային օրբիտալներից (երկու ատոմ ֆտորի 2p օրբիտալները և քսենոնի ատոմի մեկ 5p օրբիտալ) առաջանում են XeF_2-ի երեք σ մոլեկուլյար օրբիտալներ՝ կապակցող, փխրեցնող և չկապակցող: Դա հանգեցնում է նրան, որ քսենոնի մեկ և ֆտորի երկու ատոմային օրբիտալներին պատկանող

չորս էլեկտրոնները փխրեցնող օրբիտալը թողնելով դատարկ՝ կարող են զբաղեցնել կապակցող և չկապակցող օրբիտալները:

Նկ 9.7. XeF_2-ի էներգիական տրամագիրը:

էլեկտրոնների այդպիսի դասավորվածությունը փոքրացնում է համակարգի էներգիան և XeF_2-ը դարձնում կայուն:

Քսենոնի երկրորդ **5p** օրբիտալը կարող է առաջացնել երկրորդ եռկենտրոն կապը (XeF_4-ում), իսկ երրորդ **5p** օրբիտալը՝ երրորդ եռկենտրոն կապը (XeF_6)-ում:

Եռկենտրոն չորս էլեկտրոնային կապեր պարունակող միացությունները անվանվում են **գերարժեքային**:

Քսենոնի ֆտորիդները սովորական ջերմաստիճանում կարող են երկար պահպանվել նիկելի, կոբալտի և բազմաքառաֆտոր էթիլենի (տեֆլոն) անոթներում, սակայն անհամամասնացվում են: Օրինակ՝ XeF_2-ն արդեն **350** ^{0}**C**-ում քայքայվում է քսենոնի քառաֆտորիդի, որն էլ իր հերթին նույնպես կարող է տրոհվել քսենոնի և քսենոնի հեքսաֆտորիդի:

Քսենոնի երկֆտորիդը լուծվում է ոչ ջրային լուծիչներում (BrF_3, IF_5, հեղուկ **HF**): Այսպես՝ **1000 գ** IF_5-ում լուծվում է **1538 գ** XeF_2, այդ դեպքում առաջանում է $XeF_2 \bullet IF_5$ մոլեկուլային միացությունը:

Քսենոնի երկֆտորիդը լավ լուծվում է նաև ջրում (**0** ^{0}**C-ում 25 գ/լ**), սակայն այդ լուծույթները հիդրոլիզի պատճառով շատ անկայուն են.

$$2XeF_2 + 2H_2O = 2Xe + 4HF + O_2:$$

Չեզոք և թթվային միջավայրում հիդրոլիզը տեղի է ունենում դանդաղ, իսկ հիմնային միջավայրում՝ շատ արագ:

Քսենոնի երկֆտորիդը ուժեղ օքսիդիչ է, ընդ որում՝ այն օքսիդիչ հատկություններ ցուցաբերում է չեզոք, թթվային, հիմնային լուծույթներում և հալույթում.

$$XeF_2 + KIO_3 + 3H_2O = KH_4IO_6 + Xe + 2HF,$$

$$XeF_2 + 2CeCl_3 + 8H_2O = 2Ce(OH)_4 + Xe + 2HF + 6HCl,$$

$$XeF_2 + 2KI + H_2SO_4 = Xe + I_2 + K_2SO_4 + 2HF,$$

$$5XeF_2 + 2MnSO_4 + 16NaOH = 2NaMnO_4 + 2Na_2SO_4 + 10NaF + 5Xe + 8H_2O:$$

Հալույթում XeF_2-ի օքսիդիչ հատկությունը օգտագործվում է անցման շարքի մետաղների բարձր օքսիդացման աստիճանով ֆտորիդների սինթեզի համար, օրինակ՝

