

ԳԻՏԱՄԵԹՈՂԱԿԱՆ

ԱՆՍՈՎՈՐ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՄԲ ԹԹՎԱԾԻՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱԶՈՏԻ ԵՎ ՖՈՍՖՈՐԻ
ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

ԱՂԱՄՅԱՆ Ռ.Խ., ՇԱՀԻՆՅԱՆ Գ.Ա., ՉԱԽՈՅԱՆ Ի.Բ., ԲԱԲԱԽԱՆՅԱՆ Ա.Վ.

Երևանի պետական համալսարան, Երևան, Ալեք Մանուկյան 1

Շ. Շահամիրյանի անվան կրթահամալիր, Լենինգրադյան 4ա

Խ.Աբովյանի անվան Հայկական պետական մանկավարժական համալսարան, 0010, Երևան,
Տիգրան Մեծի 17, e-mail:

Ներկայացված է ազոտի և ֆոսֆորի անսովոր թթվածնային միացություններ և թթուներ առաջացնելու հնարավորությունները: Նշված միացությունները համեմատաբար անկայուն են և քիչ կիրառելի, սակայն կարևոր նշանակություն ունեն ազոտի և ֆոսֆորի որոշ քիմիական հատկությունների պարզաբանումների համար և անհրաժեշտ են ավագ, հիմնական դպրոցներում և ԲՈՒՀ-ում նշված թեմաները դասավանդելիս:

Հիմնաբառեր՝ նիտրոզիլազիդ, նիտրոզիլ պերօքսիդ, ենթաազոտային, նիտրօքսիլային, երկնիտրազային, օրթոնիտրիտ, օրթոնիտրատ, ենթաֆոսֆորային, պիրոֆոսֆորային, մետաֆոսֆորային, ենթաֆոսֆորական, իզոֆոսֆորական:

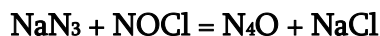
Ներկայացված է խմբագրություն 18.06.2021թ.

Ավագ և Հիմնական դպրոցում ինչպես նաև ԲՈՒՀ-ում անօրգանական քիմիա առարկայի դասընթացում սովորողները ծանոթանում են ծրագրով նախատեսված մետաղների և ոչ մետաղների օքսիդներին, որոնք հանդիսանում են անօրգանական միացությունների կարևորագույն դասերից մեկը: Թթվածնային միացությունների քիմիական հատկությունները բնութագրվում են դրանց բաղադրության մեջ մտնող տարրերի էլեկտրոնային և մոլեկուլների կառուցվածքային յուրահատկություններով:

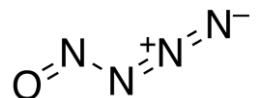
Պարբերական աղյուսակում V խմբում ընդգրկված ազոտ և ֆոսֆոր տարրերը ի տարբերություն մնացած պնիկտոգենների (այս խմբի տարրերը կրում են ընդհանուր այդ անվանումը, ինչը հիմնականում վերաբերվում է դրանց ջրածնային միացություններին՝

խեղդող վատ հոտ արձակող) առաջացնում են բազմաթիվ տարատեսակ օքսիդներ և թթվածնային թթուներ: Դպրոցական դասընթացից բացի ազոտի հայտնի օքսիդներից (N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 և N_2O_5) գոյություն ունեն նաև թթվածնով աղքատ (N_4O) և հարուստ (NO_3) բաղադրություններով անկայուն միացություններ:

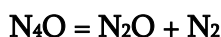
Թթվածնով աղքատ ազոտի օքսիդը (նիտրոզիլազիդ՝ N_4O) ցածր ջերմաստիճաններում ստացվում է նատրիումի ազիդի և նիտրոզիլ քլորիդի փոխազդեցությամբ .



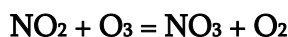
Նիտրոզիլազիդը $-50\text{ }^\circ\text{C}$ –ում բաց դեղին նյութ է, ունի անկյունային կառուցվածք:



Ավելի բարձր ջերմաստիճանում այն անհամամասնացվում է.



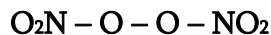
Թթվածնով հարուստ ազոտի միացությունը (նիտրոզիլ պերօքսիդ՝ NO_3) որպես միջանկյալ նյութ ստացվում է ազոտի (IV) օքսիդը օզոնով օքսիդացնելիս.



