

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ
ՆԱՄԱՆԱՐԱՆ

ԱՂԱՍՅԱԿՆ ՈՒԲԵՐՏ

ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱ

Ե Ր Կ Ո Ւ Գ Վ Տ Ո Ր Ո Կ

Գ Վ Տ Ո Ր 1

ՈՉԱՆՇՈՒՄԱՅԻՆ
ՏՎՐԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

Գ Ի Ր Է 2

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

Ռ. Խ. ԱԴԱՄՅԱՆ

ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱ

Երկու հատորով

Հատոր 1

ՈՉԱՆՑՈՒՄԱՅԻՆ ՏԱՐԻԵՐԻ 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

Աղանյան Ռ. Խ.

Ա 192 Անօրգանական քիմիա (երկու հատորով)/ Ռ. Խ. Աղանյան . -Եր.:

ԵՊՀ հրատ., 2018:

Հատոր 1: Գիրք 2: Ոչանցունային 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

© Աղանյան Ռ. Խ., 2018

ԳԼՈՒԽ 6

ՊԱՐԲԵՐԱԿԱՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ 15-ՐԴ ԽՈՒՄԲ

6.1. ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

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

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

Աղյուսակ 6.1

Պնկտոգենների հատկությունները

Հատկությունները	N	P	As	Sb	Bi
Հիմնական վիճակում էլեկտրոնային ուրվագիծը	$[\text{He}] 2s^2 2p^3$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^3$	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^3$	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$
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	3,0	2,1	2,0	1,9	1,9
ըստ Օլլրեդ - Ռոխսվի	3,1	2,1	2,2	1,8	1,7
Կովալենտային շառավիղը,* նմ	0,7	1,1	1,2	1,4	1,5
Իոնային շառավիղը, նմ					
O^{3+}	0,16	0,44	0,58	0,76	1,03
O^{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 չափսերը 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 կոորդինացիոն 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 շառավղի 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
$\ominus - \ominus$	160	209	146	121	104
$\ominus = \ominus$	418	310	-	-	-
$\ominus \equiv \ominus$	942	480	380	295	192

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

Ատոմային օրբիտալների չափսերի 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 $\sigma + \pi$ և $\sigma + \pi + \pi$ 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 \equiv 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 ($\sigma + \pi$) և եռակի ($\sigma + \pi + \pi$) կապերը, օրինակ՝ $E(P = P) = 310 < 209 \cdot 2$ 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 $\ominus - O$ կապի բազմապատիկություն և էներգիան մեծացնող $p\pi - d\pi$ 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.):

Պնիկոտզենների կովալենտային կապի էներգիան (կՋ/մոլ)
(կոորդինացման թիվ՝ 3)

Յ	Յ	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, $p\pi - p\pi$ 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 $167\text{ }^\circ\text{C}$ -ում ցնդում է առանց քայքայման, $SbCl_3$ -ը կայուն է մինչև $140\text{ }^\circ\text{C}$, իսկ $AsCl_5$ -ը՝ $-50\text{ }^\circ\text{C}$ -ից ցած, ապա +5 օքսիդացման աստիճանով բիսմուտի քլորիդ ընդհանրապես չի ստացվում:

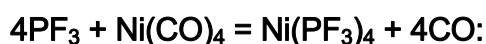
Բարձր օքսիդացման աստիճանով միացությունների օքսիդիչ հատկությունների և կայունությունների նման ոչ միալար փոփոխություն նկատվում է նաև 16-րդ և 17-րդ խմբերում (հաճախ անվանում են երկրորդական պարբերականություն):

Դասական է դարձել պարբերականության բացատրությունը բևեռացման տեսության շրջանակներում: Ժամանակակից մակարդակով այդ երևույթը կարելի է մեկնաբանել՝ օգտագործելով օրբիտալների չափսերի 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 չափսերով և հետևաբար էլեկտրոնային մեծ խտությամբ: Օրինակ՝ $2s$ օրբիտալը մեծ է $2p$ օրբիտալից այն դեպքում, երբ $3s$ և $3p$ օրբիտալներն ունեն մոտավորապես միևնույն չափսերը: $2p$ օրբիտալների չափազանց փոքր չափսերը

պայմանավորում են $p\pi - p\pi$ 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: Ղա 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: Ղրանք 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: Ղա պայմանավորված է միջուկի հետ **6s²** էլեկտրոնների կապի կայունության մեծացմամբ, ինչը կարելի է բացատրել լրացված **5d¹⁰** և **4f¹⁴** 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 $p\pi - p\pi$ փոխազդեցության հաշվին ֆոսֆորի եռֆտորիդը ընդունակ է նիկելի կարբոնիլում տեղակալել **CO**-ի մոլեկուլներին՝ առաջացնելով կոմպլեքսային միացություն.



Ի հաշիվ էլեկտրոններով լրացված նիկելի **d** օրբիտալների էլեկտրոնային խտության տեղափոխության **PF₃**-ի ազատ փխրեցնող π օրբիտալների վրա՝ **Ni - P** կապի առաջացման մեջ ներդրում ունի նաև π դատիվային փոխազդեցությունը: