

Глава 1. Водород

1. Общая характеристика

Уникальность водорода как химического элемента обусловлена его положением в начале периодической системы. Атомы водорода – это простейшие атомы, они необычайно устойчивы и широко распространены во Вселенной. На его долю приходится около 92 % всех атомов (около 8 % составляют атомы гелия, доля всех остальных вместе взятых элементов — менее 0,1 %), что составляет лишь 2% общей массы Галактики. Большая часть атомов водорода в космосе электронейтральна, температура такого водородного облака составляет в среднем 100°С. Лишь 2% атомов ионизированы, они образуют свяжющиеся туманности с температурой до 10000°С. Термоядерная реакция горения водорода, то есть превращения его в гелий, протекает на звездах, например, на Солнце. Выделяющаяся при этом энергия играет важную роль в существовании жизни на Земле. В результате термоядерного горения количество водорода во Вселенной уменьшается.

Водород образует 7 изотопов, три из которых встречаются в природе. Они имеют исторические названия и химические символы. Простейший атом водорода называют протием. Атом дейтерия D содержит один нейтрон, что увеличивает его массу вдвое по сравнению с протием. Поэтому физические свойства многих соединений, содержащих дейтерий и протий, отличаются. Так тяжелая вода D₂O замерзает при +3,81°С, а ее плотность на 10 процентов больше, чем у обычной. Тритий T, содержащий два нейтрона в ядре, - это радионуклид с периодом полураспада 12,32 лет, атомы которого подвергаются естественному бета-распаду без образования гамма-лучей. Именно поэтому тритий используют для создания гальванических элементов. Они состоят из двух металлических пластинок, разделенных диэлектриком. Электроны, выделяющиеся при радиоактивном распаде трития, накапливаются на одной металлической пластинке и формируют разность потенциалов по отношению ко второй, образуя электродную пару. Такие гальванические элементы чрезвычайно долговечны. Их применяют там, где важна бесперебойная работа маломощных устройств в течение многих лет – в имплантатах, часах, кардиостимуляторах.

Атом водорода имеет один электрон, расположенный на 1s-орбитали. По электроотрицательности близок атомам фосфора и молибдена, то есть несет на себе частичный положительный заряд в соединениях с типичными неметаллами (галогены, кислород, азот) и частичный отрицательный – с типичными металлами. Общее название

бинарных соединений водорода – гидриды – обычно используют лишь по отношению к веществам, в которых водород имеет отрицательную степень окисления. Водородные соединения типичных неметаллов (HCl , H_2O , NH_3) разнообразны по свойствам и рассматриваются в главах, посвященных химии этих элементов. Соединения водорода с элементами-неметаллами, имеющими близкую электроотрицательность (фосфин PH_3 , силан SiH_4) малоустойчивы.

2. Простое вещество

2.1. Физические свойства

Атомы водорода образуют прочную молекулу. Даже при 2000°C на атомы распадается лишь 0,081% от общего числа молекул. Энергия связи в молекуле водорода составляет 436 кДж/моль. Все это объясняет низкую химическую активность молекулярного водорода при комнатной температуре.

Водород – бесцветный газ без вкуса и запаха, малорастворимый в воде и других растворителях. Молекулы водорода настолько малы, что способны медленно диффундировать через многие материалы – резину, стекло, металлы, что используется в промышленности при его очистке от других газов. Водород обратимо растворим в некоторых металлах, при этом молекулы водорода распадаются на атомы и занимают пустоты в кристаллической решетке. Растворимость водорода в металлах при нагревании падает (рис. 1.1). Имеются сведения, что при давлении 1,4 миллиона атмосфер и температуре 2600 К водород переходит в металлическое состояние, которое фиксируют по резкому уменьшению сопротивления. Практическое значение это открытие пока не имеет.

2.2. Химические свойства

При комнатной температуре молекулярный водород реагирует лишь со фтором, реакции с хлором и бромом протекают лишь при нагревании или при облучении УФ. При 400°C водород реагирует с кислородом, а при 600°C он воспламеняется на воздухе. Температура водородно-кислородного пламени (2800°C) позволяет расплавить даже платиновые металлы. При сгорании 1 кг водорода на воздухе выделяется 125000 кДж теплоты – это примерно в 2,7 раза больше, чем при сгорании такого же количества бензина. Именно поэтому водород используют как

эффективное топливо. Продуктом реакции является вода, поэтому водородное топливо экологически безопасно.

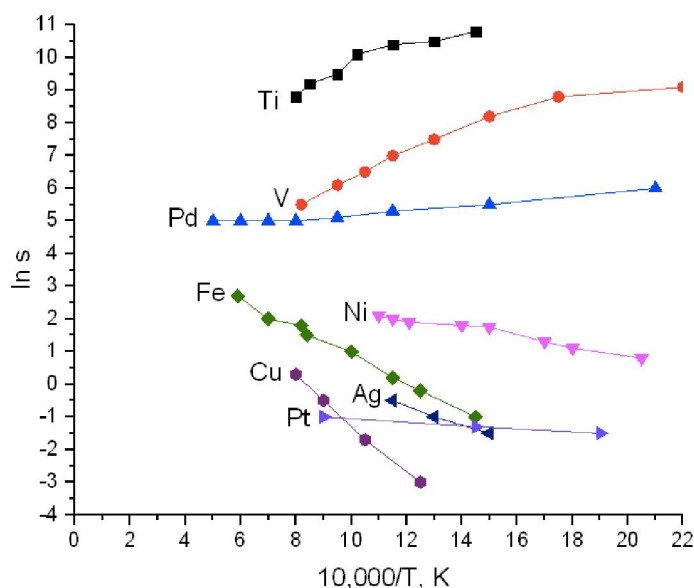
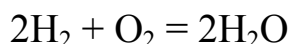
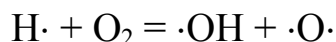


Рис. 1.1. Растворимость водорода в металлах (в см³ в 100 г металла при p(H₂) 1 атм)

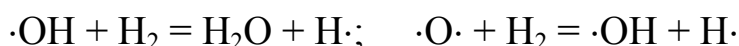
Взаимодействие водорода с кислородом представляет собой разветвленную цепную реакцию. Суммарное уравнение ее знакомо каждому:



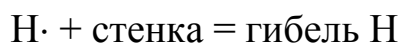
Под действием энергии, поступающей извне, молекулы водорода распадаются на два свободных атома, имеющих неспаренный электрон (т.е. являющимися свободными радикалами). Атом водорода атакует молекулу кислорода (она представляет собой бирадикал, но достаточно устойчивый, так как два неспаренных электрона расположены на разрыхляющих МО):



При этом образуются новые активные частицы, которые вступают в дальнейшие превращения:

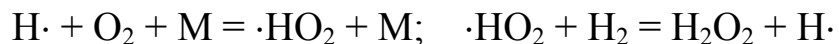


Таким образом, цепная реакция все время разветвляется, скорость ее быстро растет. Гибель свободных радикалов происходит в результате их столкновений друг с другом или со стенками сосуда:



В результате тройного столкновения с участием М – любой частицы, отводящей избыток энергии, возможно образование

малоактивного радикала $\cdot\text{HO}_2$, реакции которого при невысоких температурах и давлениях приводят в основном к обрыву реакционной цепи.



Особенности изложенного механизма реакции приводят к тому, что взаимодействие происходит только в определенном диапазоне температур и давлений. Область условий в координатах: температура - давление, внутри которой наблюдается воспламенение смеси, называют полуостровом воспламенения (рис. 1.2). Вне этой области реакция не протекает. Линии, разделяющие эти две области, называют, соответственно, нижним и верхним пределом воспламенения.

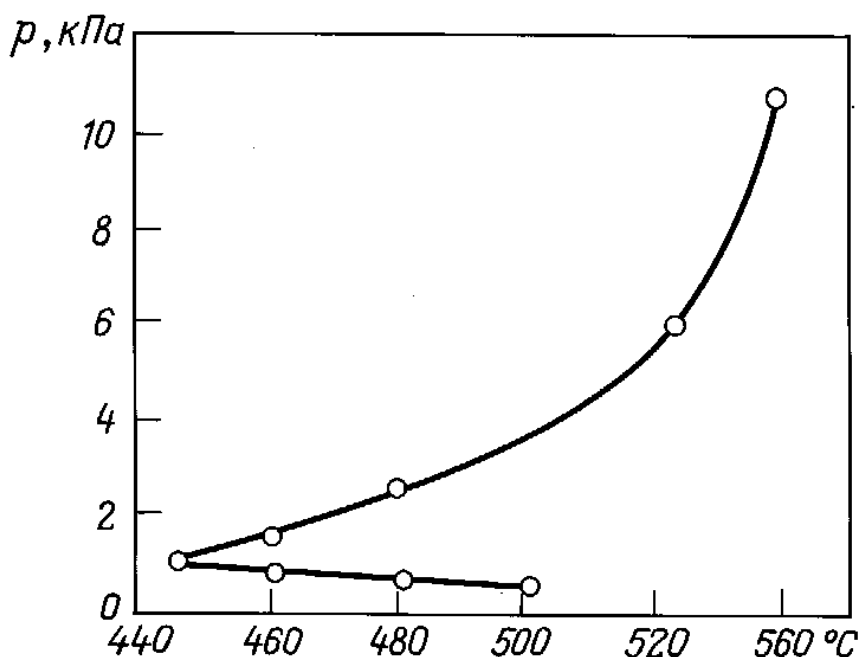
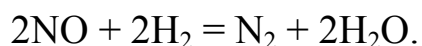


Рис. 1.2. Полуостров воспламенения реакции водорода с кислородом

Газофазные реакции водорода с галогенами, а также многими другими веществами также протекают через образование свободных радикалов.

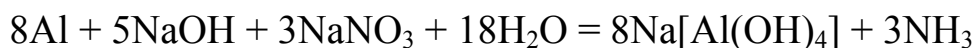
Восстановительные свойства водород проявляет к оксидам металлов средней химической активности и малоактивных металлов. Если металл проявляет несколько степеней окисления, то процесс восстановления протекает ступенчато и его можно контролировать. Так, восстановление пиролюзита водородом при 500°C приводит к оксиду MnO , который превращается в металл под действием водорода при существенно более высокой температуре. Важное значение имеет

взаимодействие водорода с оксидами азота, используемое в очистительных системах при производстве азотной кислоты:



Окислительные свойства водорода рассмотрены в разделе «Гидриды».

Атомарный водород в отличие от молекулярного обладает более высокой химической активностью. Свободная энергия процесса диссоциации молекулы водорода составляет $-432,32$ Дж/моль, что соответствует величине стандартного потенциала полуреакции $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{H}(\text{г})$, $E^\circ = -2,24$ В. Таким образом, атомарный водород способен вытеснить из растворов солей даже металлы средней химической активности. Повышенной химической активностью обладает так называемый водород в момент выделения, который, по-видимому, состоит из атомов Н и молекул H_2 , адсорбированных на поверхности металла. Такой водород получают действием металлов на кислоты или щелочи. Водород в момент выделения уже при комнатной температуре реагирует с растворенным в воде кислородом, восстанавливает соли меди (II) до металла, а соединения ванадия, хрома и марганца восстанавливает до степени окисления +2. Водород в момент выделения способен восстанавливать нитрат-ионы до аммиака или солей аммония. Процесс происходит в несколько стадий, а его механизм не исследован. Известно, что при действии металлов на раствор азотной кислоты большая часть водорода расходуется на восстановление нитрат-ионов. При этом образуются оксиды азота, азот, а предельным случаем восстановления является ион аммония. Часто весь выделяющийся водород расходуется на восстановление и в свободном виде не выделяется. Полное восстановление нитрат-ионов происходит и в щелочной среде:



Записывая уравнения таких реакций важно понимать, что реальным восстановителем здесь выступает водород в момент выделения, что в записи уравнения не отражено.

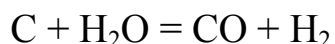
2.3. Получение и применение

Для получения водорода традиционно использовали химические методы, основанные на восстановлении воды, а также катионов водорода и гидроксид-ионов. В лаборатории еще и сейчас находит применение

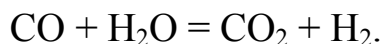
реакция взаимодействия цинка с разбавленной серной кислотой, которую осуществляют в аппарате Киппа. Приводимые во многих учебниках методы получения водорода действием щелочных металлов или их гидридов на воду, а также взаимодействием алюминия или кремния со щелочью редко используются на практике.

Важным промышленным методом получения водорода служит конверсия угля или природного газа путем обработки их перегретым водяным паром. В настоящее время примерно половину всего производимого водорода получают конверсией метана. Для этого нагретый до 800 - 900°C водяной пар смешивают с метаном под давлением на никелевом катализаторе. Другим способом является высокотемпературная конверсия, протекающая при нагревании смеси до 1450°C. При этом образуется газовая смесь, содержащая 3-4% CO₂, 36—38% CO, 57-59% H₂, 0,2—0,4% CH₄, 2% N₂.

При газификации угля водяным паром уголь нагревают с водяным паром при температуре 800—1300°C без доступа воздуха в результате чего образуется газ, состоящий в основном из CO и H₂:

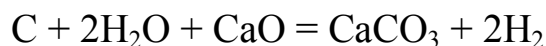


Дополнительное количество водорода может быть получено при конверсии угарного газа:



Процесс проводят на железохромовых, медно-цинковых и медно-хромово-цинковых катализаторах при 300 - 500°C.

В 2002 году был запатентован усовершенствованный метод конверсии угля, согласно которому процесс проводят в три этапа. В первом реакторе взаимодействие угля с перегретым паром (800°C) происходит в присутствии оксида кальция. Это приводит к смещению равновесия вправо в силу связывания углекислого газа в карбонат:



Во втором реакторе происходит разложение карбоната кальция на оксид кальция и углекислый газ. Приносимые в реактор током газа мелкие частицы угля окисляются при помощи оксида железа(III) с образованием FeO и диоксида углерода. В третьем реакторе происходит регенерация оксида железа(III) путем окисления FeO кислородом воздуха.

Чистый водород, не содержащий примеси угарного газа, получают электролизом. Чистая вода плохо проводит электрический ток, поэтому в нее добавляют электролит, например, серную кислоту или гидроксид

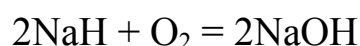
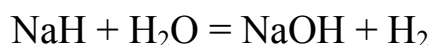
натрия. Стандартный электродный потенциал разложения воды при $pH = 0$ составляет 1,23 В, однако в реальности процесс электролиза протекает лишь при более высоком напряжении. Например, для электролиза раствора серной кислоты на платиновых электродах требуется напряжение 1,7 В. Это дополнительное напряжение идет на преодоление сопротивления протеканию тока, связанного с перенапряжением (затруднением) электрохимических процессов. В промышленности процесс проводят при напряжении 1,7 – 2,2 В. Чистота полученного водорода превышает 99,8%. В настоящее время активно используют портативные генераторы водорода, основанные на электролизе. Они позволяют отказаться от использования водорода в баллонах, хранить которые небезопасно.

В последние годы ставятся эксперименты по разложению воды импульсными токами. Используемая установка имеет много общего с электролитической ячейкой, однако работает при высоком потенциале и низкой силе тока (несколько мА). Мощный импульсный генератор вызывает резонансные колебания молекул воды, что и приводит к их разрушению. Использование этих подходов в будущем позволит резко удешевить производство водорода.

3. Гидриды

Водородные соединения элементов называют гидридами. Гидриды неметаллов имеют молекулярное строение, а гидриды бериллия и алюминия представляют собой цепочечные полимеры с координационным числом металла 4 и 6 соответственно. В гидридах щелочных и щелочноземельных металлов связь ионная. Это твердые кристаллические вещества, состоящие из катионов металла и гидрид-анионов. Размер гидрид-иона (0,146 нм) существенно превышает размер атома водорода (0,053 нм) и примерно равен радиусу фторид-иона (0,133 нм). Поэтому гидриды щелочных металлов принадлежат к структурному типу NaCl, в котором кристаллизуются и галогениды металлов 1 группы.

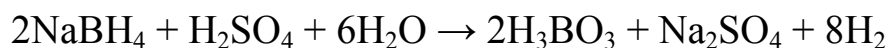
Ионные гидриды легко разлагаются водой, а на воздухе (особенно в присутствии водяного пара) воспламеняются:



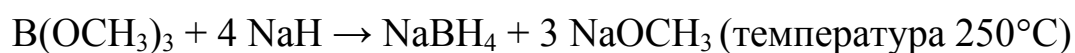
Поэтому в лаборатории их обычно хранят в минеральном масле, подобно щелочным металлам. Перед введением в реакцию масло

удаляют эфиром. Гидриды широко применяют в синтезе, преимущественно органическом, для депротонирования слабых О-Н и N-Н кислот, например, спиртов, пиразолов. Другое применение гидриды активных металлов находят в качестве осушителей. Для этих целей удобнее использовать гидрид кальция. Его, как и другие ионные гидриды получают прямым синтезом.

В качестве восстановителей в синтезе часто используют комплексные гидриды – борогидрид натрия $\text{Na}[\text{BH}_4]$ и алюмогидрид лития $\text{Li}[\text{AlH}_4]$. Борогидрид натрия – бесцветный порошок, хорошо растворимый в воде без разложения. В кислой среде он разрушается:



Вещество имеет ионную кристаллическую решетку, состоящую из катионов натрия и тетраэдрических тетрагидроборат-анионов. Получают его действием гидрида натрия на метиловый эфир борной кислоты:



Алюмогидрид лития в отличие от борогидрида натрия бурно реагирует с водой, поэтому в качестве восстановителя его используют только в органических растворителях. С его помощью карбоновые кислоты и сложные эфиры восстанавливают до спиртов, а амиды и нитрилы – до аминов.

Комплексные гидриды используют для получения неустойчивых водородных соединений неметаллов из ковалентных галогенидов:



Гидриды переходных металлов (например, $\text{ZrH}_{1.92}$, $\text{TaH}_{0.76}$, $\text{TiH}_{1.7}$) имеют металлическую решетку, в пустотах которой распределены атомы водорода. Это твердые вещества нестехиметрического состава с металлическим типом связи и металлической проводимостью. При нагревании они обратимо выделяют водород.

4. Соединения водорода с кислородом

4.1. Вода

Вода – прозрачная, легко подвижная жидкость с несколько неприятным вкусом. В тонком слое она кажется бесцветной, хотя в толстом слое имеет голубую окраску, так как поглощает волны в красном диапазоне видимого света при 698 нм. Молекула воды имеет угловую

форму (тип AB_2E_2 по Гиллеспи) с углом Н-О-Н $104,5^\circ$, близким к тетраэдрическому. Наличие двух неподеленных пар и высокая полярность связей способствует ассоциации: каждая молекула H_2O может образовать две водородные связи, которые отличаются по энергии. В структуре льда атом кислорода находится в искаженном тетраэдре из четырех атомов водорода, включая две водородные связи. Тетраэдры формируют каркас, в котором имеются пустоты. При плавлении каркас начинается разрушаться, но при температуре ниже $4^\circ C$ его фрагменты сохраняются. Образующиеся молекулы воды попадают в пустоты внутри оставшихся фрагментов каркаса. Это приводит к аномальному росту плотности, которая достигает максимума как раз при $4^\circ C$. Дальнейшее нагревание приводит к полному разрушению каркаса на более мелкие ассоциаты. В жидкой воде выше $4^\circ C$ межмолекулярное взаимодействие обеспечивается лишь одной неподеленной парой, имеющей р-характер ($1b_1$ МО, рис. 1.3), то есть каждая молекула воды связана лишь с тремя соседними. Объемная система водородных связей сохраняется в жидкой воде вплоть до температуры кипения. Пар, напротив, в основном, состоит из неассоциированных молекул H_2O лишь с небольшим содержанием димеров $(H_2O)_2$.

Из водных растворов многих газов, даже инертных, при охлаждении выделяются кристаллические газовые гидраты, например, $8Cl_2@46H_2O$, в которых молекулы газа занимают пустоты в кристаллической структуре льда. Такие соединения называют *клатратами*. При плавлении они разрушаются. На дне океана сосредоточены большие запасы природного газа в виде клатратов метана.

Молекулы воды образуют прочные водородные связи не только друг с другом, но и с другими частицами, в первую очередь, с ионами. В наибольшей степени гидратирован ион водорода H^+ . В водных растворах он существует в виде гидрата $(H_{2n+1}O_n)^+$, некоторые из которых выделены в виде гидратов кислот. Например, дигидрат серной кислоты $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ на самом деле представляет собой гидросульфат оксония $(H_5O_2)^+HSO_4^-$. Вода, входящая в состав кристаллогидратов солей, может быть внутрисферной, то есть координированной металлом, и внешнесферной – связанной водородными связями с анионом или с внутрисферной водой. Внешнесферная вода всегда удерживается слабее, чем внутрисферная.

Благодаря высокой полярности вода – это удобная среда для проведения реакций с участием ионов и полярных молекул. В водной среде также происходят и свободнорадикальные процессы окисления. Важную роль в устойчивости некоторых солей имеет наличие в их составе внешнесферной воды. Примером служит железный купорос $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При хранении соль легко теряет внешнесферную воду, кристаллы мутнеют. Часть отщепившихся молекул воды остается на поверхности и участвует как среда в процессе окисления ионов железа(II) кислородом. Поэтому железный купорос при хранении не только обезвоживается, но и окисляется с поверхности. Более устойчива соль Мора $(\text{NH}_4)_2[[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2]$, в которой вся вода внутрисферная.

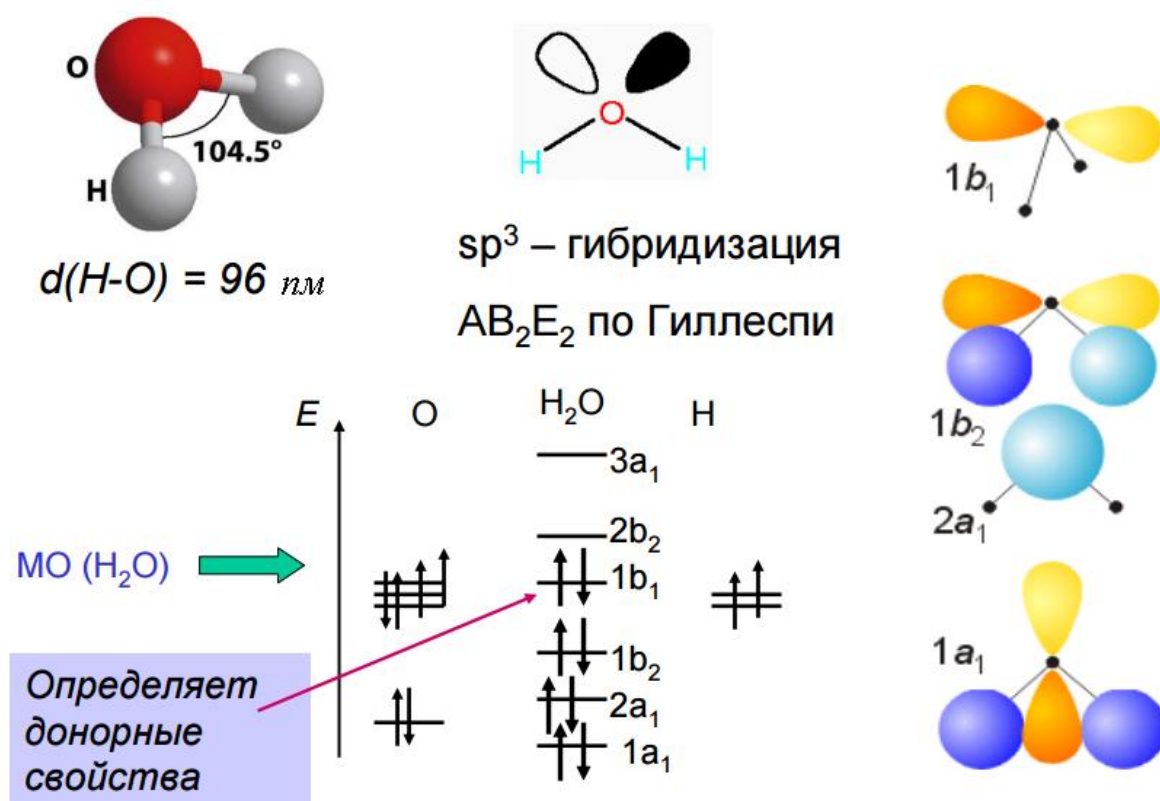


Рис. 1.3. Строение молекулы воды

Окислительно-восстановительная двойственность воды связана с возможным протеканием двух процессов:

- (1) восстановление водорода $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = 1/2\text{H}_2 + \text{OH}^-$, $E(\text{pH}=7) = -0,41 \text{ В}$
- (2) окисление кислорода $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 4\text{H}_2\text{O}$, $E(\text{pH}=7) = 0,815 \text{ В}$

Таким образом, в водном растворе не могут длительно существовать как сильные окислители (с $E(\text{pH}=7) > 0,815 \text{ В}$, например, MnO_4^- , BiO_3^-), так и восстановители (с $E(\text{pH}=7) < -0,41 \text{ В}$, например, Na , Ti^{2+}). Оба потенциала являются pH-зависимыми, окислительные свойства воды

наиболее сильно проявляются в кислой среде, а восстановительные – в щелочной (рис. 1.4).

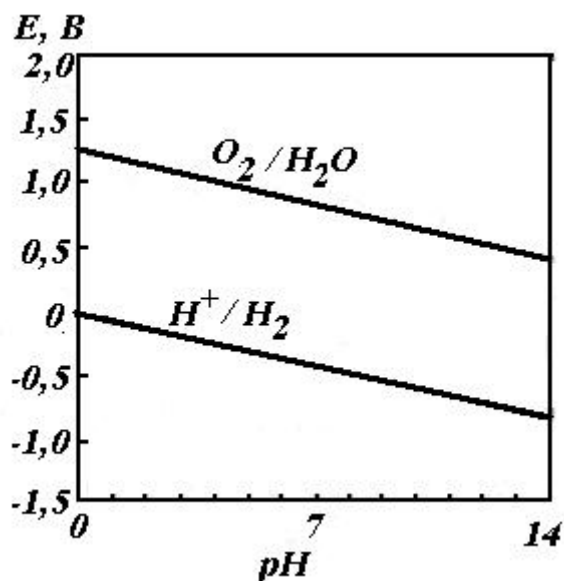


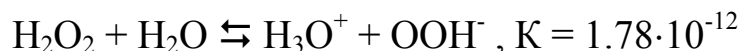
Рис. 1.4. Коридор термодинамической устойчивости воды

4.2 Пероксид водорода.

Пероксид водорода H_2O_2 (т.пл. $-0,41^\circ C$, т. кип. $150,2^\circ C$) – бесцветная вязкая жидкость, неограниченно смешиваемая с водой. В продажу он поступает в виде 30 – 50% растворов («пергидроль»). Безводный пероксид водорода неустойчив.

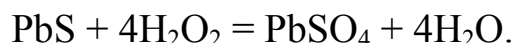
Молекула H_2O_2 состоит из двух ОН-групп, связанных кислородным (пероксидным) мостиком. Группировка О-О входит в состав всех пероксидных соединений. Пространственное строение молекулы обусловлено взаимным отталкиванием между неподеленными парами электронов атомов кислорода и электронами связи О-Н.

Хотя кислотность пероксида водорода выше, чем у воды, кислотные свойства у него слабо выражены. Равновесие диссоциации сильно смещено влево:



В концентрированных щелочах удается депротонировать молекулу H_2O_2 . При этом образуются гидропероксиды ($KOOH$) или гидраты пероксидов ($BaO_2 \cdot 8H_2O$).

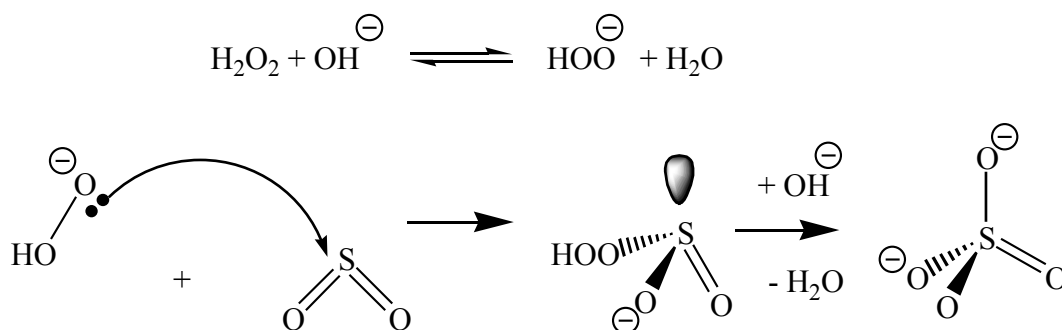
Благодаря промежуточной степени окисления кислорода, пероксид водорода проявляет окислительно-восстановительную двойственность. Наиболее характерны для него окислительные свойства:



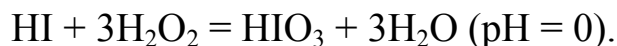
Хотя потенциал $E^0(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{ В}$ ($\text{pH} = 0$) существенно превышает $E^0(\text{HO}_2^-/\text{OH}^-) = 0,88 \text{ В}$ ($\text{pH} = 14$), реальная окислительная способность перекиси и пероксидов более заметно выражена именно в щелочной среде:



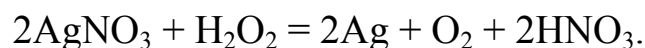
Это обусловлено кинетическими причинами, а именно отрицательным зарядом гидропероксид-иона (его большей нуклеофильностью):



Если кинетические барьеры не играют роли, то пероксид водорода выступает как реальный окислитель и в кислой среде. Так, он способен превратить иодоводород в иодноватую кислоту, в то время как иодат-ионы в щелочной среде восстанавливают пероксид до иодида:



Восстановительные свойства пероксида водорода наиболее ярко выражены в кислой среде, хотя значения потенциалов и здесь говорят об обратном:



Пероксид водорода – соединение неустойчивое, и даже в разбавленных растворах самопроизвольно диспропорционирует. Реакция диспропорционирования катализируется ионами переходных металлов, хлорид-ионами, некоторыми белками.

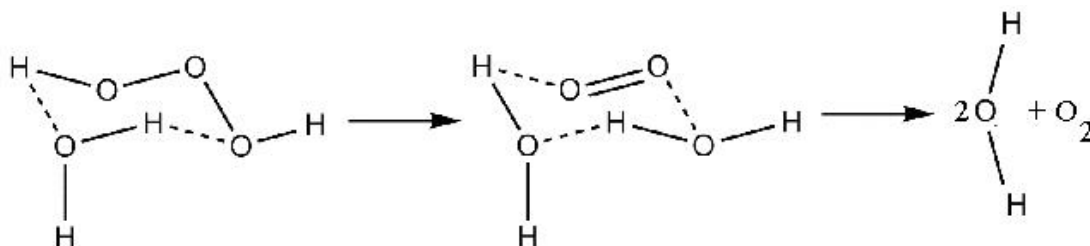
Подобно пероксиду водорода, сильными окислителями в щелочной среде являются соли пероксокислот – персульфаты, перфосфаты, перкарбонаты. Их используют в качестве кислородных отбеливателей тканей.

В промышленности пероксид водорода получают гидролизом раствора пероксодисерной кислоты, а также окислением гидроантрахинона кислородом воздуха. Небольшие количества пероксида можно получить подкислением пероксидов.

4.3. Другие соединения

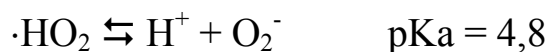
Помимо воды и пероксида водорода известны еще несколько соединений.

В молекуле *триоксидана* H_2O_3 – два атома водорода связаны цепочкой из трех кислородных атомов. Данное вещество, образующееся при окислении пероксида водорода озоном, неустойчиво и охарактеризовано лишь в аргоновой матрице. Молекула триоксидана закручена в форме винта с двумя одинаковыми двугранными углами HOOO , равными $81,8^\circ$. В водном растворе она распадается с выделением синглетного кислорода с периодом полураспада 20 мс:



В органических растворителях триоксидан разлагается за несколько минут.

Еще одним соединением кислорода с водородом является *гидропероксильный радикал* $\cdot\text{HO}_2$ – протонированная форма супероксид аниона, которая находится с ним в равновесии:



Кислотность этой неустойчивой частицы значительно выше, чем у воды и пероксида водорода. Гидропероксидный радикал выступает в роли окислителя в некоторых биологических процессах, а также в атмосфере, где он образуется при взаимодействии атомов кислорода с гидроксильным радикалом.

Глава 2. Химия элементов первой группы

1. Общая характеристика

Элементы первой группы Периодической системы (табл. 2.1) исторически называют щелочными металлами, поскольку их гидроксиды MOH являются едкими щелочами. Последний элемент группы – франций – радиоактивен: период полураспада наиболее долгоживущего изотопа $^{223}_{87}\text{Fr}$ составляет 21,8 мин.

Таблица 2.1. Свойства элементов 1 группы

Свойство	Li	Na	K	Rb	Cs
Атомный номер, Z	3	11	19	37	55
Электронная конфигурация в основном состоянии	$[\text{He}]2s^1$	$[\text{Ne}]3s^1$	$[\text{Ar}]4s^1$	$[\text{Kr}]5s^1$	$[\text{Xe}]6s^1$
Металлический радиус $r_{\text{мет}}$, нм	0,152	0,186	0,227	0,248	0,265
Ионный радиус $r_{\text{ион}}$, нм *)	0,074	0,102	0,138	0,149	0,170
Радиус гидратированного иона $r_{\text{гидр}}$, нм	0,34	0,276	0,232	0,228	0,228
Первый потенциал ионизации I_1 , кДж/моль	520,2	495,8	418,8	403,0	375,67
Второй потенциал ионизации I_2 , кДж/моль	7298	4562	3052	2633	2234
Электроотрицательность по Полингу	0,98	0,93	0,82	0,82	0,79
Электроотрицательность по Оллреду-Рохову	0,97	1,01	0,91	0,89	0,86
Длина волны перехода, приводящего к возникновению окраски пламени, нм	670,8	589,6 589,0	766,5 769,9	780,0 424,4	460,4 522,7 592,6
Цвет пламени	малиновый	желтый	фиолет.	син-фиолет.	син-фиолет.

*) Для координационного числа К.Ч. = 6.

В основном состоянии атомы щелочных металлов имеют на внешнем уровне один неспаренный s-электрон, который при возбуждении

переходит на вакантную р-орбиталь. Такой переход вызван поглощением кванта света в видимой части спектра. Это объясняет окрашивание пламени солями щелочных металлов. Ион M^+ с восьмизлектронной оболочкой предвнешнего слоя $(n-1)s^2(n-1)p^6$, не способен вызвать окраску. Однако в пламени, представляющем собой раскаленную плазму, есть электроны, связывающиеся с ионами щелочных металлов, образуя атомы, которые и обуславливают характерное окрашивание. Так, атомы натрия, находившиеся за счет возбуждения в пламени в состоянии $1s^2 2s^2 2p^6 3p^1$, мгновенно переходят в основное состояние $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, испуская кванты света длиной волны 589,6 и 589,0 нм. Именно они и соответствуют желтой линии в спектре испускания (переход с дублета 3P на синглет 3S). Интенсивность этих линий настолько велика, что она легко заметна невооруженным глазом. Аналогичные переходы происходят и в случае других щелочных металлов.

Атомы элементов 1 группы характеризуются сравнительно низким первым и очень высоким вторым потенциалом ионизации, что свидетельствует об устойчивости электронной конфигурации $(n-1)s^2(n-1)p^6$ по отношению к отрыву или присоединению электронов.

Радиус атомов щелочных металлов $r_{мет}$ возрастает при движении вниз по группе, это характерно для всех непериодических элементов. Более плавное увеличение радиуса при переходе от калия к рубидию и далее к цезию связано с заполнением 3d- и 4d-подуровней соответственно, что приводит к уменьшению экранирования ядра и увеличению его эффективного заряда.

Ионные радиусы щелочных металлов закономерно возрастают от Li^+ к Cs^+ . Размеры же гидратированных ионов изменяются в противоположном направлении. Чем меньше радиус иона M^+ , тем сильнее он притягивает к себе молекулы воды, что приводит к большему увеличению размера при гидратации. Это приводит к образованию устойчивых кристаллогидратов солей легких щелочных металлов, в особенности – лития. Большинство из них представляют собой тригидраты $LiX \cdot 3H_2O$ ($X = Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, ClO_4^-$). В структуре твердого тригидрата перхлората лития присутствуют октаэдры $[Li(H_2O)_6]$, соединенные в цепи общими противоположными гранями. В насыщенном растворе хлорида лития ($c = 14,9M$) в ближайшем координационном окружении металла находятся три хлорид-иона и три молекулы воды. Устойчивость кристаллогидратов с ростом радиуса атома

последовательно уменьшается. Различие радиусов гидратированных ионов приводит к разнице в биологической роли щелочных металлов. Так, обладающие небольшим радиусом ионы калия (а также рубидия и цезия) проходят сквозь клеточную мембрану и накапливаются внутри клетки, а имеющие больший размер ионы натрия (и лития) – снаружи. Близость свойств ионов натрия и лития обуславливает их взаимозамещаемость в организме.

Из элементов 1 группы наиболее распространены в природе натрий и калий, они встречаются исключительно в виде соединений. Важнейшие минералы: каменная соль (галит) NaCl , глауберова соль (мирабилит) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, сильвин KCl , сильвинит $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$.

Литий – редкий элемент, встречается в виде силикатов, например, сподумена $\text{LiAl}[\text{SiO}_3]_2$ и лепидолита $\text{Li}_3\text{K}_2\text{Al}_3[\text{Al}(\text{Si}_3\text{O}_{10})_2(\text{OH},\text{F})_4]$. Рубидий и цезий относят к числу рассеянных элементов. Рубидий и цезий в виде примеси входит в состав некоторых алюмосиликатов, например, лепидолита.

2. Особенности химии лития

Небольшой радиус и высокая плотность заряда иона Li^+ сближают соединения лития с соединениями магния, что делает химию лития отличной от химии других щелочных металлов. Такую близость свойств элементов, расположенным в соседних группах и периодах, называют диагональным сходством.

В отличие от других щелочных металлов литий образует устойчивые к нагреванию бинарные соединения – гидрид LiH , нитрид Li_3N , карбид Li_2C_2 , которые получают прямым синтезом из простых веществ. Некоторые соединения лития ковалентны. Примером может служить метиллитий, состоящий из молекул $\text{Li}_4(\text{CH}_3)_4$, атомы лития в которых расположены в вершинах тетраэдра. Каждая из четырех метильных групп находится над плоскостью, образованной тремя атомами лития. Взаимодействие трех электронов (по одному от каждого из трех атомов) лития и неспаренного электрона атома углерода метильного радикала приводит к образованию четырехцентровой двухэлектронной связи, электронная пара которой занимает связывающую МО (рис. 2.1).

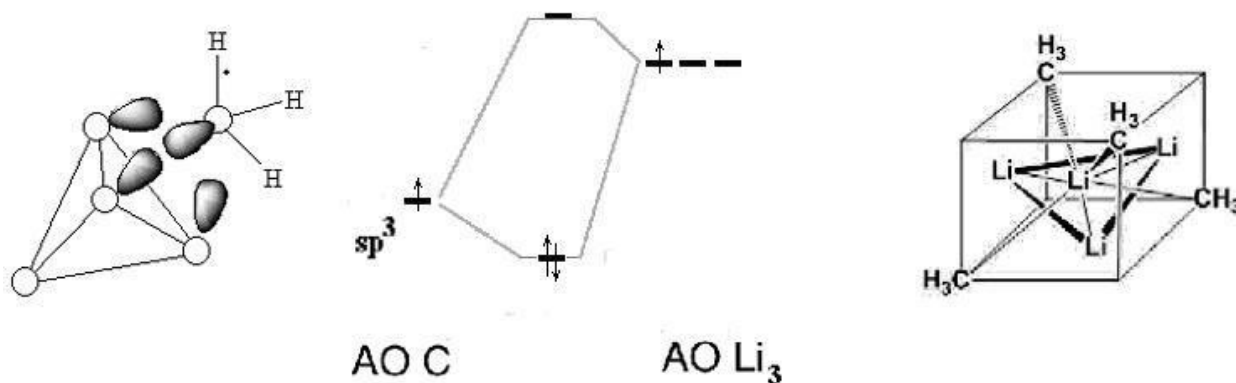
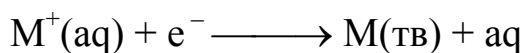
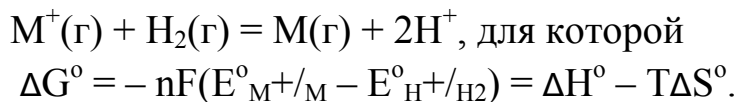


Рис. 2.1. Метиллитий: строение молекулы, схема образования связей и диаграмма МО для фрагмента Li_3C

Хотя по химической активности литий уступает остальным щелочным металлам, он занимает первое место в ряду напряжений. Стандартный электродный потенциал Li^+/Li имеет самое низкое значение. Его значение выпадает из общей линейной зависимости потенциала от порядкового номера элемента, которая наблюдается для всех щелочных металлов. Такой характер изменения $E_{\text{M}^+/\text{M}}^\circ$ объясняется тем, что в величину энергии Гиббса процесса



вносят вклад энергии трех процессов – атомизации, ионизации и гидратации. Так, для того, чтобы найти $E_{\text{M}^+/\text{M}}^\circ$, надо рассмотреть реакцию



Так как при переходе от лития к цезию ΔS° процесса меняется слабо, основной вклад в величину E° вносит энтальпийный фактор:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{\text{атом}}^\circ(\text{M}) + I_1(\text{M}) + \Delta H_{\text{гидр}}^\circ(\text{M}^+).$$

Это ясно видно при сравнении рис. 2.2 и 2.3.

Таким образом, аномально низкое значение стандартного потенциала лития, не согласующееся с его реальной восстановительной способностью в водном растворе, является следствием высокой энергии гидратации иона Li^+ .

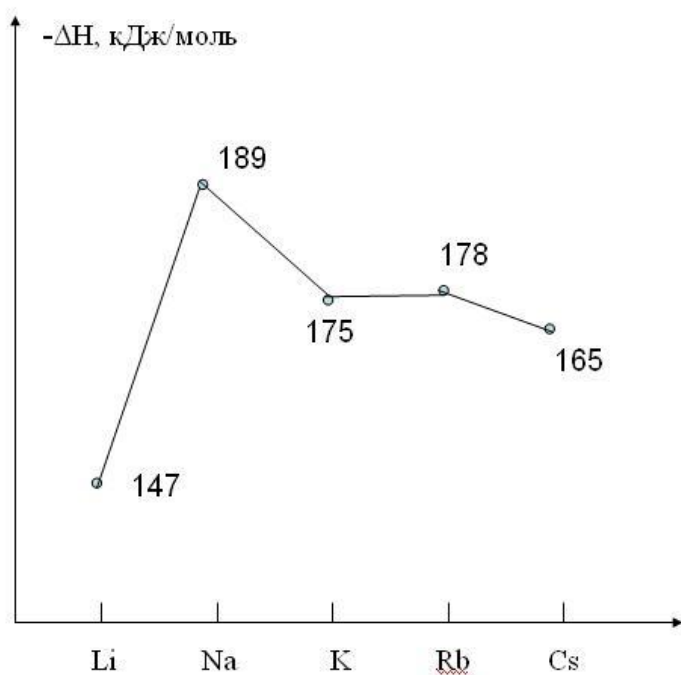


Рис. 2.2. Зависимость ΔH° $M^+(г) + H_2(г) = M(г) + 2H^+$ от природы M

Некоторые соединения лития, например, гидроксид и карбонат, при нагревании разлагаются, что объясняется малым ионным радиусом лития и, как следствие, необычайно высокой устойчивостью его оксида. При переходе от лития к натрию энергия кристаллической решетки оксида уменьшается почти в 2,5 раза (1170,5 кДж/моль для Na_2O и 2900 кДж/моль для Li_2O), а далее вниз по группе меняется очень слабо. В то же время энергии кристаллических решеток карбонатов лития и натрия различаются всего на 10%.

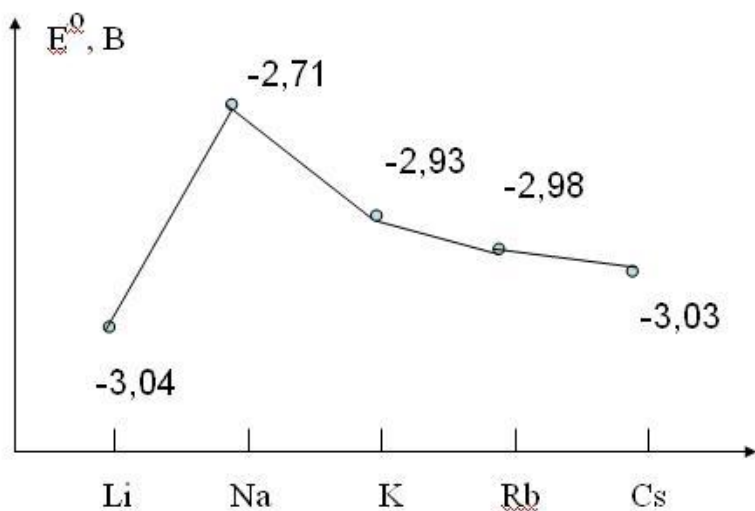


Рис. 2.3. Зависимость $E^\circ(M^+/M)$ от природы M

Вследствие высокой энергии кристаллической решетки некоторые соли лития (карбонат, фосфат, фторид) малорастворимы в воде, несмотря на высокую энергию гидратации иона лития.

3. Простые вещества

3.1. Получение и применение

Для получения легких щелочных металлов используют электролиз расплавов. Сырьем для получения натрия служит галит NaCl , который плавится при 801°C . Добавление к нему хлорида кальция позволяет понизить температуру плавления до температуры эвтектики – 505°C (Рис. 2.2). Хотя натрий более активен, чем кальций, в условиях проведения электролиза при высокой концентрации ионов кальция (добавляют 67% CaCl_2) реальный потенциал пары Ca^{2+}/Ca оказывается ниже, чем $E(\text{Na}^+/\text{Na})$. Небольшое количество кальция все-таки образуется в ходе электролиза, но его легко отделяют, так как он в условиях процесса твердый и нерастворим в расплавленном натрии.

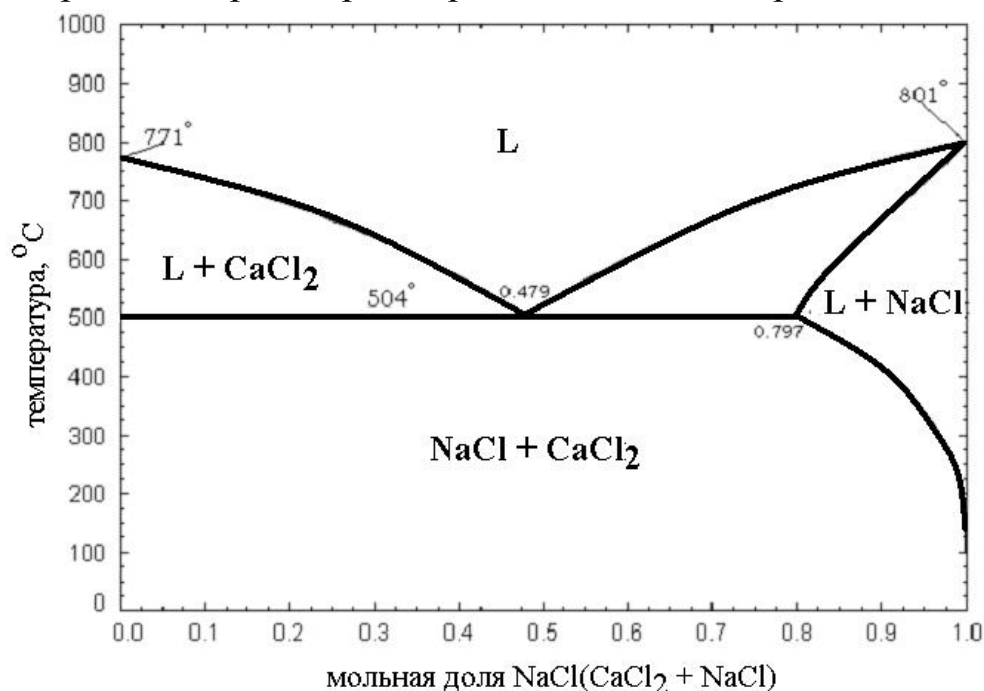
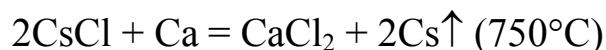


Рис. 2.2. Фазовая диаграмма системы $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$

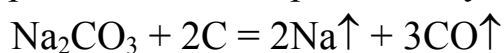
Литий получают электролизом хлорида LiCl – продукта переработки сподумена. Электролизу подвергают смесь LiCl-KCl эвтектического состава, так как в системе Li-K нет смешиваемости в жидкой фазе. По одному из методов сподумен обрабатывают горячей серной кислотой, а затем ионы лития осаждают добавлением сильно щелочного раствора

карбоната натрия. Выпавший в осадок карбонат лития соляной кислотой переводят в хлорид.

Для получения тяжелых щелочных металлов используют их высокую летучесть. По принципу противотока поток расплавленного хлорида металла вступает в контакт с паром менее летучего металла. Равновесие смещается в сторону более летучего продукта, который затем очищают фракционной перегонкой:



Раньше натрий получали прокаливая смеси соды с углем в железных ретортах. Пары металла собирали в сосуд с керосином:



Литий добавляют в некоторые конструкционные сплавы для придания им прочности и легкости. Благодаря низкой вязкости жидкий натрий используют в системах охлаждения в ядерных реакторах.

Таблица 2.2. Свойства простых веществ и ионов (M^+)

Свойство	Li	Na	K	Rb	Cs
Энтальпия атомизации $\Delta_{\text{атом}}\text{H}^\circ(298\text{ K})$, кДж/моль	159,4	107,1	89,2	80,9	76,1
Длина связи в молекуле M_2 , нм	0,267	0,308	0,392		
Энтальпия диссоциации связи М-М в M_2 (298 K), кДж/моль	110	74	55	49	44
Температура плавления $\text{T}_{\text{пл}}$, °C	180,5	98	63	39	28,5
Температура кипения $\text{T}_{\text{кип}}$, °C	1342	883	759	686	669
Плотность, г/см ³	0,54	0,97	0,86	1,5	1,9
Стандартная энтальпия гидратации M^+ $\Delta\text{H}^\circ_{\text{гидр}}$ (298 K), кДж/моль	-521	-406	-322	-301	-277
Стандартный потенциал $\text{E}^\circ_{\text{M}^+/\text{M}}$, В, (водный раствор)	-3,04	-2,71	-2,93	-2,98	-3,03
Стандартный потенциал $\text{E}^\circ_{\text{M}^+/\text{M}}$, В, (расплав)	-2,10	-2,43	-2,61	-2,74	-2,91

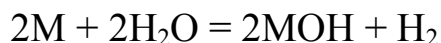
3.2. Физические свойства

Щелочные металлы – легкие, легкоплавкие твердые вещества, настолько мягкие, что легко режутся ножом. Цезий имеет золотисто-желтую окраску, все остальные металлы серебристо-белые. При движении по группе сверху вниз температуры плавления металлов последовательно уменьшаются, что объясняется уменьшением эффективности перекрывания s-орбиталей по мере увеличения их радиуса в связи с их экранированием заполненной 8-электронной оболочкой предвнешнего слоя.

В газообразном состоянии щелочные металлы существуют в виде атомов и небольшого количества двухатомных молекул, доля которых уменьшается с ростом температуры и с увеличением атомной массы металла (табл. 2.2). Пары щелочных металлов окрашены: натрия в пурпурный цвет, калия – в сине-зеленый.

3.3. Химические свойства

Все металлы 1 группы химически активны, они горят на воздухе, реагируют с галогенами, взаимодействуют с водой. Реакция с водой



протекает энергично, выделяющейся теплоты хватает для плавления всех щелочных металлов, кроме лития. Литий реагирует с водой спокойно, а остальные металлы – бурно, часто со взрывом.

На воздухе поверхность щелочных металлов мгновенно покрывается пленкой, состоящей из кислородных соединений, поэтому хранят их в запаянных ампулах. Допускается непродолжительное хранение лития, натрия и калия под слоем органического растворителя. Диффузия воздуха через слой растворителя вызывает окисление поверхности натрия и калия с образованием перекисных соединений. Если такой металл начать резать под слоем керосина ножом, возможно инициировать реакцию металла с надпероксидом. Выделяющейся теплоты может оказаться достаточно для воспламенения паров растворителя. Это приведет к взрыву.

Реакция с водородом протекает при нагревании и приводит к гидридам МН. Гидриды щелочных металлов – это солеобразные вещества с ионным типом кристаллической решетки. Согласно уравнению Капустинского, энергия кристаллической решетки уменьшается при увеличении радиуса катиона. Поэтому устойчивость гидридов возрастает

в ряду $\text{KH} < \text{NaN} < \text{LiH}$. Гидрид лития плавится без разложения при 688°C , гидриды натрия и калия разлагается уже при 350°C . Это можно использовать для очистки лития от следов натрия и калия.

Нагревание щелочных металлов с серой приводит к смеси сульфида и полисульфидов. Для получения чистого сульфида натрия реакцию проводят в жидком аммиаке.

С азотом легко реагирует лишь литий. Хотя эта реакция медленно протекает уже при комнатной температуре, для увеличения скорости требуется нагревание до 300°C . Натрий реагирует с азотом только в электрическом разряде при 0°C , образуя сначала нитрид Na_3N , который быстро превращается в азид:



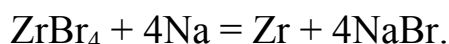
Тяжелые щелочные металлы нитридов не образуют. Устойчивость нитридов, как и гидридов, возрастает с уменьшением размера катиона металла. Энергия ионной кристаллической решетки максимальна при кристаллографическом соответствии катиона и аниона.

По этой же причине только литий легко реагирует с углеродом, образуя карбид Li_2C_2 , гидролизующийся с образованием ацетилена. Реакция углерода с натрием дает карбид с низким выходом, а при нагревании тяжелых щелочных металлов с углем образуются соединения включения, в которых атомы щелочного металла занимают пространство между слоями структуры графита. Для синтеза карбидов M_2C_2 используют реакцию щелочного металла с ацетиленом.

Сплавы щелочных (и других) металлов со ртутью называют амальгамами. Амальгама натрия – удобный восстановитель при проведении синтеза в водном растворе, так как она, в отличие от металла спокойно разлагается водой. Обычно амальгаму готовят, постепенно добавляя мелко нарезанный натрий к сухой ртути и осторожно перетирая смесь в ступке. Амальгама натрия находит широкое применение в лабораторной практике в качестве восстановителя. В состав амальгамы натрия входят различные интерметаллиды, например, Na_5Hg_8 , Na_3Hg . Амальгамы, содержащие более 2% натрия при комнатной температуре являются твердыми.

Взаимодействие лития и цезия при высоком давлении (150 ГПа) приводит к переносу электрона от лития к цезию и образованию различных цезидов лития, например, Li_3Cs , Li_5Cs . При понижении давления они распадаются на исходные простые вещества.

Щелочные металлы могут восстанавливать другие металлы из их оксидов и галогенидов:

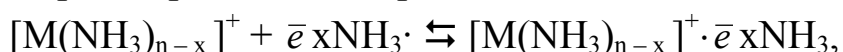


Щелочные металлы активно взаимодействуют с кислотами, но так как эти реакции часто протекают очень бурно, то они не имеют практического значения. Однако при использовании концентрированных кислот металл покрывается с поверхности пленкой соли, нерастворимой в этой безводной среде, что препятствует дальнейшему протеканию процесса.

Разбавленные растворы щелочных металлов в жидком NH_3 содержат сольватированные катионы металла и сольватированные электроны:



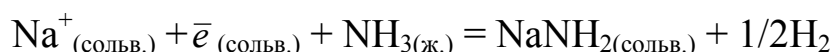
Полоса поглощения света сольватированными электронами находится в ближнем ИК ($\lambda=1500\text{нм}$), но частично попадает в красную область видимого спектра, что и объясняет появление яркой синей окраски. Электропроводность таких растворов низкая, что свидетельствует о связывании электронов молекулами аммиака, образующими между собой устойчивые водородные связи. При увеличении концентрации металла электропроводность раствора сначала медленно уменьшается, а затем резко возрастает, приближаясь к электропроводности металлов. Синяя окраска раствора при этом сменяется на бронзовую. Уменьшение электропроводности связывают с образованием в растворе ионных пар:



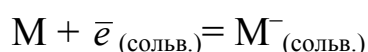
а ее последующее увеличение – с образованием спин-спаренных электронных пар:



При хранении эти растворы постепенно распадаются, и окраска исчезает:



Щелочные металлы образуют ярко-окрашенные растворы не только в жидком аммиаке, но и в других донорных растворителях – аминах, простых эфирах (тетрагидрофуран). Однако, эти растворители, в отличие от NH_3 гораздо хуже сольватируют электроны, поэтому они восстанавливают щелочной металл до аниона – алкалида:



Алкалид-анионы удалось стабилизировать в твердых алкалидах – ионных соединениях с макроциклическими лигандами (криптанадами L) $[\text{CsL}]^+\text{Cs}^-$, часто они имеют бронзовый цвет. При высокой концентрации криптанда образуются электриды – в их структуре в пустотах катионной подрешетки находятся сольватированные электроны: $[\text{CsL}^+]\text{e}^-$.

4. Соединения с кислородом

Взаимодействие щелочных металлов с кислородом имеет свои особенности, связанные с возможностью образования оксидов, пероксидов и надпероксидов (супероксидов). Все эти соединения являются ионными. Оксиды содержат в анионной подрешетке ион O^{2-} , пероксиды – ион O_2^{2-} , а надпероксиды – ион O_2^- . Катионы тяжелых щелочных металлов образуют более прочную решетку с анионами, имеющими большой радиус и большой заряд, то есть с надпероксид-ионами. При уменьшении размера катиона стабильнее оказываются соединения с меньшим зарядом иона (пероксиды), а в случае лития – и с небольшим по размеру оксид-ионом. Таким образом, устойчивость соединений с увеличением размера катиона растет в ряду оксид-пероксид-надпероксид. Так, литий при сгорании на воздухе образует оксид Li_2O , натрий – пероксид Na_2O_2 (содержащий примерно 10% надпероксида), калий, рубидий и цезий – надпероксиды) MO_2 . Реакция разложения надпероксида $2\text{MO}_2 = 2\text{MO} + \text{O}_2$ происходит при температурах 100 (Na), 470 (K), 600 (Rb) и 900 (Cs)°C. Для лития надпероксид неизвестен.

О сложности и многостадийности процесса окисления щелочного металла кислородом свидетельствует факт образования субоксидов, то есть оксидов, содержащих большую долю металла по сравнению с оксидом M_2O . Субоксиды образуются при действии на щелочные металлы небольшим количеством кислорода. Оксид Cs_7O , например, состоит из отдельных атомов цезия и кластеров Cs_{11}O_3 , образованных из трех соединенных общими гранями октаэдров, внутри которых находятся атомы кислорода (рис. 2.3).

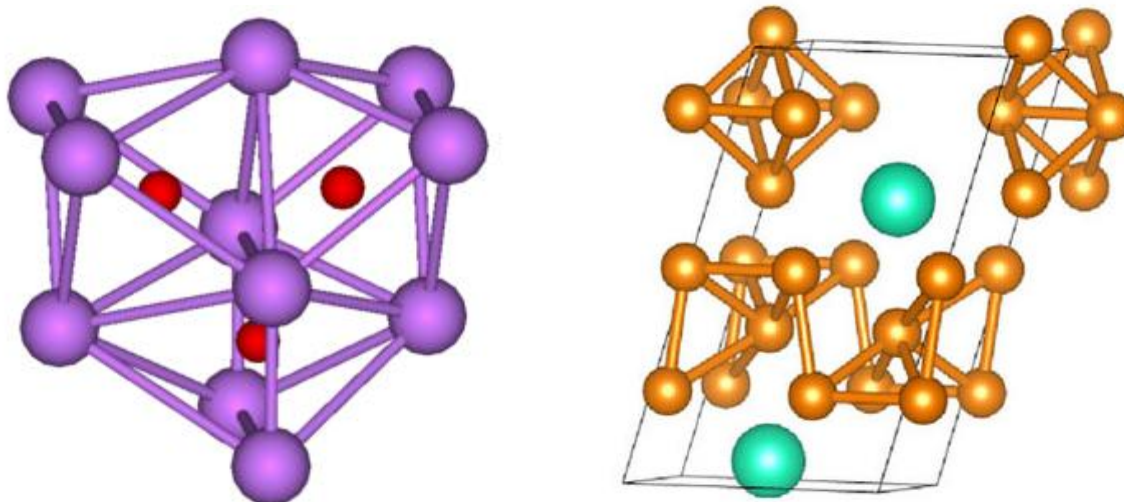
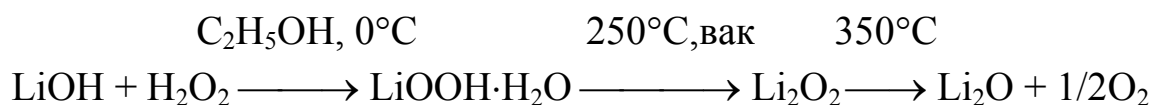
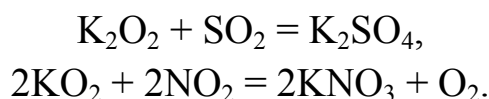


Рис. 2.3. Кластерная группировка Cs_{11}O_3 в составе субоксида цезия Cs_7O (а) и строение цезида лития Li_5Cs (б)

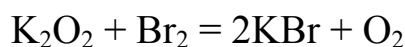
При взаимодействии концентрированного раствора пероксида водорода с едкими щелочами образуются гидраты гидропероксидов MOOH . При нагревании в вакууме они распадаются с образованием пероксидов:



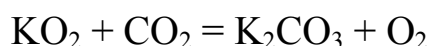
Пероксиды и надпероксиды – сильные окислители. Они способны превратить сернистый газ в сульфаты, а оксид азота(IV) в нитраты:



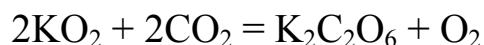
При взаимодействии с галогенами пероксиды выступают как восстановители:



Пероксиды и надпероксиды поглощают углекислый газ, это используют для регенерации кислорода в замкнутых помещениях:

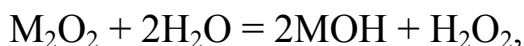


Если реакцию проводить при 0°C в абсолютном этаноле, образуется пероксокарбонат:



Это белый порошок, при нагревании разлагающийся на карбонат и кислород.

Реакция гидролиза пероксидов и надпероксидов также происходит по-разному в зависимости от температуры. При охлаждении образуется пероксид водорода:

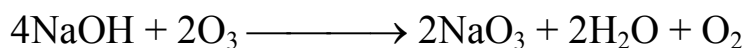


а при нагревании – только щелочь и кислород:



Еще одним типом бинарных соединений металлов 1 группы с кислородом являются озониды MO_3 , содержащие ион O_3^- . Это твердые оранжево-красные кристаллические вещества. Их получают действием на пероксид или гидроксид щелочного металла смесью озона с кислородом:

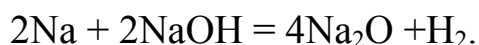
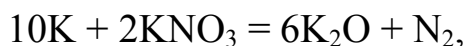
Солеобразные KO_3 , RbO_3 и CsO_3 получают действием озона на пероксиды, супероксиды или гидроксиды:



Образующаяся вода поглощается избытком щелочи. Из полученной смеси озонид экстрагируют жидким аммиаком.

Вода разлагает озониды: $4\text{MO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{MOH} + 5\text{O}_2\uparrow$. Показано, что реакция идет через образование радикалов $\cdot\text{OH}$.

Оксиды M_2O получают взаимодействием щелочного металла с нитратом или гидроксидом:



Однако в лаборатории редко прибегают к их синтезу, так как большого практического значения они не имеют. Самой устойчивой формой бинарного соединения с кислородом для тяжелых щелочных металлов являются надпероксиды, которые образуются даже при сильном нагревании оксидов этих металлов в инертной атмосфере:

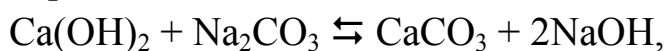


5. Гидроксиды

Гидроксиды элементов 1-ой группы представляют собой бесцветные гигроскопичные вещества, легко расплывающиеся на воздухе и постепенно превращающиеся в карбонаты. Гидроксиды щелочных металлов растворимы в воде и в спирте (растворимость значительно возрастает от LiOH к CsOH). Растворение гидроксидов в воде сопровождается выделением большого количества тепла из-за высокой энергии гидратации. Все едкие щелочи образуют устойчивые гидраты, некоторые из них выделены в твердом виде.

Наибольшее значение имеет гидроксид натрия (едкий натр, каустическая сода). Его получают электролизом раствора хлорида натрия с инертным анодом и диафрагмой, разделяющей прикатодное и прианодное пространства. Для получения чистой щелочи используют ртутный катод. При этом восстанавливающиеся на нем ионы Na^+ связываются в амальгаму, которую затем разрушают водой, выделяя гидроксид натрия. Для обезвоживания (удаления гидратной воды) щелочь выдерживают несколько часов при высокой температуре, а затем гранулируют, выливая тонкой струей на железные листы.

В лаборатории небольшое количество щелочи можно получить путем каустификации соды – кипячением извести с раствором карбоната натрия. Раньше этот способ широко использовался и в промышленности. Суть его заключается в равновесии



в котором участвуют два малорастворимых соединения – гидроксид (известь) и карбонат кальция.

Для расчета максимальной концентрации раствора щелочи, который можно получить при каустификации раствора карбоната натрия концентрацией с моль/л, введем параметр x - долю превращения соды в щелочь. Тогда условие равновесие можно выразить в виде равенства:

$$\begin{aligned} \text{ПР}(\text{CaCO}_3)/[\text{CO}_3^{2-}] &= \text{ПР}(\text{Ca(OH)}_2)/[\text{OH}^-]^2[\text{CO}_3^{2-}] = (1-x)c, \\ [\text{OH}^-] &= 2cx, \text{ т.е. } \text{ПР}(\text{CaCO}_3)/(1-x)c = \text{ПР}(\text{Ca(OH)}_2)/2cx \end{aligned}$$

Полученный расчет позволяет определить концентрацию раствора щелочи без учета испарения воды. На практике раствор концентрируют, выделяя из него твердый гидроксид натрия.

6. Соли и комплексные соединения щелочных металлов

Растворимость ионных веществ в воде зависит от действия двух противоположных факторов – разрушения кристаллической решетки и гидратации ионов. Энергия кристаллической решетки ионного кристалла обратно пропорциональна произведению радиусов ионов, а изменение энтальпии гидратации – сумме обратных радиусов катиона и аниона. Если величина энтальпии гидратации соли по модулю оказывается близка значению энергии кристаллической решетки, соль имеет низкую растворимость. Это достигается при близости ионных радиусов катиона и аниона.

Соли элементов 1 группы – это ионные кристаллические вещества, большинство из которых хорошо растворимо в воде. Исключение составляют соли, в которых наблюдается структурное соответствие размеров катиона и аниона. Это некоторые соли лития с небольшими анионами (LiF и др) и соли тяжелых щелочных металлов с крупными анионами (CsClO_4 , $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ и др).

Галогениды щелочных металлов – бесцветные тугоплавкие кристаллы, при комнатной температуре имеющие структуру NaCl . Лишь галогениды цезия CsX , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ кристаллизуются в кубической объемно-центрированной решетке. Однако изменение температуры и давления приводит к полиморфным переходам между двумя структурными типами: так хлорид цезия при нагревании до 445°C приобретает структуру NaCl , а хлорид рубидия при высоком давлении становится изоструктурным CsCl .

Температура плавления галогенидов коррелирует с энергией кристаллической решетки (рис. 2.4), которая возрастает с уменьшением размера катиона. Среди галогенидов всех щелочных металлов наибольшую энергию решетки имеют фториды, а наименьшую – иодиды.

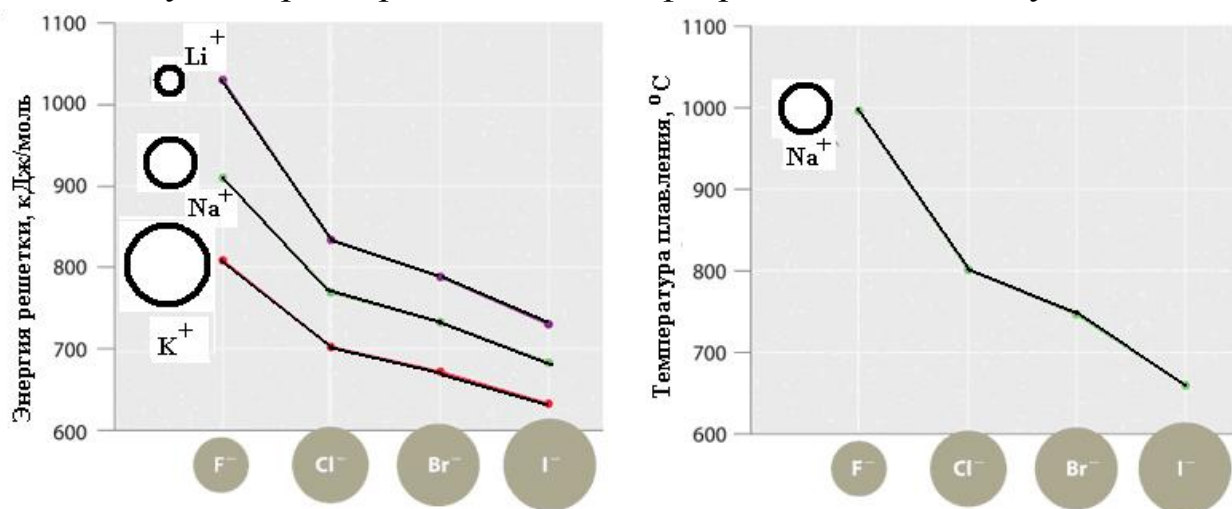
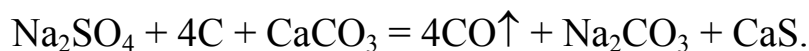


рис. 2.4. Изменение энергии кристаллической решетки галогенидов щелочных металлов и температур плавления галогенидов натрия

Сульфаты, фосфаты, карбонаты и силикаты щелочных металлов (за исключением карбоната лития) плавятся без разложения. Термическая устойчивость солей нитратов возрастает с ростом ионного радиуса металла. Важное практическое значение имеет карбонат натрия – сода. Его используют в качестве сырья при производстве стекла, а также для умягчения воды, в качестве щелочного реагента.

Первый промышленным способ производства соды был разработан Н. Лебланом в 1791 году. Он заключался в прокаливании при температуре 1000°C обезвоженного мирабилита с углем и известняком, взятым в избытке:



Полученный твердый продукт обрабатывают горячей водой, при этом сода переходит в раствор, а сульфид кальция связывается с известью (она образуется при разложении части известняка), превращаясь в нерастворимый твердый остаток.

В 1861 г бельгийский инженер Э. Сольвэ взял патент на производство соды по аммиачному способу. Разработанный им метод быстро вытеснил сульфатный метод Леблана. Он основан на низкой растворимости гидрокарбоната натрия в концентрированных солевых растворах. По методу Сольвэ концентрированный водный раствор поваренной соли последовательно насыщают аммиаком и углекислым газом. Происходит обратимая реакция



равновесие которой смещается вправо по мере того, как гидрокарбонат натрия (питьевая или пищевая сода) выпадает в осадок, который отделяют фильтрованием.

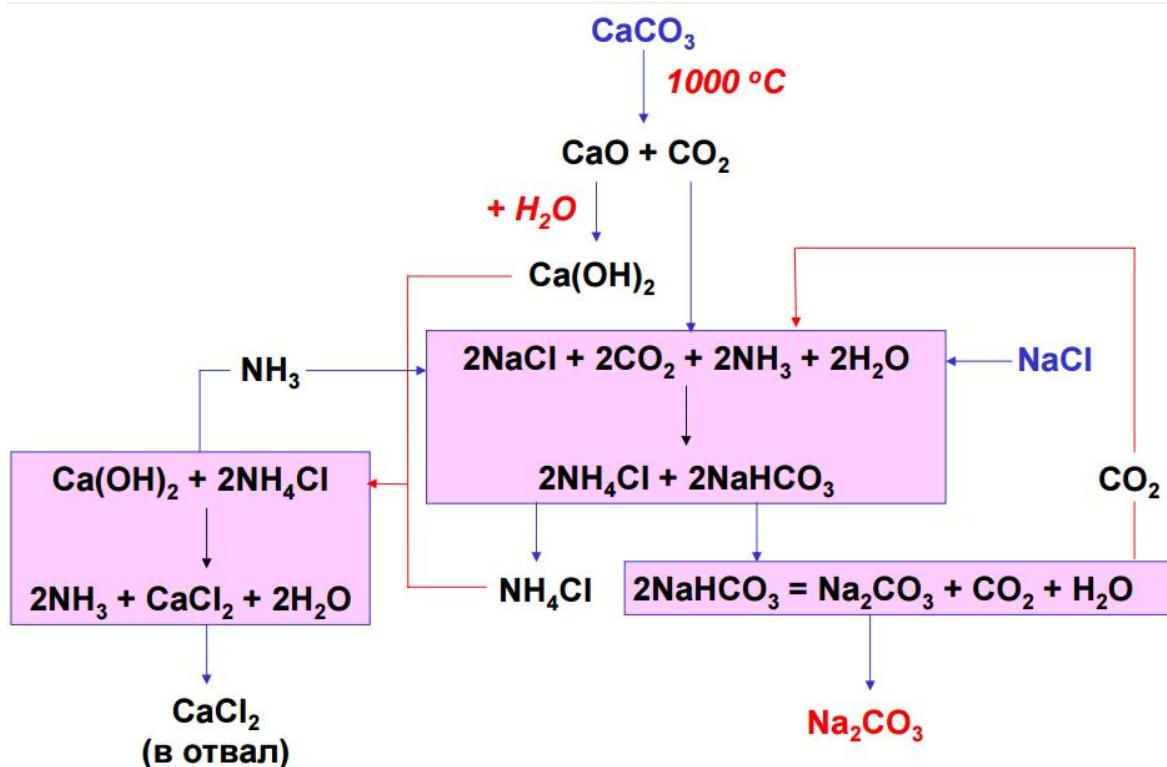


Рис. 2.5. Схема производства соды по методу Сольвэ

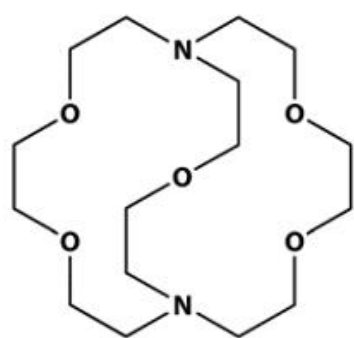
Реакция протекает с выделением тепла, которое отводят, чтобы не вызвать смещения равновесия влево. Затем питьевую соду кальцинируют – нагревают до 140°C:



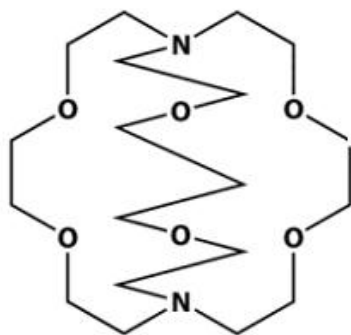
Циклическая схема процесса (рис. 2.5) предполагает выделение аммиака из фильтрата действием на него извести. Осажденный карбонат кальция служит источником углекислого газа. Таким образом, единственным отходом содового производства является хлорид кальция, который идет в отвал. Его используют для создания средств для борьбы с гололедом.

Метод Сольвэ не удастся использовать для получения гидрокарбонатов других щелочных металлов: соль лития неустойчива, а гидрокарбонаты калия, рубидия и цезия имеют высокую растворимость в воде и в условиях процесса Сольвэ не выпадают в осадок. Карбонат калия K_2CO_3 («поташ») получают как побочный продукт переработки нефелиновых руд на глинозем.

Комплексные соединения щелочных металлов, в целом, обладают низкой устойчивостью, которая уменьшается с ростом ионного радиуса. Уже было отмечено, что наиболее прочные кристаллогидраты образуют соли лития – иона с наименьшим радиусом. Жесткость электронной оболочки обуславливает высокое сродство щелочных металлов к жестким основаниям – фтору и кислороду. Поэтому аммиакаты щелочных металлов в водных растворах неизвестны. Важную роль играют комплексы с макроциклическими лигандами, на устойчивость которых влияет соотношение размера катиона с размером полости. Так, циклический полиэфир 18-краун-6 образует наиболее устойчивые комплексы с ионами калия, а меньший по размеру 12-краун-4 лучше связывает ионы натрия. Комплексы щелочных металлов с краун-эфирами благодаря наличию лиганда с метиленовыми группами, имеют высокое сродство к органическим растворителям. Это демонстрирует эффектный опыт по растворению перманганата калия в бензоле при добавлении краун-эфира. При помощи краун-эфиров соли щелочных металлов удастся перевести в среду с малой полярностью. Еще большей устойчивостью обладают комплексы щелочных металлов с криптандами (рис. 2.6). Устойчивость этих комплексов избирательна по отношению к определенному щелочному металлу, радиус которого наилучшим образом соответствует размеру полости криптанда.



2.2.1 crypt 2



2.2.2 crypt 3

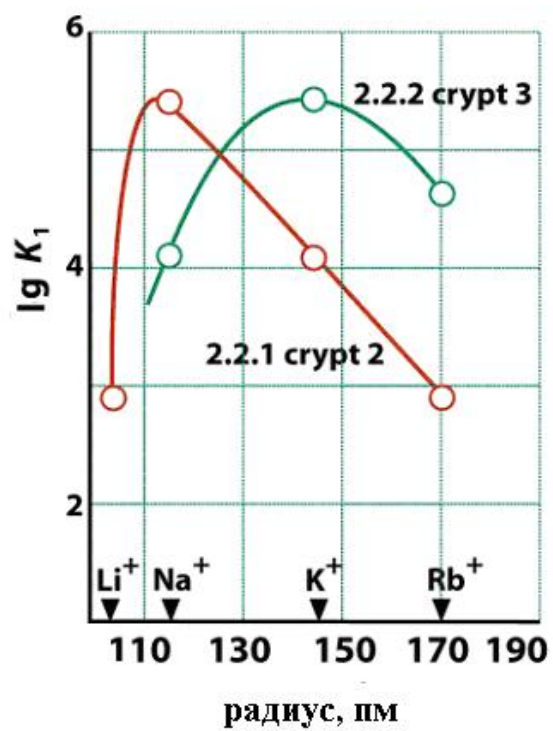


Рис. 2.6. Устойчивость комплексов щелочных металлов с криптандами

Глава 3. Химия элементов 2-ой группы.

1. Общая характеристика.

Вторую группу Периодической системы элементов формально можно разделить на «типические» элементы (Be, Mg) и щелочноземельные металлы (Ca, Sr, Ba, Ra). Термин «щелочноземельный» - исторический, он означал, что гидроксиды этих элементов – щелочи, а их оксиды напоминают «земли», то есть тугоплавкие не разлагающиеся при прокаливании вещества (SiO_2 – кремнезем, Al_2O_3 – глинозем). Если обратиться к химии элементов 2 группы, то правильнее выделять семейство щелочноземельных металлов и бериллий, а магний рассматривать как элемент, в чем-то напоминающий каждое из них.

Таблица 3.1. Свойства элементов 2-ой группы.

Свойство	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Атомный номер, Z	4	12	20	38	56	88
Электрон. конфигурация	$[\text{He}]2s^2$	$[\text{Ne}]3s^2$	$[\text{Ar}]4s^2$	$[\text{Kr}]5s^2$	$[\text{Xe}]6s^2$	$[\text{Rn}]7s^2$
Металлический радиус $r_{\text{мет}}^*$, нм	0,112	0,160	0,197	0,215	0,224	—
Ионный радиус $r_{\text{ион}}^{**}$, нм	0,027	0,072	0,100	0,126	0,142	0,148
Первый потенциал ионизации I_1 , кДж/моль	899,5	737,7	589,8	549,5	502,8	509,3
Второй потенциал ионизации I_2 , кДж/моль	1757	1451	1145	1064	965,2	979,0
Третий потенциал ионизации I_3 , кДж/моль	14850	7733	4912	4138	3619	3300
Электроотрицательность по Полингу	1,57	1,31	1,0	0,95	0,89	0,90
Электроотрицательность по Оллреду-Рохову	1,47	1,23	1,04	0,99	0,97	0,97
Окраска пламени	—	—	кирпично-красная	карминово-красная	желто-зел.	пурпур.-красная

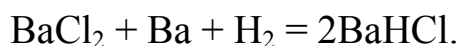
* - для к.ч. 12

** - для Be^{2+} - к.ч. 4, для других M^{2+} ионов – к.ч. 6

Электронная конфигурация (табл. 3.1) элементов 2 группы характеризуется наличием двух спаренных валентных электронов, что исключает ковалентное взаимодействие между атомами этих металлов в газовой фазе.

Вниз по группе наблюдается увеличение атомного и ионного радиусов, понижение потенциалов ионизации. Общая закономерность оказывается нарушенной у радия: его первые два потенциала ионизации оказываются выше, чем у бария. Это объясняется эффектом инертной $6s^2$ -пары, которая затянута под экран заполненной d-оболочки предвнешнего слоя. Стандартный электродный потенциал Ra^{2+}/Ra (–2,916 В) также оказывается несколько выше, чем у бария (–2,920 В).

Очень высокие значения третьего потенциала ионизации доказывают невозможность отрыва третьего электрона у элементов второй группы в химических реакциях. В то же время принципиального «запрета» на степень окисления +1 у них нет. Путем восстановления оксида бериллия бериллием получено соединение бериллия(I) Be_2O . Однако предпринятые попытки восстановить галогениды щелочноземельных металлов нагреванием их с простыми веществами в токе водорода привели лишь к образованию смешанных галогенидов-гидридов, в которых степень окисления металла равна +2:



Молекулы моногалогенидов MCl зафиксированы лишь в газовой фазе, время их жизни невелико.

Химия типического элемента бериллия заметно отличается от других элементов группы (рис. 3.1). Это связано с небольшим ионным радиусом Be^{2+} при сравнительно высоком заряде иона, что приводит к высокой доли ковалентности в соединениях. В образовании ковалентной связи могут задействованы только 4 орбитали второго уровня, поэтому число ковалентных связей, образуемых бериллием, не может быть больше 4. Это проявляется в строении даже наиболее «ионных» соединений – оксида BeO и фторида BeF_2 . Соединения щелочноземельных металлов – ионные, они имеют высокие координационные числа (6, 8, 10 даже 12). Магний занимает промежуточное положение, хотя больше тяготеет к кальцию, чем к бериллию.

Соли щелочноземельных металлов вызывают окрашивание пламени в характерные цвета, однако окраска возникает из-за переходов

электронов в частицах MCl и MOH , что объясняет небольшое отличие в окраске пламени, при внесении в него хлоридов и гидроксидов.

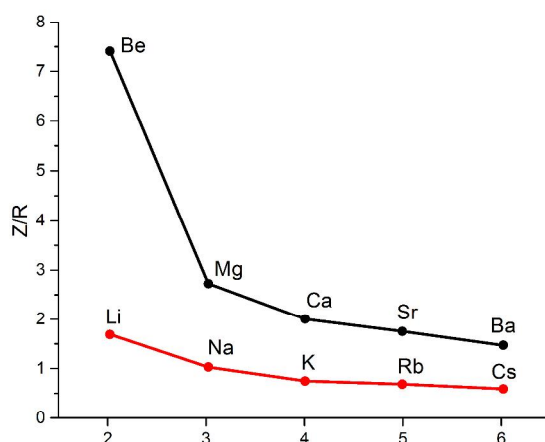


Рис. 3.1. Изменения ионного потенциала в зависимости от номера периода в 1 и 2 группах (для сравнения для Al - 5.7, Be - 5.9)

Из элементов 2 группы в природе наиболее распространены магний и кальций, которые преимущественно находятся в форме карбонатов — кальцита CaCO_3 , образующего залежи мела, мрамора и известняка и доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. Сульфат магния содержится в морской воде, а сульфат кальция образует залежи гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Стронция и бария в земной коре существенно меньше. Важнейшие их минералы — это сульфаты целестин SrSO_4 и барит BaSO_4 . Бериллий — редкий элемент, его важнейший минерал — алюмосиликат берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$. Радиоактивный элемент радий образуется при распаде урана и накапливается в урановых рудах.

Ионы кальция играют важную роль в формировании костной ткани, они участвуют в процессе свертывания крови, в передаче нервных импульсов. Ионы магния активирует многие ферментные системы, входит в состав хлорофилла. Ионы бериллия, стронция и бария токсичны для организма. Токсичность солей бария объясняется тем, что размер иона бария совпадает с размером иона калия, с которым он конкурирует в биохимических процессах. Токсичность бериллия связана с его способностью прочно координировать фосфаты, играющие важную роль в процессах накопления энергии.

2. Бериллий и алюминий – сходства и различия

По многим свойствам бериллий гораздо больше тяготеет к алюминию, чем к соседнему магнию, это еще один пример диагонального сходства. В рамках ионной модели оно объясняется одинаковой поверхностной плотностью заряда на ионах Be^{2+} и Al^{3+} . Ее можно охарактеризовать через ионный потенциал, то есть отношение заряда к радиусу. Отношение ионных потенциалов бериллия и алюминия близко к 1. Однако эта модель не учитывает высокую долю ковалентности в соединениях бериллия.

Перечислим основные проявления диагонального сходства:

- металлы покрыты пленкой оксида, которая препятствует его окислению на воздухе;
- металлы пассивируются в концентрированной азотной кислоте;
- оксиды тугоплавки, нелетучи, не растворяются в растворах кислот и щелочей;
- металлы реагируют с щелочами с выделением водорода;
- гидроксиды металлов амфотерны, хотя основные свойства у гидроксида бериллия выражены сильнее, чем у гидроксида алюминия;
- соли сильно подвержены гидролизу;
- безводные галогениды склонны к полимеризации, имеют высокую кислотность, хорошо растворимы в органических растворителях;
- карбиды при гидролизе образуют метан.

Близость свойств бериллия и алюминия осложняет разделение соединений этих элементов при промышленной переработке берилла. По одному из методов концентрат берилла длительно нагревают с концентрированной серной кислотой:



При обработке полученного продукта водой в раствор переходят сульфаты бериллия и алюминия, а оксид кремния выпадает в осадок. Раствор упаривают, а затем добавляют в него сульфат аммония и охлаждают. Сульфат алюминия выделяется в виде двойной соли - алюмоаммонийных квасцов $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, а сульфат бериллия остается в растворе. Однако, описанный способ не приводит к полному разделению элементов, так как часть ионов алюминия удерживается в растворе. Разделить ионы алюминия и бериллия также возможно, добавив

в раствор избыток карбоната аммония. При этом гидроксид алюминия выпадает в осадок, а бериллий остается в растворе в виде карбонатного комплекса. Часто на заводах перед кислотным вскрытием берилл подвергают спеканию с известняком. Это облегчает последующие операции.

Щелочное вскрытие предполагает спекание концентрата руды с содой или поташом:



При обработке горячей водой бериллат полностью гидролизует, образуя осадок гидроксида, а алюминат остается в растворе.

В промышленности нашло применение и вскрытие берилла спеканием с гексафторосиликатом натрия:



Разделение основано на том, что образующиеся фторидные комплексы бериллия и алюминия имеют различную растворимость: фторобериллат в отличие от криолита хорошо растворим в воде.

3. Простые вещества

3.1. Физические свойства

В свободном виде элементы 2 группы – это серебристо-белые металлы, более твердые и более тугоплавкие, чем щелочные. Немонотонный характер изменения температур плавления объясняется как различным электронным строением (у щелочноземельных металлов есть вакантный d-подуровень), так и различными типами кристаллических решеток (Be, Mg – ГПУ, Ca, Sr – ГЦК, Ba – ОЦК). В целом, металлическая связь в металлах 2 группы существенно прочнее, чем в щелочных металлах, так как в ее формировании участвуют оба валентных электрона, а расстояния между ядрами благодаря орбитальному сжатию становятся короче.

3.2. Химические свойства. Получение

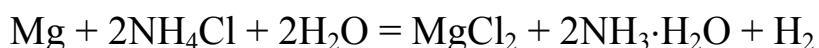
Все металлы 2 группы обладают высокой химической активностью, которая последовательно возрастает от бериллия к радию. Это наглядно выражается в способности к взаимодействию с водой. Бериллий реагирует только с сильно перегретым водяным паром, магний с кипящей водой, а щелочноземельные металлы подобно щелочным вытесняют водород из воды уже на холоду. Реакционная способность бериллия на практике

оказывается ниже ожидаемой благодаря наличию тонкой оксидной пленки, которая прочно связана с поверхностью металла. Все металлы при нагревании в кислороде сгорают, образуя оксиды MO , однако бериллий воспламеняется лишь при $900^{\circ}C$. В продуктах сгорания металлов на воздухе наряду с оксидом присутствует нитрид M_3N_2 , причем радий при хранении на воздухе покрывается черной пленкой, целиком состоящей из нитрида.

Таблица 3.2. Некоторые свойства металлов 2-ой группы M и их ионов M^{2+} .

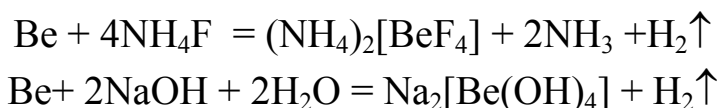
Свойство	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Энтальпия атомизации $\Delta_a H^{\circ}(25^{\circ}C)$, кДж/моль	324	146	178	164	178	130
Температура плавления $T_{пл}$, $^{\circ}C$	1289	650	842	769	729	700
Температура кипения $T_{кип}$, $^{\circ}C$	2472	1090	1494	1382	1805	≈ 1500
Плотность, г/см ³	1,85	1,74	1,54	2,63	3,76	6
Стандартная энтальпия гидратации M^{2+} $\Delta_{гидр} H^{\circ}(25^{\circ}C)$, кДж/моль	-2500	-1931	-1586	-1456	-1316	–
Стандартный потенциал восстановления $E^{\circ}_{M^{2+}/M}$, В	-1,85	-2,37	-2,87	-2,89	-2,90	-2,92

Все металлы реагируют также с галогенами, серой, углеродом, азотом, фосфором, растворами кислот, причем магний растворяется даже с растворе хлорида аммония, имеющем слабо кислую реакцию среды:

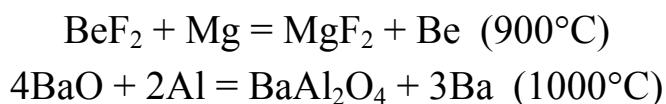


Реакция с водородом с образованием солеобразных гидридов MH_2 легко протекает только с участием щелочноземельных металлов, магний дает гидрид лишь в жестких условиях ($300^{\circ}C$, 200 атм), бериллий с водородом не реагирует. Различие между металлами 2 группы наглядно иллюстрируют образуемые ими карбиды. Бериллий образует метанид Be_2C , а магний и щелочноземельные металлы – ацетилениды MC_2 . Для магния известен также карбид Mg_2C_3 , при гидролизе дающий пропин.

Для бериллия характерно образование комплексных соединений. Они образуются при взаимодействии металла с растворами фторида аммония или щелочей:

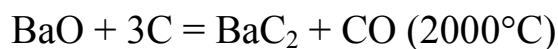


Металлы 2 группы получают металлотермическим восстановлением оксидов (Mg, Sr, Ba), безводных фторидов (Be) или электролизом безводных хлоридов (все металлы). При восстановлении оксидов используют алюминий, причем часть оксида металла, подвергающегося восстановлению, связывается в алюминат:



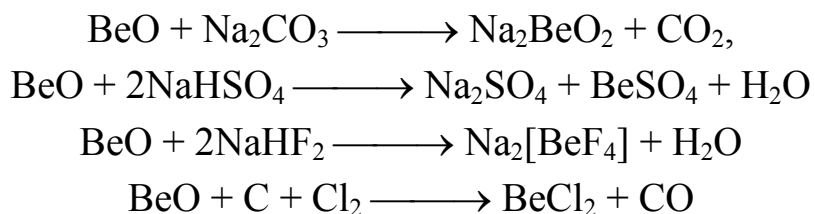
Для более полной отгонки паров металла процесс часто проводят в вакууме.

Попытка восстановить металл коксом приводит к образованию карбида:



4. Соединения с кислородом

Оксиды металлов 2 группы – белые тугоплавкие порошки со структурой NaCl, лишь оксид BeO имеет структуру вюрцита. При движении вниз по группе температуры плавления изоструктурных оксидов понижаются (от 2800°C у MgO до 1920°C у BaO), что объясняется уменьшением энергии кристаллической решетки с ростом размера катиона. Реакционная способность оксидов, напротив, в этом ряду возрастает. Оксид бериллия благодаря своей структуре оказывается инертным к действию растворов кислот и щелочей. Для перевода его в растворимое состояние необходимо прибегать к сплавлению с щелочными (NaOH, Na₂CO₃), кислотными (NaHSO₄) реагентами, а также с гидрофторидами (NaHF₂). Эффективным оказывается также хлорирование смеси оксида с восстановителем (коксом):



Реакционная способность оксида магния MgO зависит от его термической предыстории. Если вещество было получено при низкой температуре (например, осторожной дегидратацией гидроксида магния), оно энергично реагирует с водой. Такой оксид в технике называют «легкой» магнезией. В противоположность ей, «тяжелая» магнезия,

полученная прокаливанием при высокой температуре, с водой не реагирует. Различное поведение «легкой» и «тяжелой» магнезии объясняется не различной их структурой, а состоянием поверхности. В «легкой» магнезии поверхность содержит активные центры, включающие в свой состав небольшое количество ОН групп, которые и играют главную роль в инициировании процесса взаимодействия с водой.

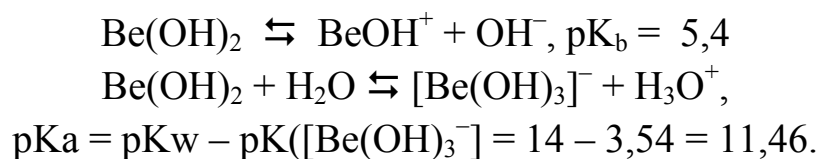
Оксиды щелочноземельных металлов бурно реагируют с водой, превращаясь в гидроксиды.

Пероксиды металлов 2 группы менее устойчивы, чем перекисные соединения щелочных металлов. Это препятствует их образованию при горении простых веществ. Термическая устойчивость пероксидов возрастает с ростом радиуса атома: для Be пероксид не получен, MgO_2 разлагается при $300^\circ C$, CaO_2 при $380^\circ C$, SrO_2 при $480^\circ C$, BaO_2 при $790^\circ C$. Пероксиды получают в виде гидратов при действии на растворы гидроксидов перекисью водорода. Осторожным нагреванием их обезвреживают. Пероксид бария получают нагреванием оксида бария на воздухе при $500^\circ C$. При повышении температуры до $800^\circ C$ реакция идет в обратную сторону, что раньше использовали для выделения кислорода из воздуха. Оксид стронция также может быть превращен в пероксид, но под высоким давлением кислорода. Все пероксиды – ионные вещества, разлагающиеся водой подобно пероксидам щелочных металлов. Смесь порошка магния с пероксидом бария при нагревании дает вспышку, что используют для инициирования некоторых реакций.

5. Гидроксиды

Гидроксиды металлов 2 группы представляют собой белые твердые вещества. С ростом порядкового номера элемента возрастает растворимость в воде, усиливаются основные свойства, растет термическая устойчивость (табл. 3.3).

Гидроксид бериллия $Be(OH)_2$ амфотерен, но с преобладанием основных свойств:



При растворении в щелочах он образует тетрагидроксидбериллаты $M_2[Be(OH)_4]$, при сплавлении со щелочами и оксидами активных металлов – бериллаты, например, K_2BeO_2 , $K_4Be_3O_5$, $SrBe_3O_4$, $Ba_5Be_3O_8$,

$\text{Na}_6\text{Be}_8\text{O}_{11}$ и др. В структуре K_2BeO_2 присутствуют анионы $[\text{Be}_2\text{O}_4]^{2-}$, представляющие собой два треугольника $[\text{BeO}_3]$, соединенные общей стороной, в то время как аналогичный по составу бериллат натрия содержит линейные ионы $[\text{Be}_4\text{O}_8]^{8-}$, состоящие из двух треугольников $[\text{BeO}_3]$ (по краям) и двух тетраэдров $[\text{BeO}_4]$ (в центре), соединенных общими сторонами. Таким образом, атомы бериллия в бериллатах имеют координационные числа три и четыре.

В водных растворах бериллаты сильно гидролизованы, а при кипячении разбавленных растворов полностью разлагаются на щелочь и осадок гидроксида бериллия. Гидроксид магния – это основание средней силы, оно сильнее водного раствора аммиака ($\text{pK}_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 4,75$). Поэтому гидроксид магния не удастся полностью осадить из растворов солей действием на них аммиаком. По этой же причине гидроксид магния растворим в растворах аммонийных солей. Гидроксиды щелочноземельных металлов – сильные основания. Водный раствор гидроксида кальция называют известковой водой, а гидроксида бария – баритовой водой. Гидроксиды всех элементов 2 группы поглощают из воздуха углекислый газ, образуя карбонаты.

Таблица 3.3. Свойства гидроксидов элементов 2 группы

Гидроксид	Растворимость г/100г H_2O , 20°C	$\text{pK}_{b,1}$	Температура разложения* °C	Реагент для осаждения гидроксида	Реагенты, вступающие в реакцию с гидроксидом
$\text{Be}(\text{OH})_2$	$3,16 \cdot 10^{-7}$	5,4	140	NH_3	H^+ , OH^-
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$8,7 \cdot 10^{-4}$	1,8	300	NaOH	H^+ , NH_4^+
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$9,3 \cdot 10^{-2}$	1,4	390	NaOH конц	H^+ , NH_4^+
$\text{Sr}(\text{OH})_2$	1,7	0,3	466	NaOH конц	H^+ , NH_4^+
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	3,4	0,15	700	NaOH конц	H^+ , NH_4^+

* температура, при которой $p(\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ мм Hg}$

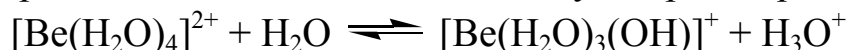
6. Соли и комплексные соединения

С увеличением ионного радиуса энергия гидратации ионов M^{2+} резко уменьшается, что приводит к понижению устойчивости кристаллогидратов, а также к увеличению энергии кристаллической решетки и уменьшению растворимости. Так, сульфат и фторид бериллия хорошо растворимы в воде, образуют кристаллогидраты, у магния

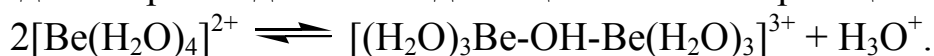
растворим только сульфат, а у щелочноземельных металлов фториды и сульфаты нерастворимы, причем соли стронция и бария выделяются из раствора без кристаллизационной воды. Некоторое увеличение растворимости фторидов в ряду щелочноземельных металлов можно объяснить возрастанием структурного несоответствия между сравнительно небольшим фторид-ионом и катионом металла.

Соли бериллия и в меньшей степени магния в водных растворах гидролизуются. Гидролиз солей металлов – это сложный протолитический процесс, сопровождающийся поликонденсацией. Он завершается образованием аморфного осадка гидроксида, однако часто процесс останавливается на более ранних стадиях возникновения полиядерных оксо- или гидроксокомплексов.

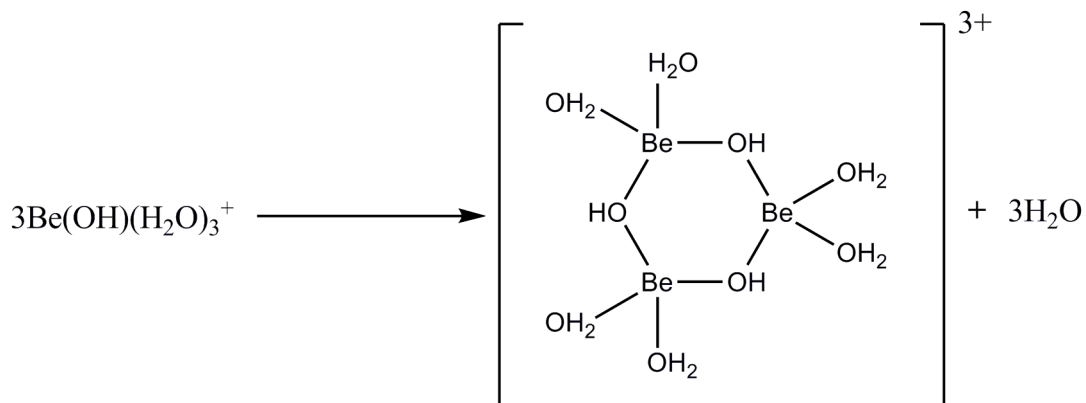
В слабокислой среде гидратированные ионы $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ выступают как кислота Бренстеда по отношению к молекулам растворителя:



Образующиеся гидроксокомплексы склонны к поликонденсации – объединению, сопровождающемуся потерей одной или нескольких молекул воды. сопровождается конденсацией и полимеризацией:



В слабокислой среде в растворах солей бериллия наиболее устойчивыми являются циклические тримеры:



Такой катион недавно удалось выделить в виде пикрата. Исторически стадию образования полиядерных гидроксокомплексов называют оляцией.

Со временем раствор самоподкисляется за счет превращения части мостиковых гидроксильных групп в оксо-мостики Be-O-Be:



Такие процессы называют в химии «старением» или оксоляцией, они ускоряются при повышении температуры или добавлении ионов OH^- ,

сдвигающих равновесие вправо. Помимо циклических тримеров в растворах солей бериллия присутствуют и линейные катионные полиядерные оксо- и гидроксикомплексы (рис. 3.2), которые при добавлении щелочи приобретают электронейтральность и формируют аморфный осадок гидроксида. Часто он содержит в своем составе молекулы воды, которые удерживаются ОН-группами за счет системы водородных связей, а также захватывает анионы, присутствующие в растворе. При хранении под слоем растворителя осадок постепенно изменяется – он кристаллизуется, подвергается «старению», его реакционная способность понижается. Для проведения реакций в растворах используют свежесоздаваемый гидроксид, тщательно промытый на фильтре дистиллированной водой с целью удаления адсорбированных анионов соли.

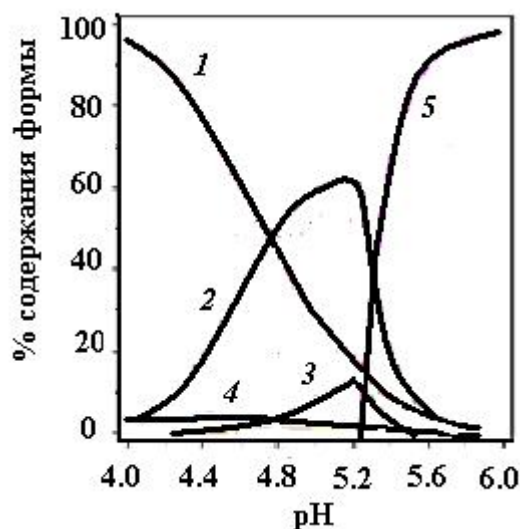


Рис. 3.2. Распределительная диаграмма форм в водном 0,01М растворе перхлората бериллия в зависимости от pH (1 – $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, 2 – $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$, 3 – $[\text{Be}_5(\text{OH})_6]^{4+}$, 4 – $[\text{Be}_2(\text{OH})]^{3+}$, 5 – $\text{Be}(\text{OH})_2$)

Соли магния гидролизуются в меньшей степени, чем соли бериллия. В образующихся аква- и гидроксикомплексах координационное число металла равно 6. Из насыщенного раствора хлорида магния кристаллизуется гексагидрат, представляющий собой аквакомплекс $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$. При его нагревании происходит полный необратимый гидролиз в собственной кристаллизационной воде. На конечной стадии процессов оляции и оксоляции образуется оксохлорид, а в случае солей кислородсодержащих кислот – оксид магния. Для получения безводного хлорида магния используют несколько подходов (Рис. 3.3).

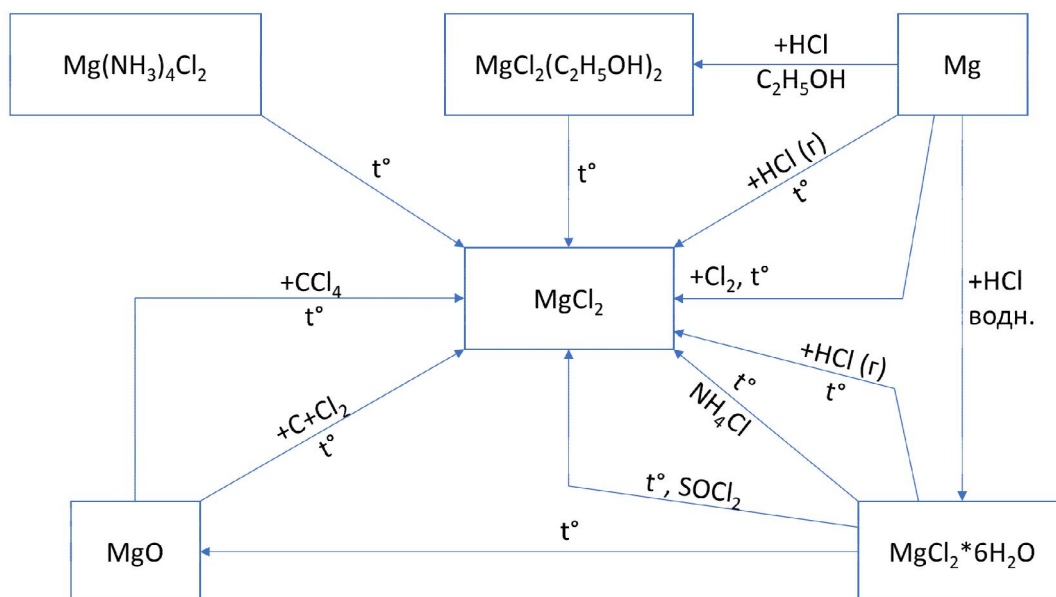
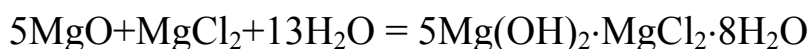


Рис. 3.3. Методы получения безводного хлорида магния

Это синтез в неводных средах, а также дегидратация кристаллогидрата под действием осушителей (хлористый тионил SOCl_2) или при нагревании в токе хлороводорода. В присутствии HCl равновесие гидролиза смещается влево, тем самым гидролиз подавляется. Этот метод нельзя использовать для дегидратации солей, в которых гидролиз протекает в значительной степени (BeCl_2).

Концентрированные растворы хлорида магния способны растворить значительные количества оксида магния. Раствор постепенно «схватывается», приобретая высокую твердость благодаря образованию конгломерата основных солей, например,



Полученный таким образом материал («магнезиальный цемент») используют в строительстве.

Безводный фторид бериллия, получаемый разложением тетрафторобериллата аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4]$, имеет полимерное строение. Фториды остальных металлов 2 группы – ионные соединения со структурой флюорита ($\text{KЧ}(\text{M}) = 8$, $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) и рутила (Mg , $\text{KЧ} = 6$), плохо растворимые в воде. Остальные галогениды металлов 2 группы, напротив, обладают большим сродством к воде, что характеризуется не только их высокой растворимостью, но и гигроскопичностью безводных солей. Безводный хлорид кальция используют в качестве осушителя,

набивая гранулами этой соли «хлоркальциевые трубки». Отработанные гранулы хлорида кальция регенерируют прокаливанием.

Соли металлов 2 группы и слабых кислот в растворах сильно гидролизуются. Так, из раствора не удастся выделить сульфиды MS, которые получают твердофазно. При действии на раствор соли бериллия и магния раствором сульфида аммония происходит гидролиз:



Щелочноземельные металлы дают в этих условиях гидросульфиды, растворимые в воде.

Ацетат бериллия $\text{Be}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ удастся получить только в безводной среде. Аморфный осадок, образующийся при действии на гидроксид бериллия концентрированной уксусной кислоты при слабом нагревании превращается в устойчивую оксо соль $[\text{Be}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_6]$ (рис. 3.4). В структуре $[\text{Be}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_6]$ центральный атом кислорода связан с четырьмя атомами бериллия, каждый из которых имеет координационное число 4. Центральный атом кислорода оказывается расположен в тетраэдре из четырех атомов бериллия. Оксоацетат растворим в органических растворителях, а при нагревании возгоняется.

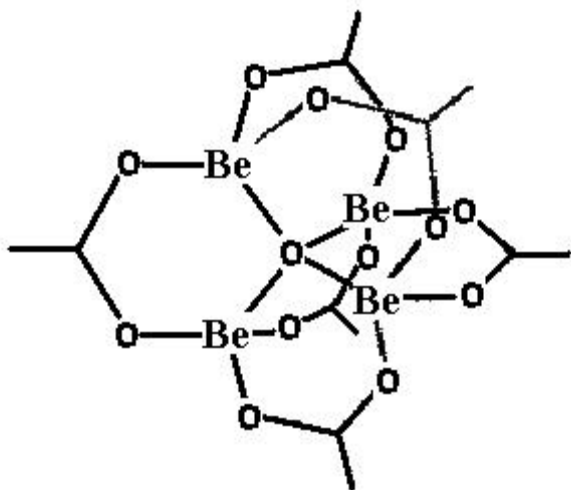
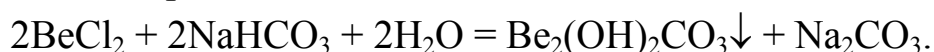


Рис. 10.4. Строение оксоацетата бериллия

Карбонаты металлов MCO_3 малорастворимы в воде, причем растворимость их уменьшается с ростом размера катиона, что свидетельствует об увеличении энергии кристаллической решетки. Эти вещества при нагревании разлагаются, причем их термическая устойчивость определяется величинами энергий кристаллических решеток как исходных карбонатов, так и оксидов. Значения температур разложения составляют $<100^\circ\text{C}$ для Be, 540°C для Mg, 900°C для Ca,

1290°C для Sr и 1360°C для Ba. Средний карбонат бериллия известен только в виде гидрата, образующегося при пропускании углекислого газа через суспензию гидроксида. При попытке обезвоживания он разлагается. Для всех металлов кроме бериллия в растворах известны гидрокарбонаты, которые не удается выделить в твердом виде. При попытке синтез гидрокарбоната бериллия по обменной реакции с использованием избытка гидрокарбоната натрия в осадок выпадает основная соль:



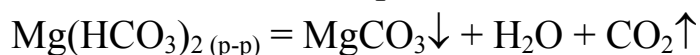
Соли магния и щелочноземельных металлов дают осадок среднего карбоната только при стоянии или при кипячении:



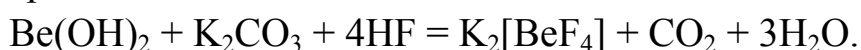
Основные карбонаты играют большую роль в химии типических элементов группы. Обычно их получают действием на растворы солей металлов карбонатами натрия или аммония. Состав выпадающих аморфных осадков непостоянен и только со временем они образуют кристаллические фазы. Известно, что соли бериллия образуют гидроксикарбонат $\text{Be}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, а из растворов солей магния выделяется соль более сложного состава



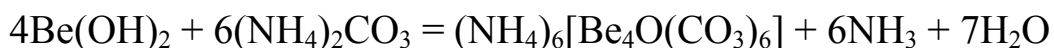
Заметим, что выделяющийся гидроксикарбонат бериллия более «основен», то есть содержит большее число OH групп в пересчете на один атом металла. Это объясняется тем, что соли бериллия гидролизваны сильнее солей магния. Фильтрат, полученный после отделения осадка основного карбоната магния, еще содержит ионы магния, в чем можно убедиться, прокипятив раствор. Нагревание приведет к разрушению гидрокарбоната магния и выделению средней соли:



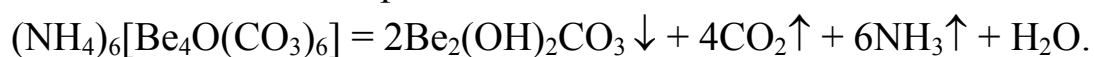
Устойчивость комплексных соединений напрямую коррелирует со степенью ионности связи металл-лиганд. Наиболее стабильны комплексы бериллия. В щелочных растворах бериллий находится в форме тетраэдрических тетрагидроксикарбонатов-ионов $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$, в присутствии избытка фторид-ионов образуются тетрафторбериллаты $[\text{BeF}_4]^{2-}$. Они могут быть выделены из раствора в виде солей сильной неустойчивой тетрафтороборной кислоты:



При действии на гидроксид или основной карбонат бериллия избытком карбоната аммония или карбоната щелочного металла образуется раствор, содержащий анионные карбонатные комплексы бериллия. Принято считать, что простейшие из них имеют формулу $[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, однако исследования показали, что в растворах преобладают ионы $[\text{Be}_4\text{O}(\text{CO}_3)_6]^{6-}$ со структурой близкой оксоацетату:



При кипячении раствора карбонатные комплексы легко разлагаются, превращаясь в основной карбонат:



В отличие от бериллия ионы магния образуют комплексы лишь в концентрированных растворах карбонатов щелочных металлов. Взаимодействие осложняется тем, что образующиеся соединения, например, $\text{K}_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2]$, малорастворимы, так как имеют полимерное строение.

Описанные выше комплексные соединения бериллия и магния легко разрушаются при подкислении. Более устойчивы комплексы с порфиринами – плоскими циклическими полидентатными лигандами. Примером такого соединения служит хлорофилл – порфириновый комплекс магния.

Глава 4. Химия элементов 13 группы.

1. Общая характеристика

Элементы 13-ой группы принято разделять на типические (бор В, алюминий Al), расположенные в малых периодах, и находящиеся в больших периодах «постпереходные» элементы галлий Ga, индий In, таллий Tl) – в Периодической системе они находятся сразу за d-металлами. В основном состоянии все они имеют общую электронную конфигурацию внешнего слоя ns^2np^1 , но разный тип «электронной подкладки». У типических элементов валентным электронам предшествует жесткая 8-электронная оболочка инертного газа, а у элементов семейства галлия – рыхлая 18-электронная «подкладка» с общей конфигурацией $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}$. Именно поэтому характер изменения энергий ионизации (табл. 4.1) теряет монотонность, наблюдаемую у элементов 1 и 2 групп. Особенно наглядно это проявляется при анализе характера изменения суммы трех энергий ионизации (рис. 4.1). Эта немонотонность есть следствие несогласованного действия двух факторов: (а) последовательного уменьшения энергии ионизации с ростом номера периода и (б) увеличения энергии ионизации при появлении полностью заполненной $(n-1)d^{10}$ (у Ga) и $(n-2)f^{14}$ (у Tl) оболочек. В то же время, монотонность в изменении энергии ионизации наблюдается в ряду В – Al – Sc – Y – La, то есть при рассмотрении типических элементов 13 группы вместе с элементами 3 группы. В химии этих элементов, особенно алюминия и скандия, наблюдается большое сходство.

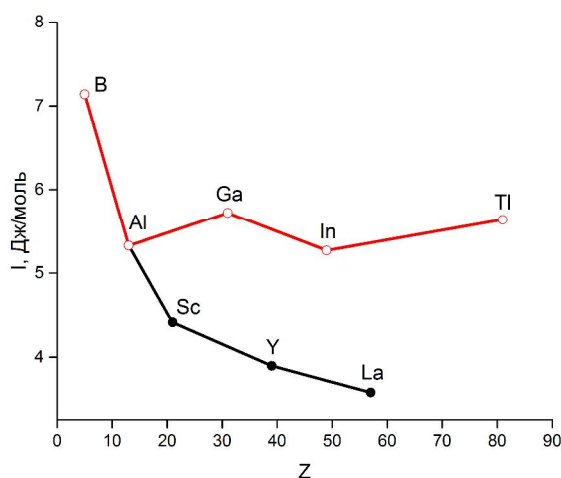


Рис. 4.1. Сумма трех энергий ионизаций в зависимости от заряда ядра для элементов 3 и 13 групп.

Электроотрицательность элементов 13 группы имеет тенденцию к уменьшению с ростом атомного номера, что объясняет постепенное усиление металлических свойств. В отличие от остальных элементов группы бор – неметалл, образующий прочные связи с другими элементами-неметаллами, которые в ряде случаев усилены дополнительным перекрыванием р-орбиталей по π -типу. Небольшой атомный радиус низкие координационные числа (3 и 4) делают химию бора отличной от химии других элементов группы. Валентные возможности атома бора обусловлены наличием в возбужденном состоянии трех непаренных электронов и одной вакантной р-орбитали. Поэтому при образовании трех ковалентных связей (sp^2 -гибридизация, плоская геометрия) атом бора сохраняет электронодефицитность, обусловленную наличием вакантной р-орбитали. Поэтому соединения бора с КЧ = 3 способны выступать в роли акцепторов электронной пары (кислот Льюиса). Это же характерно и для галогенидов алюминия и галлия, однако больший радиус и координационная ненасыщенность приводят к увеличению координационных чисел до 6 (при этом в образовании связей оказываются задействованы внешние d-орбитали: $[AlF_6]^{3-}$, sp^3d^2 гибридизация), а также постепенному уменьшению ковалентности связи.

Для всех элементов группы характерна степень окисления +3, связанная с потерей атомом всех трех валентных электронов. У постпереходных элементов группы наблюдается эффект проникновения ns^2 электронной пары под экран предвнешней $(n-1)d^{10}$ -оболочки, который усиливается с ростом n. Это приводит к постепенному уменьшению устойчивости высшей степени окисления в ряду Al-Ga-In-Tl и к увеличению устойчивости степени окисления +1. В химии таллия она играет особенно важную роль. Окраска пламени соединениями индия и таллия связана с переходом неспаренного р-электрона на вакантные орбитали.

Координационная ненасыщенность типических элементов 13 группы обуславливает сходство бора с кремнием, алюминия – с галлием и цинком. Свойствам соединений таллия(I) можно найти параллели в химии калия и серебра.

Среди элементов 13 группы наиболее распространен алюминий – он занимает третье место (7,45 мас. %), уступая только кислороду (49,4%) и кремнию (26,6%). Это самый распространенный элемент-металл, который

встречается повсеместно в различных алюмосиликатах – слюдах, глинистых минералах, полевых шпатах. Из них промышленное значение имеет нефелин $\text{Na}_3\text{K}[\text{AlSiO}_4]_4$. Важнейшим сырьем для производства алюминия служат бокситы $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в которых алюминий содержится в форме оксигидроксида.

Таблица 4.1. Некоторые свойства атомов элементов 13-й группы.

Элемент	B	Al	Ga	In	Tl
Атомный номер	5	13	31	49	81
Электронная конфигурация	$[\text{He}]2s^2 2p^1$	$[\text{Ne}]3s^2 3p^1$	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^1$	$[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^1$	$[\text{Xe}]4f^{14} 5d^1 6s^2 6p^1$
Атомный радиус, нм	0,083	0,143	0,141	0,163	0,170
Энергия ионизации, кДж/моль, первая	801	577	579	558	589
Энергия ионизации, кДж/моль, вторая	2427	1817	1979	1821	1971
Энергия ионизации, кДж/моль, третья	3660	2745	2963	2704	2878
Ионный радиус M^{3+} , нм	–	0,054	0,061	0,080	0,089
Электроотрицательность по Полингу	2,04	1,61	1,81	1,78	2,04
Электроотрицательность по Оллреду-Рохову	2,01	1,47	1,82	1,49	1,44
Окраска пламени	зеленая	-	синяя	темно-синяя	бледно-зеленая

Остальные элементы 13 группы мало распространены в земной коре. Бор входит в состав боратов, например, буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Элементы семейства галлия относят к редким. Вследствие близости ионных

радиусов галлий сопутствует соединениям цинка (цинковая обманка ZnS содержит до 0,5% Ga) и алюминия (бокситы – до 0,01% Ga), а таллий – калию в алюмосиликатах.

Бор и алюминий – микроэлементы, биологическая роль которых не до конца изучена. Таллий токсичен, так как, имея высокое сродство к сере, он подавляет активность ферментов, содержащих тиогруппы. Даже небольшое содержание ионов таллия в организме приводит к выпадению волос.

2. Простые вещества

2.1. Физические свойства

Увеличение атомного радиуса приводит к уменьшению перекрывания орбиталей, что объясняет общую тенденцию к понижению значений энтальпий атомизации, температур плавления и кипения простых веществ. Отдельные отклонения от общих закономерностей обусловлены особенностями кристаллических структур твердых тел.

Бор образует несколько полиморфных модификаций, в основе которых лежит структурный мотив из икосаэдров B_{12} , в которых атомы бора образуют сложную систему трехцентровых связей с сильной делокализацией электронов. α -Ромбоэдрический бор – черный тугоплавкий порошок с низкой тепло- и электропроводностью. В его структуре икосаэдры B_{12} соединены ковалентными связями в единый каркас, соответствующий трехслойной плотнейшей шаровой упаковке из икосаэдров (рис. 4.2). В присутствии даже следовых количеств атомов металлов бор приобретает металлическую проводимость (фаза NiB_{50} и др). При высоком давлении образуется модификация (γ - B_{28}), в которой каркас приобретает заряд, превращаясь в анионную подрешетку, а в его пустотах находятся катионы B_2 . В целом, структура соответствует структурному типу галита, так как катионы занимают октаэдрические пустоты в трехслойной ПШУ анионов.

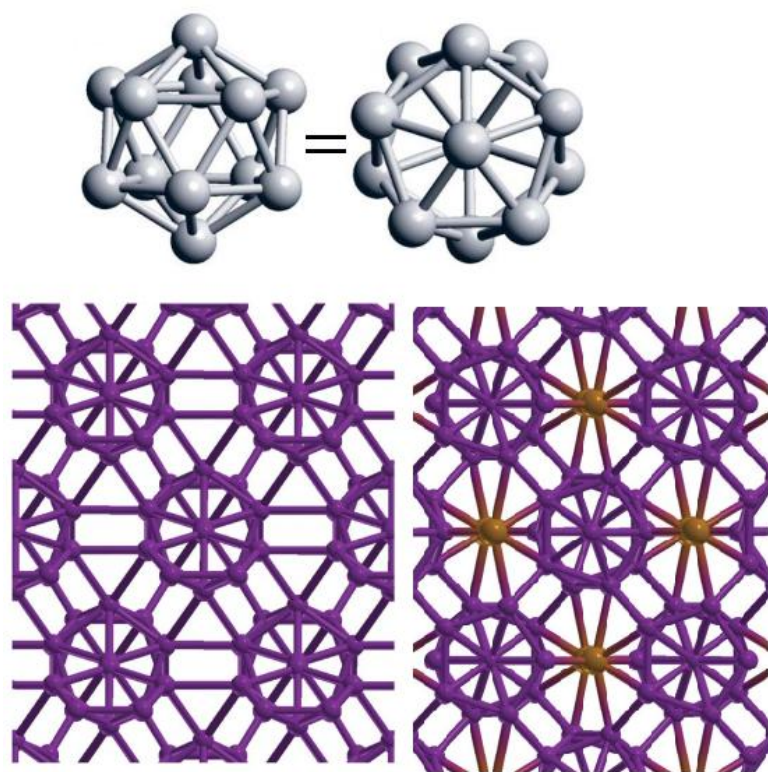


Рис. 4.2. Структура бора: икосаэдр B_{12} , строение α - B_{12} и γ - B_{28}

Хотя квантово-химические расчеты показали принципиальную возможность существования «неметаллического» алюминия, со структурой, подобной бору, такое вещество не получено. Алюминий, галлий, индий и таллий – серебристые металлы, они хорошо проводят тепло и электрический ток. Алюминий и индий образуют гранецентрированную кубическую решетку, галлий обладает сложной структурой, в которой присутствуют пары атомов, находящиеся на близком расстоянии друг от друга (рис. 4.3.). Именно этим обусловлена способность металла плавиться от тепла человеческого тела. Взаимодействие между парами атомов сохраняется и в жидком галлии, благодаря чему температура кипения металла оказывается аномально высокой. Такой высокой разницы между температурами кипения и плавления не имеет ни одно другое вещество! Таллий образует кубическую и гексагональную модификации. На воздухе он окисляется, поэтому его хранят под слоем керосина или в запаянной ампуле.

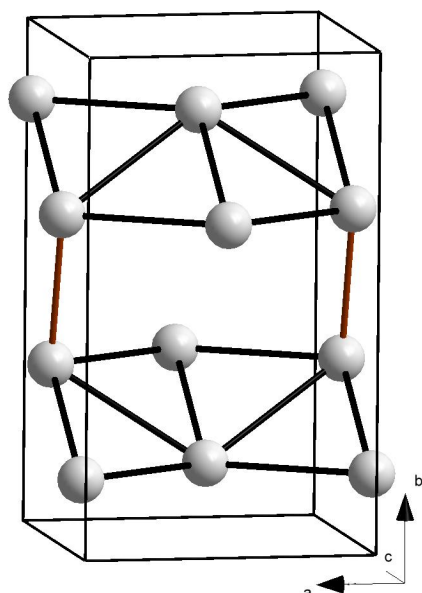


Рис. 4.3. Структура галлия

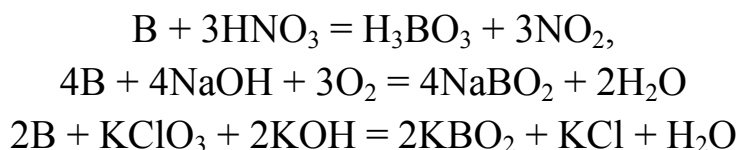
Таблица 4.2. Свойства простых веществ и соединений.

	B	Al	Ga	In	Tl
Энтальпия атомизации, кДж/моль	560	330	286	243	182
Темп плавления, °C	2092	660	30	157	303
Темп кипения, °C	3660	2519	2204	2073	1473
Плотность г/см ³	2,35	2,70	5,90	7,31	11,85
$E^0, M^{3+} + 3e^- = M^0, V$	-	-1,68	-0,55	-0,34	+0,72
$E^0, M^+ + e^- = M^0, V$	-	-	-	-0,18	-0,34
pKb M(OH) ₃	-	8,14	9,25	8,84	12,01
pKa M(OH) ₃	9,25	11,22	6,3	9,67	11,7
pKb MOH	-	-	-	2,17	0,64

2.2. Химические свойства

Прочная кристаллическая структура делает бор устойчивым к действию многих реагентов, аморфный бор более реакционноспособен. Реакции с кислородом, галогенами, углеродом происходят при нагревании и приводят к оксиду B_2O_3 и галогенидам BX_3 , карбиду B_4C , в составе которого присутствуют икосаэдры B_{12} , связанные между собой атомами углерода. С металлами бор образует бориды, состав которых может сильно варьироваться от фаз, построенных на основе структуры металла (Mn_4B), в пустотах которой находятся атомы бора, до цепей (FeB) и каркасов (CaB_6) из атомов бора. Большинство боридов – твердые тугоплавкие химически инертные вещества. Бориды Be_2B и MgB_2 разлагаются кислотами.

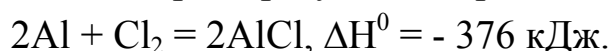
Вода и водные растворы кислот и щелочей на бор не действуют. Для перевода его с раствор используют горячие кислоты-окислители или проводят окислительное сплавление в щелочной среде:



Алюминий, галлий и индий, реагируя с неметаллами, образуют оксиды M_2O_3 , галогениды MX_3 , сульфиды M_2S_3 :



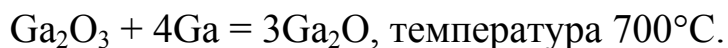
При высоких температурах и избытке металла возможно образование соединений в степени окисления +1, устойчивость которых возрастает вниз по группе. Так, при пропускании хлора над расплавленным алюминием в паре образуется хлорид AlCl :



Его неустойчивость связана с легкостью диспропорционирования, которое выгодно энергетически и сопровождается возрастанием энтропии:

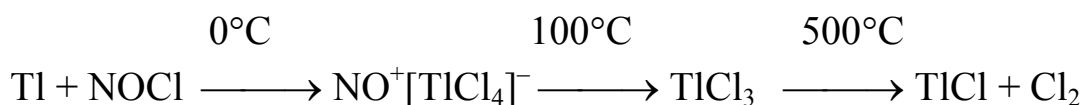


Соединения индия(I) и галлия(I) удастся выделить в индивидуальном виде:



При более сильном повышении температуры равновесие смещается влево.

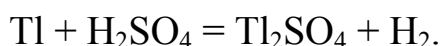
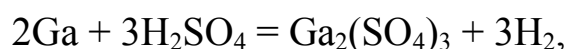
Таллий при взаимодействии с неметаллами образует соединения в степенях окисления +1 и +3. Так, при горении в кислороде металл превращается в оксид Tl_2O_3 , а при медленном окислении на воздухе оксид Tl_2O , с серой образует сульфид Tl_2S . Продуктом сжигания таллия в хлоре является монохлорид TlCl , однако при хлорировании на холоду, например, хлористым нитрозилем NOCl , образуется трихлорид, который при нагревании разлагается:



Значения стандартных электродных потенциалов пар M^{3+}/M при переходе от алюминия к таллию возрастают, что свидетельствует о понижении химической активности. Это противоречит тем закономерностям в изменении реакционной способности простых веществ, которые мы наблюдали на примере 1 и 2 групп. Причина этого заключается в экранировании внешних 6s-электронов – эффекте, который

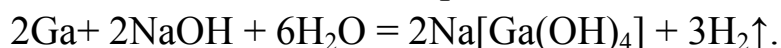
отсутствовал у s-элементов, стоящих перед металлами d-блока. Именно поэтому потенциал пары M^+/M , не связанный с изменениями в s-оболочке, меняется привычным нам образом, уменьшаясь при движении вниз по группе (табл. 4.2.), но не достигая по величине $E^0(Al^{3+}/Al)$. Таким образом, алюминий – самый активный из металлов 13 группы.

Алюминий, галлий и индий при взаимодействии с растворами кислот окисляются до M^{3+} , а таллий – до Tl^+ :



Чтобы металл вытеснял водород из воды в стандартных условиях, его электродный потенциал должен быть ниже потенциала стандартного водородного электрода при $pH = 7$, который равен $E = -0,059pH = -0,413В$. Этому условию удовлетворяют алюминий и галлий, однако реакция кинетически затруднена благодаря тонкой оксидной пленке, покрывающей поверхность металла. Для проведения реакции алюминий активируют, смачивая его поверхность раствором соли ртути. Выделяющая ртуть препятствует плотной адгезии пленки оксида, а также образует с металлом гальваническую пару, благодаря чему реакция с водой становится термодинамически еще выгоднее. Пленка оксида не способна защитить и жидкий алюминий, поэтому реакция его с водой происходит со взрывом.

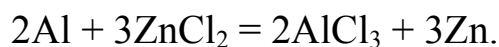
Алюминий и галлий, соединения которых амфотерны, реагируют с растворами щелочей с выделением водорода:



Реакция с расплавом щелочи приводит к образованию смеси алюминатов или галлатов разного состава, например:



Благодаря высокой химической активности алюминий используют для получения многих металлов из оксидов (алюмотермия) или галогенидов. Если погрузить гранулу алюминия в расплавленный хлорид цинка, наблюдается образование белых паров хлорида алюминия, а дне расплавленной массы собирается цинк:

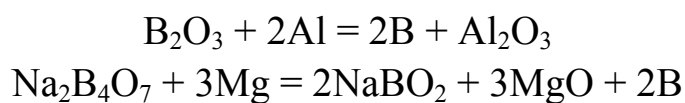


Методом алюмотермии получают многие переходные металлы – хром, ванадий, марганец и др. Для проведения реакции готовят смесь порошков оксида металла и алюминия, которую кладут в тигель. На дно тигля предварительно насыпают фторид кальция, играющий роль флюса.

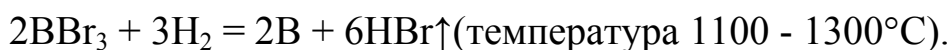
Он понижает температуру плавления смеси, способствует образованию шариков металла. Сверху помещают зажигательную смесь, сгорая, она инициирует реакцию. Расплавленный металл собирается на дне тигля и застывает в небольшой слиток – королек, который ударами молотка очищают от шлака.

2.3. Получение

Аморфный бор образуется при восстановлении оксида или обезвоженной буры активным металлом (магний, натрий, алюминий):



Кристаллический бор получают восстановлением галогенидов бора водородом:



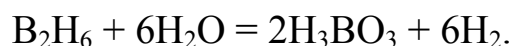
Для получения алюминия также возможно использовать металлотермию (восстановление безводного хлорида алюминия или хлороалюмината $\text{Na}_3[\text{AlCl}_6]$ натрием), однако в промышленных масштабах гораздо выгоднее оказывается электролиз. По процессу, разработанному Холлом и Эру, электролизу подвергают раствор обезвоженного боксита в расплавленном криолите $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ при 950°C . Криолит понижает температуру плавления оксида алюминия, а также значительно повышает электропроводность расплава. Алюминий выделяется на катоде. Считается, что механизм катодного процесса включает в себя как прямое восстановление катионов, содержащих алюминий ($[\text{Al}_2\text{OF}]^+$ и др), так и восстановление алюминия натрием, образующимся на катоде в качестве промежуточного продукта. На аноде выделяется кислород. В процессе электролиза анод, сделанный из графита, выгорает, его постоянно наращивают.

Галлий извлекают из отходов алюминиевого производства, индий из оксидных цинковых или кадмиевых руд, таллий содержится в летучих продукта обжига полиметаллических медно-свинцово-цинковых сульфидных руд. Металлы переводят в соли, которые восстанавливают цинком или проводят электролиз (Ga – в расплаве, In и Tl – в растворе).

3. Соединения с водородом и металлами

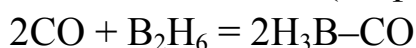
Простейшие гидриды состава MH_3 вследствие электронодефицитности оказываются неустойчивыми к димеризации или полимеризации. В целом устойчивость гидридов уменьшается вниз по группе. Наиболее устойчивы и детально изучены гидриды бора (бораны).

Важнейший из гидридов бора – диборан B_2H_6 – представляет собой бесцветный газ с неприятным, напоминающим сероводород, запахом (т. кип. $-93^\circ C$). Диборан обладает высокой химической активностью. На воздухе он самовоспламеняется, если к нему примешаны другие бораны. Вода быстро разлагает его:



Попытка представить систему связей в диборане как семь одинарных ковалентных связей не может увенчаться успехом, так как валентных возможностей двух атомов бора и шести атомов водорода может хватить только на 6 двухцентровых связей. Образование молекулы диборана можно объяснить исходя из представлений о двух трехцентровых двухэлектронных связях ($3s, 2e$) $H-B-H$, в каждой из которой три атома связаны друг с другом посредством двух электронов. Взаимодействие трех АО приводит к возникновению трех МО – одной связывающей, одной несвязывающей и одной разрыхляющей (рис. 4.4). В формировании трехцентровой связи участвуют один электрон от двух атомов водорода и один электрон атома бора, которые формируют электронную пару на связывающей МО. Соединения, содержащие трехцентровые двухэлектронные связи, называют электронодефицитными.

Для электронодефицитных соединений характерны акцепторные свойства: они легко вступают в реакции присоединения с основаниями Льюиса. Так, присоединение гидрид-иона приводит к комплексному тетрагидридоборату, а присоединение угарного газа – к карбонилборану:



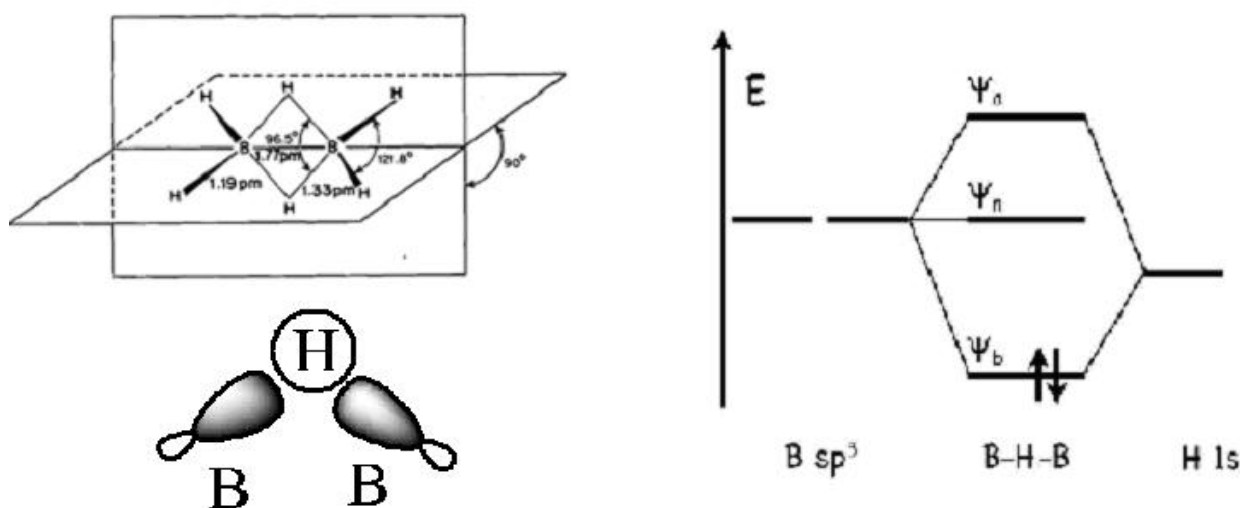


Рис. 4.4. Строение диборана B_2H_6

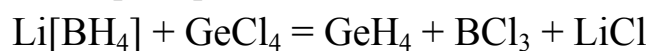
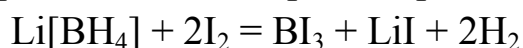
Из раствора диборана в тетрагидрофуране (THF) выделяется аддукт $BH_3(THF)$, представляющий собой моноборан, стабилизированный растворителем.

При действии аммиака при сильном охлаждении диборан проявляет льюисову кислотность, образуя бесцветные кристаллы $[BH_2(NH_3)_2]^+[BH_4]^-$, при комнатной температуре это вещество превращается в боразол $B_3N_3H_3$, а при избытке аммиака – в нитрид бора BN . С хлороводородом он образует хлоридборан:



Такое направление реакции свидетельствует о электрофильности атома бора, на котором находится частичный положительный заряд.

Тетрагидридобораты находят широкое применение в синтезе:



При нагревании до 100 - 200°C диборан разлагается на водород и смесь более сложных боранов: B_4H_{10} , B_5H_{11} , B_5H_9 , $B_{10}H_{14}$ и др. Во всех гидридах атомы бора образуют полиэдры, грани которых - это правильные или почти правильные треугольники. Высшие бораны принято разделять на несколько рядов (Рис. 4.5). Бораны, имеющие строение замкнутого, полного многогранника, называют клозо-боранами. В анионном клозо-боране $B_6H_6^{2-}$ 12 из 26 электронов идут на образование шести внешних (экзо-) связей B-H, а остальные 14 участвуют в образовании полиэдра. Формально их объединяют в 7 скелетных электронных пар (СЭП), которые заполняют связывающие молекулярные орбитали. Ниido-бораны формально получают из клозо-боранов путем удаления одной из вершин

полиэдра - атома бора с максимальным координационным числом. Наиболее открытую форму имеют арахно-бораны, образуемые из клозо-структур удалением двух соседних вершин многогранника. Как и в предыдущем случае, один из двух удаляемых атомов должен иметь максимальное координационное число, если исходный полиэдр не был правильным.

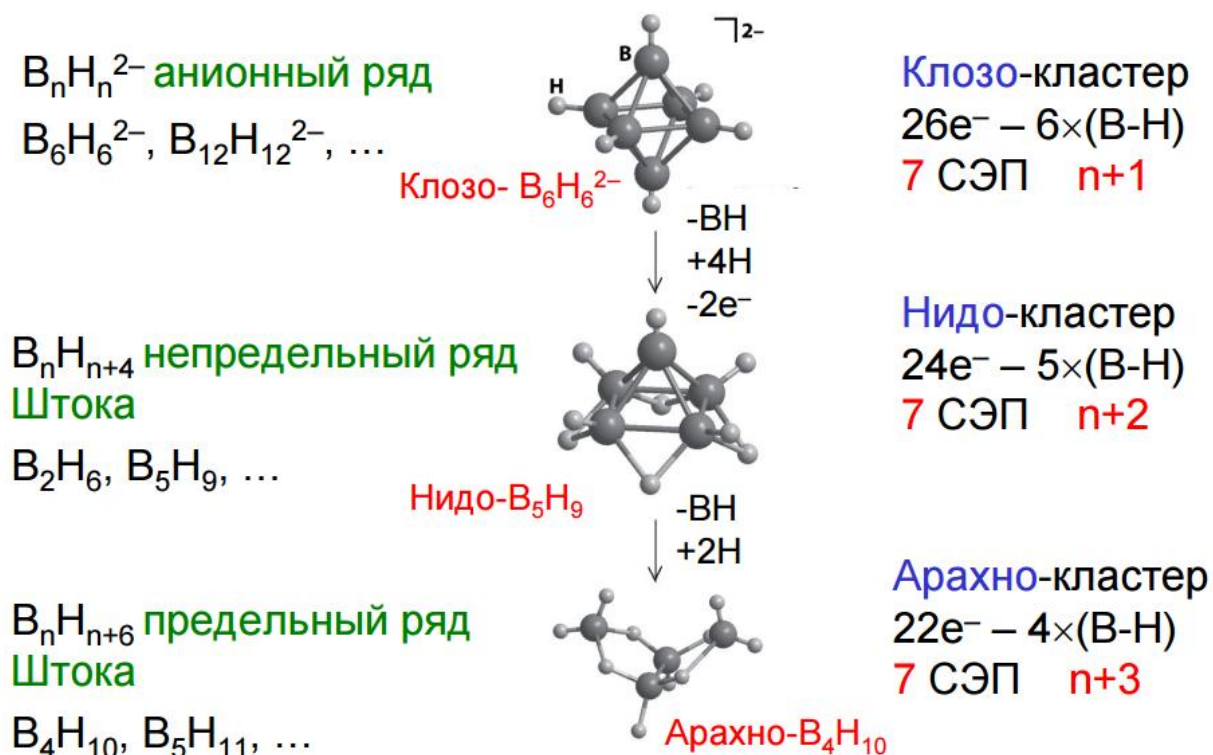


Рис. 4.5. Ряды боранов

Все бораны представляют собой электронодефицитные соединения, образованные при помощи четырех типов связей, различаемые количеством центров (с) и электронов (е):

- (1) 2с, 2е связь В-Н
- (2) 2с, 2е связь В-В
- (3) 3с, 2е связь В-Н-В
- (4) 3с, 3е связь В-В-В.

Например, молекула пентаборана $B_5 H_9$ представляет собой квадратную пирамиду из атомов бора (Рис. 4.6). Каждый атом бора образует одну экзо-связь В-Н. Атомы бора, лежащие в основании пирамиды, образуют четыре (3с, 2е) связи В-Н-В, а атом, лежащий в вершине пирамиды связан с двумя атомами бора основания (2с, 2е) связями В-В, а с двумя другими – при помощи (3с, 2е) связи В-В-В.

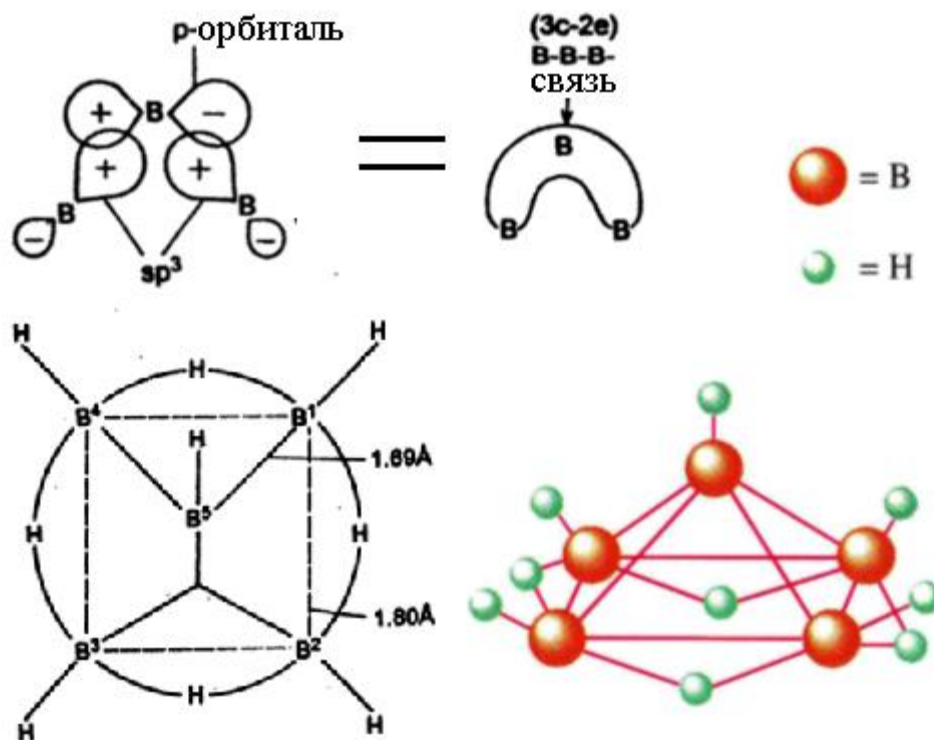
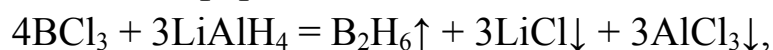


Рис. 4.6. Строение пентаборана B_5H_9

Впервые бораны B_2H_6 и B_4H_{10} были получены при растворении в соляной кислоте продукта восстановления оксида бора избытком магния, который представлял собой смесь магния с боридом MgB_2 :



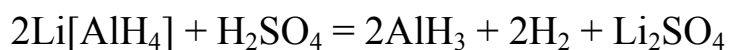
Препаративно диборан получают восстановлением хлорида бора алюмогидридом лития в эфире



а пентаборан B_5H_9 – при пропускании смеси диборана и водорода через нагретую до $250^\circ C$ стеклянную трубку.

Большинство металлов взаимодействует с бором, образуя бориды. Бориды d-металлов - это твердые, тугоплавкие вещества (ZrB : т.пл. = $2996^\circ C$), часто они нестехиометричны. По кристаллическому строению их делят на три группы: (1) образованные внедрением атомов В в структуру металла, (2) содержащие кластеры из атомов бора (плоские слои в структуре MgB_2 и октаэдры в структуре CaB_6), (3) имеющие структуру бора, в пустотах которой находятся атомы металла (NiB_{50}). Бориды третьего типа легко образуются при металлотермическом восстановлении оксида бора.

Гидрид алюминия (аллан) в отличие от диборана – полимер с мостиковыми атомами водорода. Его получают из литийалюмогидрида:



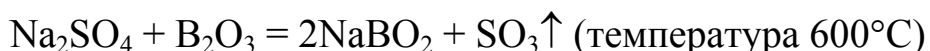
При нагревании он разлагается на простые вещества. Молекулы диаллана Al_2H_6 существуют только в паре. Галлоборан Ga_2H_6 неустойчив.

4. Оксиды, гидроксиды, соли и комплексные соединения

Все элементы 13 группы образуют оксиды M_2O_3 , из которых наиболее устойчив оксид алюминия, а наименее устойчив – оксид таллия. В целом зависимость термодинамической стабильности оксидов соответствует немонотонному изменению свойств в 13 – 17 группах. По этой же причине монооксиды MO оказываются наиболее устойчивы у таллия (устойчив до 1800°C) и галлия (диспропорционирует при 800°C).

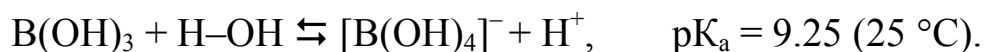
Бор

Оксид бора B_2O_3 представляет собой бесцветную стекловидную массу, образующуюся при прокаливании борной кислоты. В расплавленном оксиде легко растворяются оксиды многих металлов. Образующиеся боратные стекла, содержащие ионы переходных металлов, имеют характерную окраску, обусловленную ионом металла, который располагается в пустотах неупорядоченной структуры оксида бора, образованной плоскими треугольниками BO_3 , соединенными в циклы. К боратым стеклам относят и перлы буры – стекловидные бораты, образующиеся при сплавлении буры с солями металлов. Оксид бора нелетуч, поэтому при сильном нагревании он может вытеснить из солей летучие ангидриды даже сильных кислот:

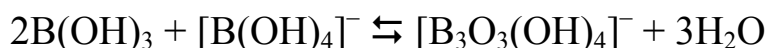


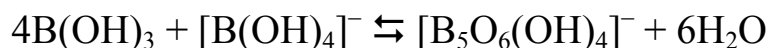
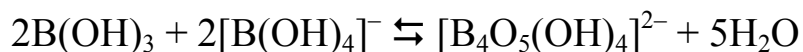
Оксид бора реагирует с водой, превращаясь в смесь борных кислот. Из водных растворов кристаллизуется ортоборная кислота H_3BO_3 в виде блестящих чешуйчатых кристаллов. В ее структуре молекулы $\text{B}(\text{OH})_3$ связаны в плоские слои за счет водородных связей $-\text{OH}\cdots\text{O}$.

Борная кислота ведет в себя в водном растворе как слабая одноосновная, причем ее кислотные свойства обусловлены не отщеплением иона водорода, а присоединением гидроксидной группы молекулы воды, выступающей в роли основания Льюиса



В водном растворе борной кислоты существуют сложные равновесия, приводящие к образованию линейных и циклических анионов, содержащих 3, 4 и 5 атомов бора:





При добавлении к растворам борной кислоты щелочей, из растворов можно выделить соли, состав которых определяется принципом кристаллографического соответствия размеров катиона и аниона. Так, при нейтрализации борной кислоты гидроксидом лития кристаллизуется триборат $\text{Li}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]$, при нагревании превращающийся в триборат LiB_3O_5 , (LBO) используемый в оптических преобразователях частоты. Ионы натрия вызывают кристаллизацию тетрабората $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, встречающегося в природе в виде минерала буры. Калийная соль имеет состав $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$. В структуре анионов этих солей (Рис. 4.7) присутствуют атомы бора как в sp^2 , так и в sp^3 -гибридизации.

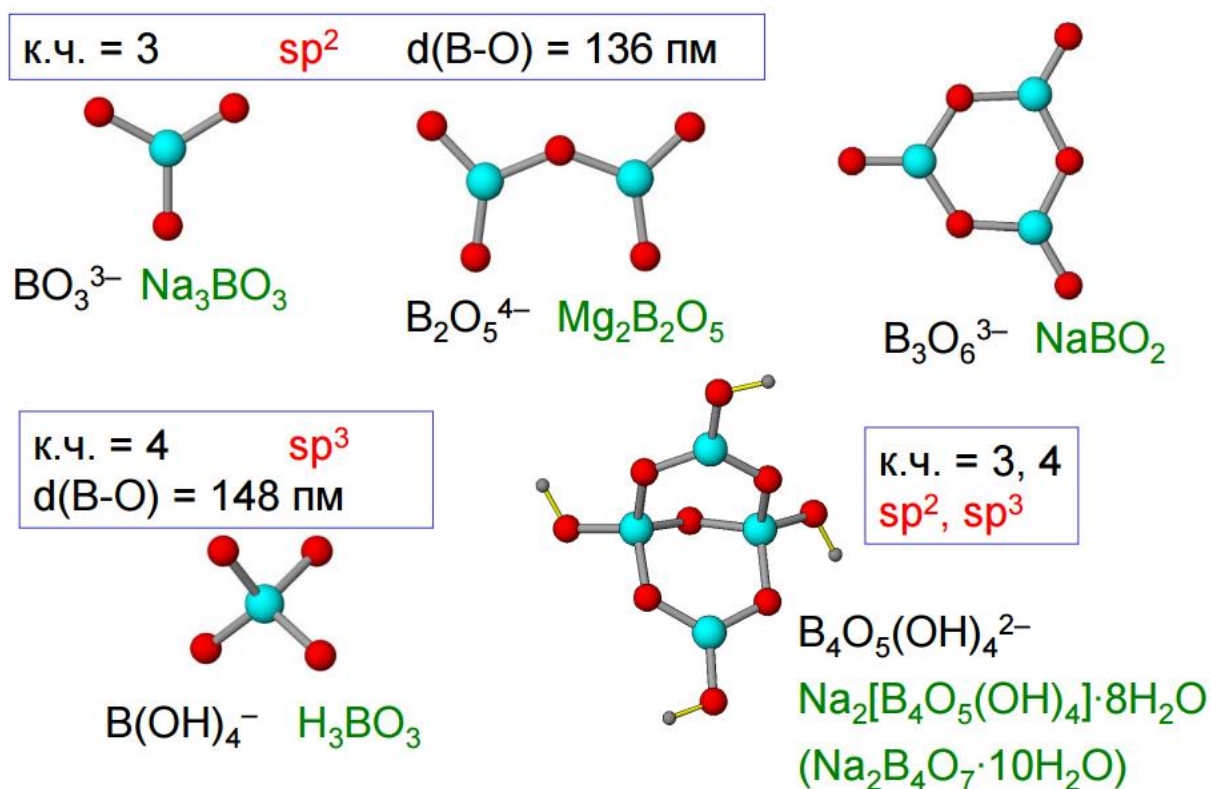
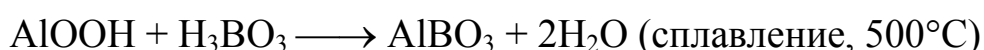


Рис. 4.7. Строение боратов

В сильно щелочной среде полиядерные анионы деполимеризуются, превращаясь в тетраэдрические тетрагидроксидбораты $\text{M}[\text{B}(\text{OH})_4]$.

Под действием веществ с основными свойствами и в отсутствие молекул воды (доноров ОН-группы) борная кислота H_3BO_3 может быть депротонирована:



Образующийся борат алюминия содержит в своем составе анионы BO_3^{3-} . Большая разница в размерах атомов бора и кислорода препятствует дополнительному рп-рп связыванию, которое играет важную роль в стабилизации ионов CO_3^{2-} и NO_3^- . Этот факт, а также большой отрицательный заряд благоприятствуют образованию полиборат-ионов. Большинство твердых боратов, полученных спеканием оксида бора с оксидами металлов, содержат циклы (BaB_2O_4 представляет собой $\text{Ba}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2$) или плоские цепи (NaBO_2), образованные конденсацией треугольников $[\text{BO}_3]$. Аналогичные процессы поликонденсации происходят и при нагревании борной кислоты выше 100°C :

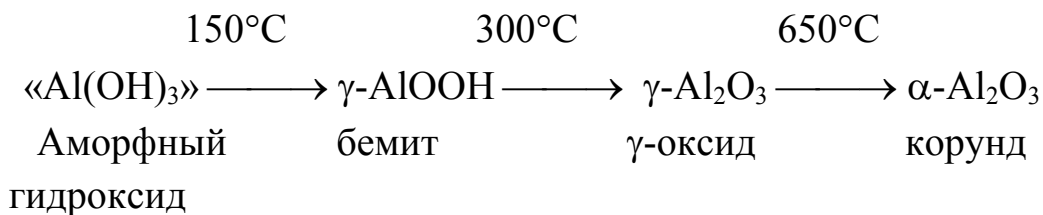


При электролизе раствора буры в присутствии карбоната натрия на аноде образуется осадок пероксобората $\text{Na}_2\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Это вещество входит в состав отбеливателей.

Алюминий

Оксид алюминия образует несколько полиморфных модификаций. Наиболее устойчив корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Это тугоплавкий (т.пл. 2050°C) твердый белый порошок, нерастворимый в воде, а также в растворах кислот и щелочей. В структуре корунда атом алюминия находится в октаэдре из атомов кислорода, а каждый атом кислорода окружен четырьмя атомами металла. Октаэдры $[\text{AlO}_6]$ образуют прочный трехмерный каркас. Именно высокой прочностью кристаллической решетки корунда объясняется эффективность использования алюминия для выделения металлов из оксидов. Для перевода корунда в раствор используют методы, описанные ранее на примере оксида бериллия.

При действии на соли алюминия водным раствором аммиака выпадает белый студенистый аморфный осадок гидроксида, его условно обозначают $\text{Al}(\text{OH})_3$. При нагревании он последовательно переходит в кристаллический оксогидроксид ($\gamma\text{-AlOOH}$, бемит), а затем в оксид:



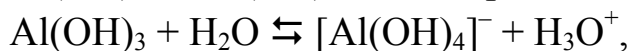
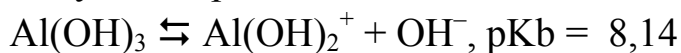
Вначале образуется реакционноспособная форма γ -оксида, имеющая развитую поверхность и более рыхлую структуру с множеством вакансий (ее можно представить как дефектную структуру каменной соли, в

которой отсутствует одна треть катионов: $\text{Al}_{2/3}\text{O}$). В отличие от корунда $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ легко адсорбирует воду, растворяется в кислотах и щелочах. Двум полиморфным модификациям оксидов алюминия соответствует два кристаллических гидроксида: стабильный гиббсит $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ и метастабильный байерит $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$. Их получают пропусканием углекислого газа через раствор тетрагидроксиалюмината:



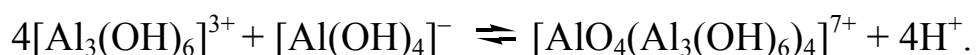
На холоду выпадает байерит, а из горячего раствора кристаллизуется гиббсит. При их дегидратации образуются корунд и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ соответственно.

Гидроксид алюминия слабый амфотерный электролит, основные свойства у него преобладают:



$$\text{pK}_a = \text{pK}_w - \text{pKb}([\text{Al}(\text{OH})_4]^-) = 14 - 2,78 = 11,22.$$

При растворении его в кислотах образуются соли алюминия, а в щелочах – алюминаты. Водные растворы солей алюминия сильно гидролизованы. Гидролиз иона $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ включает в себя стадии «оляции» и «оксоляции», рассмотренные на примере солей бериллия, с той разницей, что координационное число алюминия в водных растворах, как правило, равно шести. Благодаря большему заряду иона Al^{3+} процессы поликонденсации с его участием протекают глубже, что проявляется в образовании устойчивых 13-ядерных катионов со структурой Кеггина $[\text{AlO}_4(\text{Al}_3(\text{OH})_6)_4]^{7+}$, в которых центральный тетраэдр $[\text{AlO}_4]$ окружен четырьмя тройками из октаэдров $[\text{AlO}_6]$, сочлененными между собой по вершинам и ребрам (Рис. 4.8). Предполагается, что такая частица возникает при конденсации четырех триядерных катионов и тетрагидроксиалюминат-иона:



Такие частицы преобладают в разбавленных растворах солей алюминия в слабокислой среде (рН 4 – 5). При концентрировании растворов или увеличении рН в осадок выпадает гидроксид алюминия (рис. 4.9). В щелочной среде он растворяется.

При растворении гидроксида алюминия в растворах щелочей образуются гидроксиалюминаты. Исследование растворов алюминатов показало, что даже при очень высоких рН в них содержатся алюминаты

только с координационным числом 4, то есть алюминий-кислородные тетраэдры $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ и продукты их конденсации.

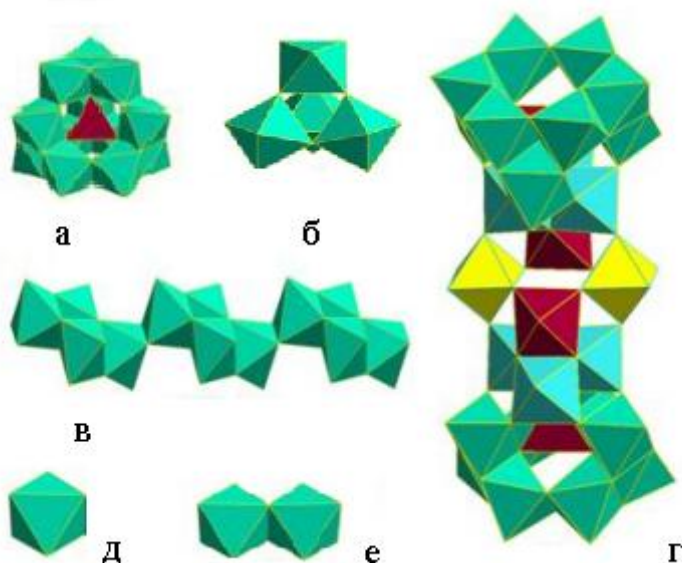


Рис. 4.8. Строение катионов

(а) $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, (б) $[\text{Al}_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$, (в) $[\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$, (г) $[\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{26}]^{18+}$, (д) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, (е) $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$

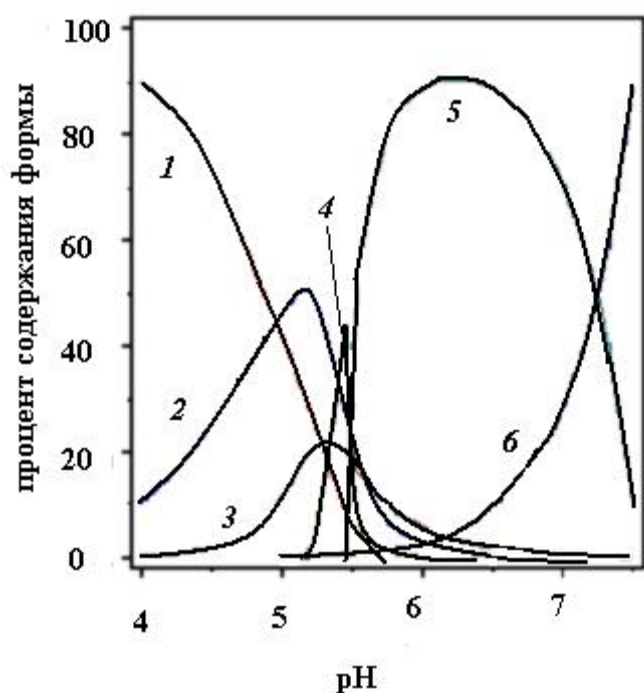


Рис. 4.9. Распределение форм в водном 0,01 М растворе перхлората алюминия в зависимости от pH (1 – Al^{3+} , 2 – AlOH^{2+} , 3 – $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, 4 – $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}]^{7+}$, 5 – $\text{Al}(\text{OH})_3$, 6 – $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$)

Так, при 5 - 45°C из растворов гидроксида алюминия в гидроксиде натрия выделяются кристаллы состава $\text{NaAlO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, которые содержат в своем

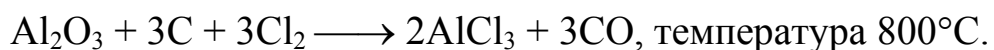
составе ионы $[(\text{OH})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$, представляющие собой два тетраэдра $[\text{AlO}_4]$, соединенные общей вершиной. При более высокой температуре (до 140°C) из раствора выделяется алюминат $\text{NaAlO}_2 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$, в структуре которого тетраэдры $[(\text{OH})\text{AlO}_3]$ соединены общими вершинами в слои, а между слоями находятся молекулы воды и катионы натрия. При нагревании это вещество постепенно отдает воду, превращаясь при 500°C в безводный алюминат NaAlO_2 . Во всех этих веществах алюминий находится в окружении четырех атомов кислорода, то есть в тетраэдре. Из сильнощелочных растворов выделены кристаллы $\text{Na}_5[\text{Al}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$, в которых присутствуют изолированные гексагидроксиалюминат-ионы, хотя в растворе даже в сильнощелочной среде их концентрация необычайно низка. Интересно, что иона $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ не зафиксировано ни в растворе, ни в твердых алюминатах.

При сплавлении оксида алюминия с щелочами, оксидами и карбонатами металлов также образуются алюминаты разного состава. Например, для натрия соединения помимо NaAlO_2 известны Na_5AlO_4 , $\text{Na}_7\text{Al}_3\text{O}_8$, $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, $\text{Na}_{17}\text{Al}_5\text{O}_{16}$. В них атомы алюминия находятся в центре тетраэдров или октаэдров из атомов кислорода. В соединении Na_5AlO_4 присутствуют отдельные алюминийкислородные тетраэдры, такие алюминаты называют островными. Вещество $\text{Na}_{17}\text{Al}_5\text{O}_{16}$ представляет собой пример цепочечного соединения: в его структуре содержатся пентаалюминат-ионы, образованные пятерками алюминийкислородных тетраэдров, соединенными общими вершинами в цепь. Для калия получена и соль состава K_3AlO_3 , в которой присутствуют сдвоенные алюминий-кислородные тетраэдры, соединенные общей вершиной. Некоторые алюминаты натрия по составу очень близки к оксиду алюминия. Примером служит вещество $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$. В его состав входит лишь небольшое количество натрия, что позволяет записывать его эмпирическую формулу в виде $\text{Na}_2\text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{11}$. Ранее это вещество рассматривали как модификацию оксида алюминия и называли бета-глиноземом ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$). Структура β -глинозема может быть произведена от структуры шпинели, в которой ионы алюминия занимают как октаэдрические, так и тетраэдрические пустоты. Однако в каждом пятом слое анионной подрешетки отсутствует три четверти ионов кислорода.

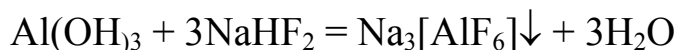
Водные растворы алюминатов сильно гидролизуются. При слабом подкислении они выделяют осадок гидроксида.

При сливании концентрированных горячих растворов сульфатов калия и алюминия выделяются октаэдрические кристаллы алюмокалиевых квасцов $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (их растворимость при 20°C составляет 11,5 г квасцов в 100 г воды). В их структуре присутствуют ионы $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ и SO_4^{2-} . Им изоструктурны многие другие двойные сульфаты общей формулы $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, которые также называются квасцами ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Rh}$). При нагревании до 120°C алюмокалиевые квасцы обезвоживаются. «Жженные квасцы» используют как осушитель.

Нагревание кристаллогидратов хлорида и нитрата алюминия приводит к их полному гидролизу в собственной кристаллизационной воде. Безводный хлорид AlCl_3 получают прямым синтезом, взаимодействием алюминия с хлороводородом или восстановительным хлорированием оксида:



Вещество представляет собой бесцветные чешуйки, которые распыляются на воздухе вследствие гидролиза. При нагревании в замкнутой ампуле вещество плавится, а при атмосферном давлении и 183°C возгоняется. В жидком и газообразном состоянии оно состоит из молекул Al_2Cl_6 , в которых два атома алюминия соединены мостиком из двух атомов хлора. Твердый продукт построен из октаэдров $[\text{AlCl}_6]$, соединенных общими ребрами. Подобно галогенидам бора для хлорида алюминия характерна льюисова кислотность, благодаря чему он находит применение как катализатор в органическом синтезе. При сплавлении его с хлоридами щелочных металлов образуются хлоралюминаты $\text{M}_3[\text{AlCl}_6]$, которые устойчивы только в отсутствие воды. Фторидные комплексы, напротив, могут быть выделены из водного раствора:



Гексафтоалюминат натрия (криолит) представляет собой бесцветные кристаллы, малорастворимые в воде.

Ацетат алюминия может быть получен лишь в неводной среде действием уксусного ангидрида на безводный хлорид. Из водных растворов выделяются гидроксосоли, которые не удается закристаллизовать. При взаимодействии среднего ацетата с небольшим количеством водяного пара образуется оксоацетат, который, в отличие от оксоацетата бериллия, имеет ионное строение

$[\text{Al}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6][\text{CH}_3\text{COO}^-]$ (рис. 4.10), нелетуч и нерастворим в хлороформе.

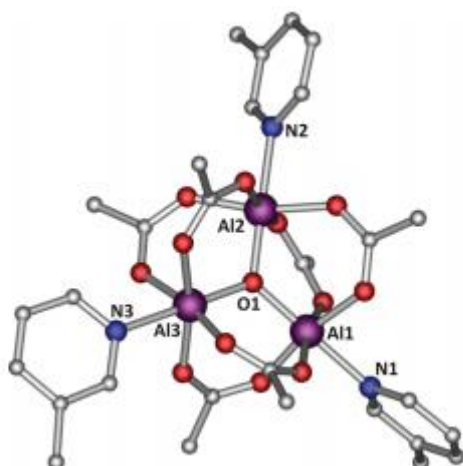
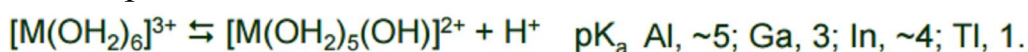


Рис. 4.10. Строение катиона $[\text{Al}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{THF})_3]^+$, где THF – молекулы растворителя (тетрагидрофурана), координированные алюминием

Галлий. Индий. Таллий

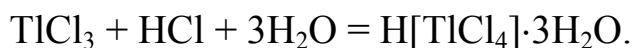
В ряду Ga-In-Tl наблюдается монотонное возрастание основных свойств гидроксидов: $\text{Ga}(\text{OH})_3$ и $\text{In}(\text{OH})_3$ амфотерны, а неустойчивый высший гидроксид таллия основной. Это согласуется с увеличением основности гидроксидов в 1 и 2 группах. Однако гидроксид галлия оказывается более кислотным, чем гидроксид алюминия, что может объясняться изменением типа электронной «подкладки». Это наглядно демонстрируют значения pK_b гидроксидов (табл. 3.2) и величины констант гидролиза гексаакваионов:



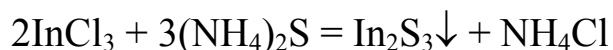
Гидроксид галлия легко реагирует как с кислотами, так и с щелочами, соответственно превращаясь в соли галлия и галлаты $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{GaO}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. Кислотные свойства выражены у него сильнее, чем основные (табл. 3.2). Поэтому он единственный из гидроксидов 13 группы растворим в водном растворе аммиака. Гидроксид индия переходит в раствор только под действием крепкой щелочи, образуя индаты $[\text{In}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Появление у элементов семейства галлия заполненной d^{10} оболочки делает их катионы более «мягкими», что проявляется в повышении устойчивости сульфидов и комплексных соединений. При добавлении в раствор хлорида индия избытка хлорид-ионов образуются хлороиндаты

$[\text{InCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. Из солянокислого раствора хлорида таллия кристаллизуется тетрахлороталлиевая кислота:



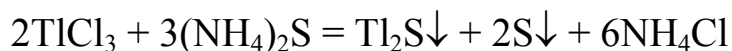
Сульфид галлия Ga_2S_3 , подобно сульфиду алюминия, не может быть осажден из водного раствора, однако если в воду внести Ga_2S_3 , полученный спеканием, он гидролизуеться с трудом. Сульфид индия осаждается из водного раствора в виде желтого осадка в средах, близких к нейтральным:



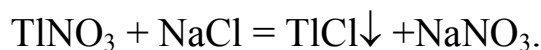
Сульфиды галлия и индия растворяются в избытке сульфида щелочного металла с образованием тиосолей:



Попытка осадить сульфид таллия(III) приводит к восстановлению:



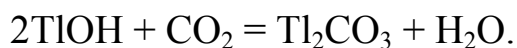
Это показывает, что соли таллия(III) проявляют окислительные свойства. Соединения таллия(I) благодаря наличию «инертной» $6s^2$ электронной пары оказываются более устойчивы. Галогениды таллия(I) по свойствам (растворимости, способности разлагаться на свету) напоминают галогениды серебра:



Оксид таллия(III) выпадающий в виде темно-коричневого осадка при действии на соли таллия(III) щелочами, термически неустойчив, окисляет соляную кислоту:



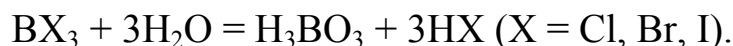
Черный порошок оксида таллия Tl_2O получают окислением таллия на воздухе при небольшом нагревании, а также термическим разложением карбоната Tl_2CO_3 (700°C). Он реагирует с водой, превращаясь в гидроксид TlOH . Это вещество желтого цвета, растворимое в воде, проявляет все свойства оснований. Оно в десять раз сильнее гидроксида кальция! Это иллюстрирует общую закономерность: при понижении степени окисления металла основные свойства его оксидов и гидроксидов усиливаются. Гидроксид таллия подобно едким щелочам поглощает из воздуха углекислый газ:



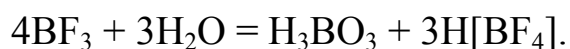
Однако в отличие от гидроксидов щелочных металлов он медленно разлагается под действием света уже при комнатной температуре, быстрее – при слабом нагревании.

5. Соединения с галогенами и азотом

Галогениды бора представляют собой бесцветные летучие вещества (BF_3 – газ, т.кип. -101°C , BCl_3 – жидкость, т.кип. $12,4^\circ\text{C}$), легко гидролизуемые водой:

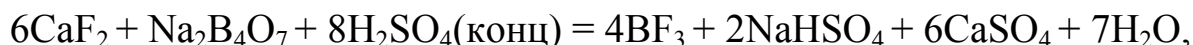


Благодаря высокой льюисовой кислотности трифторид бора, в отличие от остальных галогенидов, реагирует с водой медленно:

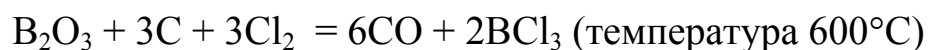


Один из продуктов реакции – тетрафторборная кислота, известная только в растворах. Свежеприготовленные растворы тетрафторборатов щелочных металлов имеют нейтральную реакцию среды, однако при хранении они постепенно подщелачиваются за счет слабого гидролиза.

Фторид бора получают гидрофторированием боратов:

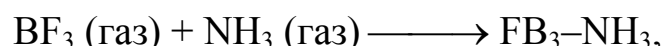


а хлорид бора – прямым синтезом или при пропускании хлора над раскаленной смесью оксида бора с угольной сажей:

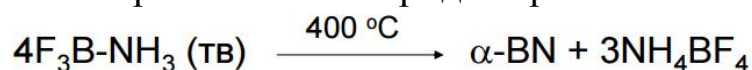


Тригалогениды бора BX_3 образуют плоско-треугольные молекулы. Связи В-Х в них упрочнены π -связыванием, сила которого возрастает с уменьшением размера р-орбиталей, то есть максимальна у фторида. Этот фактор, а также уменьшение электроотрицательности галогена и как следствие уменьшение энергии НСМО, приводит к увеличению льюисовой кислотности галогенидов от фторида к иодиду.

При взаимодействии трифторида бора с аммиаком образуются бесцветные кристаллы трифторборазана:

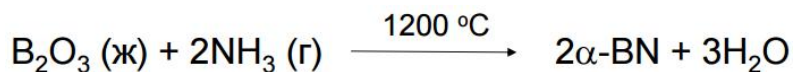


которые разлагаются с образованием нитрида бора:



Структурная единица BN изоэлектронна двум атомам углерода, что и объясняет наличие полиморфизма. α -Модификация представляет собой мягкий порошок со структурой графита («белый графит»). При нагревании (1350°C) она переходит в кубический алмазоподобный β -

нитрид бора («эльбор»). Недавно полученный нанокристаллический эльбор по твердости превосходит даже алмаз. Нитрид бора получают высокотемпературным аминированием бора или оксида бора:



Нитрид бора химически инертен; он не окисляется кислородом до 700 °С, устойчив к действию кислот, но разрушается в горячих растворах щелочей с выделением аммиака.

При взаимодействии аддукта $\text{BH}_3(\text{THF})$ с аммиаком образуются белые кристаллы боразана или амминотригидридоборана BH_3NH_3 . Благодаря высокой теплоте сгорания это вещество может использоваться в качестве эффективного топлива. Последовательное действие на него хлороводорода и амида натрия приводит к циклическому тримеру аминокборана – неорганическому аналогу циклогексана (рис. 4.11).

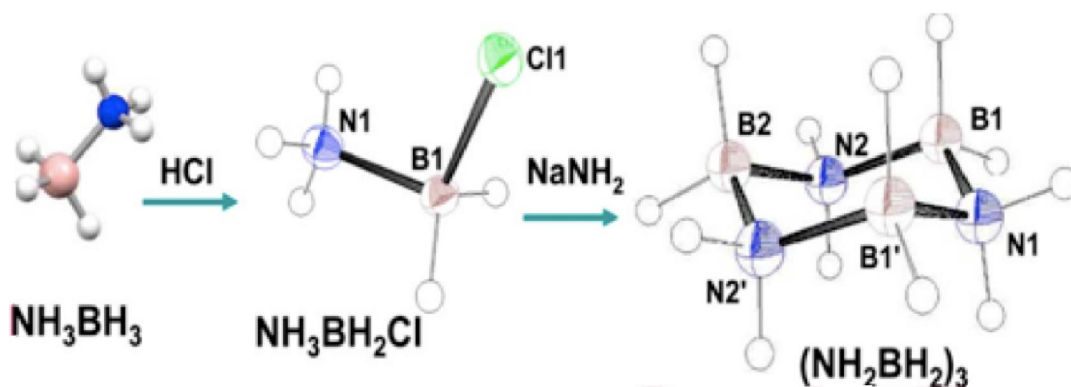
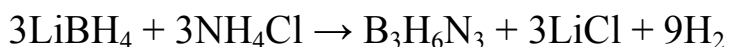
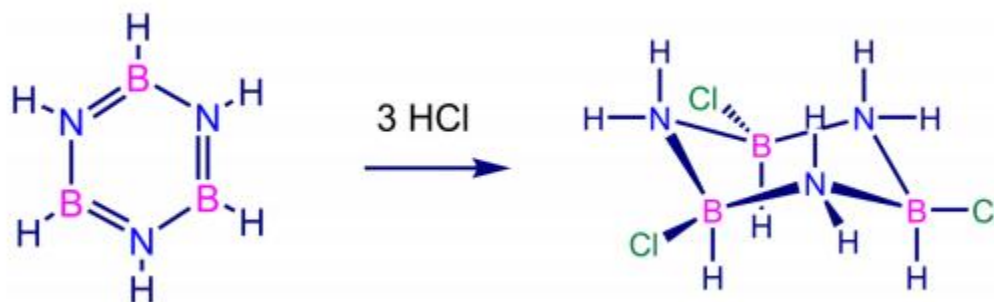


Рис. 4.11. Схема синтеза боразана

Взаимодействием стехиометрических количеств диборана и аммиака при 250°С или по реакции между литийборгидридом и хлоридом аммония



может быть получен боразол $(\text{BHNH})_3$ – бесцветная приятно пахнущая жидкость, разлагаемая водой. Молекула боразола изоэлектронна молекуле бензола и представляет собой его неорганический аналог. Разная электроотрицательность азота и бора, а также разные энергии орбиталей приводят к уменьшению степени делокализации по сравнению с бензолом, что сказывается на высокой реакционной способности боразола. В отличие от бензола боразол способен присоединять хлороводород, превращаясь в циклотрихлоротриборазан, напоминающий трихлорциклогексан:



Электронное сходство группировок $B=N$ и $C=C$ объясняет существование неорганических аналогов алкенов и алкинов, которые в отличие от углеводородов обладают высокой реакционной способностью. Более устойчивыми оказывают их органические производные с разветвленными радикалами (Рис. 4.12). Энергия связи $B-N$, подобно энергии связи $C-C$ возрастает при увеличении кратности, то есть при переходе от sp^3 -гибридизации к sp .

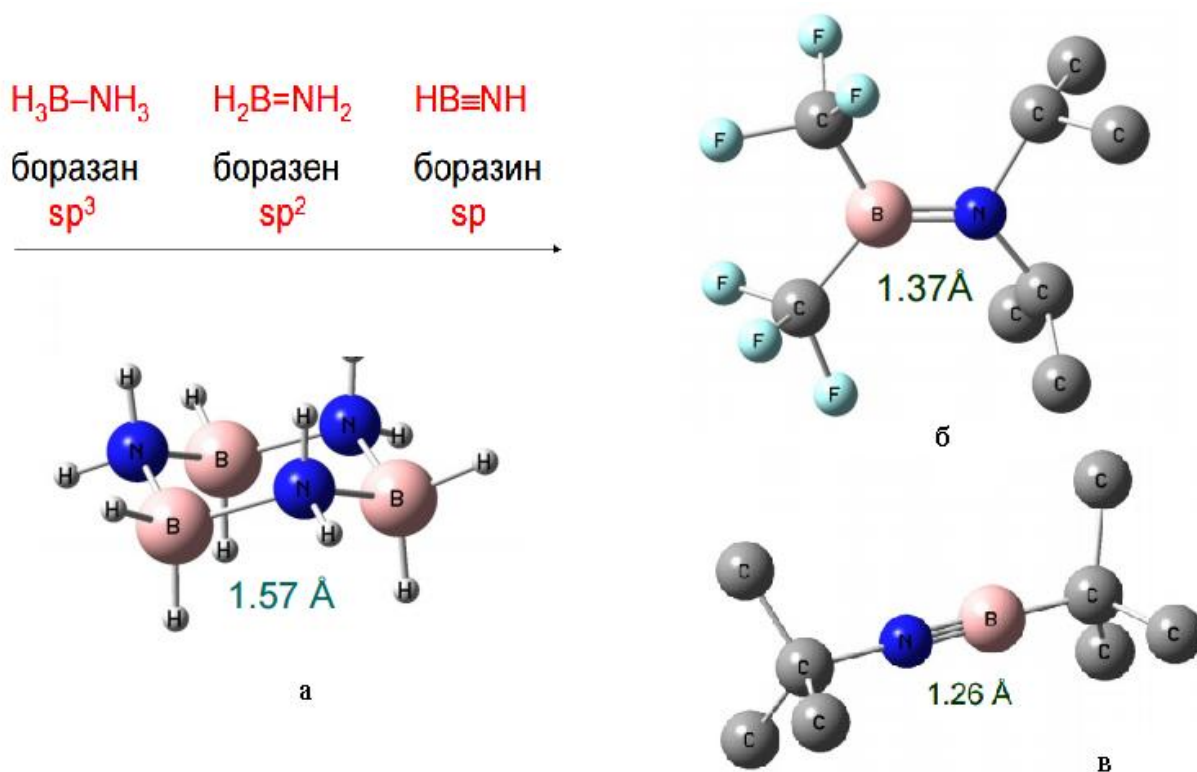
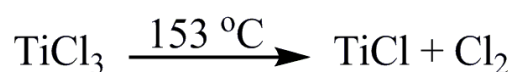
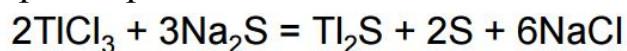


Рис. 4.12. Соединения бора с азотом: (а) циклотриборазан, (б) диизопропил-бис-трифторметидборан, (в) трет-бутил-трет-бутиламиноборан

Тригалогениды металлов 13 группы за исключением ионных фторидов (AlF_3 , т.пл. $1290^\circ C$) малорастворимых в воде, представляют собой легкоплавкие твердые вещества, легко переходящие в газовую фазу и подвергающиеся обратимому гидролизу в водном растворе. Так,

безводный трихлорид алюминия, представляющий собой слоистый полимер, построенный из конденсированных октаэдров $[\text{AlCl}_6]$ при плавлении образует димер Al_2Cl_6 , построенный из двух тетраэдров $[\text{AlCl}_4]$ с общим ребром. В газовой фазе присутствуют плоские молекулы AlCl_3 , построенные аналогично трихлориду бора. Подобно галогенидам бора, AlCl_3 проявляют сильную льюисову кислотность, в том числе по отношению к галогенид-ионам: $\text{AlCl}_3 + \text{Cl}^- = [\text{AlCl}_4]^-$. В отличие от гексафторалюминатов, хлороалюминаты в водном растворе разлагаются.

Тригалогениды таллия обладают окислительной активностью и легко разлагаются при нагревании



Трииодид таллия TlI_3 , образующийся по реакции между иодидом TlI и иодом в этаноле или в иодоводородной кислоте, представляет собой трииодид таллия(+1) Tl^+I_3^- , изоструктурный трииодиду аммония $\text{NH}_4^+\text{I}_3^-$.

Глава 5. Химия элементов 14-й группы.

1. Общая характеристика

В состав 14-й группы входят два типических элемента (углерод C, кремний Si) с конфигурацией основного состояния ns^2np^2 (табл. 5.1) и элементы семейства германия (германий Ge, олово Sn и свинец Pb), в атомах которых присутствует полностью заполненный d-подуровень предвнешнего слоя (конфигурация $(n-1)d^{10}ns^2np^2$). Хотя находящиеся на нем электроны не являются валентными и напрямую не участвуют в образовании связей, они вносят заметный вклад в химию постпереходных элементов группы. У элементов семейства германия с ростом порядкового номера усиливается эффект проникновения ns^2 -электронной пары под экран $(n-1)d^{10}$ -орбиталей, который особенно явно проявляется в химии свинца.

Таблица 5.1. Некоторые свойства элементов 14-й группы.

Элемент	C	Si	Ge	Sn	Pb
Электронная конфигурация	$[\text{He}]2s^2 2p^2$	$[\text{Ne}]3s^2 3p^2$	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^2 4p^2$	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^2 5p^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^2$
Атомный ^{*)} радиус (нм)	0,077	0,117	0,122	0,140	0,146
Первая энергия (IE ₁) ионизации, кДж/моль	1086	786	760	707	715
Вторая энергия (IE ₂) ионизации, кДж/моль	2360	1575	1540	1415	1450
Ионный радиус ^{**) , M²⁺, нм M⁴⁺, нм}	0,015 —	0,040 —	0,053 0,073	0,069 0,118	0,078 0,119
E _{св} (Э – Э), кДж/моль	347	205	188	151	—
E _{св} (Э – Н), кДж/моль	411	323	285	251	—
E _{св} (Э – О), кДж/моль	359	445			
Электроотрицательность по Полингу	2,5	1,9	2,01	1,7	1,6
Электроотрицательность по Оллреду-Рохову	2,5	1,74	2,02	1,72	1,55

^{*)} Для структур типа алмаза.

^{**) Для координационного числа 6.}

Резкое увеличение атомных радиусов при движении вниз по группе сглаживается при переходе от Si к Ge и от Sn к Pb, что является следствием d- и f-сжатия. Рост радиуса приводит к увеличению координационных чисел. Так, в кислородных соединениях для углерода характерно КЧ = 3, для кремния КЧ = 4, для элементов подгруппы германия КЧ = 6.

Энергии ионизации элементов 14 группы демонстрируют тенденцию к уменьшению в ряду C - Pb, что свидетельствует о постепенном переходе от элементов-неметаллов (C, Si, Ge) к элементам-металлам (Sn, Pb). Небольшое увеличение значений энергий ионизации у свинца вызванное стабилизацией внешних электронов внутренними электронными слоями приводит к понижению его химической активности по сравнению с оловом.

Из всех возможных степеней окисления для элементов 14 группы наиболее характерны -4, +2 и +4. Низшую степень окисления элементы проявляют в соединениях с металлами, а углерод – и в соединениях с водородом. По значению электроотрицательности водород (2,1) превосходит все элементы кремний и элементы семейства германия. Этим объясняется существенная разница в химии углеводородов и водородных соединений остальных элементов группы. В целом, устойчивость степень окисления -4 вниз по группе уменьшается.

Высшая степень окисления наиболее характерна для кремния и менее – для углерода. В ряду Si–Ge–Sn–Pb ее устойчивость постепенно понижается, что объясняется ростом экранирования внешних ns^2 -электронов. Неорганические соединения свинца +4 – типичные окислители. Образование четырех ковалентных связей, связанное с s-p-переходом и возникновением sp^3 -гибридизации по мере роста энергий орбиталей становится менее выгодным. В атоме свинца sp^3 -гибридизация оказывается возможной только при образовании связей с высокой долей ковалентности, поэтому органические соединения свинца (например, тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$) гораздо устойчивее, чем неорганические (PbO_2 , $PbCl_4$). Это объясняется тем, что при повышении ионности связи s-орбиталь подвергается большему сжатию, чем p-орбиталь. Устойчивость соединений со степенью окисления +2 возрастает от кремния вверх и вниз по группе. Особенно устойчивы неорганические соединения свинца(+2).

Энергии связей Э-Э возрастают вверх по группе, достигая максимума на углероде. Цепи из атомов углерода могут достигать

практически бесконечной длины, в этом углерод не имеет аналогов в периодической системе. Энергия связи Э-О максимальна у кремния, дальнейшее ее уменьшение вниз по группе связано с изменением типа оболочки и возрастанием пирсоновской «мягкости», которая наиболее явно проявляется в повышении сродства к сере.

Для углерода как элемента второго периода характерно образование кратных связей $C=O$, $C=N$, $C=C$. Это вызвано эффективным перекрыванием $2p$ -орбиталей по π -типу, которое уменьшается с ростом размера орбитали, то есть при переходе к элементам третьего периода. Как следствие, различные формы оксоанионов: плоско-треугольный карбонат ион CO_3^{2-} , стабилизированный π -связыванием, силикатные группировки, построенные на основе тетраэдров $[SiO_4]$, октаэдрические формы в структурах германатов и станнатов.

Необычайная прочность кремнекислородных тетраэдров $[SiO_4]$ делает кремний важнейшим элементом, формирующим земную кору. Входящие в ее состав кварц, силикаты и алюмосиликаты различаются мотивами соединения этих группировок.

Кремний (29,0%) – самый распространенный элемент после кислорода, углерод стоит на 16-м месте (0,023%). Углерод входит в состав карбонатов, органических веществ, встречается и в свободном виде (графит, алмаз). Германия, олова и свинца в природе еще меньше, но эти элементы не принадлежат к числу редких. Олово распространено в природе в виде касситерита SnO_2 , свинец проявляет большую халькофильность: встречается в виде галенита PbS , входит в состав полиметаллических сульфидных руд. Германий рассеян, минералы его редки. В небольших количествах он содержится в полисульфидных рудах, силикатах, каменном и буром углях.

Соединения свинца необычайно токсичны, так как ионы Pb^{2+} нарушают синтез порфиринов и белков, блокируют транспорт РНК. При хронических отравлениях ионы свинца накапливаются в костной ткани, замещая кальций.

2. Простые вещества

2.1. Физические свойства

Для первых трех элементов 14 группы характерно образование простых веществ с кубической структурой алмаза, то есть в форме трехмерного каркаса, образованного тетраэдрами Э₄. Ее можно формально

представить как структуру сфалерита, в которой объединены катионная и анионная подрешетки. Гексагональный аналог алмаза – лонсдейлит, аналогичным образом может быть выведен из структуры вюрцита.

Алмаз – твердый, тугоплавкий, обладает свойствами диэлектрика. Кремний и германий – серые с матовым блеском твердые вещества. Обладая структурой алмаза, они значительно уступают ему по твердости алмазу, что объясняется увеличением энтропии. С ростом атомного номера уменьшается ширина запрещенной зоны, что приводит к появлению уже у кремния полупроводниковых свойств. Для углерода термодинамически более устойчивой при стандартных условиях оказывается слоистая структура графита с отдельными плоскими слоями, связанными π - π взаимодействием (рис.5.1).

Известна также молекулярные модификации углерода – фуллерены C_n ($n = 60, 70, 76, 84$ и др) в форме сферических тел, состоящие из 12 пятиугольников и $(n - 12)$ шестиугольников. Фуллерены растворимы в органических растворителях. Отдельный монослой графита (графен) недавно удалось стабилизировать на кремниевой подложке. Углеродные нанотрубки представляют собой графеновые слои, свернутые в один или несколько коаксиальных цилиндров и замкнутые полусферой фуллерена. Наименее устойчив карбин – линейная модификация, которую в чистом виде пока не удалось получить, несмотря на имеющиеся в литературе сведения. В настоящее время синтезированы полиины, содержащие цепочку из 44 атомов sp -гибридных атомов углерода, стабилизированных на концах объемными трифенилметильными или трет-бутильными радикалами.

Уменьшение прочности ковалентной связи Э-Э и уменьшение энергии ионизации приводит к понижению температур плавления и постепенному переходу к металлическому типу решетки. С ростом атомного номера координата тройной точки, соответствующей равновесию алмазоподобная модификация \rightleftharpoons жидкость \rightleftharpoons пар смещается в сторону низких температур и низких давлений (рис. 5.2): алмаз термодинамически устойчив при высоких давлениях и высоких температурах, а алмазоподобное олово – только при низких температурах. При повышении температуры выше $13,2^\circ\text{C}$ олово переходит в тетрагональную β -модификацию со свойствами металла: $\alpha\text{-Sn}$ («серое» олово, полупроводник) \rightleftharpoons $\beta\text{-Sn}$ («белое» олово, металл). Обратный процесс («оловянная чума») происходит при охлаждении и ускоряется внесением

затравки «серого» олова. Свинец имеет металлическую решетку (гцк). Олово и свинец – мягкие легкоплавкие металлы (олово – серебристо-белое, свинец – голубовато-серый), что свидетельствует о неполном задействии валентных электронов в образовании металлической связи (рис. 5.3).

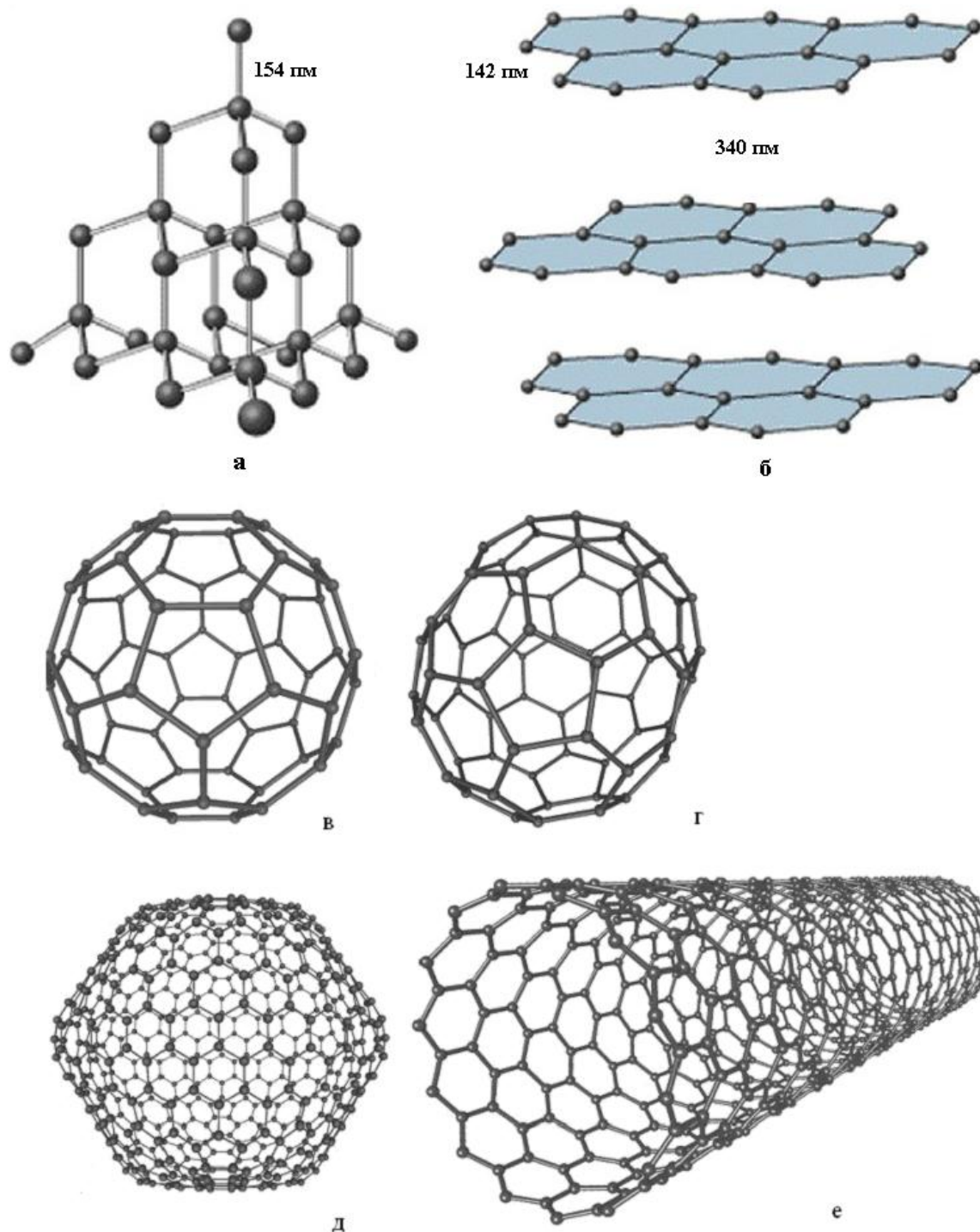


Рис. 5.1. Аллотропные формы углерода: (а) алмаз, (б) графит, (в) фуллерен C₆₀, (г) фуллерен C₇₀, (д) фуллерен C₅₄₀, (е) углеродная нанотрубка

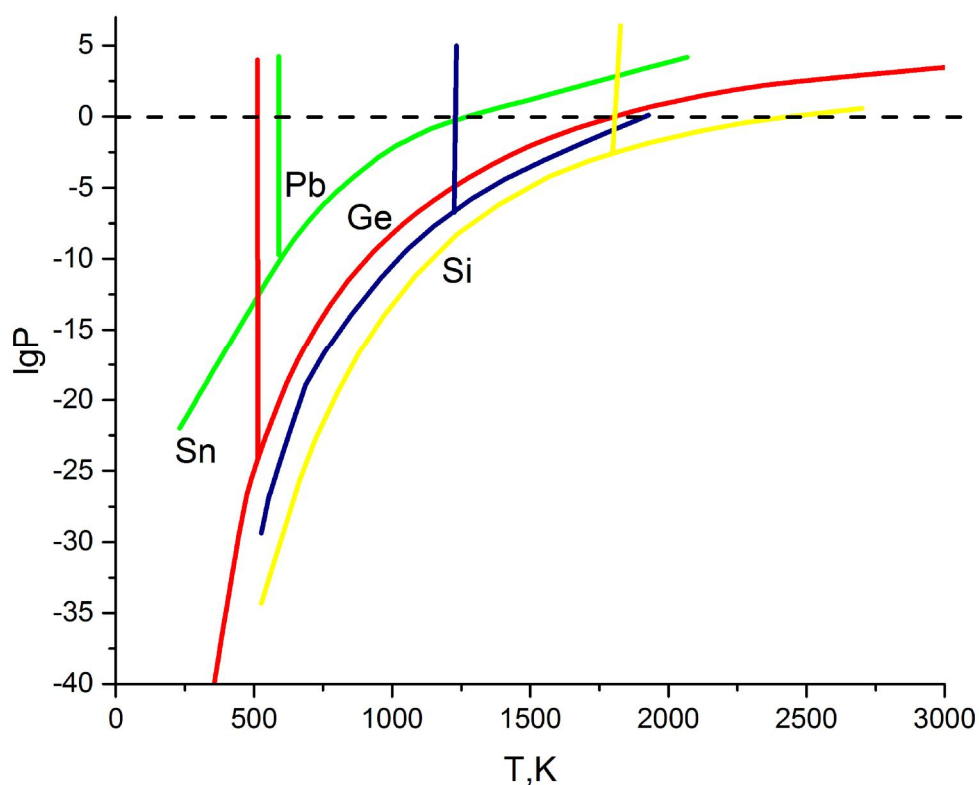


Рис. 5.2. Диаграммы состояния простых веществ 14 группы (без углерода)

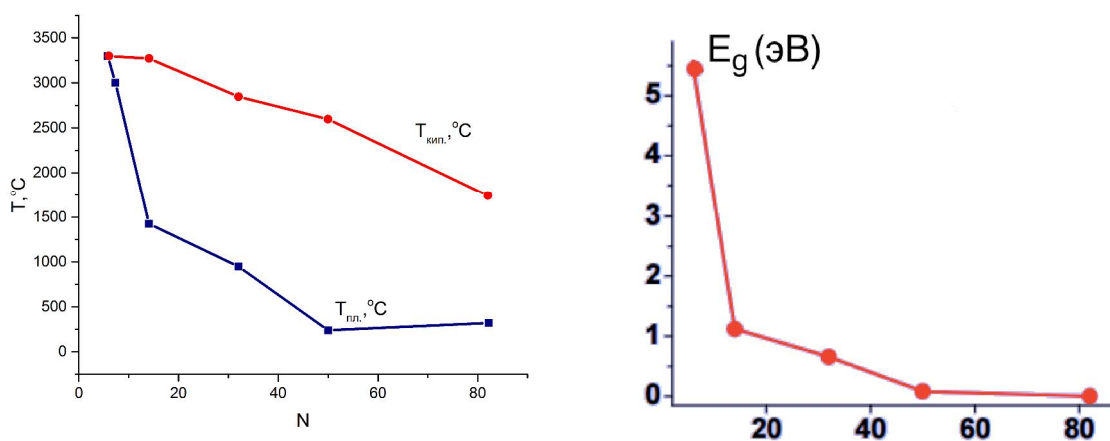


Рис. 5.3. Изменение температур плавления и кипения (а) и ширины запрещенной зоны (б) элементов 14 группы с ростом порядкового номера

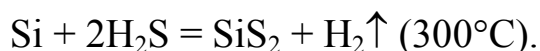
2.2. Химические свойства

Реакционная способность углерода определяется его аллотропной модификацией. Наиболее реакционноспособен уголь – аморфный углерод, содержащий разупорядоченные фрагменты структуры графита. При сгорании на воздухе он дает углекислый газ, из галогенов взаимодействует лишь со фтором, с водородом образует метан.

Таблица 5.2. Свойства простых веществ.

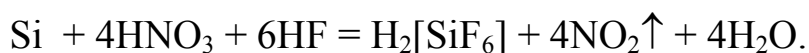
	C	Si	Ge	Sn	Pb
Энтальпия атомизации (кДж/моль)	710 (алмаз)	452	372	301	197
Температура плавления, °С	3827 (алмаз, 200 кбар)	1423	945	232	327
Температура кипения, °С	4827	3300	2850	2623	1744
Плотность, г/см ³ , 20 °С	3,51 (алмаз) 2,27 (алмаз)	2,53	5,32	5,77 (α) 7,26 (β)	11,34
Ширина запрещенной зоны, эВ	5,2 (алмаз)	1,1	0,67	0,08 (α)	0
$E^0: M^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons M$ $M^{4+} + 4e^- = M^0$	– +0,47	– –0,45	0 –0,13	–0,14 0,01	–0,13 +0,78

Кремний, германий и олово с водородом не взаимодействуют, сгорают лишь при сильном нагревании, образуя диоксиды ЭО₂, зато легко реагируют с галогенами, превращаясь в тетрагалогениды ЭХ₄. Пропуская сероводород над горячим кремнием и германием, получают дисульфиды:



Свинец при нагревании на воздухе плавится, покрываясь желтой коркой оксида PbO, который при дальнейшем нагревании может быть превращен в оранжево-красный сурик Pb₃O₄.

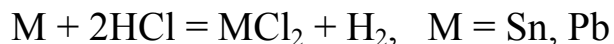
Горячие концентрированные кислоты-окислители превращают углерод и германий в диоксиды. Кремний может быть окислен лишь смесью плавиковой и азотной кислот. Эффект растворения достигается за счет одновременного введения сильного окислителя (HNO₃) и комплексообразователя (HF), понижающего стандартный электродный потенциал восстановителя:



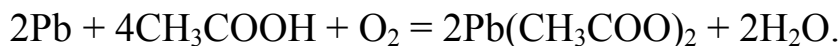
Азотная кислота переводит олово в β-оловянную кислоту, а свинец – в нитрат свинца(II):



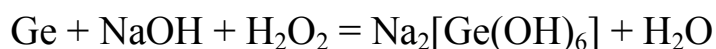
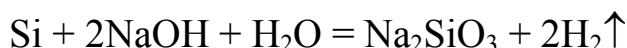
Олово и свинец медленно вытесняют водород из кислот, однако реакции свинца с серной кислотой препятствует низкая растворимость сульфата:



Слабые кислоты эффективно действуют на свинец только в присутствии окислителя:



Со щелочами реагируют все простые вещества 14 группы, кроме углерода. Легче всего реакция протекает с кремнием, германий растворяется в присутствии окислителя (H_2O_2):



Кремний и его тяжелые аналоги с щелочными металлами образуют полиядерные кластерные анионы сложного состава. Так, в состав силицида натрия Na_4Si_4 входят тетраэдрические анионы Si_4^{4-} , изоэлектронные молекуле белого фосфора. Металлы 14 группы растворяются в смеси этилендиамина и жидкого аммиака с образованием фаз Цинтля (Рис. 5.4).

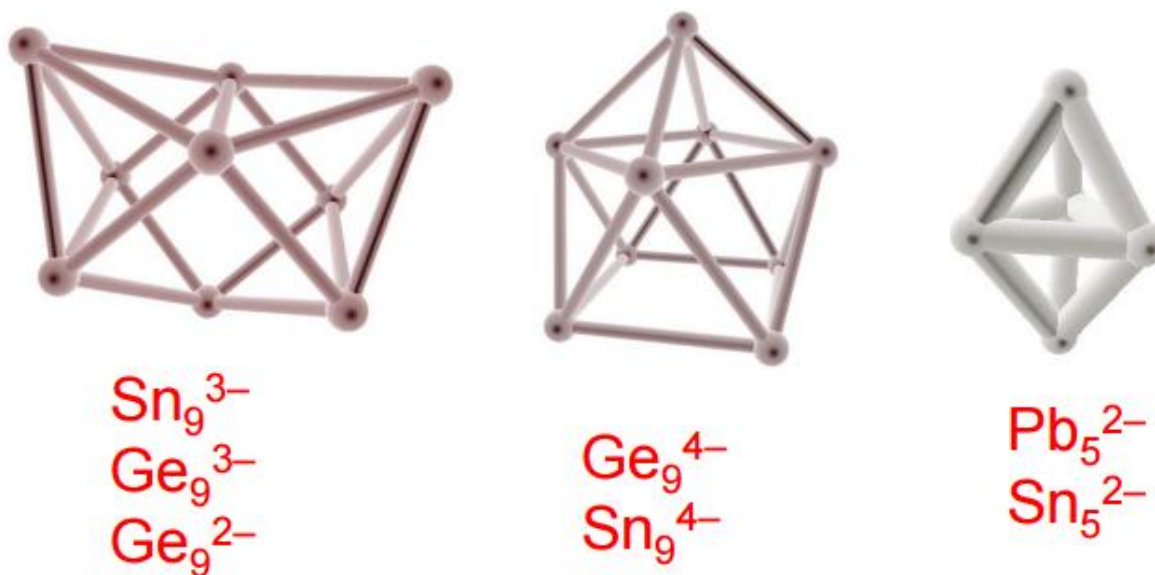
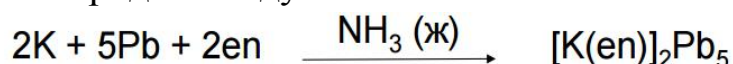


Рис. 5.4. Некоторые ионы Цинтля

Углерод и кремний часто используют как восстановители для получения металлов из оксидов. Высокотемпературная реакция между кварцем и избытком углерода приводит к образованию карборунда – карбида кремния SiC . Это вещество имеет структуру алмаза, в которой

половина атомов углерода замещена на кремний. Это делает карборунд необычайно твердым и устойчивым к действию кислот и щелочей.

При растворении сплавов постпереходных элементов группы с щелочными металлами в жидком аммиаке или аминах (этилендиамин, en: $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$) образуются окрашенные растворы, в которых присутствуют кластерные многоатомные ионы Цинтля со связями М-М. Некоторые из них выделены в виде солей, представляющих собой желтые, оранжевые или красные кристаллы, разлагающиеся водой и легко окисляющиеся кислородом воздуха:



В соли $[\text{Na}_4(\text{en})_7]\text{Sn}_9$ содержится полиядерный кластер с геометрией одношапочной квадратной антипризмы. Получены фазы Цинтля и с криптандами, например, $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{Sn}_5$, содержащий тригонально-бипирамидальный ион Sn_5^{2-} .

2.3. Получение

Аморфный углерод (кокс) в промышленности получают при пиролизе каменного угля. Разработаны метод искусственного получения алмазлов из графита при высоких температурах и давлении. Фуллерены получают испарением графита в электрической дуге или под действием лазера, их отделяют экстракцией от угольной сажи.

Пиролизом крахмала на железном катализаторе получена волокнистая форма углерода, состоящая из нитей диаметром 0,2 нм. Каждая нить представляет собой линейный полимер с кумулированными двойными связями $(=\text{C}=\text{C})_n$.

Кремний получают восстановлением кварцевого песка углем или металлами. Для получения кристаллического кремния в лаборатории используют алюминий, взятый в избытке:

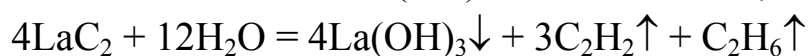
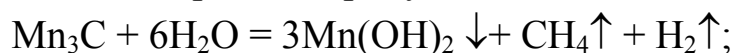


При этом образующийся кремний растворяется в избытке расплавленного алюминия, а при охлаждении выделяется в виде кристаллов, включенных в алюминий. Его выделяют обработкой кислотой.

Германий, олово и свинец получают восстановлением оксидов углем (олово, свинец) или водородом (германий). Свинцовую руду предварительно обжигают.

4. Соединения с металлами

Карбиды активных металлов имеют ионное строение. В зависимости от типа аниона их подразделяют на метаниды (Be_2C , Al_4C_3 , при гидролизе дают CH_4), ацетилениды (Li_2C_2 , Na_2C_2 , Cu_2C_2 , CaC_2 , BaC_2 , Ag_2C_2 и др, при гидролизе дают C_2H_2). Отдельно выделяют небольшую группу карбидов более сложного строения (Li_4C_3 , Mg_2C_3 , Mn_3C , LaC_2 и др), выделяющих при гидролизе иные газообразные продукты:



Карбиды переходных металлов 4 – 6 групп (TiC , NbC , WC , Mo_2C и др) представляют собой соединения включения углерода в кристаллическую решетку металла. Они твердые, тугоплавкие, устойчивые по отношению к воде и кислотам (Рис. 5.5). Часто образующиеся фазы по составу отличаются от стехиометрии. Карбид тантала $\text{TaC}_{0,89}$ является самым тугоплавким веществом (т.пл. 3985°C без разложения). Высокотвердая инструментальная сталь часто содержит включения мелких кристаллов карбида вольфрама WC (материал «победит»). Карбиды металлов 7 – 12 групп более реакционноспособны, многие из этих соединений разлагаются кислотами. Например, при действии на присутствующий в чугунах карбид железа Fe_3C (цементит) соляной кислотой образуется смесь газообразных и жидких углеводородов. Олово и свинец устойчивых карбидов не образуют.

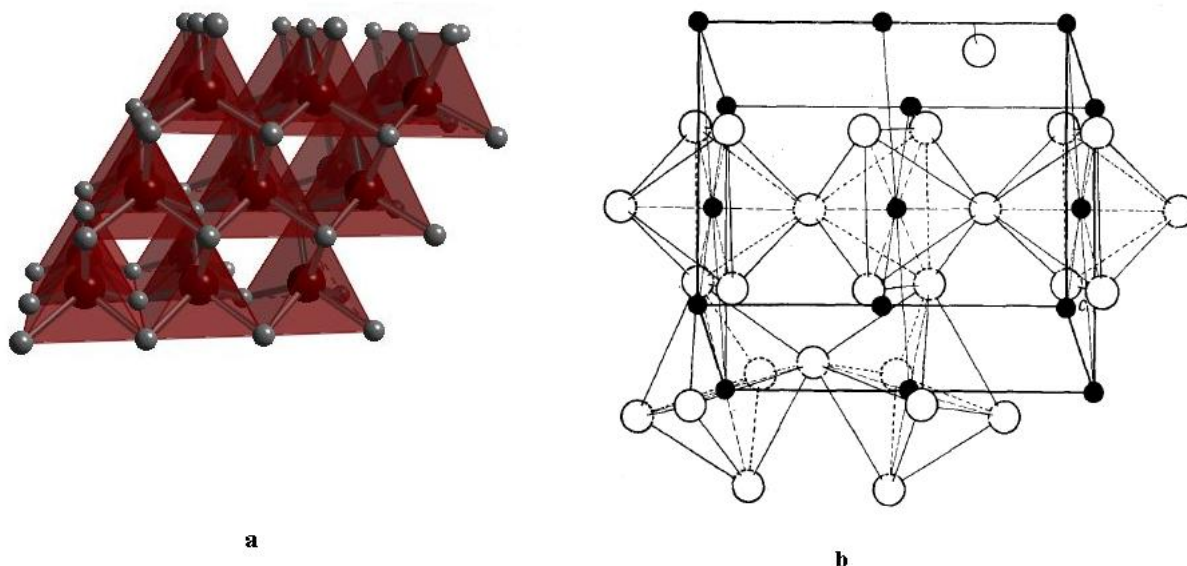


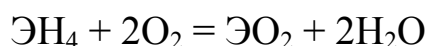
Рис. 5.5. Кристаллические структуры (а) карбида вольфрама WC, (б) цементита Fe₃C

В структуре силицидов и германидов наряду с отдельными атомами (Si⁴⁻ в Mg₂Si) присутствуют циклические анионы (тетраэдры Si₄⁴⁻ в Na₄Si₄) или слои из атомов неметалла (в CaSi₂).

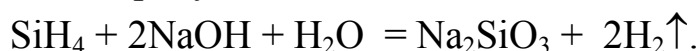
5. Водородные соединения и высшие галогениды

Водородные соединения ЭН₄ известны для всех элементов 14 группы, однако плумбан PbH₄ ввиду его нестойкости не изучен. Устойчивость этих веществ убывает вниз по группе: с ростом атомного радиуса уменьшается энергия связи Э-Н. Прямым синтезом удастся получить только метан, для остальных веществ ΔH⁰(обр) > 0, что свидетельствует о легкости их разложения. При стандартных условиях все вещества – газы, температура их кипения возрастает вниз по группе.

Все эти вещества сгорают на воздухе, превращаясь в оксиды:



Исходя из энтальпий сгорания, самым реакционноспособный в это ряду – метан. Однако из опыта известно, что метан воспламеняется только при иницировании (поджигание спичкой, введение катализатора), а силан вспыхивает сразу. Метан инертен по отношению к воде, а силан разлагает воду, особенно легко в присутствии щелочи:



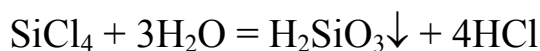
Герман и станный, напротив устойчивы к растворам кислот и щелочей. Таким образом, восстановительная активность водородных соединений убывает вниз по группе. Что делает метан и другие углеводороды

устойчивыми в обход термодинамики? Причины – кинетические. Атом углерода, находящийся в тетраэдре, надежно защищен от атаки извне, у атома углерода нет вакантных орбиталей для образования устойчивых интермедиатов. Связь C-H малополярна с небольшим максимумом электронной плотности на атоме углерода. Связь Si-H в силане более ионная, с избыточной электронной плотностью на водороде. Атом кремния способен повысить координационное число до 6, задействовав вакантные d-орбитали на образование интермедиата.

Силан, герман и станнан подобно метану образуют гомологические ряды, однако с ростом n устойчивость соединений падает, количество водородных соединений уменьшается (n = 14 для Si, n = 9 для Ge, n = 2 для Sn).

Первоначально силан был получен кислотным гидролизом силицида магния, однако, продукт оказывается загрязненным гомологами. В настоящее время водородные соединения получают действием алюмогидридом лития на безводные галогениды.

Галогениды ЭХ₄ представляют собой летучие вещества с ковалентным типом связи, термодинамически неустойчивые по отношению к гидролизу:



Исключение составляют тетрафториды олова и свинца, имеющие полимерное строение. Они представляют собой твердые тугоплавкие порошки (Рис. 5.6).

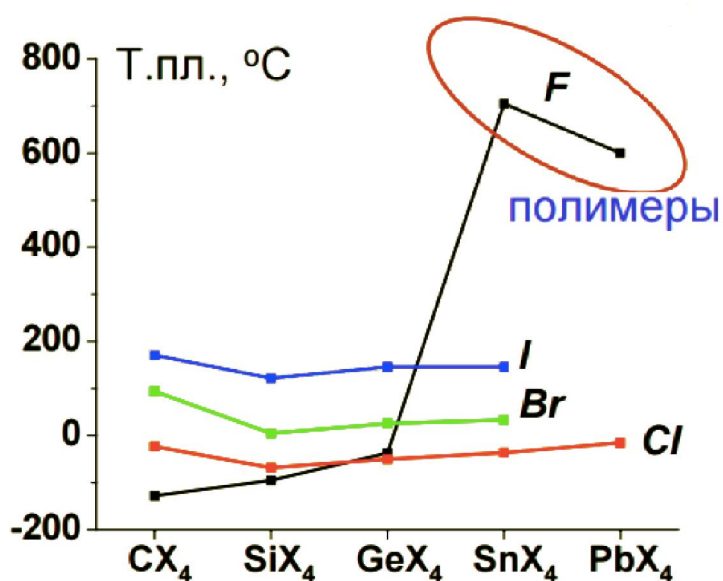


Рис. 5.6. Зависимость температуры плавления тетрагалогенидов элементов 14 группы от природы галогена и порядкового номера

Однако, галогениды углерода нерастворимы в воде и с ней не взаимодействуют, что объясняется кинетическими причинами. При переходе от Si к Pb устойчивость тетрагалогенидов к гидролизу возрастает. Так, хлориды кремния и германия разлагаются водой необратимо, хлорид олова сильно дымит на воздухе, но из кислых растворов кристаллизуются в виде гидратов, например, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, представляющий собой $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Хлорид свинца(IV) может быть выделен из охлажденного водного раствора действием концентрированной серной кислоты. Окислительные свойства галогенидов возрастают вниз по группе.

При восстановлении SiCl_4 водородом или при взаимодействии кремния с хлороводородом образуется силикохлороформ SiHCl_3 – летучая жидкость, необратимо разлагаемая водой:



При сильном нагревании она разлагается (на Si, HCl и H_2), что используют для нанесения покрытий из кристаллического кремния.

Гидролизом диметилдихлорсилана Me_2SiCl_2 получают различные силиконы – полимеры, в которых диметилсилильные группы связаны мостиковыми атомами кислорода: $(-\text{O}-\text{SiMe}_2-\text{O}-)_n$.

6. Оксиды, гидроксиды, соли, комплексные соединения

Стабильность оксидов и гидроксидов элементов 14 группы соответствует общим тенденциям в изменении устойчивости степеней окисления +2 и +4. Из монооксидов ЭО наиболее устойчив оксид свинца, а из диоксидов ЭО₂ – оксид кремния. Неустойчивый к окислению монооксид кремния является несолеобразующим, оксиды GeO, SnO и PbO – амфотерными (Рис. 5.7). Диоксиды углерода и кремния – кислотные, а семейства германия – амфотерные, причем их кислотность понижается вниз по группе.

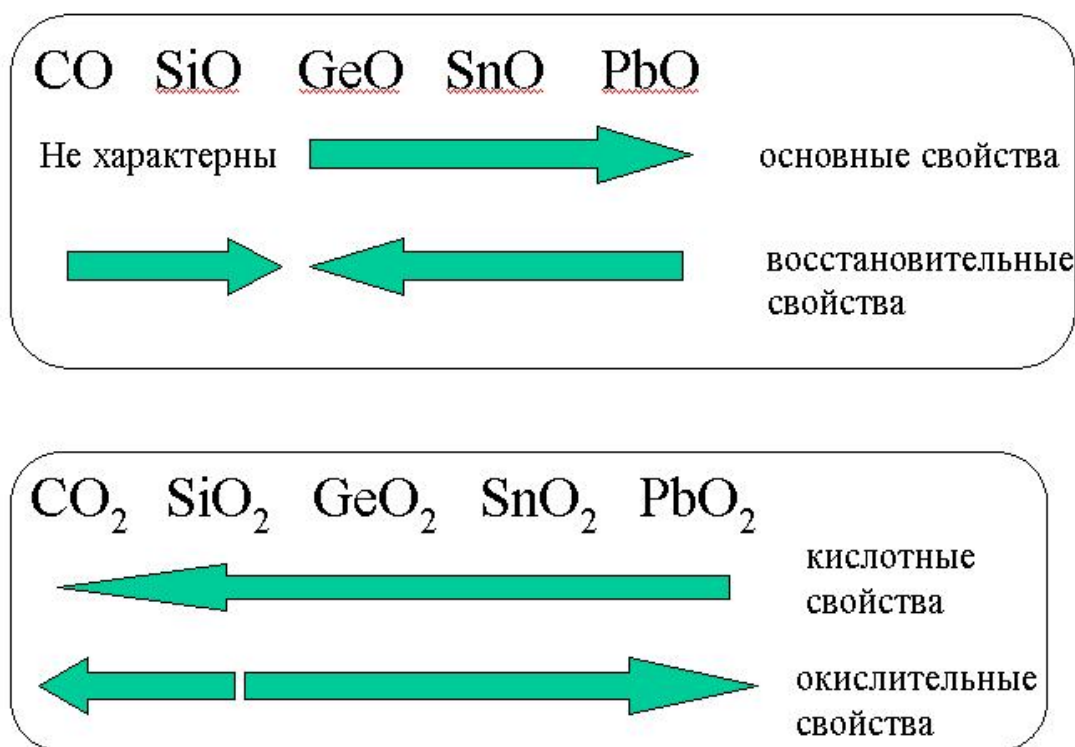
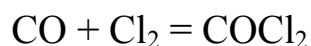


Рис. 5.7. Изменение свойств оксидов 14 группы

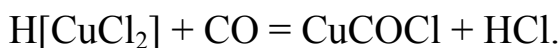
Углерод.

Оксиды углерода CO и CO₂ имеют молекулярное строение благодаря устойчивости кратных связей. В молекуле CO присутствует тройная связь, характеризующаяся наличием локализованной на углероде неподеленной пары электронов и имеющей низкую энергию вакантной МО. Эти две орбитали являются граничными и обуславливают высокую реакционную способность вещества. Благодаря наличию свободной электронной пары угарный газ проявляет восстановительные свойства: при нагревании окисляется кислородом и хлором, восстанавливает многие металлы из оксидов, выделяет серебро из аммиаката:



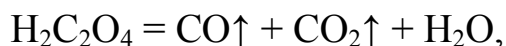
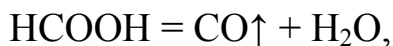
Во взаимодействии с переходными металлами оказываются задействованы как ВЗМО, так и НСМО молекулы. Образующиеся при этом соединения – карбонилы – представляют собой летучие жидкости или твердые вещества. Их состав определяется из условия устойчивости 18-электронной оболочке, что соответствует, например, формулам Fe(CO)₅, Co₂(CO)₉, Ni(CO)₄. Во всех карбонилах молекулы CO связаны с одним или несколькими атомами металла через атом углерода.

Солянокислый раствор хлорида меди(I), содержащий комплексную кислоту $\text{H}[\text{CuCl}_2]$, обратимо поглощает CO :



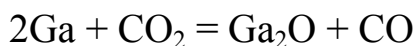
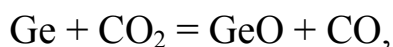
При кипячении раствор выделяет угарный газ.

В лаборатории угарный газ получают дегидратацией муравьиной или щавелевой кислот под действием концентрированной H_2SO_4 :

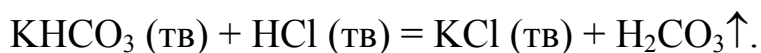


В промышленности обычно используют не чистый CO , а синтез-газ ($\text{CO} + \text{H}_2$), получаемый конверсией угля или природного газа.

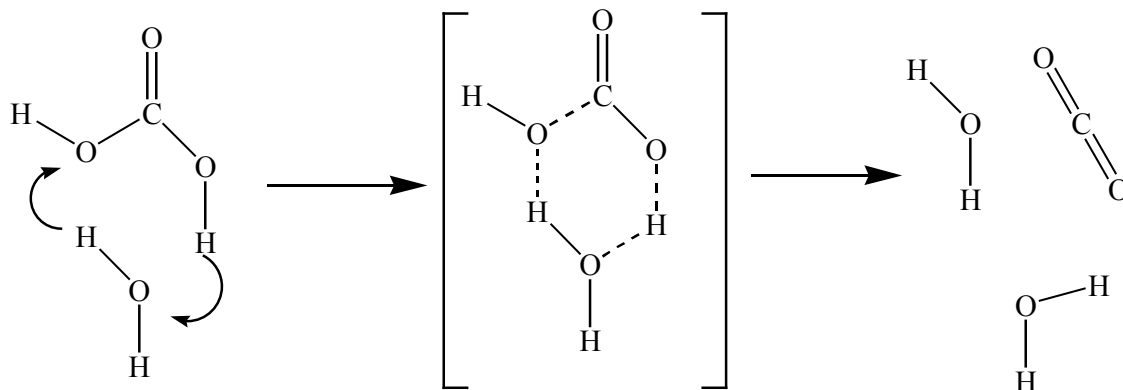
Углекислый газ CO_2 состоит из линейных молекул $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ с двойными связями, характеризующимися высокой энергией. При высокой температуре и высоком давлении молекулы способны образовывать атомную решетку, каждый атом углерода в которой связан с четырьмя мостиковыми атомами кислорода. В настоящее время получена и стеклофаза на основе CO_2 , построенная аналогично кварцевому стеклу. Окислительные свойства для углекислого газа нехарактерны, они проявляются только при высоких температурах (700°C):



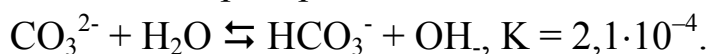
В воде углекислый газ находится в основном в виде сольватированных молекул $\text{CO}_{2\text{aq}}$, и лишь незначительная часть, ($\approx 0,3\%$) – в форме слабой неустойчивой в водном растворе угольной кислоты H_2CO_3 . В свободном виде ее удалось выделить при проведении нейтрализации гидрокарбоната калия хлороводородом в замороженном метаноле. При медленном нагревании до 27°C молекулы H_2CO_3 переходят в газовую фазу:



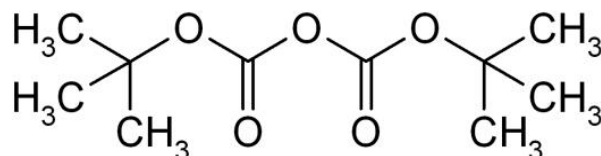
Распад молекул H_2CO_3 сильно ускоряется в присутствии воды:



Карбонат-ион CO_3^{2-} имеет форму правильного плоского треугольника, стабилизированного делокализованной системой π -связей, поэтому в отличие от борат-ионов не склонен к конденсации. В растворах он находится в равновесии с гидрокарбонат-ионом:



Дикарбонат-ион $\text{C}_2\text{O}_5^{2-}$ в растворах не зафиксирован, хотя получены его производные (сложные эфиры), из которых наиболее известен ди-трет-бутил-дикарбонат:



Плавятся без разложения лишь карбонаты натрия и более тяжелых щелочных металлов. Остальные соли при нагревании разлагаются на оксид металла (если он устойчив термически) и углекислый газ. Чем больше радиус катиона металла и жестче его электронная оболочка, тем большую температуру выдерживает соль. Карбонаты трехзарядных катионов известны только для лантана и f-элементов. Твердые гидрокарбонаты образуют щелочные металлы и таллий(I) и аммоний.

Кремний.

Структурной единицей всех кислородных соединений кремния является тетраэдр $[\text{SiO}_4]$, в котором атом кремния образует четыре прочные одинарные связи. Это делает кислородные соединения Si(IV) крайне устойчивыми к восстановлению. Их разнообразие объясняется возможностью объединения тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ не только в димеры, тетрамеры и т.д., но и в протяженные цепочечные, слоистые или каркасные структуры (рис. 5.8).

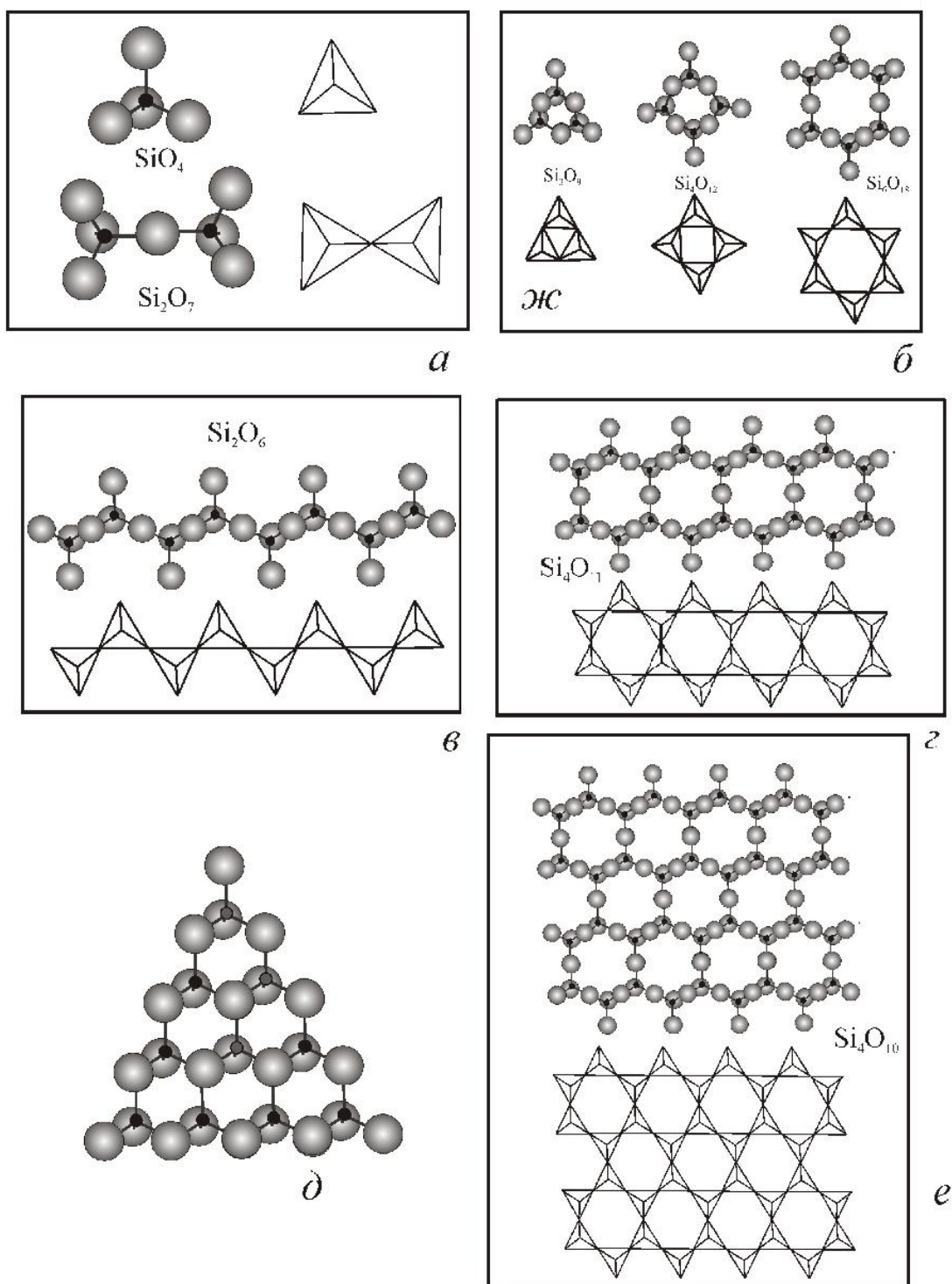


Рис.5.8. Типы алюмосиликатов (а – островные. б – островные циклические, в – цепочечные, г – ленточные, д – каркасные, е – слоистые)

Кварц SiO_2 - тугоплавкое, твердое вещество, устойчивое к действию многих реагентов. Сравнение формулы структурной единицы $[\text{SiO}_4]$ с формулой кварца подсказывает, что каждый атом кислорода в тетраэдре $[\text{SiO}_4]$ одновременно принадлежит двум атомам кремния, то есть структура представляет собой трехмерный каркас. При нагревании каркас

изменяет свою структуру, кварц переходит в другие полиморфные модификации:

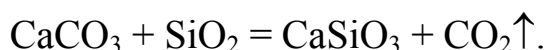
870°C

1470°C

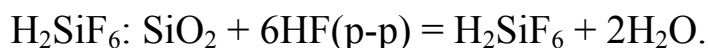
1710°C

Кварц —→ Тридимит —→ Кристобалит —→ Расплав.

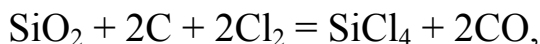
Кислотные свойства оксида кремния проявляются в реакциях с растворами и расплавами щелочей, при сплавлении с оксидами и карбонатами:



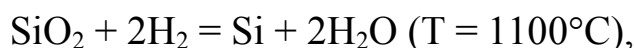
Из кислот оксид кремния(IV) реагирует только с плавиковой с образованием комплексной гексафторокремниевой кислоты



При высоких температурах он реагирует с хлором в присутствии угля:



может быть восстановлен углеродом, активными металлами, водородом:



Очень слабая ($\text{pK}_{\text{a1}} = 9,9$) ортокремниевая кислота H_4SiO_4 известна только в сильно разбавленных растворах, при попытке их концентрирования происходит поликонденсация и образуется аморфный осадок переменного состава, условно обозначаемый H_2SiO_3 . Он содержит множество различных форм. Средняя соль ортокремниевой кислоты Na_4SiO_4 может быть получена спеканием гидроксида натрия с кремнеземом, наряду с другими силикатами и метасиликатом Na_2SiO_3 , в котором кремнекислородные тетраэдры образуют слои (рис. 5.9).

При растворении в воде она полностью гидролизуеться, образуя дигидросиликат $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$ (раньше использовали условную запись $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или просто Na_2SiO_3), а также разнообразные продукты поликонденсации. Некоторые из них удалось выделить в индивидуальном виде в форме эфиров с триметилсиланолом Me_3SiOH . Оказалось, что наряду с димерами, тримерами, тетрамерами в них присутствуют и сложные по составу анионы (Рис. 5.10), в которых атомы кремния связаны через кислород в циклы и полиэдры (тригональная призма, куб). В растворе эти частицы частично протонированы, гидратированы и соединены системами водородных связей, что придает растворам силикатов высокую вязкость.

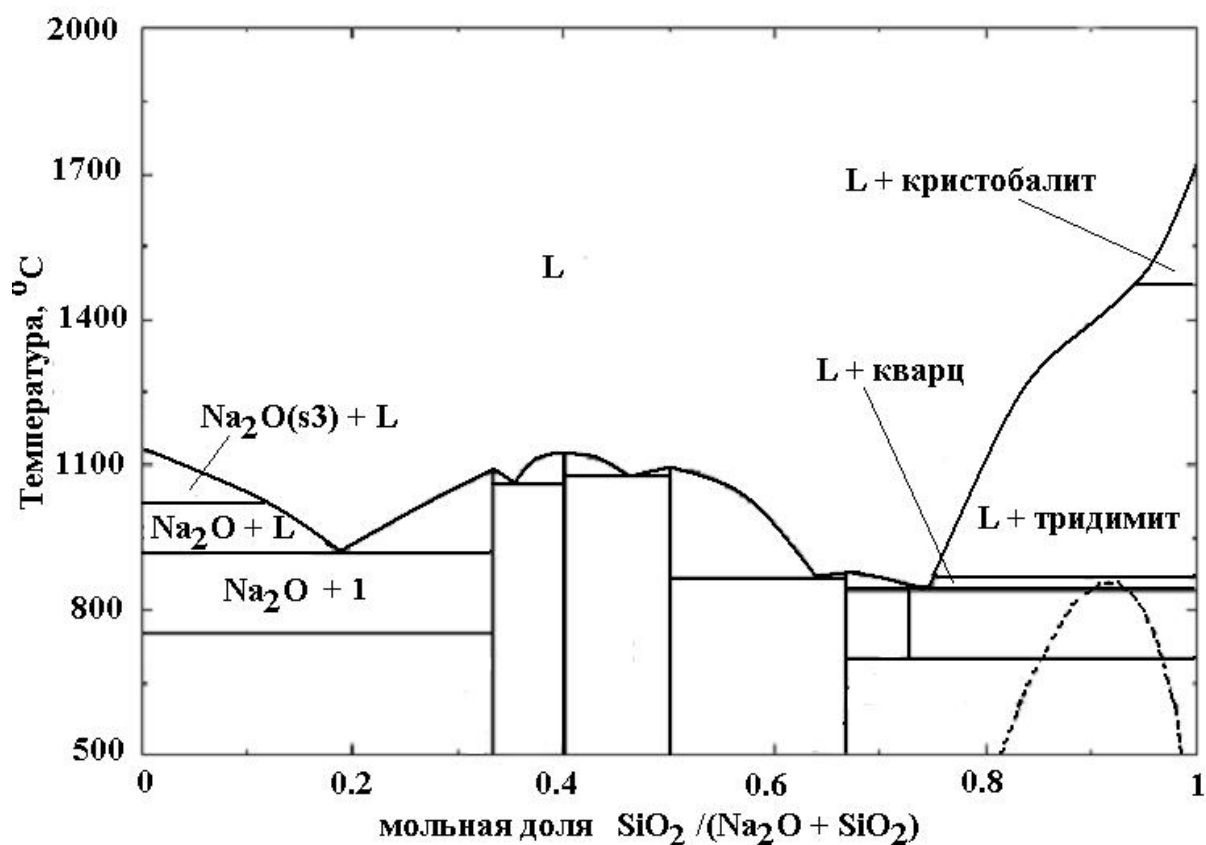


Рис. 5.9. Фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (1 – Na_4SiO_4 , 2 – $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, 3 – Na_2SiO_3 , 4 – $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, 5 – $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$)

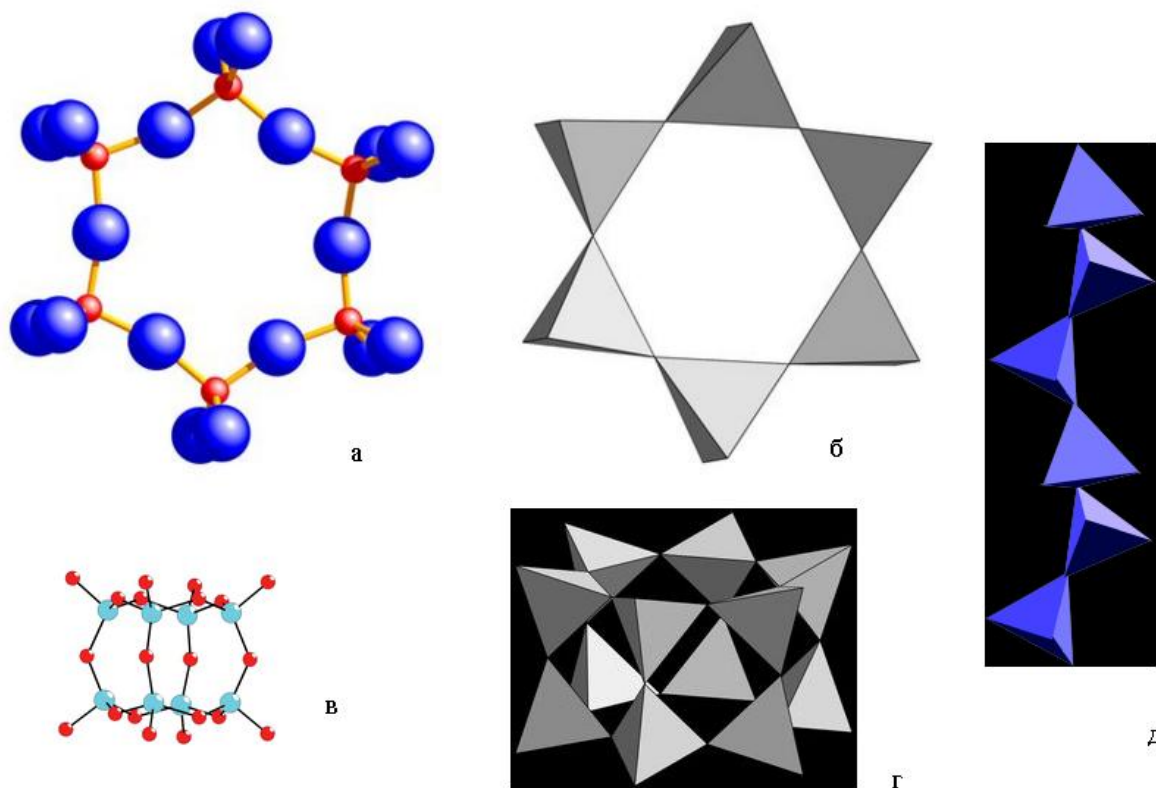


Рис. 5.10. Строение анионов некоторых циклических и цепочечных силикатов, присутствующих в растворе: (а) и (б) $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$, (в) $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$, (г) $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}^{12-}$, (д) $\text{Si}_6\text{O}_{17}^{10-}$

При попадании в крепкий раствор силиката натрия кристаллов солей, подвергающихся гидролизу, наблюдается образование трубок, образованных полупроницаемым слоем кремниевых кислот («неорганический сад» - рис. 5.11). «Сад» растет благодаря осмосу, вызванному разницей концентраций внутри и снаружи мембраны.

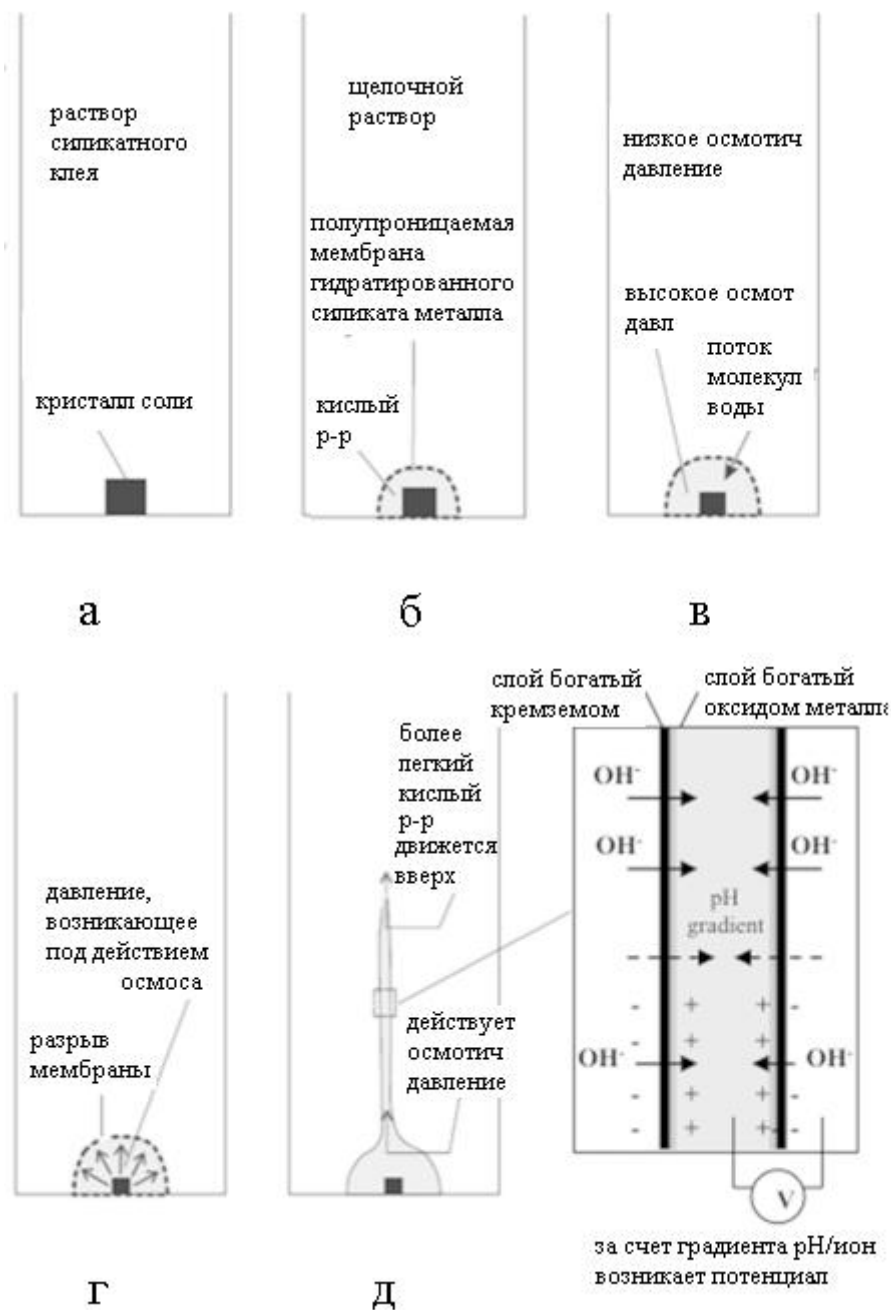


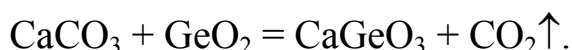
Рис. 5.11. Рост «неорганического сада»

Германий.

Химия германия во многом близка химии кремния, хотя имеет особенности. Оксид GeO_2 слабо амфотерен с явным преобладанием

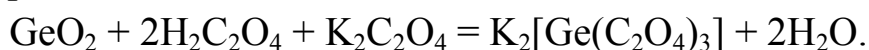
кислотных свойств. Хотя это вещество изоструктурно кварцу, его энергия кристаллической решетки настолько меньше, что не препятствует растворению GeO_2 в горячей воде. Германиевая кислота H_2GeO_3 ($\text{pK}_{\text{a}1} = 9,01$) по внешнему виду напоминает кремниевую и представляет собой смесь различных форм. В растворах щелочей образуются германаты, содержащие оксо- и гидроксо-группы: $[\text{GeO}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{GeO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$, $[(\text{Ge}(\text{OH})_4)(\text{OH})_3]^{3-}$. Преобладает КЧ 4, однако в некоторых анионах присутствуют атомы германия в октаэдрическом окружении. Твердые германаты имеют островное строение (K_4GeO_4 с тетраэдрическими анионами, CaGeO_3 со структурой перовскита) или представляют собой каркасные полимеры (например, $(\text{NH}_4)_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$), построенные наподобие цеолитов. Катионы расположены в пустотах каркаса.

Мета-германаты получают спеканием:



В отличие от кремния германий испытывает в растворе большее сродство к мягким центрам – галогенам (Cl, Br, I), сере, селену. Так, свежесажженная германиевая кислота в отличие от кремниевой растворяется в HCl с образованием хлорогерманатов.

Германий образует сульфат $\text{Ge}(\text{SO}_4)_2$ – ковалентное вещество, необратимо разлагающееся водой, – а также оксалатные комплексы:



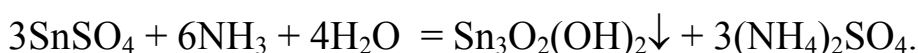
При восстановлении германиевой кислоты горячей концентрированной фосфорноватистой кислотой H_3PO_2 образуется раствор, содержащий ионы германия(II), форма существования которых неизвестна. Их период полураспада составляет примерно 1 ч. При действии на этот раствор аммиака осаждается желтый гидроксид $\text{Ge}(\text{OH})_2$, легко отдающий воду с образованием черного оксида GeO . Все соединения германия(II) – очень сильные восстановители, хотя их действие иногда заторможено кинетически. Так, восстановление железа(III) ионами германия(II) эффективно проходит только в присутствии ионов меди, даже при их концентрации 10^{-7}M .

Олово.

Хотя олово, подобно вышестоящим элементам, наиболее устойчиво в высшей степени окисления, степень окисления +2 оказывается легко достижимой в растворе.

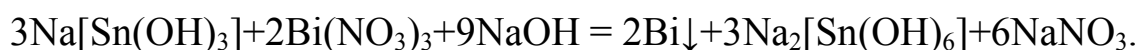
Оксид SnO и его гидроко-формы амфотерны, в кислой среде они образуют соли олова(II), а в щелочной гидроксиданнаты. В растворах преобладает ион $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ имеющий форму тетраэдра, в одной из вершин которого находится неподеленная пара электронов. Она обуславливает стереохимию всех соединений олова(II).

Соли Sn(II) в водных растворах сильно гидролизуются. В них присутствуют различные катионные формы, но преобладает ион $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+}$. Поэтому не удивительно, что при повышении pH осаждается оксигидроксид $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$, в структуре которого присутствуют частицы $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$, содержащие связи Sn-Sn и объединенные между собой водородными связями:

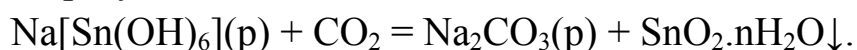


При действии на соли олова(II) карбонатом натрия выпадает аморфный осадок гидроксида ($\text{pK}_{\text{b1}} = 10,34$). В учебной литературе для простоты принято выражать состав всех этих осадков формулой $\text{Sn}(\text{OH})_2$. На воздухе соединения олова(II) быстро окисляются.

Соединения олова(II) в растворах – сильные восстановители: они легко окисляются на воздухе, восстанавливают ртуть и висмут из солей:



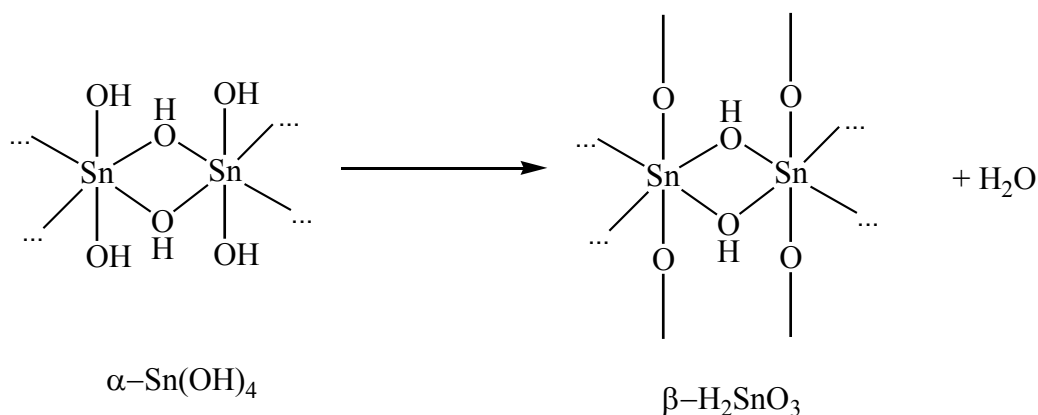
Высший олова SnO_2 – белое тугоплавкое вещество. Благодаря прочной кристаллической структуре вещество не растворяется в водных растворах кислот и щелочей. Сплавление со щелочью приводит к станнатам (Na_2SnO_3), существующим в сильно щелочных водных растворах в виде гидроксидных комплексов ($\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$). При их подкислении образуется белый осадок оловянной кислоты:



Свежеполученный осадок (α -оловянная кислота, $n > 2$) растворяется в кислотах ($\text{pK}_{\text{b1}} = 10,68$) и щелочах. После стояния или слабого нагревания она переходит в менее богатую водой β -оловянную кислоту ($n \approx 1$), растворимую только в расплавленных щелочах. Пониженная реакционная способность β -формы объясняется процессами поликонденсации, приводящими к уменьшению числа поверхностных активных OH-групп в результате образования прочных связей Sn-O-Sn.

β -Оловянную кислоту можно перевести в растворимое состояние, подвергнув ее дегидратации, а затем сплавив оксид с щелочными (KOH,

K_2CO_3) или кислотными ($K_2S_2O_7$) реагентами, либо путем хлорирования в смеси с углем.



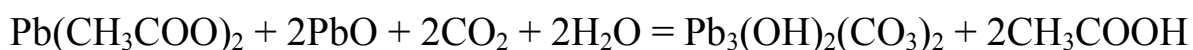
Катионные формы олова(IV), представленные такими фазами, как сульфат $\text{Sn(SO}_4)_2$ (получают растворением олова в олеуме) и нитрат $\text{Sn(NO}_3)_4$, в воде нацело гидролизуются. В солянокислых растворах олово(IV) присутствует в виде смешанных оксохлоридных или гидроксихлоридных комплексов $[\text{Sn}_3\text{O}_2\text{Cl}_9]^-$, $[\text{SnCl}_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]^-$ и др. При низком pH и высокой концентрации хлорид-ионов они превращаются в гексахлоростаннаты $[\text{SnCl}_6]^{2-}$. При формальной записи реакции окисления олова(II) в солянокислом растворе продуктом окисления принято считать гексахлоростаннат.

Свинец.

Оксид PbO существует в виде красной тетрагональной модификации (глет), которая при нагревании переходит в желтую ромбическую форму (массикот). Обе они проявляют преимущественно основные свойства, легко растворяясь в кислотах, но реагируя с щелочами лишь при $\text{pH} > 13$, образуя, образуя гидроксоплюмбаты(II) $[\text{Pb(OH)}_3]^-$, $[\text{Pb(OH)}_6]^{4-}$. По этой же причине в щелочах растворимы и некоторые нерастворимые соли свинца, такие как карбонат и сульфат.

Соли свинца (растворимы в воде нитрат и ацетат) гидролизуются в меньшей степени, чем соли олова, однако и в этом случае в растворе присутствуют разнообразные катионные формы: $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4]^{2+}$, $[\text{Pb}_4(\text{OH})_4]^{4+}$, $[\text{Pb}_6\text{O(OH)}_6]^{4+}$, $[\text{Pb}_6(\text{OH})_8]^{4+}$. При повышении pH до нейтрального выпадает белый осадок оксогидроксида $\text{Pb}_3\text{O}_3(\text{OH})_2$, построенный аналогично оксогидроксиду олова, но значительно превосходящий его по основности ($\text{pK}_{\text{bl}} = 4,38$).

При действии на растворы солей свинца горячим раствором карбоната натрия образуется осадок основной соли, примерно соответствующий минералу гидроцерусситу $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$. Полученный таким образом порошок раньше использовали в качестве белого пигмента («свинцовые белила»). Для получения белил в раствор ацетата свинца («свинцового сахара») вводили порошок глета и пропускали углекислый газ. Со временем образовывался белый осадок основных солей

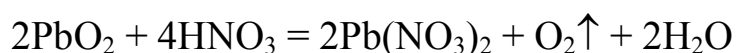


Осадок образуется в слабокислой среде в силу высокой энергии кристаллической решетки и низкой растворимости (ПР гидроцеруссита $1,4 \cdot 10^{-47}$). Еще меньшей растворимостью обладает сульфид свинца, с чем связано потемнение свинцовых белил на воздухе. Средний карбонат свинца PbCO_3 (минерал церуссит, ПР $1,6 \cdot 10^{-14}$) осаждают раствором гидрокарбоната натрия, насыщенным углекислым газом. При кипячении в содовом растворе он постепенно переходит в основную соль.

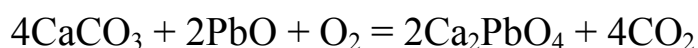
Соединения $\text{Pb}(+2)$ устойчивы на воздухе и проявляют восстановительные свойства лишь в присутствии сильных окислителей:



Образующийся бурый осадок – это высший оксид свинца PbO_2 , существующий в виде двух полиморфных форм (ромбической - $\alpha\text{-PbO}_2$ и тетрагональной $\beta\text{-PbO}_2$ со структурой рутила; обе состоят из октаэдров $[\text{PbO}_6]$). Он действует как сильный окислитель: смесь его с серой легко загорается, в сернистом газе он самораскаляется, превращаясь в сульфат. Диоксид свинца нерастворим в кислотах, но в кислой среде медленно окисляет воду, выделяя из нее кислород:

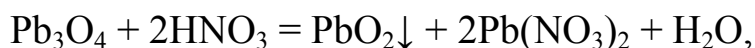


В сильно щелочной среде он образует гидроксикомплексы $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$, с основными оксидами дает плюмбаты(+4): Ca_2PbO_4 . Интересно, что плюмбаты(+4), в отличие от менее устойчивого диоксида, могут быть получены при окислении глета кислородом воздуха:

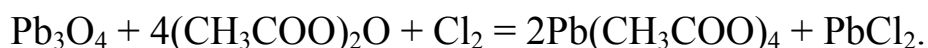


При небольшом нагревании PbO_2 выделяет кислород, превращаясь в ярко-оранжевый сурик Pb_3O_4 , представляющий собой смешанный оксид

свинца(+2) и свинца(+4). Это можно доказать, обработав сурик азотной или ледяной уксусной кислотой :



В присутствии окислителя весь свинец переходит в высшую степень окисления:



При охлаждении из раствора выделяются бесцветные игольчатые кристаллы тетраацетата. Это вещество имеет молекулярное строение (Рис. 5.12). Каждый атом свинца окружен восемью атомами кислорода четырех бидентатных ацетатных групп. Вещество растворимо в неполярных растворителях, что позволяет его использовать в качестве окислителя в органической химии. При контакте с восстановителями, а также при попадании в воду оно мгновенно разлагается.

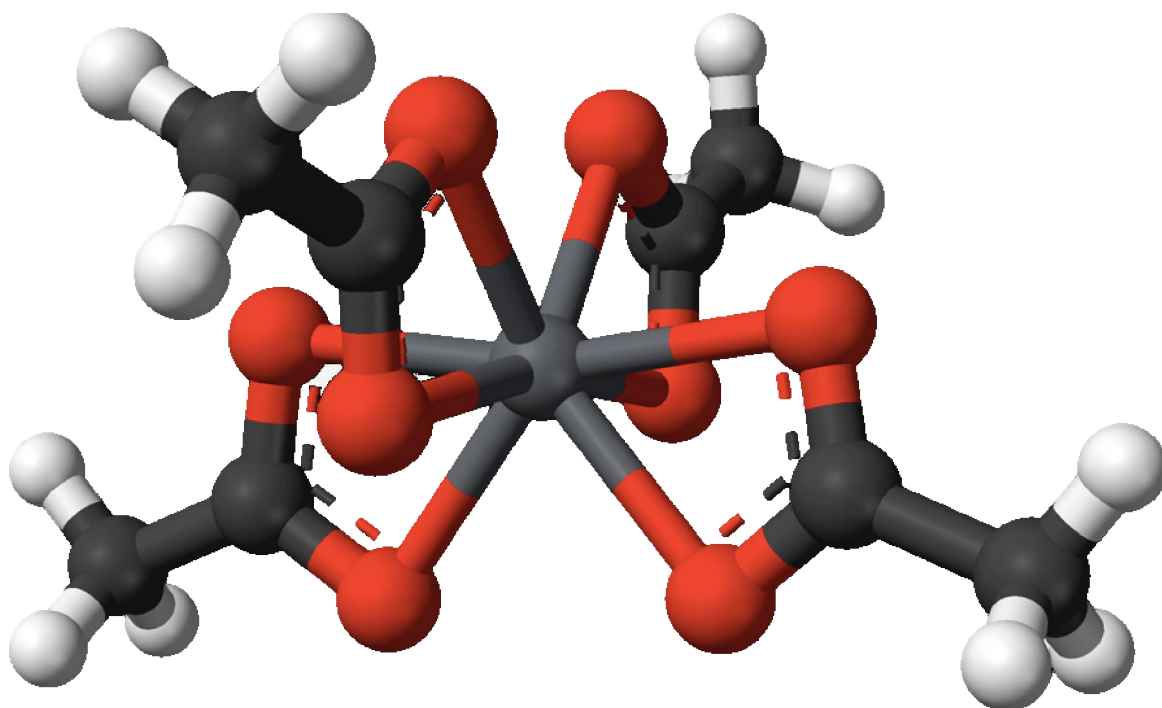
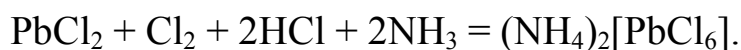


Рис. 5.12. Строение тетраацетата свинца(+4)

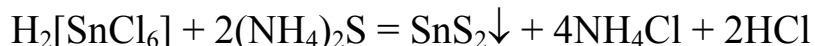
Если к прозрачному раствору, полученному пропусканием хлора через суспензию PbCl_2 в концентрированной соляной кислоте, добавить хлорид аммония, то образуются желтые кристаллы гексахлороплумбата(IV) аммония:



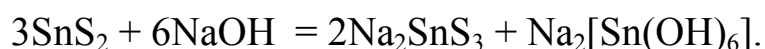
Они гидролизуются водой, при действии охлажденной концентрированной серной кислоты разлагаются, выделяя маслянистые капли высшего хлорида PbCl_4 .

7. Сульфиды и тиосоли германия, олова, свинца

Постпереходные элементы 14 – 16 групп характеризуются высоким сродством к сере (халькофильностью). Сульфиды MS ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$) и MS_2 ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) осаждают в слабокислой среде:



Образующиеся осадки устойчивы в кислой среде, но разрушаются в щелочной:



Кислотные свойства сульфидов, проявляющиеся в их способности растворяться в сульфиде аммония с образованием тиосолей, возрастают вверх по группе, а также при увеличении степени окисления элемента:

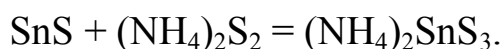


Тиосоли содержат в своем составе тетраэдрические анионы (SnS_4^{4-} , $\text{Sn}_2\text{S}_6^{4-}$ и др) тиокислот, неустойчивых в свободном виде. Они кристаллизуются из растворов в виде серых кристаллических гидратов, например, $\text{Na}_4\text{SnS}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$.

При подкислении раствора тиосоли вновь осаждается дисульфид:



Полисульфид аммония способен окислить сульфиды германия(II) и олова(II), при этом также образуются тиосоли:



Сульфид свинца PbS представляет собой черный осадок, нерастворимый в сульфиде и полисульфиде аммония. Тиоплюмбаты могут быть получены лишь при сплавлении его с карбонатами или сульфидами щелочных металлов. В водных растворах они необратимо гидролизуются. Таким образом, основные свойства сульфидов металлов 14 группы возрастают при движении вниз по группе и с уменьшением степени окисления элемента.

Глава 6. Химия элементов 15-ой группы

1. Общая характеристика

Элементы 15-ой группы (пниктогены, от греч. «пнико» - удушливый, дурно пахнущий, характеризует запах водородных соединений) имеют конфигурацию внешнего слоя ns^2np^3 (табл. 6.1) с тремя неспаренными p-электронами.

Таблица 6.1. Некоторые свойства атомов элементов 15-ой группы.

Свойство	N	P	As	Sb	Bi
Электронная конфигурация	$[\text{He}]2s^22p^3$	$[\text{Ne}]3s^23p^3$	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^3$	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^3$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
Энергия ионизации, кДж/моль, первая	1402	1012	947	834	703
Энергия ионизации, кДж/моль, первая	2856	1903	1798	1595	1610
Энергия ионизации, кДж/моль, первая	4577	2910	2736	2443	2466
Радиус ковалентный, нм.	0,7	1,10	1,20	1,40	1,50
Радиус ионный, нм Э^{3+} , К.Ч.= 6	0,16	0,44	0,58	0,76	1,03
Электроотрицательность (Полинг)	3,0	2,1	2,0	1,9	1,9
Электроотрицательность (Оллред-Рохов)	3,1	2,1	2,2	1,8	1,7
Энергия связи $\text{Э}-\text{Э}$, кДж/моль	160	209	146	121	104
Энергия связи $\text{Э}\equiv\text{Э}$, кДж/моль	942	480	380	295	192

При движении вниз по группе размеры атомов увеличиваются, однако рост замедляется, что является следствием d-сжатия, проявляемого у постпереходных элементов. Неметаллические свойства, наиболее явно проявляемые азотом и фосфором, постепенно сменяются металлическими у висмута.

Энергии связей Э–Э и Э≡Э в целом демонстрируют тенденцию к убыванию вниз по группе, что объясняется ростом радиуса и уменьшением степени перекрывания орбиталей. Удивительно, что энергия одинарной связи N–N оказывается намного ниже ожидаемой. Это объясняется малым радиусом азота, и как следствие сильным отталкиванием ядер и электронов двух взаимодействующих атомов. Однако энергия тройной связи N≡N, наоборот, оказывается необычайно высокой. Это демонстрирует высокую эффективность рл-рл связывания, которое настолько выгодно, что энергетически во много раз превосходит силы отталкивания ядер. У элементов третьего и последующих периодов такое взаимодействие орбиталей заметно ослабевает.

Образование очень прочной тройной связи N≡N делает неустойчивыми цепочки из атомов азота: уже азид ион N_3^- обладает низкой стабильностью. Для фосфора, мышьяка и сурьмы, наоборот, характерно образование одинарных связей, что обуславливает разнообразие форм простых веществ.

π-Связывание играет важную роль и в кислородных соединениях азота, повышая прочность одинарной связи N–O в нитритах MNO_2 и нитратах MNO_3 . Оно препятствует образованию кислородных соединений с КЧ = 4 (ортонитритов M_3NO_3 и ортонитратов M_3NO_4 , которые в водных растворах неустойчивы). В химии кислородных соединений фосфора важную роль dπ-рπ перекрывание (возможность переноса электронной плотности с 2p-орбиталей кислорода на вакантные 3d-орбитали фосфора), стабилизирующее кратные связи P=O. Его эффективность уменьшается у последующих элементов группы. В то же время на химию мышьяка (а также следующих за ним в периоде Se и Br) оказывает влияние эффект экранирования $4s^2$ -пары полностью заполненными 3d-орбиталями. Это дестабилизирует высшие степени окисления этих элементов, усиливает их окислительную активность. Увеличение размера 4d-орбиталей, более диффузный характер электронных облаков уменьшает действие эффекта экранирования у элементов 5 периода (Sb, Te, I). Их соединения в высшей

степени окисления оказываются более устойчивыми. На химию элементов 6 периода оказывает влияние появление заполненного 4f-подуровня, что усиливает экранирующее действие. Мощный эффект экранирования $6s^2$ -электронной пары уже обсуждался в химии 13 и 14 групп. Его следствием является и высокая окислительная активность висмута в высшей степени окисления.

При рассмотрении закономерностей в изменении свойств важно учитывать и изменение форм существования элементов в растворах. Повышение координационных чисел в кислородных соединениях от 4 у P и As, до 6 и более у Sb и Bi объясняется ростом атомного радиуса при переходе от фосфора к последующим элементам группы. Согласованное действие электронного и размерного (стерического) факторов приводит немонотонному изменению окислительных свойств соединений 15 – 17 групп в высших степенях окисления. Нитраты в кислой среде – мощные окислители.

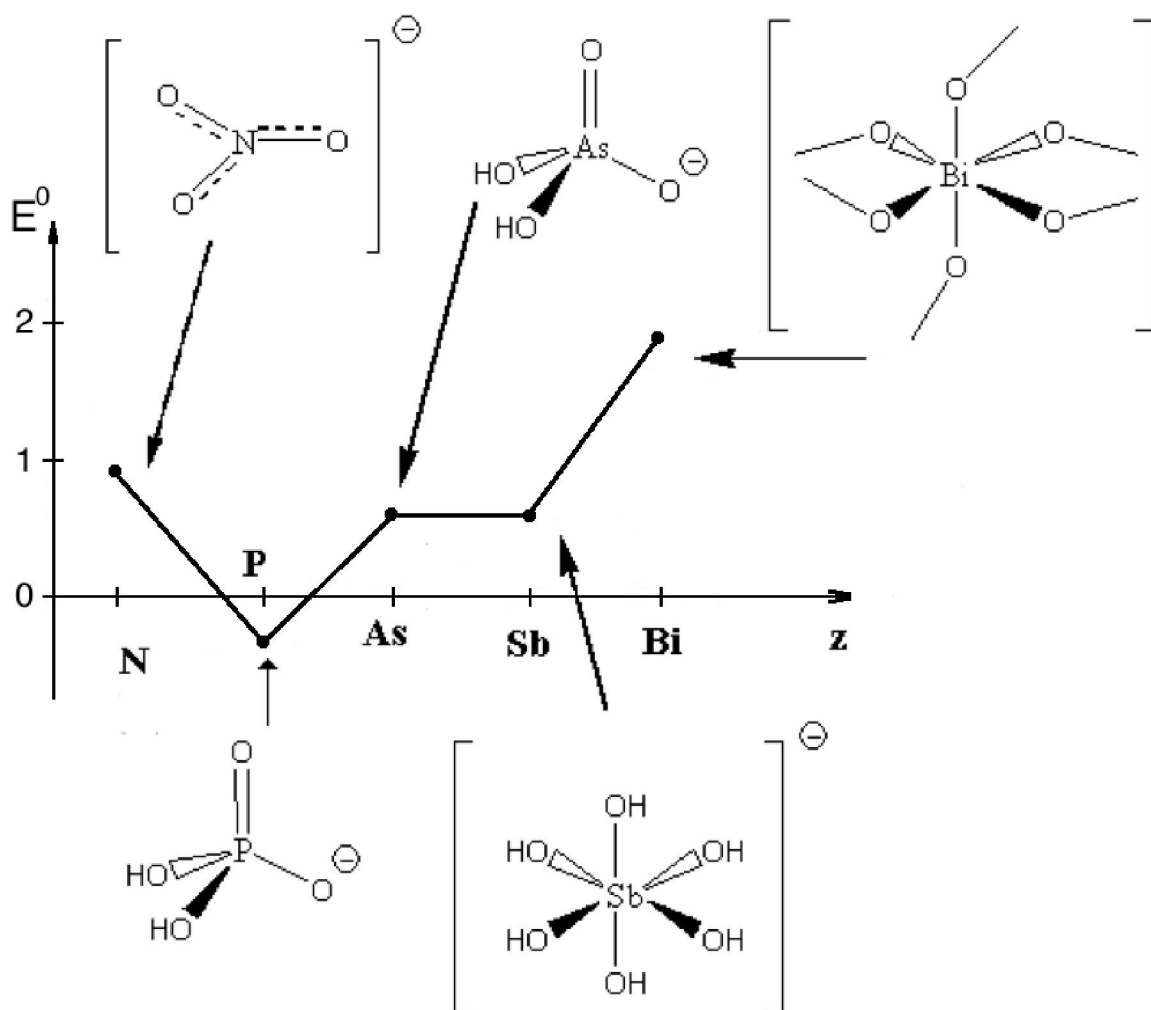


Рис. 6.1. Стандартные потенциалы E^0 (O^{+5}/O^0) форм, устойчивых в водных растворах при pH = 0

Полной противоположности им являются фосфаты, восстановить которую в водных растворах практически не удастся даже при использовании сильных восстановителей. Для арсенатов окислительные свойства более характерны. Сходны с ними по окислительной способности и соединения сурьмы(V) (Рис. 6.1).

Соединения висмута в высшей степени окисления – мощные окислители. Устойчивость соединений в низшей степени окисления уменьшается вниз по группе.

Из элементов 15 группы в природе больше всего фосфора и азота. Фосфор входит в состав фосфатов фторапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, гидроксиapatита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, встречается в виде флюорита CaF_2 . Азот содержится в атмосфере в форме простого вещества.

Мышьяк, сурьма, висмут встречаются в природе преимущественно в виде сульфидов: аурипигмента As_2S_3 , реальгара As_4S_4 , антимонита Sb_2S_3 , висмутита Bi_2S_3 , арсенопирита) FeAsS .

Азот и фосфор – это макроэлементы, играющие важную роль в жизнедеятельности. Фосфор играет важную роль в обмене веществ, в формировании костной ткани. Остальные элементы группы относят к микроэлементам. Растворимые соединения мышьяка высокотоксичны, что объясняется их способностью блокировать сульфгидрильные ($-\text{SH}$) группы белков. Биологическая роль сурьмы и висмута до конца не выяснена.

2. Простые вещества.

2.1. Физические свойства.

При обычных условиях азот N_2 – бесцветный газ, малорастворимый в воде. Слабого дисперсионное взаимодействие не может прочно удерживать молекулы, что обуславливает низкие температуры плавления и кипения (табл. 6.2).

Тенденция у образованию одинарных связей у фосфора и последующих элементов группы приводит к разнообразию форм простых веществ, твердых при комнатной температуре.

Молекулярные модификации известны для фосфора, мышьяка и сурьмы. Они состоят из молекул Э_4 (белый фосфор, желтый мышьяк, желтая сурьма).

Таблица 6.2. Некоторые свойства простых веществ 15 группы

	N	P	As	Sb	Bi
Температура плавления, °С	-210	44 (белый) 600 (красный)** 610 (черный орторомб.)	817 (серый) (38 атм.)	631	271
Температура кипения, °С	-196	280 (белый)	615 (субл.)	1634	1552
Энтальпия атомизации (кДж/моль)	473	315	287	259	207
Плотность, 20°С (г/см ³)	0,9 (тв.)	1,82 (белый) 2,16 (красный) 2,7 (черный)	5,78	6,68	9,8
$E^0(\text{Э}^{3+}/\text{Э}^0)$, В				0,2	0,32

Углы связей Э-Э-Э, в образовании которых велика роль р-орбиталей, сильно напряжены, что обуславливает высокую реакционную способность молекул, а в случае As₄ и Sb₄ - и их метастабильность. Благодаря молекулярному строению белый фосфор (известны три его модификации, α-P₄, β-P₄, γ-P₄, различающиеся способом упаковки молекул) растворим в сероуглероде, хлороформе, легко переходит в газовую фазу. Из-за возможности воспламенения белый фосфор хранят под водой.

При нагревании без доступа воздуха до 320°С белый фосфор переходит в красный. Красный фосфор рентгеноаморфен, но может быть закристаллизован при растворении его в некоторых металлах (свинце, висмуте). Известны две кристаллические формы красного фосфора (фиолетовый фосфор и волокнистый фосфор). Структура моноклинного фиолетового фосфора m-P (вперые полученного Гитторфом в 1865 году при кристаллизации из расплавленного свинца) состоит из группировок P₈ и P₉, связанных посредством мостиков из двух атомов фосфора в трубки, сечение которых представляет собой пятиугольник (рис. 6.2). Трубки объединены в слои. Каждый атом Р образует треугольную пирамиду. Триклинная волокнистая модификация t-P образуется при выдерживании аморфного порошка красного фосфора при 580°С. По структуре она близка фосфору Гитторфа.

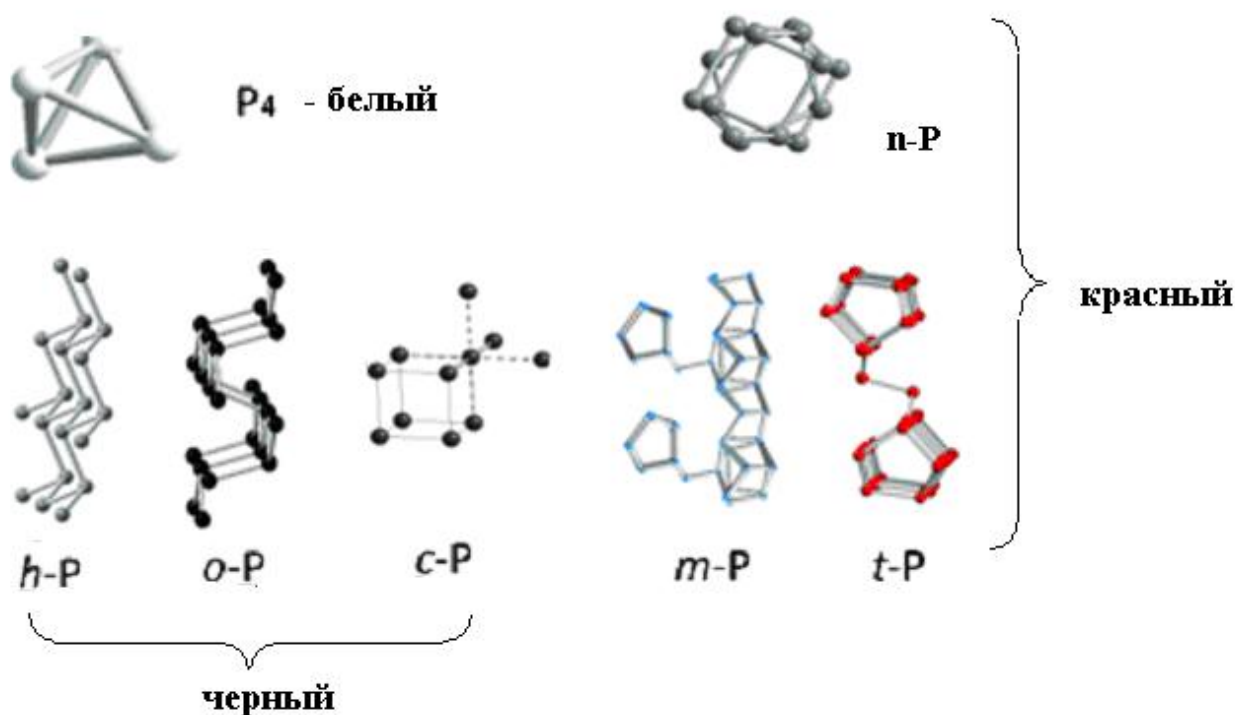


Рис. 6.2. Аллотропные модификации фосфора

При нагревании до 200°C и давлении 12000 атм красный фосфор превращается в черный фосфор – термодинамически наиболее стабильную форму. Кристаллический черный фосфор, в свою очередь, также имеет несколько модификаций. Наиболее известна орторомбическая модификация (o-P), построенная из гексагональных изогнутых колец P_6 , упакованных в слои. Недавно орторомбический черный фосфор недавно удалось получить в вакуумированной ампуле путем нагревания (600°C) красного фосфора в присутствии небольших количеств золота, олова и иодида олова(IV). Близкое строение имеет тригональная модификация (t-P), образующуюся при дальнейшем повышении давления. Еще большие давления стабилизируют черный фосфор с кубической примитивной решеткой (c-P). В качестве отдельной модификации также рассматривают наностержни из атомов фосфора n-P, входящие в состав аддуктов с иодидом меди: $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$ и $(\text{CuI})_2\text{P}_{12}$.

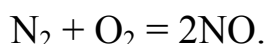
Структура наиболее устойчивых модификаций мышьяка, сурьмы и висмута, не отличается от структуры орторомбического черного фосфора. Атом каждого слоя имеет трех ближайших соседей в данном слое и одного – в соседнем. При переходе от черного фосфора к серому мышьяку и далее к сурьме и висмуту расстояние внутри слоя увеличивается, а между слоями уменьшается, что приводит к их постепенному сближению. Это приводит к последовательному увеличению координационного числа, появлению

металлического блеска, уменьшению хрупкости и возрастанию электропроводности, понижению температур плавления. Висмут – легкоплавкий металл с красноватым отливом.

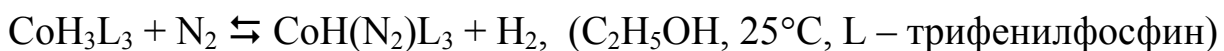
2.2. Химические свойства

Благодаря наличию тройной связи, в которой все валентные электроны занимают только связывающие орбитали, молекулярный азот с трудом вступает в химические реакции. Энергия ионизации молекулы N_2 (1402 кДж/моль) близка к энергии ионизации аргона (1520 кДж/моль). Он легко вступает в реакции лишь с теми металлами, которые образуют устойчивые ионные нитриды (литий, магний).

При активации в электрическом разряде в молекуле азота происходит переход электрона с $\sigma^{cb}(2p_z)$ на $\pi^*(2p_z)$ -орбиталь, что делает возможным взаимодействие с кислородом. Действительно, в электрическом разряде он реагирует с кислородом:



Реакция с водородом с образованием аммиака протекает при высоком давлении и требует введения присутствия катализатора. Большое внимание в науке уделяют изучению фиксации азота, которая происходит в природе в азотфиксирующих бактериях. Природный процесс осуществляется на молибден-серном ферменте, механизм действия которого не до конца понятен. Пока достигнуты успехи лишь в обратимом связывании азота комплексами переходных металлов, например, гидридным комплексом кобальта:

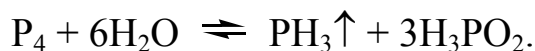


Реакционная способность других пниктогенов оказывается более высокой. Так, фосфор при сгорании на воздухе образует фосфорный (P_4O_{10}), а при недостатке кислорода – фосфористый (P_4O_6) ангидрид, мышьяк, сурьма и висмут – триоксиды E_2O_3 . Реакция с галогенами также протекает интенсивно. Так, при хлорировании фосфора и сурьмы образуются трихлориды, а при избытке хлора – пентахлориды; мышьяк и висмут дают в этих условиях лишь ESl_3 .

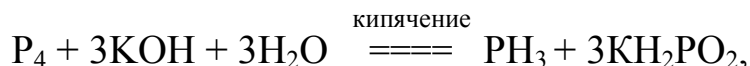
Для всех элементов 15 группы характерно образование бинарных соединений с металлами. Фосфиды получают нагреванием белого или красного фосфора с металлом в инертной атмосфере или в запаянной ампуле. В их структуре присутствуют как изолированные анионы E^{3-} (Mg_3P_2), так и кластерные группировки («фазы Цинтля», например,

$\text{Sr}_3(\text{P}_7)_2$, а также цепочки и слои из атомов фосфора. Сходное строение имеют соединения активных металлов с мышьяком и сурьмой.

Мышьяк, сурьма и висмут в обычных условиях с водой не взаимодействуют. Для фосфора реакция



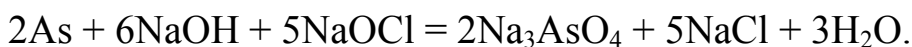
термодинамически возможна, однако равновесие ее смещено влево. При открывании сосуда, в котором под слоем воды хранится белый фосфор, ощущается неприятный запах фосфина. Щелочи смещают равновесие право:



В лаборатории для нейтрализации остатков белого фосфора используют раствор сульфата меди(II). Ионы меди, частично восстанавливаясь, образуют на поверхности кусочков фосфора, черную пленку фосфида. Для этой же цели используют и раствор перманганата калия:

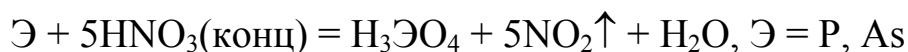


Мышьяк, аналогично фосфору, реагирует с крепкими растворами и расплавами щелочей. Наиболее легко реакция протекает в присутствии окислителя – пероксида водорода или гипохлорита:

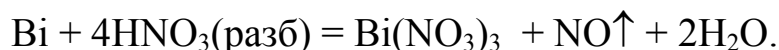


Сурьма и висмут в этих условиях с щелочами не реагируют, что позволяет отличить мышьяк от сурьмы. Окисление сурьмы легче проходит в солянокислой среде ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$) из-за образования комплексов.

Сурьма и висмут, в отличие от олова и свинца, не вытесняют водород из растворов кислот. Все пниктогены, кроме азота, реагируют лишь с кислотами-окислителями:



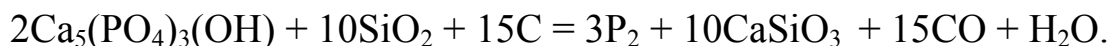
Концентрированная азотная кислота пассивирует висмут, при разбавлении ее водой реакция протекает:



2.3. Получение

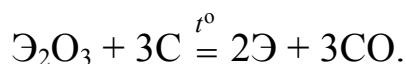
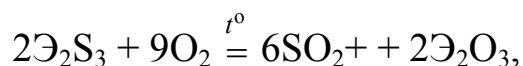
Азот получают в промышленности фракционированием сжиженного воздуха, а фосфор – восстановлением фосфатов коксом. Добавление кремнезема в реакционную смесь смещает равновесие вправо благодаря образованию легкоплавкого силиката. Процесс проводят в электрических

печах при 1500°C. При этой температуре фосфор образует молекулы $P \equiv P$, аналогичные молекулам N_2 , которые при охлаждении димеризуются:

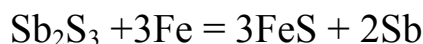


Пары фосфора отгоняют и конденсируют под водой в виде белого фосфора.

Мышьяк, сурьму и висмут получают обжигом сульфидных руд с последующим восстановлением оксида углем, например,



Для получения сурьмы используют и прямое восстановление сульфида железом:



3. Водородные соединения

Водородные соединения $ЭН_3$ (табл. 6.3) при комнатной температуре представляют собой бесцветные газы с характерным резким запахом. Все они кроме аммиака сильно токсичны! Молекулы $ЭН_3$ имеют форму тригональной пирамиды, в одной из вершин которой расположена неподеленная пара электронов (тип AB_3E по Гиллеспи).

Таблица.6.3. Свойства соединений $ЭН_3$.

Формула	Длина связи Э–Н, нм	$\angle HЭH$ град	$T_{пл.}, ^\circ C$	$T_{кип.}, ^\circ C$	$\Delta_f H^o$, кДж/моль	$E_{св} \text{ Э-Н}$, кДж/моль	$E^o(Э/ЭН_3)$, В, рН = 0
NH_3	0,102	107,3	-77,6	-33	-46,2	380	0,26
PH_3	0,144	93,3	-133,8	-87,7	+5,4	323	0,06
AsH_3	0,152	92,1	-116	-62	+66,4	281	-0,60
SbH_3	0,171	91,6	-88	-17,2	+145	250	-0,51

С ростом порядкового номера наблюдается увеличение длины связи Э–Н, уменьшается перекрывание орбиталей, понижается устойчивость водородных соединений. Термический распад аммиака становится заметным при нагревании выше 450°C, фосфина – при 200°C, а висмутин BiH_3 существует при 25°C лишь в течение нескольких минут.

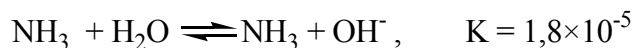
Угол в молекуле NH_3 , близкий к тетраэдрическому, можно объяснить исходя из предположения об sp^3 -гибридизации атома азота. Из-за взаимного отталкивания неподеленной пары и связывающих

электронных пар, угол Н-Н-Н оказывается несколько меньше, чем в правильном тетраэдре. При переходе от N к Р разница в энергиях s и p-орбиталей возрастает, что делает гибридизацию невозможной. Поэтому у остальных водородных соединений углы Н-Э-Н близки к 90°. Занимая sp^3 -гибридную орбиталь, неподеленная электронная пара в аммиаке оказывается пространственно более доступной, чем свободная пара в других гидридах 15 группы, имеющая s-характер. Это объясняют гораздо большую основность аммиака по сравнению с фосфином и другими гидридами. Участие 2s-орбитали азота в формировании единой электронной плотности подтверждается и в методе МО.

При движении вниз по группе локализация ns^2 электронов на атоме *пниктогена* увеличивается. Молекула аммиака – сильно полярна, обладает ярко выраженными донорными свойствами, проявляющимися в образовании иона аммония NH_4^+ . Уже у фосфина способность образовывать ионы фосфония PH_4^+ значительно ослаблена, арсин донорные свойства практически не проявляет.

Благодаря высокой полярности и донорным свойствам молекулы аммиака сильно ассоциированы, что объясняет высокие температуры плавления и кипения, аномальную растворимость в воду (1200 об NH_3 в 1 об H_2O при 0°C). Фосфин гораздо хуже, чем аммиак, растворим в воде (при 17°C в 100 мл воды растворяется 26 мл фосфина), но, подобно белому фосфору, хорошо растворяется в сероуглероде. В ряду $PH_3 - SbH_3$ температуры плавления и кипения возрастают из-за усиления межмолекулярного взаимодействия.

Растворенный аммиак частично взаимодействует с водой, хотя равновесие этой реакции смещено влево:



При охлаждении из концентрированных растворов аммиака могут быть выделены твердые гидраты (рис. 6.3.), в структуре которых цепи из молекул воды связаны молекулами аммиака в трехмерный каркас. При повышении температуры каркас разрушается, и соединение распадается на аммиак и воду.

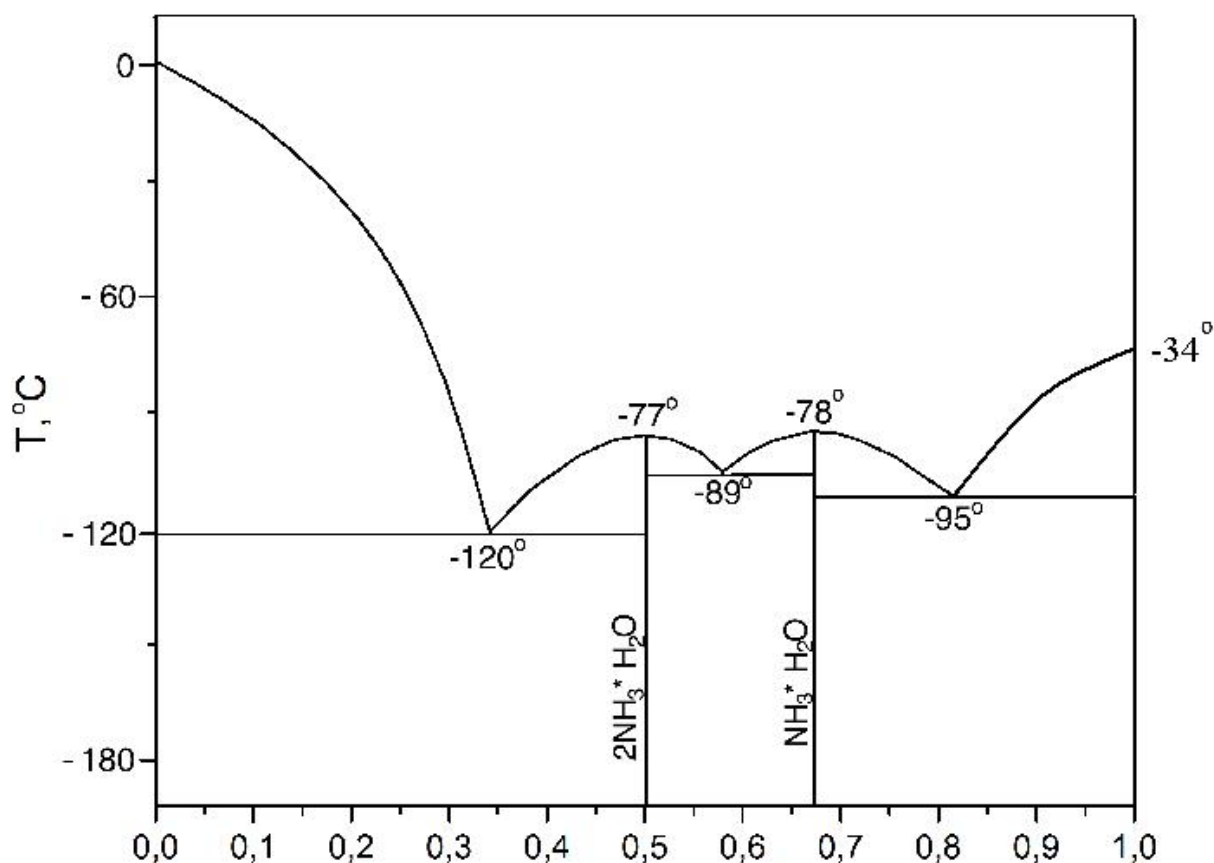
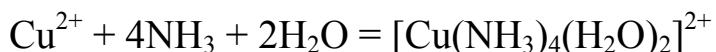
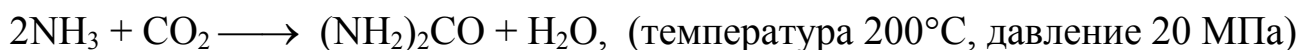
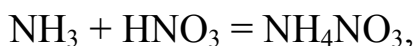


Рис. 6.3. Диаграмма состояния H₂O-NH₃

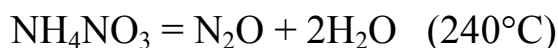
Донорные свойства аммиака проявляются в способности реагировать с кислотами, ангидридами кислот, ионами переходных металлов:



Соли аммония подобно солям щелочных металлов хорошо растворимы в воде, но в отличие от них подвержены гидролизу по катиону. Все они под действием щелочей выделяют аммиак, а при нагревании разлагаются. Характер их разложения определяется способностью аниона окислить ион аммония. Если анион не проявляет окислительных свойств (галогениды, карбонат, фосфат) – происходит разложение, конечным продуктом которого является аммиак:



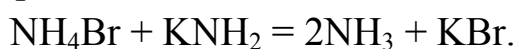
Анионы-окислители (дихромат, перманганат, нитрат, нитрит) переводят аммиак в азот или оксиды азота:



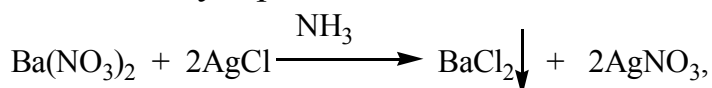
В жидком аммиаке существует протолитическое равновесие, которое сильно смещено влево.



Подобно воде, жидкий аммиак – амфолит: ионы, увеличивающие концентрацию катионов аммония, будут в нем кислотами, а увеличивающей концентрацию амид-анионов – основаниями. Взаимодействие бромида аммония с амидом калия в среде NH_3 является аналогом реакции нейтрализации:

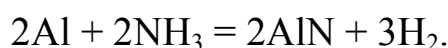


Многие соли растворимы в жидком аммиаке иначе, чем в воде. Это позволяет провести обменную реакцию



которая в водном растворе протекает в противоположном направлении.

Кислотные свойства аммиака обусловлены ионным разрывом связи N-H. Они проявляются в реакции натрия с жидким аммиаком, а также взаимодействием алюминия с аммиаком при нагревании с образованием нитридов:

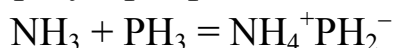


Фосфин в водных растворах практически не проявляет основных свойств, водные растворы фосфина нейтральны и неустойчивы: при хранении фосфин разлагается на простые вещества и коричневый осадок P_2H неизвестного строения. Фосфин очень слабый амфолит с близкими значениями констант кислотности и основности:



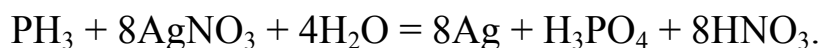
Галогениды фосфония PH_4X – летучие вещества (йодид твердый при комнатной температуре, бромид и хлорид – газы), неустойчивые к нагреванию и необратимо разлагающиеся водой.

Кислотные свойства фосфин проявляет в реакциях с щелочными металлами и аммиаком, образуя фосфиниды:



Восстановительные свойства водородных соединений ЭН₃ возрастают вниз по группе (табл. 6.3). Горение аммиака проводят в

чистом кислороде: на воздухе реакция идет неактивно. Фосфин при поджигании на воздухе сгорает, превращаясь в метафосфорную кислоту (HPO_3), а арсин и стибин при сгорании образуют триоксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$. При внесении в пламя горящего стибина холодного предмета сгорание получается неполным, и сурьма осаждается в виде темного налета. Промышленное значение имеет каталитическое окисления аммиака до оксида азота(II) на платино-родиевом катализаторе. Фосфин, арсин и стибин обесцвечивают нейтральный раствор перманганата калия, с аммиаком реакция происходит только при нагревании. Для детектирования в воздухе следов фосфина, арсина и стибина его продувают через трубку, содержащую силикагель с нанесенным на нее нитратом серебра. В присутствии этих газов силикагель темнеет:



Взаимодействием простых веществ получают только аммиак, остальные водородные соединения ЭH_3 – вещества эндотермические (рис. 6.4). В лаборатории аммиак обычно выделяют из его концентрированного раствора, прикапывая его к твердой щелочи. Фосфин получают взаимодействием белого фосфора со щелочью, а также гидролизом фосфидов (Ca_3P_2 , AlP) или разложением фосфористой кислоты H_3PO_3 .

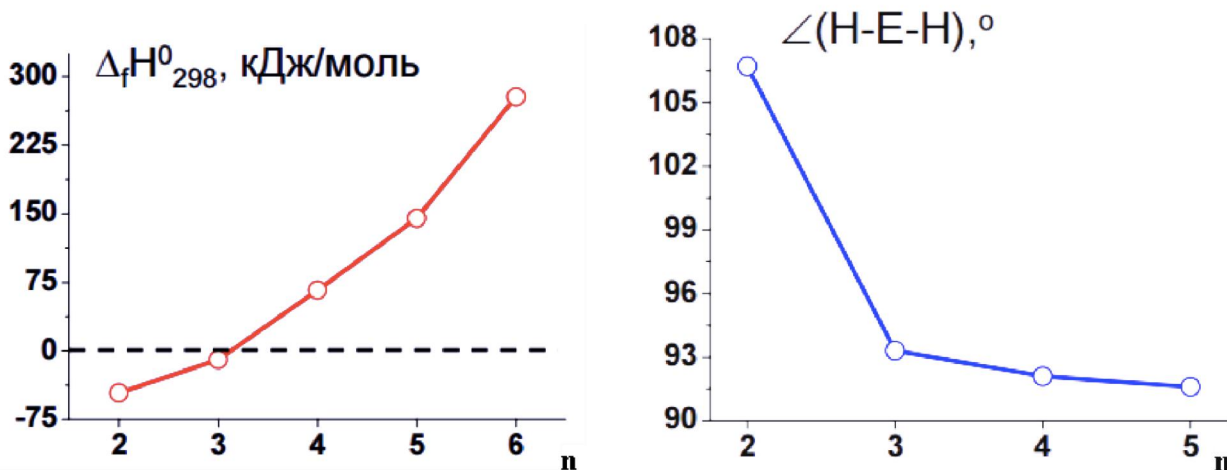
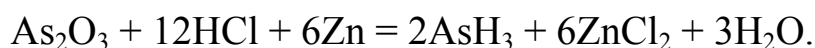


Рис. 6.4. Изменение энтальпии образования и величины валентного угла в ряду водородных соединений ЭH_3 в зависимости от номера периода n элемента Э

Арсин, а также стибин образуются при восстановлении различных соединений мышьяка и сурьмы (солей, оксидов и т.д.) цинком в солянокислой среде:

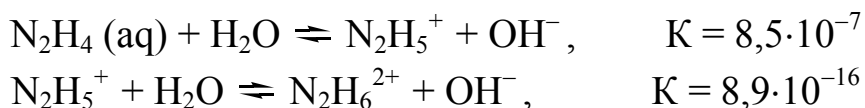


Если выделяющийся газ пропустить через нагретую трубку, на ее стенках образуется металлическое «зеркало». Оба гидрида термически неустойчивы и легко разлагаются на простые вещества. Эта реакция, открытая Маршем, долгое время использовалась для обнаружения мышьяка в судебно-медицинских и санитарных анализах.

Фосфор и мышьяк образуют большое число элементоорганических соединений, например, трифенилфосфин Ph_3P , диметиларсин («дикакодил» As_2Me_6 , какодилем называют радикал AsMe_2). Они представляют собой токсичные жидкости или летучие твердые вещества с резким неприятным запахом. Продуктами их окисления являются «оксиды» - трифенилфосфиноксид Ph_3PO , «окись какодила» $\text{Me}_2\text{As-O-AsMe}_2$.

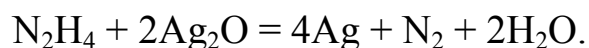
Азот, помимо аммиака образует еще несколько водородных соединений, важнейшее из которых – гидразин N_2H_4 . Это бесцветная сильно гигроскопичная жидкость ($T_{\text{пл.}} = 2^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}} = 113.5^\circ\text{C}$) с запахом, отдаленно напоминающим запах аммиака. Она неограниченно растворима в воде, из водного раствора выделяется в виде гидразин-гидрата $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который не разрушается даже при перегонке (т. кип. 120.3°C). Его обезвреживают нагреванием с твердой щелочью.

Подобно аммиаку, гидразин проявляет основные свойства. Однако из-за взаимного отталкивания свободных электронных пар соседних атомов азота, гидразин является более слабым основанием, чем аммиак:

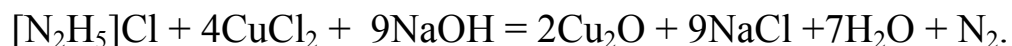


Как основание, гидразин образует два ряда солей гидразония, например, $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$ и $(\text{N}_2\text{H}_5)\text{HSO}_4$. Соли катиона $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ известны только для сильных кислот, а водных растворах они сильно гидролизуются. Соли гидразония с анионами-окислителями (нитрат, перхлорат и т.д.) взрывчаты.

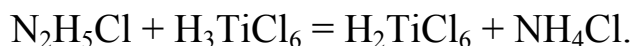
Гидразин является сильным восстановителем: он воспламеняется при контакте с хромовым ангидридом, влажным оксидом серебра:



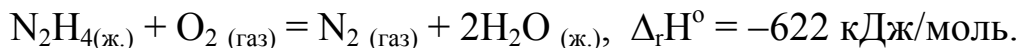
Соли гидразония также проявляют восстановительную активность, особенно заметную в щелочной среде:



В присутствии сильных восстановителей, таких как Ti(III) , Sn(II) , водород в момент выделения, гидразин может проявлять и окислительные свойства:

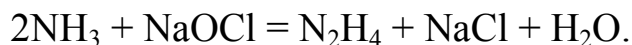


При горении гидразина выделяется большое количество теплоты, что делает возможным его использование в качестве топлива:

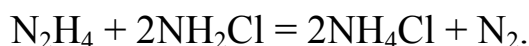


Для этих целей используют гептил – диметилгидразин.

Для получения гидразина в лаборатории удобно использовать окисление аммиака гипохлоритом натрия или хлорной известью.

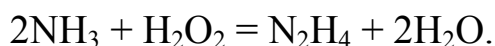


Ионы некоторых тяжелых металлов, например, Cu^{2+} , даже при концентрации около 10^{-5} моль/л катализируют разложение гидразина по реакции:



Для их связывания в реакционную смесь добавляют желатину.

В промышленности гидразин получают окислением аммиака пероксидом водорода:

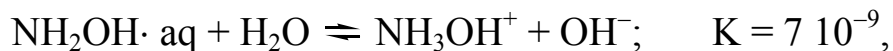


Образующийся продукт связывают ацетоном в органическое производное (гидразон).

В ряду водородных соединений азота принято рассматривать гидроксилламин NH_2OH . Это белое кристаллическое вещество ($T_{\text{пл.}} = 33^\circ\text{C}$) крайне нестабильное и легко разлагающееся, при нагревании – со взрывом:

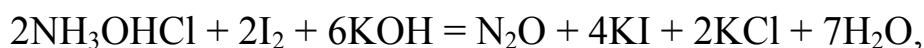


Гидроксилламин является основанием, еще более слабым чем аммиак и гидразин:

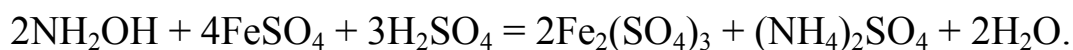


образуя соли гидроксилламмония.

Он проявляет окислительно-восстановительную двойственность с явным преобладанием восстановительных свойств, окисляясь при этом, как правило, до оксида азота(I):



Окислительные свойства проявляются, как и в случае гидразина, в присутствии сильных восстановителей, например:



Гидроксиламин получают электролитическим восстановлением азотной кислоты на свинцовом катоде. В электролизер добавляют соляную кислоту для осаждения продукта в виде малорастворимой в кислой среде солянокислой соли



С высоким выходом (90%) гидроксиламин в форме сульфата получают каталитическим восстановлением оксида азота(II) на палладиевом катализаторе:



В ряду $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{NH}_2\text{OH}$ основные свойства уменьшаются (рис. 6.5), что связано с понижением электронной плотности на атоме азота за счет электроноакцепторных свойств соседней амино- (NH_2) или гидроксильной (OH) группы. Хотя восстановительные свойства в этом ряду увеличиваются, на практике самым сильным восстановителем часто оказывается гидразин.

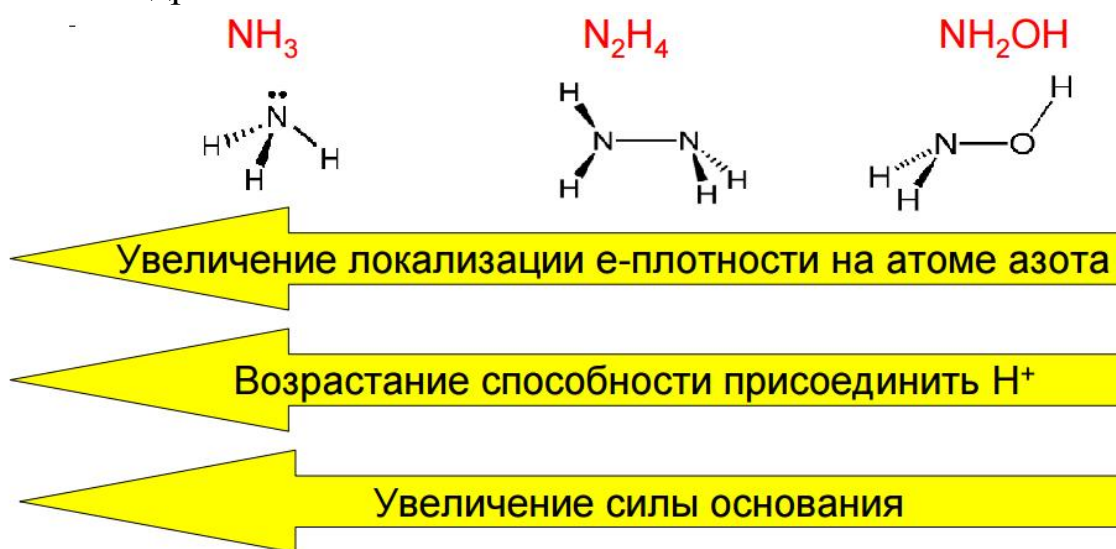
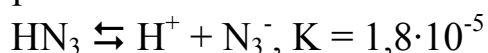


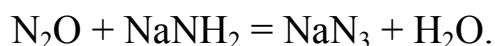
Рис. 6.5. Закономерности изменения свойств в ряду водородных соединений азота

В настоящее время получила развитие химия азанов и аzenов (диазен $\text{NH}=\text{NH}$, триазан $\text{NH}_2\text{-NH-NH}_2$, тетразен $\text{NH}_2\text{-N=N-NH}_2$), устойчивых лишь при низких температурах.

Азидоводород HN_3 – бесцветная легколетучая взрывчатая жидкость (т.пл., -80°C , т. кип. 36°C) сильно ядовитая, растворимая в воде. Водные растворы азидоводорода проявляют свойства кислоты:

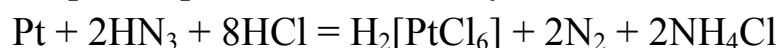


Ее соли – азиды – образуются при действии на амид натрия оксида азота(I):



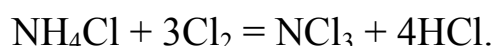
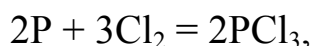
При осторожном нагревании азид натрия с разбавленной серной кислотой азотистоводородная кислота перегоняется с парами воды. По растворимости солей азиды напоминают хлориды. Азиды переходных металлов взрывчаты.

Азотистоводородная кислота – сильный окислитель. В смеси с соляной кислотой растворяют даже платину:



4. Галогениды

Тригалогениды пниктогенов – вещества молекулярного строения. Галогениды азота неустойчивы, их получают косвенным путем, все остальные галогениды удобно получать прямым синтезом:

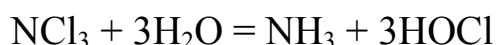


Трифторид азота NF_3 в отличие от остальных ковалентных галогенидов устойчив к действию воды и разбавленных растворов кислот. Горячие растворы щелочей медленно превращают его в нитрит:



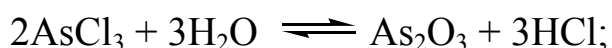
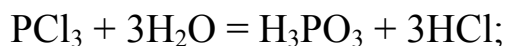
Хлорид азота(III) – тяжелая маслянистая жидкость с ярко выраженными окислительными свойствами. Она со взрывом реагирует с фосфором, воспламеняет скипидар. Ее высокая окислительная активность связана со смещением электронной плотности в сторону азота.

В противоположность этому, для галогенидов других пниктогенов окислительные свойства не характерны. Их отличие от хлорида азота проявляется и в продуктах гидролиза. Взаимодействие с водой молекулы NCl_3 начинается с нуклеофильной атаки молекулы H_2O на атом хлора, которая приводит к образованию хлорноватистой кислоты:



На следующих стадиях хлорноватистая кислота постепенно окисляет аммиак до азота.

Гидролиз остальных трихлоридов приводит к образованию кислородных соединений пниктогенов в степени окисления +3:

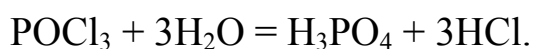
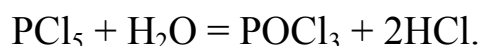




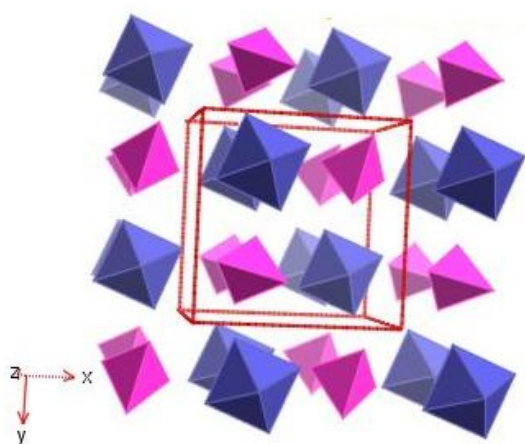
При переходе от фосфора вниз по группе полярность связи Э-Cl возрастает, что приводит к увеличению степени ионности и к ослаблению гидролиза. Трихлориды мышьяка, сурьмы и висмута гидролизуются обратимо, и равновесие может быть смещено влево добавлением концентрированной соляной кислоты.

При окислении трихлоридов всех элементов, кроме азота, мышьяка и висмута, могут быть получены высшие хлориды ЭCl₅. Молекула NCl₅ не может образоваться из-за отсутствия у азота пяти валентных орбиталей. Неустойчивость высших хлоридов мышьяка и висмута связана с эффектами экранирования внешних s-электронов этих элементов соответственно 3d¹⁰ и 4f¹⁴ оболочками.

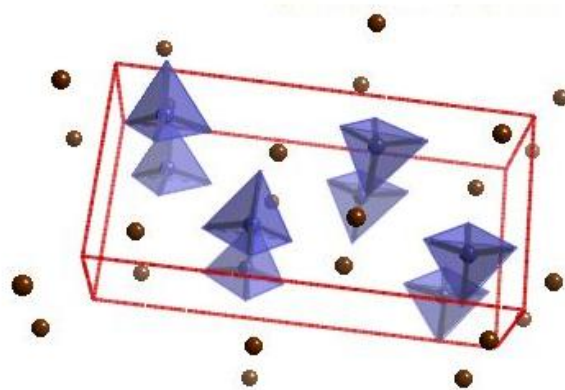
Пентахлорид фосфора PCl₅ – бесцветные кристаллы с резким запахом, возгоняющиеся при нагревании до 157°C. На воздухе он дымит, так как его пары легко гидролизуются водой. В присутствии небольшого количества воды образуется оксохлорид фосфора, который при избытке воды превращается в ортофосфорную кислоту:



При нагревании до 150°C пентахлорид фосфора возгоняется, подобно хлориду аммония. В паре он диссоциирует на PCl₃ и Cl₂, а при охлаждении образуется внос. Аналогия с хлоридом аммония может быть продолжена – оба вещества в твердом виде состоят из ионов: NH₄⁺ Cl⁻ и [PCl₄]⁺[PCl₆]⁻. Можно сказать, что пентахлорид фосфора находится на границе между ионными и ковалентными соединениями: в паре и в жидком виде он состоит из молекул PCl₅ в форме тригональной бипирамиды (тип AB₅ по Гиллеспи), а в твердом – ионный (рис. 6.6). В малополярных растворителях (бензол) он находится в молекулярном виде, а в полярных (нитробензол) – в виде ионов.



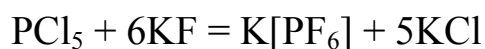
а



б

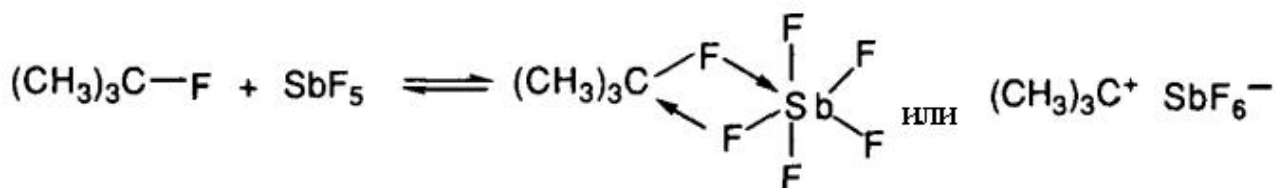
Рис. 6.6. Кристаллическая структура пентахлорида (а) и пентабромида (б) фосфора

Высшие галогениды фосфора – это льюисовы кислоты. Особенно сильно проявляется тенденция к образованию гексафторофосфатов. Так, пентахлорид фосфора при нагревании с хлоридом калия дает комплексный фторид:

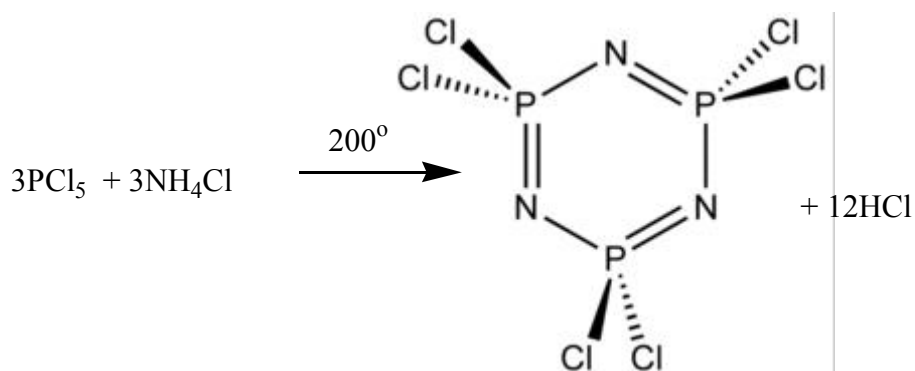


Особенно высокой льюисовой кислотностью обладают SbF_5 и SbCl_5 . Пентафторид сурьмы представляет собой бесцветную маслянистую жидкость, энергично реагирующую с водой.

Благодаря высокому сродству к фтору, молекулы SbF_5 способны ионизировать связь C-F в органических молекулах, тем самым генерируя карбокатионы:



При аммонолизе пентахлорида фосфора в хлорбензоле образуется гексахлорциклотрифосфазен, представляющий собой бесцветные кристаллы, растворимые в органических растворителях:



В циклической молекуле хлорфосфазена углы в цикле лишь на два градуса отличаются от 120° , что свидетельствует о частичной делокализации электронной плотности. При повышении температуры полимеризуется с раскрытием цикла в линейный полимер $(-\text{N}=\text{PCl}_2-)_n$, обладающий свойствами эластомера («неорганический каучук»).

5. Кислородсодержащие соединения

Кислотно-основные свойства соединений меняются немонотонно, так как определяются не только радиусом атома, но и геометрией и электронным строением тех частиц, которые реально присутствуют в растворах (табл. 6.4). Так, азотистая кислота оказывается на два порядка слабее фосфористой, а азотная – гораздо сильнее фосфорной. В целом, можно сказать, что кислотные свойства с ростом степени окисления элемента возрастают, а вниз по группе уменьшаются. Так, в степени окисления +3 оксиды азота и фосфора и мышьяка – кислотные, сурьмы – амфотерные, а у висмута – основной. Окислительные свойства у высших оксидов и гидроксидов наименее ярко выражены у фосфора, и очень характерны для азота и висмута.

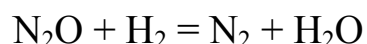
Таблица 6.4. Высшие гидроксиды пниктогенов

Пниктоген	N	P	As	Sb	Bi
Формула гидроксида	HNO_3	H_3PO_4	H_3AsO_4	$\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	$\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
$K_{a,1}$	-	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	-
Анионные формы в растворе при $\text{pH} > 7$	NO_3^-	HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, $(\text{PO}_3)_n^{n-}$	HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , $\text{As}_2\text{O}_7^{2-}$, $(\text{AsO}_3)_n^{n-}$	$[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$, $[\text{Sb}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_{20}]^{4-}$	$[\text{BiO}_4(\text{OH})_2]^-$
КЧ	3	4	4	6	6
$E^0(\text{Э(V)}/\text{Э(III)}), \text{В}$	0,94	-0,28	0,56	0,58	>1,8

Азот.

Азот образует большое число оксидов (табл. 6.5). Все они термодинамически неустойчивы и не могут быть получены из простых веществ в стандартных условиях, однако при комнатной температуре (за исключением N_2O_5) кинетически стабильны. Оксиды N_2O и NO традиционно считают несолеобразующими: они не реагируют с водой, водными растворами кислот и щелочей. Однако формально им соответствуют две слабые неустойчивые кислоты – гипоазотистая и нитрокислотная. Оксиды азота в более высоких степенях окисления – кислотные.

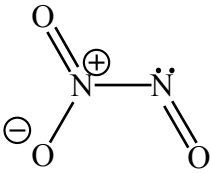
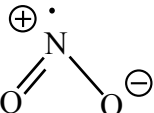
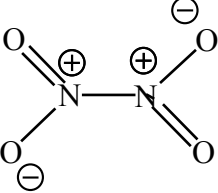
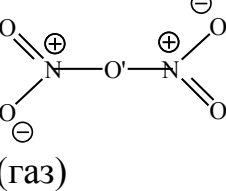
Оксида азота N_2O – бесцветный газ сладковатый на вкус, малорастворимый в воде. В небольших количествах он возбуждающе действует на нервную систему (отсюда название – «веселящий газ»), при значительном вдыхании пропадают чувственные ощущения, наступает потеря сознания. Молекула N_2O линейная, малополярная, электронная плотность сконцентрирована между атомами азота. Именно поэтому вещество легко отдает атом кислорода, выступая в роли окислителя:



Подобно кислороду N_2O поддерживает горение: тлеющая лучина в нем вспыхивает, фосфор горит. В водном растворе окислительные свойства для него не характерны.

Таблица 6.5. Оксиды азота

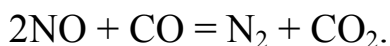
Оксид	Структура	т. пл, т. кип, °C	Методы получения	Кислота (соль)
N_2O	$N \equiv N^+ - O^-$	-91, -89	$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$ (250°C) $NH_3OHCl + NaNO_2 = N_2O + 2H_2O + NaCl$ $2(NH_2)_2CO + 2HNO_3 + H_2SO_4 = 2N_2O + 2CO_2 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$	$[H_2N_2O_2]$ гипоазотистая (гипонитрит) $K = 2,6 \cdot 10^{-7}$
NO	$\cdot N = O$	-164, -152	$3Cu + 8HNO_3 (30\%) = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO \uparrow$, $2KNO_2 + 2KI + 2H_2SO_4 = 2NO + 2K_2SO_4 + 2H_2O + I_2$. $NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$.	$[H_4N_2O_4]$ Нитрокислотная (нитроксилат)

			$N_2 + O_2 = 2NO$ (в разряде)	
N_2O_3		-100, –	$NO_2 + NO \rightleftharpoons N_2O_3$ (охлаждение) $2HNO_3 + As_2O_3 = 2H_3AsO_4 + N_2O_3$; $1/n(C_6H_{10}O_5)_n + 12HNO_3 = 6CO_2 + 11H_2O + 6N_2O_3$.	HNO_2 Азотистая (нитрит)
NO_2		-13, 22	$Cu + 4HNO_3$ (конц) = $Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$, $2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$ (350°C) $2NO + O_2 = 2NO_2$ $AgNO_3 + NOCl = AgCl + N_2O_4$ $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ (охлаждение)	HNO_2 и HNO_3
N_2O_4				
N_2O_5	 (газ)	32 (субл)	$4HNO_3 + P_4O_{10} = 2N_2O_5\uparrow + 4HPO_3$	HNO_3 Азотная (нитрат)
	$[NO_2]^+[NO_3]^-$ (твердый)			

Молекула NO благодаря наличию неспаренного электрона является свободным радикалом, однако неспаренный электрон находится на разрыхляющей МО, что препятствует димеризации. Оксид азота(II) представляет собой бесцветный газ, малорастворимый в воде, зажженная лучина в нем гаснет, но фосфор продолжает гореть. Смесь паров сероуглерода и NO вспыхивает ослепительным светом:



На родиевом катализаторе NO окисляет угарный газ в углекислый:

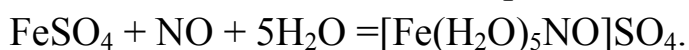


Такие катализаторы устанавливают в выхлопной трубе автомобилей во избежание загрязнения атмосферы ядовитыми газами.

Оксид NO проявляет и восстановительные свойства. Он легко окисляется кислородом, превращаясь в NO_2 . Процесс протекает с очень высокой скоростью, так как обе реагирующие частицы содержат неспаренные электроны. По-видимому, первоначальным актом взаимодействия является присоединение двух молекул NO к молекуле кислорода с образованием интермедиата $ONOOONO$, который распадается на две молекулы диоксида азота.

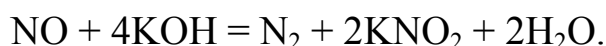
Потеря молекулой NO одного электрона энергетически выгодна и приводит к увеличению кратности связи. Так, при взаимодействии NO с хлором (катализатор – активированный уголь) образуется хлористый нитрозил NOCl – оранжево-красный газ с явно выраженными окислительными свойствами. Водой он полностью гидролизуется.

Пропущенный в раствор сульфата железа(II) монооксид азота окрашивает его в бурый цвет. Окраска вызвана образованием нитрозильного комплекса, в образование которого вносят вклад как вакантные орбитали железа, так и вакантные орбитали молекулы NO:



Эта же реакция лежит в основе качественного определения нитрат-ионов. С этой целью в исследуемый раствор добавляют раствор сульфата железа (II), подкисленный концентрированной серной кислотой. Часть ионов Fe^{2+} расходуется на восстановление нитрата до NO, который дает с оставшимися ионами железа(II) реакцию «бурого кольца».

При взаимодействии с расплавленной щелочью NO диспропорционирует:



Оксид азота(II) в небольших концентрациях играет важную роль в регуляции иммунной деятельности, в процессах передачи нервных импульсов, регуляции давления крови. Именно он выступает действующим началом органических нитратов и нитритов, используемых в качестве лекарственных средств.

Оксид N_2O_3 в виде синей жидкости образуется при охлаждении эквимольной смеси NO и NO_2 . Методы его получения (табл. 6.5) взаимодействием крахмала или оксида мышьяка с азотной кислотой предполагают использование в качестве окислителя азотной кислоты такой концентрации, которая дает в качестве продуктов восстановления как раз равные количества NO и NO_2 . В наиболее устойчивой форме оксида азота(III) два атома азота имеют разное координационное окружение, что формально подразумевает и различные их степени окисления: Однако в литературе принято считать это вещество оксидом азота(+3), основываясь на факте существования метастабильной формы, имеющей симметричное строение (Рис. 6.7).

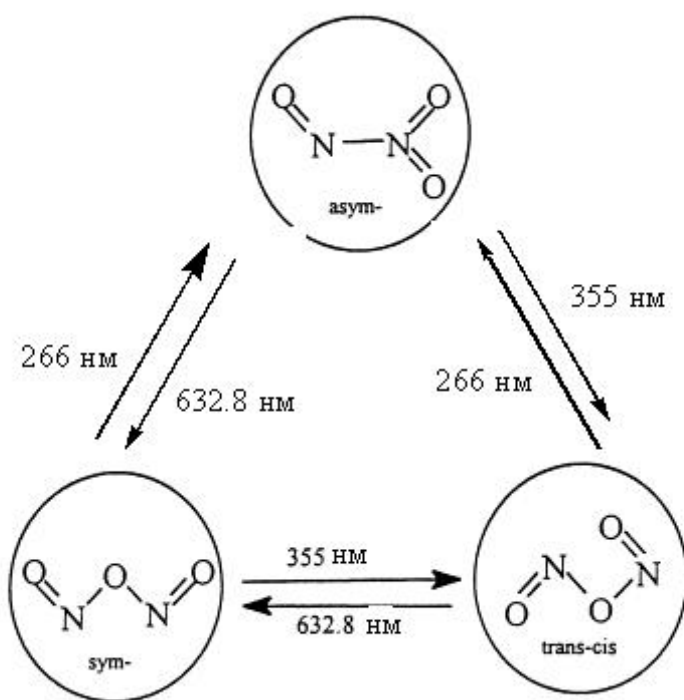
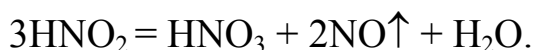


Рис. 13.7. Изомеризация оксида N_2O_3

Слабая азотистая кислота HNO_2 известна лишь в растворах, которые имеют голубую окраску. Такие растворы хранят на холоду, уже при комнатной температуре они разлагаются:



Нитриты большинства металлов устойчивы в твердом виде и в растворе. Они хорошо растворимы в воде, при нагревании разлагаются:



Нитриты щелочных металлов бурно реагируют с типичными восстановителями – углем, серой. По окислительной способности в твердом виде и в растворе они превосходят нитраты.