Քանի որ այն ջրի հետ փոխազդում է ըստ հետևյալ ռեակցիայի

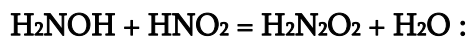
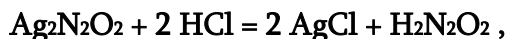


ապա ամենայն հավանականությամբ դրա կառուցվածքային բանաձևը կունենա հետևյալ տեսքը.

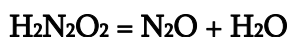


Ազոտը առաջացնում է $+3$ օքսիդացման աստիճանից ցածր արժեքներով ազոտ պարունակող թթվածնային թթուներ, որոնք քիչ թե շատ կայուն են միայն ջրային լուծույթներում այն էլ ցածր ջերմաստիճաններում:

Ազոտի $+1$ օքսիդացման աստիճանով թթուն՝ ենթաազոտային կամ հիպոազոտային թթուն ($\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$) ստացվում է դրա աղերի և թթուների փոխազդեցությունով, կամ հիդրօքսիլ ամինի օքսիդացումով.

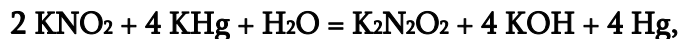


Ենթաազոտային թթուն պայթուկավտանգ, ջրում լավ լուծվող սպիտակ բյուրեղային երկհիմն թույլ թթու է: Շատ անկայուն է, քայքայվում է անդարձելիորեն.



Քանի որ քայքայման ժամանակ անջատվում է N_2O , ապա ենթաազոտային թթուն կարելի է համարել ազոտի (I) օքսիդի մոնոհիդրատը՝ $\text{N}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$:

Թթվի համեմատ ավելի կայուն են դրա աղերը՝ հիպոնիտրիտները, որոնք ստացվում են համապատասխան մետաղի նիտրիտը նույն մետաղի ամալգամով վերականգնելով, ինչպես նաև ազոտի (II) օքսիդի և մետաղի փոխազդեցությունով.



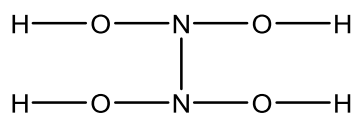
Հիպոնիտրիտները օդում տաքացնելիս քայքայվում են պայթյունով.



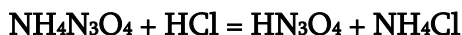
Ազոտի +2 օքսիդացման աստիճանով թթվածնային թթուն՝ նիտրօքսիլային թթուն ($\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$) շատ անկայունության պատճառով նույնիսկ ջրային լուծույթում գոյություն չունի, սակայն հայտնի է դրա նատրիումական աղը՝ նատրիումի նիտրօքսիլատը ($\text{Na}_4\text{N}_2\text{O}_4$), որը դեղին նստվածքի ձևով ստացվում է հեղուկ ամոնիակի լուծույթում նատրիումի նիտրիտը մետաղական նատրիումով վերականգնելով.



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



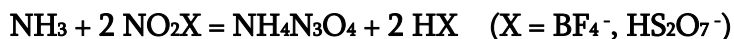
Ազոտի +3 օքսիդացման աստիճանից ցածր օքսիդացման աստիճանով ազոտ պարունակող հաջորդ թթվածնային թթուն (երկնիտրազային թթու կամ երկնիտրաամիդ) HN_3O_4 ստացվում է եթերային լուծույթում դրա աղերի և քլորաջրածնի փոխազդեցությամբ՝



Երկնիտրազային թթուն անկայուն, անգույն հեղուկ է: Նույնիսկ ջրային խիտ լուծույթներում այն քայքայվում է՝



Այդ թթվի աղերը բավականին կայուն են և դրանցից կիրառական նշանակություն ունի ամոնիումի աղը, որն օգտագործվում է որպես հրթիռային պինդ վառելանյութի օքսիդիչ: Ստացվում է նիտրոնիումի աղերով ամոնիակը նիտրացնելով՝



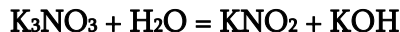
Բացի ազոտային թթվից, որտեղ ազոտը ունի +3 օքսիդացման աստիճան, հայտնի են նաև ազոտի նույն օքսիդացման աստիճանով օրթոազոտային թթվի աղերը և պերօքսիդային թթուն (HNO_3):

Կալիումի օքսիդի և նիտրիտի խառնուրդը արծաթի առկայությամբ 300 °C-ում երկար

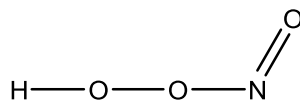
Ժամանակ տաքացնելիս ստացվում է բյուրեղային կալիումի օրթոնիտրիտ.



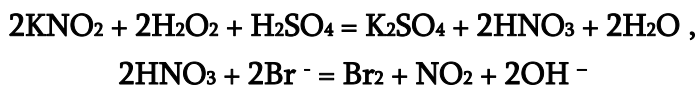
Այն բավականին անկայուն է, իսկ ջրային լուծույթում հիդրոլիզվում է անդարձելիորեն՝



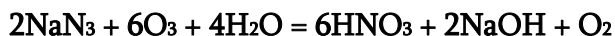
Պերօքսիդային թթուն (HNO_3) բաղադրությամբ նման է ազոտական թթվին, սակայն տարբերվում է կառուցվածքով՝



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



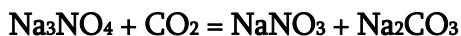
Հիմնային ազիդների ջրային լուծույթի վրա օգնով ազդելիս ստացվում է պերօքսիդային թթվի նարնջակարմրագույն, շատ անկայուն լուծույթ՝



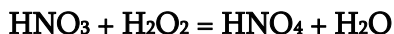
Զնայած օրթոազոտական թթու (H_3NO_4) ստացված չէ, սակայն ստացված են M_3NO_4 բաղադրությամբ դրա նատրիումական և կալիումական աղերը՝ օրթոնիտրատները, որոնք ստացվում են 300 °C-ում արծաթե հալքանոթում մի քանի օրվա ընթացքում, համապատասխան մետաղի նիտրատի և օքսիդի խառնուրդի փոխազդեցությամբ, օրինակ՝



Օրթոնիտրատները սպիտակ բյուրեղային նյութեր են, որոնք օդի խոնավության և ածխաթթու գազի հանդեպ շատ զգայուն են՝



+5 օքսիդացման աստիճանով ազոտի պերօքսիդային թթուն (HNO_4) ստացվում է -80 °C -ում 100 % -ոց ջրածնի պերօքսիդի և ազոտի (V) օքսիդի փոխազդեցությունով: Լուծույթում այն մասամբ առաջանում է ծխացող ազոտական թթվի և 100 %-անոց ջրածնի պերօքսիդի փոխազդեցությունով.



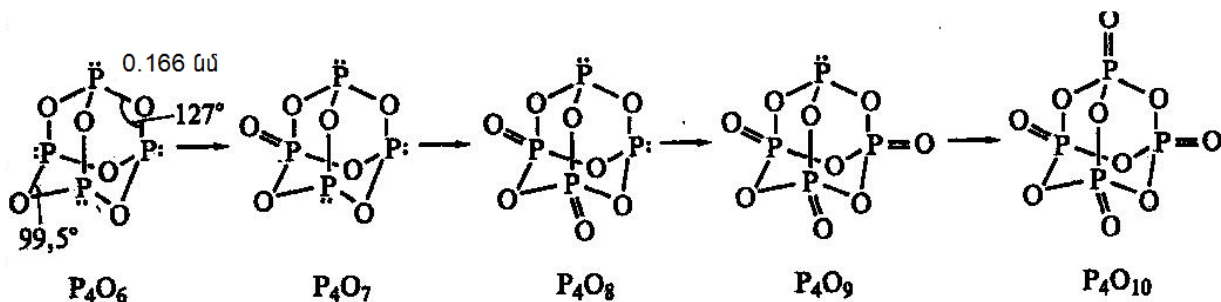
Պերօքսուագոտական թթուն քլորակրին բնութագրական հոտով շատ պայթյունավտանգ նյութ է:

Ֆոսֆորը բացի հայտնի P_4O_6 և P_4O_{10} օքսիդների առաջացում է նաև սովորական պայմաններում անկայուն օքսիդներ՝ PO , P_4O_7 , P_4O_8 և P_4O_9 , որոնք կարևոր դեր են կատարում ֆոսֆորի և ֆոսֆոր պարունակող միացությունների օքսիդացման ժամանակ:

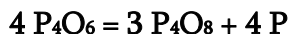
Հայտնի է, որ սպիտակ ֆոսֆորի օքսիդացման գործընթացը ընթանում է լուսարձակումով, որի պատճառը միայն գազային ֆազում սպեկտրալ անալիզով հայտնաբերված, ազատ վիճակում գոյություն չունեցող անկայուն PO -ն է: Հարկ է նշել, որ սպիտակ ֆոսֆորի օքսիդացման ժամանակ միջանկյալ ստացվում է նաև օզոն:

Քանի որ ֆոսֆորի եռօքսիդում ֆոսֆորը կոորդինապես հագեցված չէ, ապա այն կայուն վիճակ ձեռք բերելու համար արդեն 20-50 °C -ում օդի թթվածնով հեշտությամբ օքսիդանում է:

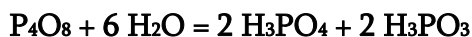
Օքսիդացման գործընթացում ֆոսֆորի ատոմներին թթվածնի ատոմների միացման հետևանքով հաջորդաբար ստացվում են P_4O_7 , P_4O_8 , P_4O_9 և P_4O_{10} օքսիդները՝



Նշված օքսիդների խառնուրդը կարմիր ֆոսֆորի հետ միաժամանակ ստացվում է նաև վակուումում 200-400 °C-ում P_4O_6 -ի անհամամասնացման ժամանակ, օրինակ՝



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



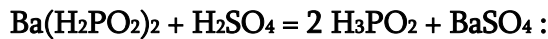
Իր առաջացրած օքսութթուների և դրանց աղերի տեսակներով ֆոսֆորը գերազանցում է պարբերական համակարգում ցանկացած տարրի: Ֆոսֆորի թթվածնային թթուների մի մասն ունի մոլեկուլային կառուցվածք, մյուսները՝ պոլիմերներ են: Բոլոր թթվածնային թթուներում ֆոսֆորը ունի չորս կոորդինացման թիվ, այսինքն՝ այն գտնվում է ինչպես ջրածնով, այնպես էլ թթվածնով առաջացրած քառանիստի կենտրոնում:

Ֆոսֆորի օքսութիւնները 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:

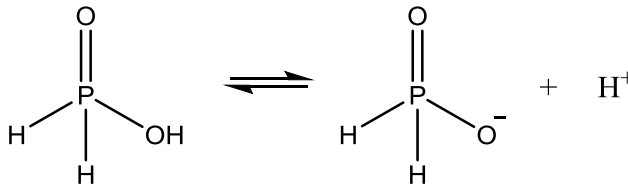
Ֆոսֆորը առաջացնում է թթուների մի ամբողջ շարք, որոնցում ֆոսֆորի օքսիդացման աստիճանը ցածր է +5-ից:

Ենթաֆոսֆորային (հիպոֆոսֆորային) թթուն (H_3PO_2), որտեղ ֆոսֆորն ունի +1 օքսիդացման աստիճան, լուծույթը ստացվում է բարիումի հիպոֆոսֆիտի վրա ծծմբական թթվով ազդելիս.

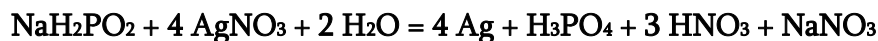


Ենթաֆոսֆորային թթուն միջին ուժեղության միահիմն թթու է:

Չնայած բաղադրությունում առկա են ջրածնի երեք ատոմներ, որոնցից երկուսը անմիջականորեն կապված են ֆոսֆորի ատոմի հետ, դիսոցվելիս անջատվում է միայն դրանցից մեկը.



Ենթաֆոսֆորային թթուն և դրա աղերը ուժեղ վերականգնիչներ են.



Բացի մեզ ծանոթ ֆոսֆորային թթվից, ֆոսֆորն առաջացնում է +3 օքսիդացման աստիճանով ևս երկու երկհիմն պիրոֆոսֆորային ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$) և մետաֆոսֆորային (HPO_2) անկայուն թթուներ:

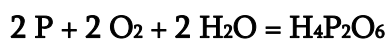
Ազատ վիճակում մետաֆոսֆորային թթուն մասամբ առաջանում է ֆոսֆինի այրման ժամանակ:

Բավականին կայուն են պիրոֆոսֆորային թթվի աղերը, որոնք առաջանում են հիդրոֆոսֆիտների տաքացման ժամանակ.

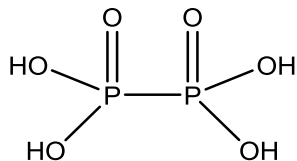


Հայտնի են նաև +4 օքսիդացման աստիճանով ֆոսֆորի օքսութիւններ:

Ենթաֆոսֆորական թթուն ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$) անգույն բյուրեղային նյութ է, ստացվում է խոնավ օդում P_4O_6 -ի և P_4O_{10} -ի խառնուրդում կարմիր ֆոսֆորի դանդաղ օքսիդացման ժամանակ.



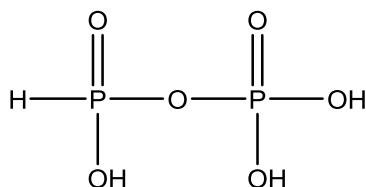
Ենթաֆոսֆորական թթվում առկա է P-P կապ.



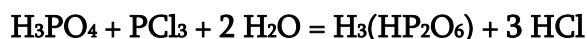
Այն միջին ուժեղությամբ քառահիմն թթու է, ունի թույլ արտահայտված վերականգնիչ հատկություն, միայն ուժեղ օքսիդիչների ազդեցությամբ է օքսիդանում ֆոսֆորական թթվի.



Ֆոսֆորի հաջորդ +4 օքսիդացման աստիճանով թթուն եռհիմն իզոֆոսֆորական թթուն է $\text{H}_3(\text{HP}_2\text{O}_6)$, որն ունի ենթաֆոսֆորական թթվի բաղադրությունը, սակայն տարբերվում է կառուցվածքով, չի պարունակում P-P կապեր, բայց կան P-H և P-O կապեր.

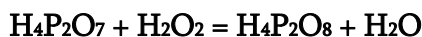


Այն ստացվում է 50 °C-ում չափաքանակով վերցված ջրի առկայությամբ ֆոսֆորի եռքլորիդի և օրթոֆոսֆորական թթվի փոխազդեցությամբ.



Ֆոսֆորի նշված թթուներից բացի հայտնի են նաև պերօքսիդային թթուներ ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$) և (H_3PO_5), որոնք իրենց կառուցվածքում պարունակում են պերօքսիդային կապ:

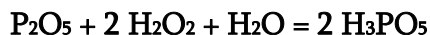
Պերֆոսֆորական թթուն ստացվում է պիրոֆոսֆորական թթվի և H_2O_2 -ի փոխազդեցությամբ.



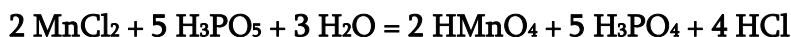
Իսկ դրա աղերը՝ հիդրոֆոսֆատների էլեկտրոլիզով.



Պերօքսումֆաֆոսֆորական թթուն ստացվում է P_2O_5 -ի ջրային լուծույթի և H_2O_2 -ի փոխազդեցությամբ.



Այն բնութագրվում է նրանով, որ շատ հեշտությամբ Mn^{2+} միացություններին օքսիդացնում է մինչև MnO_4^-



Քննարկված նյութը հնարավորություն կտա հիմնական և ավագ դպրոցում ազոտ և ֆոսֆոր թեմաների դասավանդման ժամանակ ավելի հիմնավոր պարզաբանելու

վերջիններիս տարբեր օբյեկտների աստիճաններով միացությունների ստացումը և հատկությունները:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

1. Неорганическая химия: в 2 томах /Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартиненко и др., М., "Академия", 2007, с.?
2. Неорганическая химия: В 3 томах / Ю.Д. Третьяков, А.А. Дроздов и др., М., "Академия", 2004, с.?
3. Անօրգանական քիմիա, 2 հ. Ռ.Խ. Աղամյան, ԵՊՀ հրատարակչություն, Երևան, 2018, էջ?
4. F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann. Advanced Inorganic Chemistry (6th ed.). New York: John Wiley & Sons. 1999

РЕЗЮМЕ

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА И ФОСФОРА С
НЕОБЫЧНЫМ СОСТАВОМ
АДАМЯН Р.Х., ШАГИНЯН Г.А., ЧАХОЯН И.Г.,
БАБАХАНИЯН А.В.