$$XeF_2 + 2CeF_3 \xrightarrow{200\ ^0C} Xe + 2CeF_4:$$

Հալույթում XeF_2-ի ցնդելիության և Xe - F կապի խզման էներգիաների գումարային ծախսը ավելի մեծ է, քան մոլեկուլային ֆտորի ատոմացման էներգիական ծախսը, այն համեմատաբար պակաս ֆտորացնող (ֆտորօքսիդիչ) ազդանյութ է, քան մոլեկուլային ֆտորը, բացի դրանից՝ որպես օքսիդիչ «կինետիկորեն պասիվ» է, սակայն դա ավելի շատ «առավելություն» է, քան «թերություն»: Իրոք, մոլեկուլային ֆտորով շատ օրգանական միացությունների ֆտորօքսիդացման ռեակցիան այնքան արագ է ընթանում, որ ֆտորացումը դադարում է յուրահատուկ լինելուց. տեղի է ունենում ջրածնի լիարժեք տեղակալում ֆտորի ատոմներով: Ընդհակառակը, XeF_2-ի օգտագործման ժամանակ դրա «փափուկ» ազդեցությունը (հատկապես կատալիզատորի առկայությամբ) թույլ է տալիս ֆտորացման ռեակցիան իրականացնել այնպես, որ ֆտորացվող մոլեկուլների որոշակի ռադիկալներում տեղի ունենա ջրածնի ատոմների տեղակալումը ֆտորի ատոմներով:

Որպես ֆտորացնող կամ ֆտորօքսիդիչ՝ լաբորատոր գործընթացներում ավելի լավ է օգտագործել պինդ XeF_2-ը, քան գազային ֆտորը, քանի որ երկֆտորիդը կշռելով կարելի է բաժնաչափավորել (դոզավորել). այն սովորական ջերմաստիճանում կայուն է և դրա «ֆտորացնող ուժը» լրիվ բավական է անօրգանական և օրգանական ֆտորիդների ստացման համար: Օրինակ՝ այնպիսի մետաղների, ինչպիսիք են Mn-ը, W-ը, Nb-ը և այլն, ինչպես նաև որոշ ոչ մետաղների (S, P, Te և այլն) բարձրարժեք ֆտորիդները ստացվում են -10-ից +30 ^0C միջակայքում, պարզ նյութերի և XeF_2-ի փոխազդեցությամբ:

Քսենոնի քառաֆտորիդը և **հեքսաֆտորիդը** քսենոնի երկֆտորիդի նման լուծվում են անջուր հեղուկ HF-ում, սակայն, ի տարբերություն XeF_2-ի և XeF_4-ի, XeF_6-ը $(HF)_n$-ի լուծույթներում դիսոցվում է՝ առաջացնելով $[XeF_5]^+$ կատիոն.

$$nXeF_6 + (HF)_n \leftrightarrows {}_n[XeF_5]^+ + {}_n[HF_2]^-:$$

Քսենոնի քառաֆտորիդը և հեքսաֆտորիդը խոնավության հանդեպ ավելի զգայուն են, քան երկֆտորիդը: Ինչպես նշվել է քսենոնի թթվածնային միացությունների բաժնում, դրանք, ջրի հետ շփվելով, ակնթարթորեն առաջացնում են XeO_3, իսկ չնչին խոնավության առկայության դեպքում՝ քսենոնի **օքսիֆտորիդներ՝** անգույն ցնդելի հեղուկ $XeOF_4$ և անգույն բյուրեղային ցնդելի XeO_2F_2.

$$XeF_6 + H_2O = XeOF_4 + 2HF,$$
$$XeO_3 + XeOF_4 = 2XeO_2F_2:$$

Մեծ ելքով **օքսիֆտորիդներ** ստացվում են XeF_6-ի և $NaNO_3$-ի փոխազդեցությամբ.

$$XeF_6 + 4NaNO_3 = 2XeOF_4 + 4NaF + 2N_2 + 5O_2:$$

Քսենոնի քառաֆտորիդն ավելի ուժեղ օքսիդիչ է, քան երկֆտորիդը, սովորական ջերմաստիճանում այն օքսիդացնում է ամոնիակին, սպիրտին և այլն: Մանգան (II)-ը թթվային միջավայրում XeF_4-ի ազդեցությամբ ակնթարթորեն օքսիդանում է մանգան (VII)-ի, սնդիկը՝ երկֆտորիդի, պլատինը՝ քառաֆտորիդի.

$$2Pt + XeF_4 + 4HF = 2PfF_4 + Xe + 2H_2,$$

Իհարկե, կարելի է փոխազդեցությունը պատկերացնել նաև այլ ընթացքով.

$$Pt + XeF_4 + 2HF = H_2PtF_6 + Xe:$$

Ի տարբերություն XeF_2-ի՝ XeF_4-ը օրգանական միացությունները ֆտորացնում է առանց կատալիզատորի: Շատ օրգանական միացություններ պինդ XeF_4-ի հետ շփվելիս բոցավառվում են, իսկ դրանց մի մասը՝ պայթում այն դեպքում, երբ XeF_2-ը համեմատաբար ավելի անվտանգ է և չեզոք:

Քսենոնի հեքսաֆտորիդն ավելի ակտիվ է, քան քառաֆտորիդը: Քսենոնի հեքսաֆտորիդի հետ աշխատելիս չի կարելի օգտագործել ապակե կամ կվարցե սարքավորում, քանի որ այն փոխազդում է SiO_2-ի հետ՝ առաջացնելով պայթուցիկ XeO_3: Ռեակցիայի վերջնական հավասարումը բերված է քսենոնի միացությունների բաժնում, սակայն հարկ է նշել, որ փոխազդեցությունը տեղի է ունենում աստիճանական՝ քսենոնի օքսոֆտորիդների առաջացմամբ հետևյալ սխեմայով.

$$2XeF_6 + SiO_2 = 2XeOF_4 + SiF_4,$$
$$2XeOF_4 + SiO_2 = 2XeO_2F_2 + SiF_4,$$
$$2XeO_2F_2 + SiO_2 = 2XeO_3 + SiF_4:$$

Քսենոնի հեքսաֆտորիդին բնութագրական է անհամամասնացման ռեակցիան, օրինակ՝

$$4XeF_6 + 18Ba(OH)_2 = 3Ba_2XeO_6 + Xe + 12BaF_2 + 18H_2O:$$

Քսենոնի բարձրարժեք ֆտորիդը՝ XeF_8-ը կայուն է միայն **-196** ^{0}**C**-ում: Քսենոնի ֆտորիդների կարևոր հատկություն է համարվում այն, որ դրանք ֆտորիդ իոնների համար կարող են հանդիսանալ և՛ **դոնոր**, և՛ **ակցեպտոր**:

Դոնորային հատկությունները նվազում են $XeF_2 > XeF_4 > XeF_6$ շարքում: Լյուիսի տիպիկ թթուների (PF_3, AsF_5, SbF_5 և այլն) հետ ավելի հեշտ փոխազդում է քսենոնի երկֆտորիդը՝ առաջացնելով տարբեր բաղադրություններով կոմպլեքսային միացություններ՝ $[XeF]^+[SbF_6]^-$, $[XeF]^+[AsF_6]^-$, $[Xe_2F_3]^+[SbF_6]^-$ և այլն.

$$XeF_2 + AsF_5 = [XeF]^+[AsF_6]^-:$$

Որոշ դեպքերում հնարավոր է $[XeF]^+$ իոնում ֆտորը տեղակալել ազոտի, քլորի կամ ածխածնի ատոմներով.

$$XeF_2 + Cl^- + 2SbF_5 = [Xe\text{-}Cl]^+[Sb_2F_{11}]^- + F^-$$
$$XeF_2 + C_6H_5\text{-}BF_2 = [C_6H_5\text{-}Xe]^+[BF_4]^-:$$

Վերջին ռեակցիայի նման ռեակցիաներ տեղի են ունենում **B-F** կապի առաջացման ժամանակ էներգիական մեծ շահի շնորհիվ:

Անտիմոնի հնգաֆտորիդի ավելցուկի հետ քսենոնի երկֆտորիդի փոխազդեցությունը **3 մթն** ճնշման տակ հանգեցնում է պարամագնիսական երկքսենոն՝ Xe_2^+, կատիոն պարունակող մուգ կանաչ, բյուրեղային $Xe_2[Sb_4F_{21}]$-ի առաջացմանը.

$$4XeF_2 + 8SbF_5 = 2\,Xe_2^+[Sb_4F_{21}]^+ + 3F_2:$$

Կատիոնում **Xe - Xe** կապի երկարությունը կազմում է **0,309 նմ**, ինչը վկայում է շատ թույլ փոխազդեցության մասին:

Քսենոնի ֆտորիդների **ակցեպտորային** հատկությունները նվազում են $XeF_6 > XeF_4 > XeF_2$ շարքում: Ակցեպտորային հատկություններն ավելի բնութագրական են քսենոնի հեքսաֆտորիդին, որը հեշտությամբ փոխազդում է ծանր ալկալիական մետաղների ֆտորիդների (Լյուիսի հիմքեր) հետ՝ առաջացնելով $M[XeF_7]$ և $M_2[XeF_8]$.

$$XeF_6 + CsF = Cs[XeF_7]:$$

Ռեակցման խառնուրդի սառեցման ժամանակ դեղին բյուրեղների տեսքով անջատվում է **հեքսաֆտորքսենատ(VI)**: Տաքացնելիս այն փոխարկվում է մինչև **430 ^{0}C** կայուն **օկտաֆտորքսենատի**.

$$2Cs^+[XeF_7]^- \xrightarrow{50\ ^0C} Cs_2^+[XeF_8]^- + XeF_6,$$

որը մինչև այժմ համարվում է քսենոնի ամենակայուն միացությունը:

9.10. 18-ՐԴ ԽՄԲԻ ԱՅԼ ՏԱՐՐԵՐԻ ՖՏՈՐԻԴՆԵՐԸ

Թեթև ազնիվ գազերից միայն **արգոնի** համար է հայտնի ֆտորիդային միացություն՝ **$HArF_4$**, որը ստացվում է բացարձակ զրոյին մոտ ջերմաստիճանում **(-256 ^{0}C)** արգոնի և ֆտորաջրածնի վանդերվալսյան փոխազդեցությամբ:

Ճառագայթաակտիվ տրոհման պատճառով ռադոնի միացությունները շատ քիչ են ուսումնասիրված, բայց ստացված են **RnF_2** և **RnF_4** միացությունները:

Օգանեսոնի և դրա միացությունների ուսումնասիրությունը դժվարանում է ոչ միայն կիսատրոհման ցածր պարբերության պատճառով, այլ նաև նրանով, որ ստացվում են չնչին քանակություններով: Սակայն արդեն ենթադրվում է դրա **երկֆտորիդի** և **քառաֆտորիդի** գոյությունը, ընդ որում՝ հնարավոր է, որ քառաֆտորիդը **XeF_4** և **RnF_4**-ի նման չունենա ուղղանկյուն կառուցվածք: Ենթադրաբար այն ներկայացնում է քառանիստ (մեթանի նման): Այսպիսով՝ ստացվում է, որ քսենոնից բացի՝ ազնիվ գազերից ուսումնասիրված են միայն կրիպտոնի միացությունները:

Կրիպտոնը առաջացնում է **+2** և **+4** օքսիդացման աստիճաններով ֆտորիդներ: **Կրիպտոնի (II) ֆտորիդն** առաջանում է հեղուկ ազոտի ջերմաստիճանում պարզ նյութերի փոխազդեցությամբ: Սովորաբար այն ստանում են՝ **-196 ^{0}C**-ում **[Kr] : [F_2] = 1**: **5** հարաբերությամբ խառնուրդի վրա էլեկտրական լիցքով ազդելով: Լիցքի ազդեցությամբ կրիպտոնի ատոմների էլեկտրոնները, անցնելով գրգռված վիճակի, ձեռք են բերում ֆտորի հետ ռեակցվելու ունակություն:

Կրիպտոնի (II) ֆտորիդն անգույն, բյուրեղային, ցնդող նյութ է: Քսենոնի երկֆտորիդի նման այն ունի գծային կառուցվածք, որը պահպանվում է նաև գազային ֆազում:

Սենյակային ջերմաստիճանում այն դանդաղորեն քայքայվում է՝ անջատելով ատոմար ֆտոր, ինչը կրիպտոնի երկֆտորիդին դարձնում է ամենաուժեղ օքսիդիչներից մեկը: Կրիպտոնի (II) ֆտորիդում **Kr - F** կապի միջին էներգիան զգալիորեն ցածր է քսենոնի դիտարկված ֆտորիդներում **Xe - F** և F_2-ի մոլեկուլում **F - F** կապերի էներգիաներից.

$$KrF_2 < F_2 < XeF_6 < XeF_4 < XeF_2:$$

Կրիպտոնի երկֆտորիդը ոսկու եռաֆտորիդին օքսիդացնում է հնգաֆտորիդի, քլորի հնգաֆտորիդին՝ $[ClF_6]^+$ իոնի, մետաղական ոսկուն փոխարկում է հնգաֆտորիդի և այլն.

$$7KrF_2 + 2Au = 2[KrF]^+[AuF_6]^- + 5Kr:$$

Տաքացման ժամանակ կոմպլեքսային աղը քայքայվում է ֆտորի, կրիպտոնի և ոսկու (V) ֆտորիդի.

$$KrF[AuF_6] \xrightarrow{57\,^0C} AuF_5 + Kr + F_2:$$

Հետաքրքիր է, որ ի տարբերություն կրիպտոնի երկֆտորիդի՝ ազատ ֆտորն ի վիճակի չէ ոսկուն օքսիդացնելու AuF_5-ի:

Քսենոնի երկֆտորիդի նման կրիպտոնի երկֆտորիդին բնութագրական է **դոնորային** հատկությունը.

$$KrF_2 + AsF_5 = [KrF]^+[AsF_6]^-:$$

Կրիպտոնի (II) ֆտորիդը ջրում հեշտությամբ քայքայվում է.

$$2KrF_2 + 2H_2O = 2Kr + O_2 + 4HF:$$

Կրիպտոնի (II) ֆտորիդի ստացման նման, բայց այլ պայմաններում, ստացվում է **կրիպտոնի (IV) ֆտորիդը**, որը, $Ba(OH)_2$-ի հետ փոխազդելով, առաջացնում է $BaKrO_4$, որում կրիպտոնը գտնվում է անիոնի բաղադրության մեջ: Ամենայն հավանականությամբ այդ միացությունում կրիպտոնը գտնվում է **+6** օքսիդացման աստիճանում:

Այսպիսով՝ կարելի է ընդհանրացնել. եթե հաշվի չառնվի **հելիումի** և **նեոնի** միջավայրում ֆուլերենի պայթման ժամանակ առաջացած կոմպլեքսային էնդոէդրալային ֆուլերենի գոյությունը (ընդհանրապես էնդրոէդրալային ֆուլերենի տարրը ներդրվում է ֆուլերենի ներսում), ապա կարելի է ասել, որ **հելիումը** և **նեոնը** միշտ կմնան աներեր իրենց «ազնվությունում»:

9.11. ԱԶՆԻՎ ԳԱԶԵՐԻ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ԴԵՐԸ

Ազնիվ գազերի որոշ կենսաբանական դերի մասին նշվել է դրանց կիրառման բաժնում: Ընդհանրապես ազնիվ գազերը ցածր ռեակցիոնունակության պատճառով կենսաբանական ակտիվություն գրեթե չեն ցուցաբերում: Բացառություն է կազմում միայն ճառագայթաակտիվ իզոտոպներ ունեցող **ռադոնը**: Պարզված է, որ ռադոնի լոգանքները օգնում են բուժել որոշ հիվանդություններ, օրինակ՝ իշիասը, սակայն մեծ քանակությամբ ռադոնը վտանգավոր է: Մարդու օրգանիզմի վրա ռադոնի և դրա ճառագայթաակտիվ տրոհման արգասիքների (նույնպես ճառագայթաակտիվ) թունավոր ազդեցությունը պայմանավորված է դրանց ճառագայթմամբ, ինչը շատ անգամ գերազանցում է իր «ծնողների»՝ **ուրանի** և **ռադիումի** ճառագայթման ինտենսիվությունները միասին վերցրած: Ցավոք, ռադոնն առկա է բոլոր շինարարական նյութերում և լեռնային ապարներում, ինչպես նաև գետնային (գրունտային) ջրերում: Այդ պատճառով արդիական խնդիր է բնակելի և արդյունաբերական տարածքներում **ռադոնի** ակտիվության իջեցումը:

Միաժամանակ չի կարելի անտեսել ուրանային և պլուտոնային ատոմակայանների աշխատանքի ժամանակ ազնիվ գազերի հետ կապված հիմնահարցերի առաջացումը: Միջուկային վառելանյութի տրոհման ժամանակ ստացվում են ճառագայթաակտիվ բեկորներ, մասամբ **քսենոնի** ճառագայթանուկլիդներ, որոնք շրջապատի ճառագայթաակտիվ վարակման վտանգ են հարուցում:

Քիմիապես քիչ ակտիվ գազերը, այդ թվում՝ նաև դրանց ճառագայթաակտիվ իզոտոպները, սովորական կլանիչներով վատ են կլանվում, որի պատճառով անցնում են մթնոլորտ: Դրա հետ կապված՝ մեծ նշանակություն ունեն ազնիվ գազերի վերը հիշատակված կոմպլեքսային միացությունների ուսումնասիրությունները, որոնց հիման վրա հաջողվել է ստանալ ատոմային էլեկտրակայանների աշխատանքի ժամանակ առաջացող գազերից այդ տարրերի ճառագայթաիզոտոպների արդյունավետ կլանիչներ: Այսպես՝ ուրանային աղբյուրներից և միջուկային ռեակտորներից անջատվող գազերից **Rn**-ի, **Xe**-ի և **Kr**-ի առանձնացման համար խորհուրդ է տրվում օգտագործել **$[O_2][SbF_6]$** պինդ կլանիչներ: Այդպիսի կլանիչներով լցված խողովակով գազերի անցկացումը հանգեցնում է, օրինակ, **$[XeF][Sb_2F_{11}]$** պինդ կոմպլեքսի ձևով **քսենոնի** և **ռադոնի** լրիվ կլանման: Նույն եղանակով քսենոնի և ռադոնի համեմատությամբ **կրիպտոնը** կլանվում է զգալիորեն դժվար, սակայն, սկզբունքորեն դա էլ հնարավոր:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. Неорганическая химия: В 2т. / Ю. Д. Третяков, Л. И. Мартиненко, А. Н. Гругорев, А. Ю. Цивазде, М., «Академия», 2007.
2. Неорганическая химия: В 3т. / Ю. Д. Третяков, А. А. Дроздов, В. П. Зломанов, Г. Х. Мазо, Ф. М. Слиридонов, М., «Академия», 2004.
3. Ахметов Н. С., Общая и неорганическая химия, М., «Высшая школа», 2001.
4. Карапетянц М. Х., Дракин С. И., Общая и неорганическая химия, М., Химия, 1992.
5. Некрасов Г. Б., Основы общей химии: В 2т., М., «Химия», 1974.
6. Коттон Ф., Уилкинсон Дже., Современнав неорганическая химия: В 8т., М., «Мир», 1969.
7. Рипан Р., Четяну И., Неорганическая химия: В 2т., М., «Мир», 1971.
8. Рипан Р., Четяну И., Руководство к проктическим работам по неорганическая химии (неметаллы), М., «Мир», 1965.
9. Угай Я. А., Общая и неорганическая химия, М., «Высшая школа», 1997.
10. Карапетянц М. Х., Введемие в теорию химических процесов, М., «Высшая школа», 1975.
11. Сиенко М., Плейн Р., Хестер Р., Структура неорганическая химия, М., «Мир», 1968.
12. Кудрявцев А. А., Составление химических уровнений, М., «Высшая школа», 1979.
13. Неницеску К., Общая химия, М., «Мир», 1968.
14. Химия Справочное руководство. Перевод с немецкого/Ф. Г. Гаврученкова, М. И. Курогкиной, А. А. Потеьина, В. А. Рабиновича, М., «Химия», 1975.
15. Реми Г., Курс неорганическая химии. В 2т, М., Иностранная литература, 1963.
16. Серебренников В. В., Химия редкоземельных элементов. В 2т., Томск, 1961.
17. Нараи-Сабо И., Неорганическая кристаллохимия, Будатешт, Изд-во академии наук Венгрии, 1969.
18. Химическая экциклопедия, В 5т, М., Росиская энциклопедия, 1988-1999.
19. Энциклопедия школьника. Неорганическая химия, М., Советская энциклопедия, 1975.

20. Синтезы неорганических соединений, В 3т., М., «Мир», 1966.
21. Գրիգորյան Ս. Կ., Սարգսյան Ռ. Ա., Ղափանցյան Է. Ե., Ընդհանուր և անօրգանական քիմիայի պրակտիկում, Ե., 2003:
22. Ադամյան Ռ., Ղոչիկյան Տ., Սիմոնյան Գ, Քիմիայի լաբորատոր աշխատանքներ, Ե., «Զանգակ», 2012:
23. Барков С. А., Галогены и подгрупа марганца, М., «Просвещение», 1976.
24. Практикум по неорганической химии. Тарасенко М. И. и др., М., «Высшая школа», 1962.
25. Сторме Э., Тугоплавкие карбиды, М., «Атомиздат», 1970.
26. Կոստանյան Կ. Ա., Սիլիցիումի քիմիա և սիլիկատների ֆիզիկական քիմիա, Ե., ԳԱ հրատարակչություն, 1967:
27. Некрасов Б. В., Учебник общей химии / Б. В. Некрасов.- ч-е, узд., М., «Химия», 1981.
28. Популярная библиотека химических элементов, В 2т. / сост. В. В. Стенцо, М. Б. Черненки/ 3-е изд., М., «Наука», 1983.