При преподавании в школе в 8 классе неорганической химии учащиеся знакомятся, в частности, с элементами V группы – азотом и фосфором, их свойствами и важнейшими химическими соединениями. При изучении указанных тем особое внимание уделяется их кислородным соединениям, которые имеют важное практическое значение.

Кроме известных из школьного курса оксидов (N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 и N_2O_5) азот образует также неустойчивые оксиды (N_4O) и (NO_3).

Крайне нестабильный нитрозилазид (N_4O) получается взаимодействием азиды натрия с нитрозил хлоридом при низких температурах. При температуре выше $-50\text{ }^{\circ}C$ он разлагается на оксид азота (I) и азот. Богатое кислородом соединение азота пероксид нитрозила (NO_3) как промежуточное соединение образуется при окислении оксида азота NO_2 озоном. Азот с окислительным числом ниже +3 образует неустойчивые кислородсодержащие кислоты гипоазотистую $H_2N_2O_2$, (нитроксильную $H_4N_2O_4$, однако, вследствие неустойчивости известна ее соль $Na_4N_2O_4$) и HN_3O_4 .

В статье также обсуждены способы синтеза и химических превращений кислородсодержащих кислот с окислительным числом азота +3 и +5.

Оксиды фосфора также представляют определенный практический интерес. Известны неустойчивые оксиды фосфора PO , P_4O_7 , P_4O_8 , P_4O_9 и оксокислоты фосфора с окислительным числом +3, +4, а также пероксикислоты $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$ и H_3PO_5 . Представленные структурные формулы соединений фосфора позволяют понять поведение указанных соединений в приведенных химических реакциях.

Приведенные данные позволяют полнее представить получение и свойства соединений азота и фосфора с разными окислительными числами, что весьма важно при преподавании химии в старшей школе.

Ключевые слова: нитрозилазид, нитрозил пероксид, азотистая, нитроксильная, динитрозная, ортонитрит, ортонитрат, фосфорноватистая, дифосфоновая, метафосфористая, фосфорноватая, изофосфорная.

SUMMARY

OXYGEN-CONTAINING COMPOUNDS OF NITROGEN AND PHOSPHORUS WITH UNUSUAL COMPOSITION

R.KH. ADAMYAN, G.A. SHAHINYAN, I.G. CHAKHOYAN,
A.V. BABAKHANYAN

When teaching at school in the 8 class of inorganic chemistry, students get acquainted, in particular, with the elements of group V - nitrogen and phosphorus, their properties and the most important chemical compounds. When studying these topics, special attention is paid to their oxygen compounds, which are of great practical importance.

In addition to the oxides known from the school course (N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 and N_2O_5), nitrogen also forms unstable oxides (N_4O) and (NO_3). An extremely unstable nitrosyl azide (N_4O) is obtained by the interaction of sodium azide with nitrosyl chloride at low temperatures. Above -50°C it decomposes into nitric oxide (I) and nitrogen. The oxygen-rich nitrogen compound nitrosyl peroxide (NO_3) as an intermediate compound is formed by the oxidation of nitric oxide (III) by ozone.

Nitrogen with an oxidation number below + 3 forms unstable oxygen-containing acids hypoxynitrogenous $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (nitroxyl $\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$, however, due to the instability, its salt NaN_2O_4 is known) and HN_3O_4 .

The article also discusses methods for the synthesis and chemical transformations of oxygen-containing acids with oxidative nitrogen acid +3 and +5.

Phosphorus oxides are also of certain practical interest. Unstable phosphorus oxides PO , P_4O_7 , P_4O_8 , P_4O_9 and phosphorus oxoacids with oxidation numbers +3, +4, as well as peroxyacids $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$ and H_3PO_5 are known.

The presented structural formulas of phosphorus compounds make it possible to understand the behavior of these compounds in the given chemical reactions.

The data presented will make it possible to more fully represent the obtaining and properties of nitrogen and phosphorus compounds with different oxidation numbers, which is very important when teaching chemistry in high school.

Keywords: nitrosylazide, nitrosyl peroxide, nitrous, nitroxyl, dinitrosyl, orthonitrite, orthonitrate, hypophosphorous, pyrophosphorous, metaphosphorous, hypophosphoric, isophosphoric

Տպագրության է երաշխավորել քիմ. գիտ. թեկ. դոցենտ Ա. Մատիթյան 28.06. 2021թ.