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Գլուխ 6. Պարբերական համակարգի 15-րդ խումբ

6.1. Ընդհանուր բնութագիրը 3
6.2. Ազոտ: Տարածվածությունը: Իզոտոպային բաղադրությունը և ստացումը 8
6.3. Ազոտի ֆիզիկական և քիմիական հատկությունները 10
6.4. Ազոտի ջրածնային միացությունները և դրանց ածանցյալները 13
6.5. Ամոնիակի կառուցվածքը և ֆիզիկական հատկությունները 15
6.6. Ամոնիակի քիմիական հատկությունները 16
6.7. Ամոնիումի աղեր 20
6.8. Հեղուկ ամոնիակ 23
6.9. Նիտրիդներ 25
6.10. Հիդրազին 27
6.11. Հիդրոքսիլ ամին 30
6.12. Ազիդաջրածին և ազիդներ 32
6.13. Ազոտի թթվածնային միացությունները 34
6.14. Ազոտի թթվածնային թթուները 46
6.15. Ֆոսֆոր 62
6.16. Ֆոսֆորի ստացումը 63
6.17. Ֆոսֆորի ֆիզիկական հատկությունները 64
6.18. Ֆոսֆորի քիմիական հատկությունները 67
6.19. Ֆոսֆորի ջրածնային միացությունները 70
6.20. Ֆոսֆիդներ 75
6.21. Ֆոսֆորի թթվածնային միացությունները 76
6.22. Ֆոսֆորի թթվածնային թթուները և դրանց աղերը 80
6.23. Ֆոսֆորի հալոգենիդները 94
6.24. Ֆոսֆորի քալկոգենիդները 99
6.25. Արսենի ենթախումբ 100
6.26. Տարածվածությունը բնության մեջ: Իզոտոպային բաղադրությունները: Ստացումը 103
6.27. Արսենի ենթախմբի տարրերի ֆիզիկական հատկությունները 105
6.28. Արսենի ենթախմբի տարրերի քիմիական հատկությունները 108
6.29. Արսենի և դրա ծանր նմանակների ջրածնային միացությունները 111

6.30. Արսենի ենթախմբի տարրերի թթվածնային միացությունները 115
6.31. Օքսիհիդրատները և դրանց աղերը 122
6.32. Ծանր պնիկտոգենների հալոգենիդները 130
6.33. Արսենի ենթախմբի տարրերի քալկոգենիդները 140
6.34. 15-րդ խմբի տարրերի կոմպլեքս միացությունները 145
6.35. Պնիկտոգենների կենսաբանական դերը 146
Գլուխ 7. Պարբերական համակարգի 16-րդ խումբ
7.1. Ընդհանուր բնութագիրը 152
7.2. Թթվածին 155
7.3. Թթվածնի ստացումը 157
7.4. Թթվածնի ֆիզիկական հատկությունները 161
7.5. Թթվածնի քիմիական հատկությունները 166
7.6. Թթվածնային միացությունների կառուցվածքները և յուրահատկությունները 171
7.7. Օքսիդների դասակարգում ըստ թթվահիմնային հատկությունների 178
7.8. Պերօքսիդներ, գերպերօքսիդներ և պերօքսոթթուներ 180
7.9. Օզոն 181
7.10. Մթնոլորտի քիմիան 188
7.11. Ծծումբ 190
7.12. Ծծմբի ստացումը 192
7.13. Ծծմբի ֆիզիկական հատկությունները 193
7.14. Ծծմբի քիմիական հատկությունները՝ 197
7.15. Ծծմբի ջրածնային միացությունները 200
7.16. Ծծմբի թթվածնային միացությունները 208
7.17. Ծծմբական անհիդրիդ և ծծմբական թթու 214
7.18. Ծծմբի (VI) օքսոթթուները 223
7.19. Թիոծծմբական թթու և թիոսուլֆատներ 225
7.20. Երկթիոնական և բազմաթիոնական թթուները և դրանց աղերը 228
7.21. Պերօքսոծծմբական և հալոգենասուլֆոնական թթուներ 230
7.22. Ծծմբի հալոգենիդները 233
7.23. Ծծմբի օքսոհալոգենիդները 236
7.24 Ծծմբի նիտրիդները 238
7.25. Սելենի ենթախումբ 238
7.26. Սելենի ենթախմբի տարրերի ստացումը 240

7.27. Ֆիզիկական հատկությունները 242
7.28. Քիմիական հատկությունները 244
7.29. Սելենի ենթախմբի տարրերի ջրածնային միացությունները 246
7.30. Սելենի ենթախմբի տարրերի թթվածնային միացությունները 249
7.31. Եռօքսիդների ($ЭO_3$) ստացումը և հատկությունները 255
7.32. Սելենի և տելուրի (VI) օքսոթթուները 256
7.33. Սելենի ենթախմբի տարրեի հալոգենիդները 259
7.34. Կոմպլեքսագոյացումը 16-րդ խմբի տարրերի մասնակցությամբ 262
7.35. Քալկոգենների կենսաբանական որոշ դերը 263
Գլուխ 8. Պարբերական համակարգի 17-րդ խումբ
8.1. Ընդհանուր բնութագիր 266
8.2. Ֆտոր: Տարածվածությունը: Ստացումը 271
8.3. Ֆտորի ֆիզիկական հատկությունները 273
8.4. Ֆտորի քիմիական հատկությունները 274
8.5. Ֆտորաջրածին և ֆտորիդներ 276
8.6. Ֆտորի թթվածնային միացությունները 283
8.7. Քլոր: Տարածվածությունը: Ստացումը 285
8.8. Քլորի ֆիզիկական հատկությունները 288
8.9. Քլորի քիմիական հատկությունները 290
8.10. Քլորաջրածին և քլորիդներ 293
8.11. Քլորի թթվածնային միացությունները 296
8.12. Քլորի թթվածնային թթուները 300
8.13. Պոլինգի կանոնները: Մակածման (ինդուկցիոն) երևույթ 311
8.14. Թթվածնի տեղափոխմամբ օքսիդավերականգնման ռեակցիաներ 311
8.15. Բրոմի ենթախումբ: Տարածվածությունը: Ստացումը 312
8.16. Ծանր հալոգենների ֆիզիկական հատկությունները 315
8.17. Քիմիական հատկությունները 317
8.18. Ծանր հալոգենների ջրածնային միացությունները և դրանց աղերը 319
8.19. Հալոգենաջրածինների համեմատական բնութագիրը 322
8.20. Բրոմի ենթախմբի տարրերի թթվածնային միացությունները 326
8.21. Ծանր հալոգենների թթվածնային թթուները: Հալոգենների թթվածնային թթուների և դրանց աղերի համեմատական բնութագիրը 328
8.22. Միջհալոգենային միացություններ 340

8.23. Կոմպլեքս հալոգենիդներ 345
8.24. Հալոգենների կենսաբանական դերը 347
Գլուխ 9. 18-րդ խմբի տարրերի քիմիան
9.1. Ընդհանուր բնութագիրը 351
9.2. Տարածվածությունը բնության մեջ: Իզոտոպային բաղադրությունները 353
9.3. Պատմական համառոտ տեղեկություններ 355
9.4. Ազնիվ գազերի ստացումը 358
9.5. Ազնիվ գազերի կիրառությունը 359
9.6. Ֆիզիկական հատկությունները 362
9.7. Քիմիական հատկությունները 364
9.8. Թթվածնային միացությունները և թթվածին պարունակող թթուների աղերը 366
9.9. Հալոգենիդները և օքսոհալոգենիդները 369
9.10. 18-րդ խմբի այլ տարրերի ֆտորիդները 378
9.11. Ազնիվ գազերի կենսաբանական դերը 380
Գրականության ցանկ 381

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

ՌՈԲԵՐՏ ԽԱՉԻԿԻ ԱԴԱՄՅԱՆ

ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱ

Երկու հատորով

Հատոր 1
ՈՉԱՆՑՈՒՄԱՅԻՆ ՏԱՐՐԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

Գիրք 2

Համակարգչային ձևավորումը՝ Կ. Չալաբյանի
Կազմի ձևավորումը՝ Ա. Պատվականյանի
Հրատ. խմբագրումը՝ Մ. Հովհաննիսյանի

Տպագրված է «Արման Ասմանգուլյան» ԱՁ-ում:
ք. Երևան, Հր. Ներսիսյան 1/125

Ստորագրված է տպագրության՝ 16.07.2018:
Չափսը՝ 60x84 $^{1}/_{8}$: Տպ. մամուլը՝ 24.25:
Տպաքանակը՝ 200:

ԵՊՀ հրատարակչություն
ք. Երևան, 0025, Ալեք Մանուկյան 1
www.publishing.am