В разбавленных водных растворах азотистая кислота по окислительной способности реально превосходит азотную. Так, нитриты в подкисленном растворе способны выделять иод и иодида калия, окисляют сероводород до серы. Нитрат-ионы в разбавленном растворе окислительных свойств практически не проявляют, хотя такие процессы термодинамически возможны. Если обратиться к стандартным электродным потенциалам (рис. 6.8), окажется, что значения $E^0(HNO_2/NO)$ и $E^0(NO_3^-/NO)$ отличаются менее чем на 2%. Следовательно, причина этого явления, в основном, кинетическая. Плоско-треугольный нитрат-ион симметричен, он стабилизирован рπ-рπ взаимодействием, в котором участвуют три атома кислорода. В нитрит-ионе более низкая симметрия и

менее протяженная π -система. В кислой среде нитрит-ион в отличие от нитрата протонирован (азотистая кислота слабая), что еще более понижает симметрию и уменьшает π -систему до одной кратной связи: H-O-N=O .

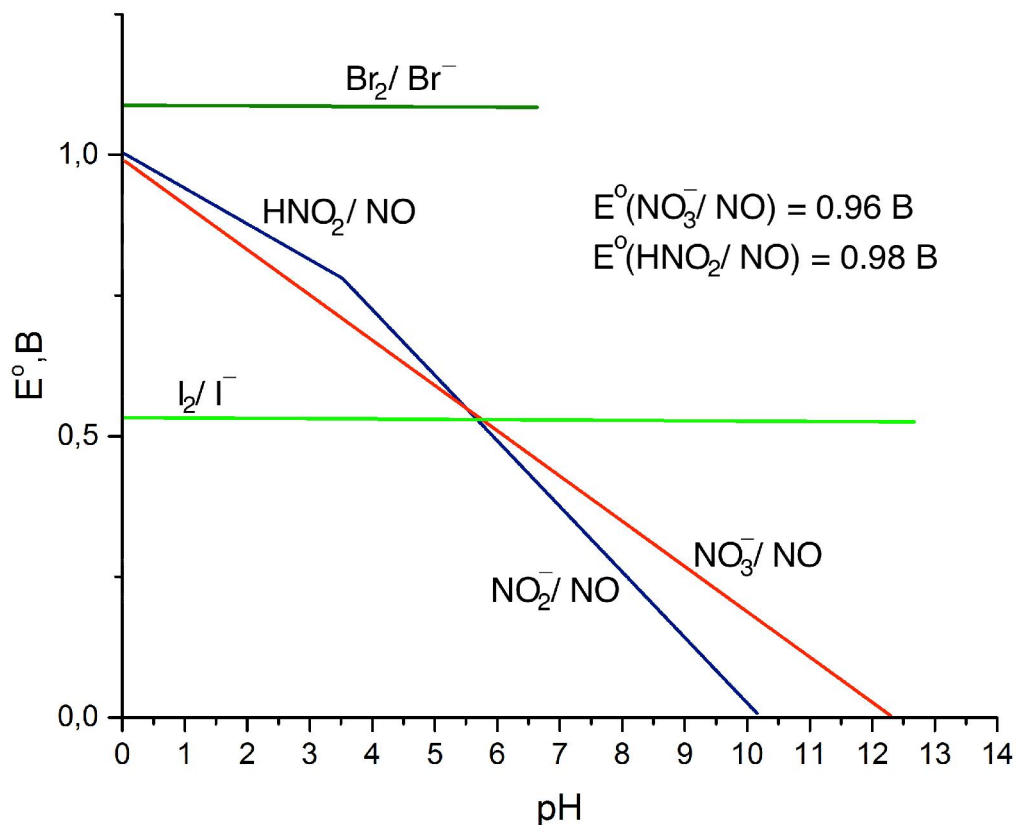
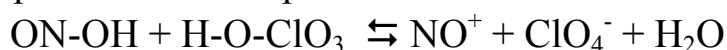


Рис. 6.8. Диаграмма E - pH , иллюстрирующая возможность окисления иодид- и бромид-ионов нитрат и нитрит-ионами в разных средах

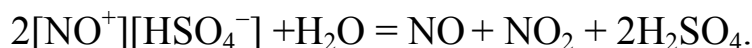
В отличие от нитритов для нитритов характерны восстановительные свойства: они обесцвечивают бромную воду, подкисленный раствор перманганата калия:



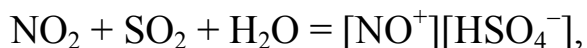
По отношению к сильным кислотам в отсутствие воды азотистая кислота выступает как основание. В безводной хлорной кислоте существует равновесие, которое смещено вправо:



Образующийся катион нитрозила NO^+ образует соли, легко гидролизуемые водой:



Гидросульфат нитрозония («нитрозилсерная кислота») представляет собой бесцветные кристаллы. Они образуются при насыщении безводной азотной кислоты сернистым газом или по реакции



которая лежала в основе нитрозного способа производства серной кислоты.

Оксид азота(IV) состоит из молекул NO_2 , которые частично димеризованы в N_2O_4 . Окраска мономера (NO_2) вызвана переходом неспаренного электрона на разрыхляющую МО. Равновесие

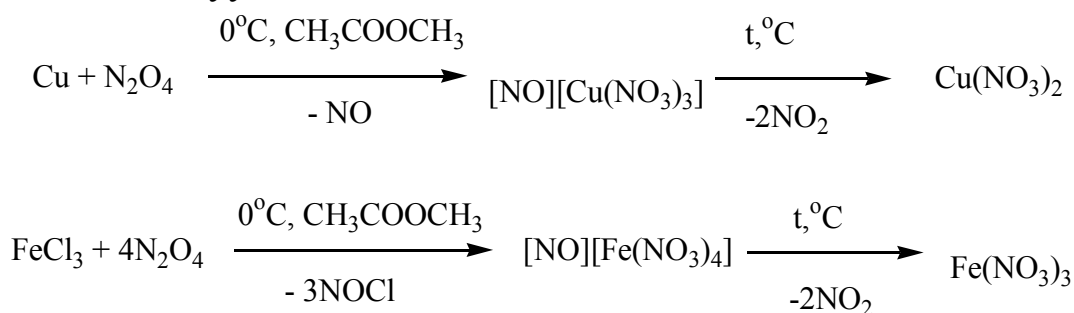


сильно зависит от температуры. О направлении его смещения легко судить по интенсивности окраски: чем выше температура, тем она интенсивнее. Твердый оксид азота(IV) бесцветен, так как состоит исключительно из молекул димера. При 27°C в газовой фазе доля мономера составляет уже 21%, а при 135°C достигает 99% при $21,5^\circ\text{C}$ до 99% при 135°C .

Жидкий диоксид азота подвержен автоионизации, степень которой возрастает в присутствии донорных растворителей (эфиров, кетонов, аминов):



В жидком N_2O_4 проводят синтез безводных нитратов. При этом на первой стадии образуется нитрозильный комплекс, который разрушают нагреванием в вакууме:



Оксид азота (IV) хорошо растворим в воде, образуя смесь азотной и азотистой кислот. В присутствии окислителя (хлора, кислорода) образует только азотистая кислота. В щелочной среде даже в присутствии кислорода образуется смесь нитрата и нитрита.

NO_2 – сильный окислитель, в нем вспыхивает тлеющая лучинка, горят сера, селен, фосфор, многие металлы:

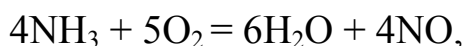


Жидкий оксид азота(IV) широко применяется как окислитель ракетного топлива (гептила Me_2NNH_2).

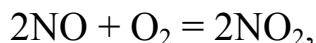
Высший оксид азота N_2O_5 образует неустойчивые ионные кристаллы $[\text{NO}_2]^+[\text{NO}_3]^-$ с периодом полураспада 10 ч. Он бурно реагирует с водой, превращаясь в азотную кислоту. Входящий в его состав линейный катион нитрония NO_2^+ является мощным окислителем. В лаборатории его используют для синтеза безводных нитратов, образующийся комплекс с ионом нитрония разрушают нагреванием:



Азотная кислота - это летучая бесцветная, на воздухе дымящая жидкость (т. кип. 82.6°C) с резким запахом, неограниченно растворимая в воде. В лабораториях обычно используют не 100%-ную («дымящую»), а 68%-ную HNO_3 , соответствующую азеотропу. Такую кислоту называют концентрированной. В промышленности ее получают каталитическим окислением аммиака кислородом воздуха на платиновом катализаторе:



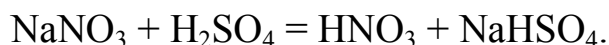
с последующим окислением NO:



и поглощением образующегося NO_2 водой при избытке воздуха:

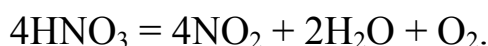


Для получения дымящей кислоты в лабораторных условиях на твердый нитрат натрия или калия действуют концентрированной H_2SO_4 :

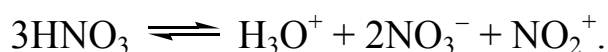


Образующийся продукт отгоняют из реакционной смеси при небольшом нагревании.

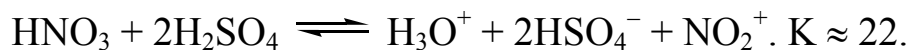
Крепкие растворы азотной кислоты хранят в темных склянках, так как на свету кислота разлагается, а раствор растворяет NO_2 и приобретает бурую окраску:



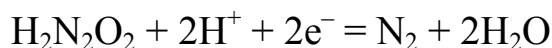
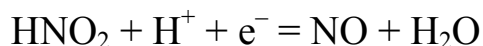
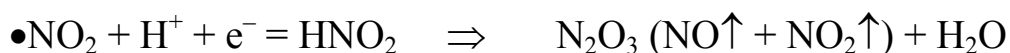
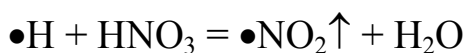
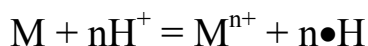
Молекула HNO_3 имеет плоское строение, две связи N-O делокализованы и имеют кратность равную 1,5. Благодаря плоскому строению молекула доступна для атаки сверху и снизу, что облегчает электронный перенос и снимает кинетические препятствия окислению. В концентрированных растворах азотной кислоты происходит самоионизация:



В безводной серной кислоте азотная кислота ведет себя как основание:



Образующийся при этом ион нитрония NO_2^+ еще более доступен для электронного переноса, чем молекула азотной кислоты. Это типичный одноэлектронный окислитель, превращающийся в NO_2 . Наиболее слабый окислитель, присутствующий в системе – это плоский симметричный нитрат-ион. В отсутствии ионов H^+ , то есть в нейтральной среде, он не демонстрирует заметной окислительной активности. Окислительные свойства даже разбавленных растворов азотной кислоты связаны с возможностью протонирования нитрат-иона. Окисление азотной кислотой многих веществ (металлов, неметаллов, сульфидов и др) происходит через сложную последовательность стадий, механизм этих процессов не изучен. По-видимому, он включает стадию первоначального восстановления ионов H^+ до атомарного водорода - радикалов H , связанных с поверхностью металла. Будучи связанными с поверхностью, они последовательно восстанавливают нитрат-ионы:



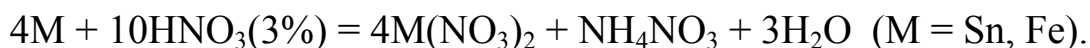
В некоторых случаях эти механизмы по кинетическим причинам не реализуются, что приводит к выделению водорода. Примером служит взаимодействие магния и марганца с 20%-ной азотной кислотой. Важно понимать, что запись многих уравнений в учебных целях носит формальный характер (рис. 6.9). При их составлении следует учитывать несколько правил:

1) концентрированная азотная кислота (7 – 16М раствор, > 30%) восстанавливается до NO_2 . Наиболее активные металлы восстанавливают концентрированную азотную кислоту до N_2O и N_2 . Механизм этих реакций неизвестен. Так, натрий бурно реагирует с 16М HNO_3 с выделением бесцветных газов.

2) при реакции разбавленной азотной кислоты (3 – 6М, 10 – 30%) с металлами могут образовываться NO, N₂O, N₂. Чем ниже концентрация кислоты, тем полнее идет восстановление. При записи уравнения реакции веществ с 30%-ной кислотой принято считать продуктом восстановления NO:



Можно использовать значения стандартных электродных потенциалов для предсказания продукта, образование которого наиболее выгодно термодинамически. Очень разбавленная (0,1 – 3М или <10%) азотная кислота восстанавливается металлами средней и низкой активности до иона аммония. Благодаря этому в растворе создается восстановительная среда, стабилизирующая металл в низкой степени окисления:



При проведении таких реакций на практике нужно учитывать, что процесс занимает несколько недель.

3) Некоторые металлы (Al, Cr, Fe, Bi) в концентрированной азотной кислоте на холоду пассивируются. Это сложный электрохимический

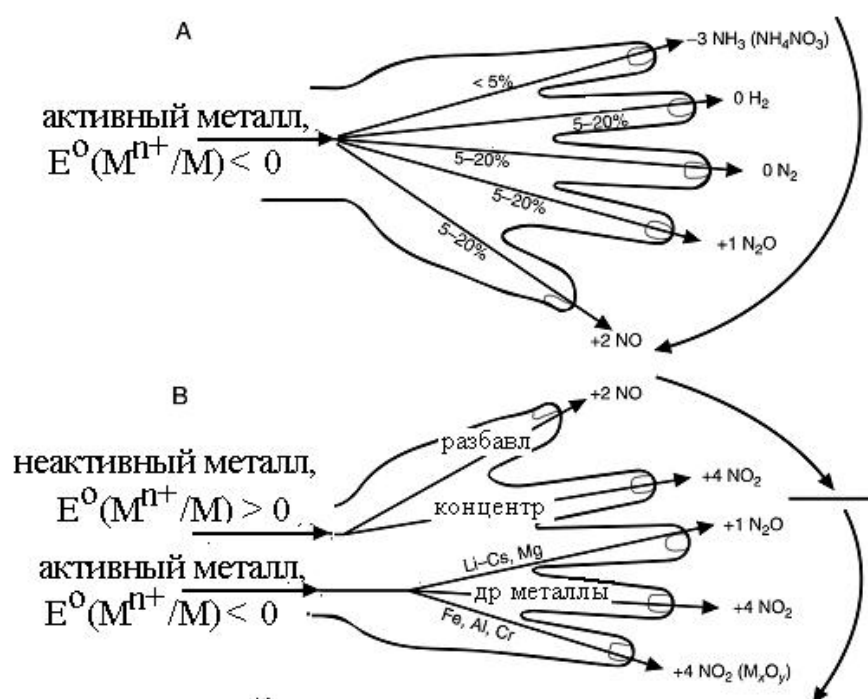
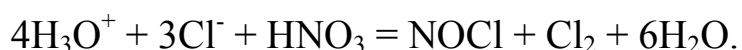


Рис. 6.9. Мнемоническое представление важнейших продуктов восстановления азотной кислоты металлами в зависимости от концентрации кислоты и активности металла (с изменениями из А. Sulcius, J. Chem. Educ., 2015, 92 (12), pp 1971–1972)

процесс, связанный с изменением состояния поверхности, подавлением активных центров (ОН-групп, находящихся на поверхности металла), например, путем их оксоляции. Многие активные металлы (Ca, Ba) в концентрированной азотной кислоте покрываются пленкой нитрата, нерастворимого в этой среде, и реакция прекращается.

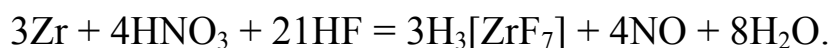
Многие металлы, не реагирующие с азотной кислотой, растворяют в царской водке. Так называют смесь трех объемов соляной кислоты и одного объема азотной. В царской водке устанавливается равновесие, образующийся хлористый нитрозил придает ей оранжевую окраску:



Благодаря высокой концентрации хлорид-ионов в растворе металл связывается в хлоридный комплекс, что также способствует его растворению. В царской водке растворяют металлы, образующие прочные хлоридные комплексы – олово, золото, платину:



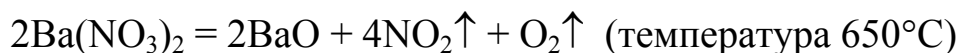
Металлы 4 – 6 групп (Nb, Ta, Mo, W) образуют устойчивые фторидные комплексы, поэтому для их растворения используют смесь азотной и плавиковой кислот:



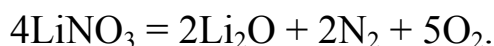
Нитраты хорошо растворимы в воде. Они более устойчивы, чем сама кислота и проявляют окислительные свойства лишь в твердом виде. Смеси нитратов с восстановителями при поджигании воспламеняются:



Все нитраты при нагревании разлагаются. Большинство солей при этом распадается на оксид металла, диоксид азота и кислород:



Нитрит не может получиться в этой реакции, так как он термически неустойчив выше 200°C ! Исключение составляют лишь нитраты щелочных металлов (кроме лития), при несильном нагревании которых удается получить нитрит и кислород. Если образующийся оксид неустойчив, он сразу же распадается на металл и кислород. Это имеет место при термоллизе нитратов серебра и ртути. Нитрат лития образует оксид, азот и кислород:



Нитрат натрия в зависимости от температуры и давления кислорода может образовывать нитрит, пероксид или оксид. Если металл, входящий в состав соли, проявляет восстановительные свойства (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Sn^{2+} и др), то выделяющийся кислород полностью или частично расходуется на его окисление:



Нитрат аммония при мягком нагревании дает оксид азота(I) и воду.

Нитраты большинства металлов, кроме щелочных, выделяются из растворов в виде гидратов, которые при попытке обезвоживания гидролизуются в собственной кристаллизационной воде, образуя основные соли и оксосоли. Это осложняет процесс термолиза, конечным продуктом которого все равно будет оксид.

Полное восстановление нитратов возможно осуществить водородом в момент выделения (см главу 1).

Фосфор.

При сгорании белого фосфора на воздухе при недостатке кислорода образуется оксид фосфора(III), состоящий из молекул P_4O_6 . Его структура является производной от тетраэдра P_4 , в котором атомы фосфора связаны между собой кислородными мостиками, расположенными над ребрами тетраэдра (рис. 6.10). Каждый атом фосфора в этой молекуле содержит неподеленную пару электронов, то есть способен к дальнейшему окислению. Последовательно присоединяя кислород, вещество приобретает формулу P_4O_{10} , что соответствует высшему оксиду фосфора. Оба оксида - твердые вещества, при взаимодействии с водой превращающиеся в кислоты. Оксид P_4O_6 в холодной воде образует фосфористую кислоту H_3PO_3 .

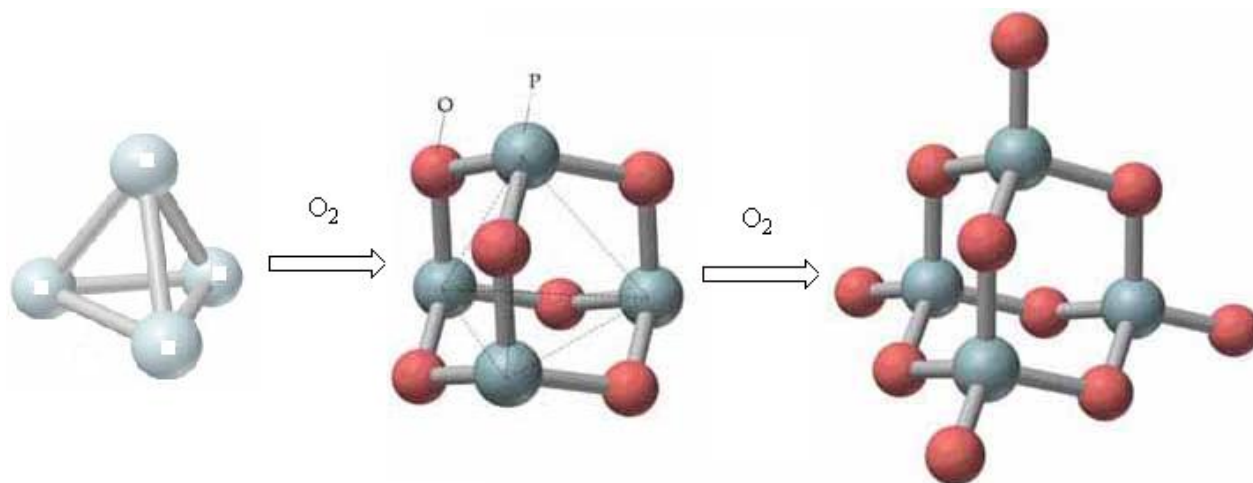


Рис. 6.10. Последовательное окисление белого фосфора

Она представляет собой бесцветные кристаллы (т. пл. 74°C , т. разл. 197°C), хорошо растворимые в воде и спирте. Твердая кислота образована молекулами, имеющими форму тетраэдра, в одной из вершин которого находится атом водорода. Наличие P-H связи обуславливает сильные восстановительные свойства вещества. В то же время в менее полярных средах возможно существование и другой таутомерной формы $\text{P}(\text{OH})_3$, которая соответствует сложным эфирам – алкилфосфитам $\text{P}(\text{OR})_3$.

Будучи двухосновной, фосфористая кислота образует два ряда солей – фосфиты M_2HPO_3 и гидрофосфиты MH_2PO_3 . Фосфит-ион при нагревании легко окисляется катионами переходных металлов:



Благодаря наличию связи P-H фосфиты – мощные восстановители, по силе сравнимые с гидразином. Подобно гидразину, их восстановительная активность наибольшая в щелочной среде. Фосфористая кислота обесцвечивает иодную воду и раствор перманганата калия:



Еще более сильным окислителем является одноосновная фосфорноватистая кислота H_3PO_2 , соли которой (гипофосфиты) образуются при взаимодействии фосфора со щелочью. Все гипофосфиты хорошо растворимы в воде, однако соли переходных металлов в присутствии щелочи мгновенно разлагаются:

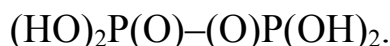


На этом основано использование гипофосфита натрия в качестве восстановителя при никелировании стальных и алюминиевых изделий.

При окислении фосфина пероксидом водорода в сильно щелочной среде образуются белый осадок гидрата гипофосфата натрия



При действии на серебряную соль гипофосфата свинца сероводородом образуется фосфорноватая кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ – бесцветная кристаллы, медленно разлагающиеся даже в холодной воде с образованием фосфористой и фосфорной кислот. В строении этого вещества два атома фосфора соединены между собой одинарной связью:



Химия кислородных соединений фосфора в высшей степени окисления в водных растворах представлена многочисленными фосфорными кислотами и их солями. Все они в качестве структурных элементов содержат тетраэдры $[\text{PO}_4]$, которые могут быть изолированными (ортофосфорная кислота H_3PO_4), соединенными в циклы (циклотрифосфорная кислота $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$, циклотетрафосфорная кислота

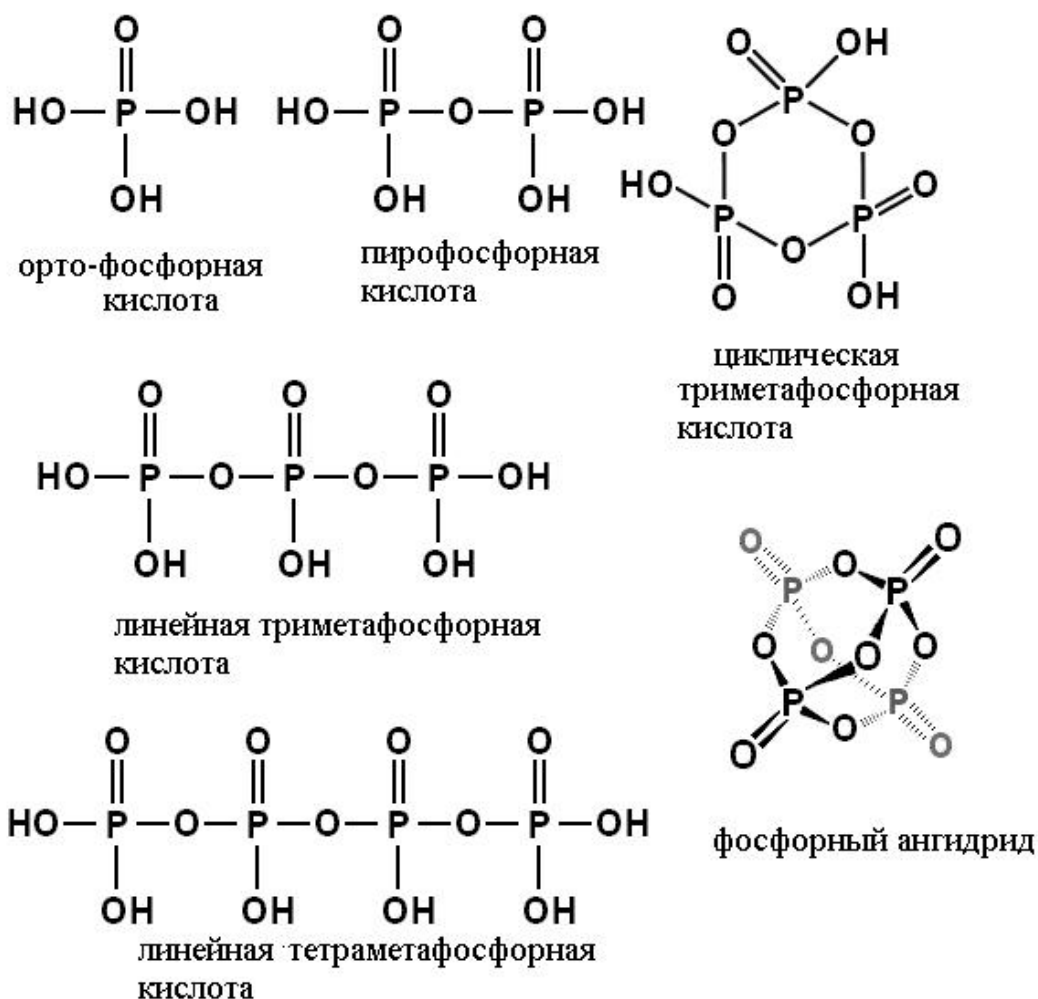
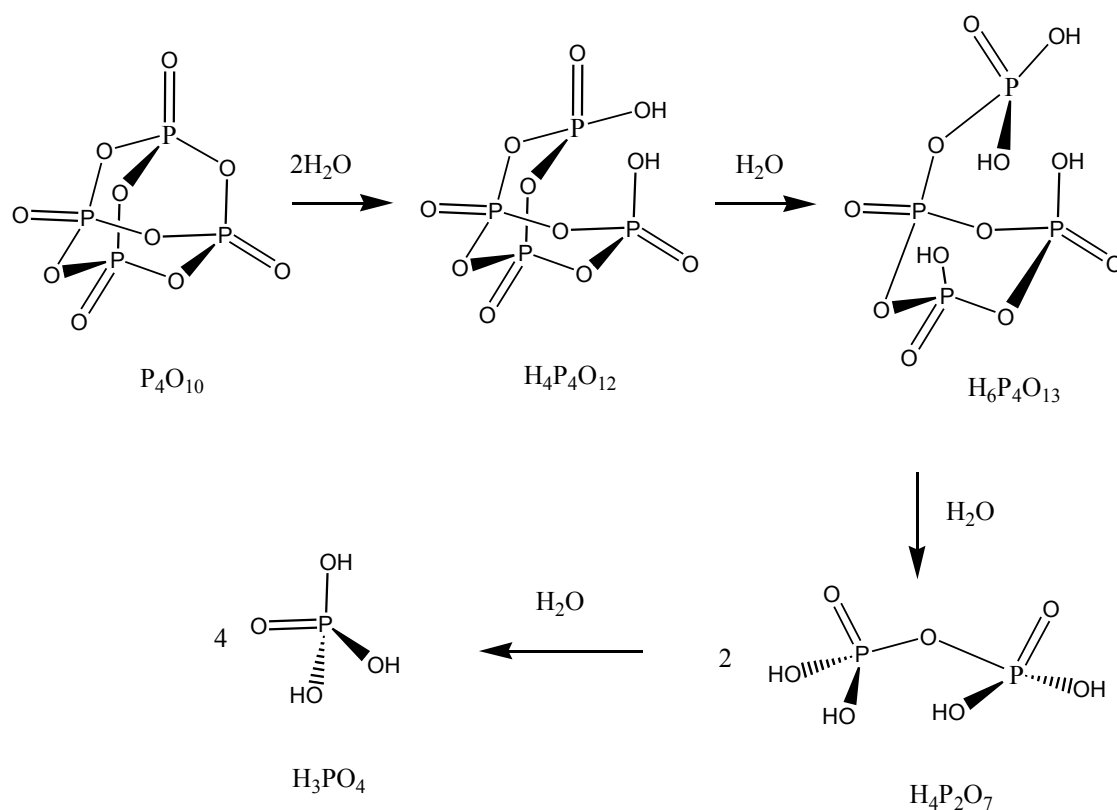


Рис. 6.11. Некоторые фосфорные кислоты и фосфорный ангидрид

$\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ и т.д.) или цепи: пиррофосфорная кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, трифосфорная кислота $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ и т. д. вплоть до полиметафосфорной кислоты $(\text{HPO}_3)_n$ (рис. 6.11). Химия этих соединений в водных растворах ограничена процессами поликонденсации и не допускает возможности их восстановления даже водородом в момент выделения.

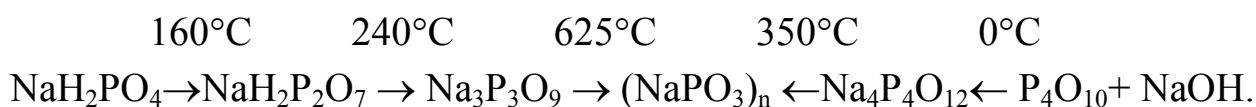
Взаимодействие фосфорного ангидрида P_4O_{10} с ледяной водой приводит к образованию циклической тетраметафосфорной кислоты $(\text{HPO}_3)_4$, состоящей из четырех тетраэдров $[\text{PO}_4]$, замкнутых в цикл. Под действием ионов H^+ , возникающих при диссоциации кислоты, процесс протекает дальше, приводя к раскрытию цикла и образованию смеси кислот:



Конечным его продукт - ортофосфорная кислота. Чтобы ускорить процесс, раствор нагревают до кипения. Нагревание ортофосфорной кислоты приводит к потере воды и конденсации тетраэдров $[\text{PO}_4]$. При этом сначала (260°C) образуется пиррофосфорная кислота, а при дальнейшем нагревании (400°C) – полиметафосфорная кислота, которая не изменяется даже при сильном прокаливании. Известны соли всех фосфорных кислот, однако циклические анионы в водных растворах существуют лишь в средах близких к нейтральным. Цепочечные полифосфат-ионы в растворах более устойчивы к гидролитическому распаду, хотя намного уступают в этом силикатам. В ряду сходных по

строению структурных элементов $[\text{SiO}_4]\text{-}[\text{PO}_4]\text{-}[\text{SO}_4]\text{-}[\text{ClO}_4]$ по мере уменьшения радиуса атома и увеличения числа кратных связей $\text{Э}=\text{O}$ склонность к поликонденсации уменьшается. Поэтому неудивительно, что природа выбрала для запасаения энергии в клетке именно трифосфатную группировку (АТФ), при обратимом гидролизе которой с освобождением одного фосфата выделяется достаточное количество энергии.

Термодинамически наиболее устойчивы полиметафосфатфосфат-ионы, представляющие собой длинные цепи из конденсированных фосфоркислородных тетраэдров. Именно они являются конечным продуктом термолиза многих фосфатов:



Сильные кислоты в растворе выделяют из них полиметафосфорную кислоту. Ее легко обнаружить по способности свертывать белок. Коагуляцию белковых молекул способны вызвать анионы, несущие на себе большой заряд. К их числу относятся и полифосфат-ионы $(\text{PO}_3)_n^{n-}$. С раствором нитрата серебра полиметафосфаты дают белый осадок.

Пирофосфорная кислота четырехосновна, но образует только два ряда солей (средние $\text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и кислые $\text{M}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), так как значения K_1 , K_2 и K_3 , K_4 мало отличаются друг от друга. При действии на раствор пирофосфата натрия нитратом серебра выпадает белый осадок пирофосфата:



В отличие от метафосфорной кислоты пирофосфорная не свертывает белок.

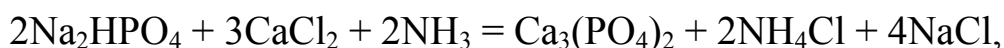
Ортофосфорная кислота представляет собой бесцветные кристаллы, из молекул $\text{PO}(\text{OH})_3$, связанных водородными связями в двухмерные слои. Она неограниченно смешивается с водой, причем благодаря большому числу водородных связей образует вязкие растворы, склонные к переохлаждению. Будучи трехосновной, она образует три ряда солей – средние (M_3PO_4), и кислые – гидро- (двухзамещенные, M_2HPO_4) и дигидро- (однозамещенные, MH_2PO_4) фосфаты. Все фосфаты щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде. Для остальных металлов растворимы лишь дигидроортофосфаты. Растворы средних фосфатов щелочных металлов вследствие гидролиза имеют сильно щелочную реакцию среды, гидрофосфаты – слабо щелочную, а дигидрофосфаты – слабо кислую, что объясняется диссоциацией иона H_2PO_4^- . Сложность

гидролитических процессов часто оказывается препятствием к синтезу средних солей. Так, при попытке получить ортофосфат кальция по простой обменной реакции в осадок выпадает основная соль – гидроксиапатит:

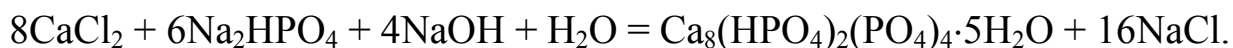


Это единственный термодинамически стабильный фосфат кальция в водном растворе при $\text{pH} > 4$. Он имеет прочную кристаллическую решетку и очень низкую растворимость ($\text{ПР} = 1,6 \cdot 10^{-58}$). Гидроксигруппы в нем могут изоморфно замещаться на фтор, что приводит к дальнейшему уменьшению растворимости.

При добавлении к соли кальция гидрофосфат-ионов в осадок выпадает двухзамещенный фосфат $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (минерал брушит). При увеличении pH , например, добавлением аммиака в зависимости от концентраций образуется аморфный осадок среднего фосфата

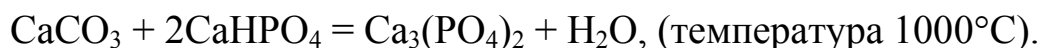


или кристаллический осадок октакальциевого фосфата



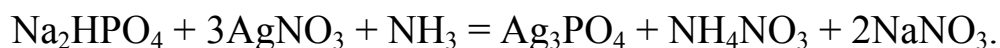
Обе фазы метастабильны и быстро переходят в гидроксиапатит. Препаративный синтез смешанной соли проводят, постепенно прибавляя ионы кальция к фосфатному буферу с $\text{pH} 5 - 6$, содержащему гидрофосфат и дигидрофосфат-ионы.

Средний фосфат кальция удается получить в ходе твердофазного синтеза:



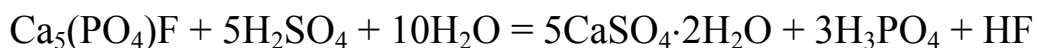
Химия фосфатов кальция изучено детально, так как эти вещества (гидроксиапатит) входят в состав костной ткани, служат материалами для имплантатов и стоматологических цемента.

Ионы серебра осаждают из растворов солей ортофосфорной средний фосфат:



Реакцию нужно проводить в средах, близких к нейтральным. Желтый цвет осадка легко позволяет отличить его от серебряных солей других фосфорных кислот. Другим реагентом на ортофосфорную кислоту и ее соли служит «молибденовая жидкость» – раствор молибдата аммония, подкисленный азотной кислотой. В присутствии ортофосфатов она дает желтый осадок гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ортофосфорную кислоту, идущую на производство минеральных удобрений, получают при переработке апатитов:



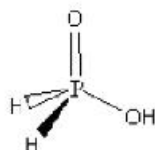
Более чистую кислоту, расходуемую на получение пищевых фосфатов, получают гидратацией фосфорного ангидрида. Такую кислоту называют «термической».

В ряду $\text{H}_3\text{PO}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$ сила кислот ослабевает, что объясняется уменьшением числа концевых атомов кислорода, оттягивающих на себя электронную плотность с атома фосфора (Рис. 6.12). С ростом степени окисления восстановительная способность уменьшается.

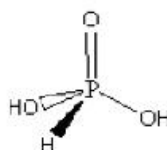
Мышьяк.

Химия кислородных соединений мышьяка во многом близка химии фосфора. Наличие $3d^{10}$ -оболочки приводит к дестабилизации высшей степени окисления: низкой термической устойчивости высшего оксида, проявлению арсенатами окислительных свойств в растворах. Оксид мышьяка(III) As_2O_3 , или «белый мышьяк», образующийся в виде белого летучего порошка при сгорании мышьяка на воздухе, построен из молекул As_4O_6 , построенных аналогично P_4O_6 . Он малорастворим в воде, водный раствор проявляет свойства кислоты. Очень слабая мышьяковистая кислота ($\text{pK}_a = 9,26$) известна только в разбавленном растворе, где она присутствует в виде пирамидальных молекул $\text{As}(\text{OH})_3$. Твердые арсениты соответствуют как орто-, так и метакислотам (Рис. 6.13). Зеленый порошок арсенита меди («зелень Шееле») долгое время использовали в качестве зеленого пигмента. Его обнаружили на обоях, которыми были украшены стены спальни Наполеона на острове Святой Елены. Мышьяковистая кислота – более слабый восстановитель, чем фосфористая, однако способна обесцветить иодную воду.

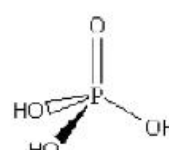
H_3PO_2
фосфорноватистая



H_3PO_3
фосфористая



H_3PO_4
орто-фосфорная



Увеличение числа связей P-H

Уменьшение числа групп OH

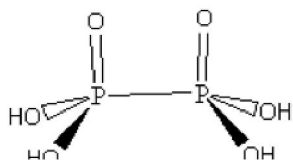
Увеличение силы кислот

$\text{pK}_a = 1.24$

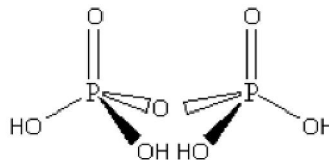
$\text{pK}_{a_1} = 2.00$
 $\text{pK}_{a_2} = 6.59$

$\text{pK}_{a_1} = 2.21$
 $\text{pK}_{a_2} = 7.21$
 $\text{pK}_{a_3} = 12.67$

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$
гипофосфорная (фосфорноватая)



$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$
пирофосфорная



Увеличение числа связей P-O

Увеличение силы кислот

$\text{pK}_{a_1} = 2.2$
 $\text{pK}_{a_2} = 2.8$
 $\text{pK}_{a_3} = 7.0$
 $\text{pK}_{a_4} = 10.0$

$\text{pK}_{a_1} = 0.85$
 $\text{pK}_{a_2} = 1.49$
 $\text{pK}_{a_3} = 5.77$
 $\text{pK}_{a_4} = 8.32$

Рис. 6.12. Закономерности изменения свойств оксокислот фосфора

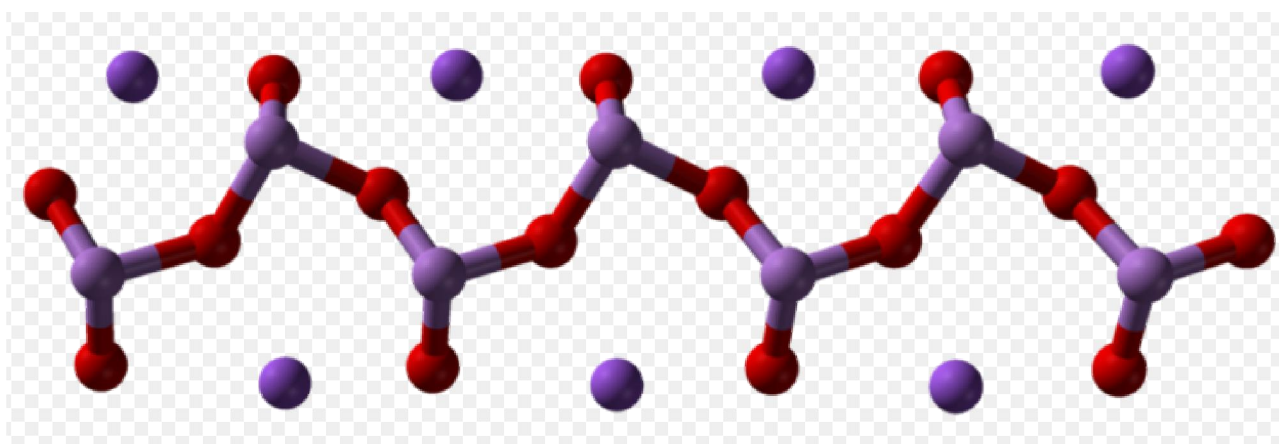


Рис. 6.13. Фрагмент полимерной цепи в структуре метаарсенита натрия NaAsO_2 .

При растворении белого мышьяка в концентрированной соляной кислоте образуется трихлорид AsCl_3 в виде тяжелой маслянистой жидкости, которая обратимо гидролизуется водой.

При окислении мышьяка или мышьяковистого ангидрида концентрированной азотной кислотой образуется раствор, из которого кристаллизуется мышьяковая кислота:



Осторожным нагреванием кислоты получают ее ангидрид As_2O_5 .

По строению и кислотным свойствам мышьяковая кислота напоминает ортофосфорную и примерно равна ей по силе ($\text{pK}_{a1} = 2,24$; $\text{pK}_{a2} = 6,96$; $\text{pK}_{a3} = 11,5$). Ее соли (Na_3AsO_4 , Na_2HAsO_4 , NaH_2AsO_4), часто изоморфны соответствующим фосфатам. Поэтому мышьяк попадая в организм, аккумулируется в костной ткани, откуда постепенно в течение многих лет проникает в кровь. Ионы серебра из нейтральных или слабощелочных растворов осаждают арсенат Ag_3AsO_4 , однако, в отличие от фосфата, он имеет коричневую окраску. Эта реакция является качественной на арсенат-ион. Известны ди- и циклические тетраарсенаты, аналогичные пиро- и мета-фосфатам.

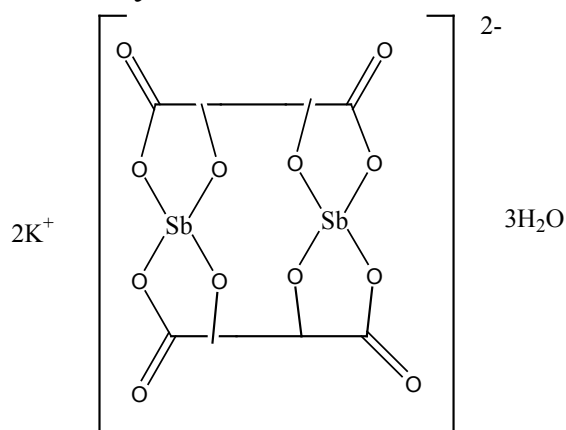
В отличие от фосфорной кислоты мышьяковая кислота и ее соли могут быть восстановлены в водном растворе сернистым газом, хлоридом олова(II) и гидразином.

Сурьма.

Белый порошок оксида Sb_2O_3 , образующийся при сгорании сурьмы на воздухе, представляет собой смесь ромбической (преобладает) и кубической (примесь) модификаций. Ромбическая форма (минерал

валентинит), состоящая из полимерных цепей, устойчива при температуре выше 606°C. При более низкой температуре образуется молекулярная кубическая модификация (минерал сенармонтит), построенная аналогично оксиду фосфора(+3). Обе модификации проявляют амфотерные свойства. Они нерастворимы в воде, но при обработке концентрированной соляной кислотой образуют трихлорид SbCl_3 , в олеуме – сульфат $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$, в дымящей азотной кислоте – нитрат $\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$. Это ковалентные соединения, легко гидролизуемые водой с образованием оксосолей антимоила. В их растворах при низких концентрациях сурьмы присутствуют ионы $[\text{SbO}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$, однако при концентрировании протекает их поликонденсация. В продуктах гидролиза нитрата сурьмы(+3) $\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$ обнаружены соединения состава $\text{Sb}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sb}_4\text{O}_5(\text{OH})(\text{NO}_3)$ и др, в которых пирамиды $[\text{SbO}_3]$ связаны друг с другом оксо-мостиками и нитратными группами. Аналогичное строение имеет и оксосульфат – минерал клебельсбергит $\text{Sb}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{SO}_4)$. Синтетически он может быть получен при кипячении оксида сурьмы(+3) с концентрированной серной кислотой.

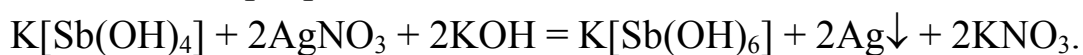
При растворении оксида сурьмы(+3) в горячем растворе кислого тартрата калия образуется бесцветный раствор, из которого кристаллизуется хелатный комплекс состава $\text{K}_2\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2$:



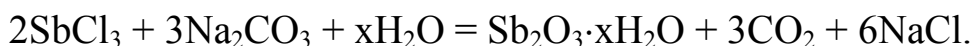
Это вещество известно как рвотный камень из-за способности вызывать рвоту. В средние века в монастырях вино выдерживали в чарках, сделанных из сплава олова и сурьмы. Окисленная с поверхности сурьма медленно переходила в вино в виде комплексной соли. Такой напиток, по легенде, использовали в бенедиктинских монастырях, чтобы выработать у монахов неприязнь к спиртному. С этим связывают и латинское название элемента сурьмы – *antimonium*, что означает, как «против монахов».

При внесении трихлорида сурьмы в воду образуется белый осадок SbOCl , растворимый в соляной кислоте с образованием смеси хлоридных и гидроксихлоридных комплексов. Его состав соответствует соли антимонила, однако и это вещество не содержит ионов SbO^+ , а имеет слоистую структуру. В щелочных растворах оксида сурьмы(III) присутствуют тетрагидроксоантимонит-ионы $[\text{Sb}(\text{OH})_4]^-$. Твердые антимониты (NaSbO_2) имеют полимерное строение.

Антимониты проявляют восстановительные свойства: они могут быть окислены солями серебра:



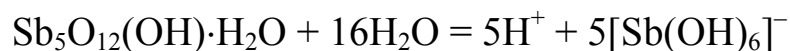
При действии на раствор солей сурьмы содой или щелочью, а также при подкислении антимонитов образуется белый осадок гидратированного оксида:



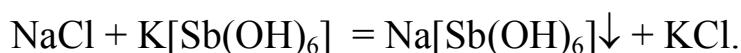
Он проявляет амфотерные свойства ($\text{pK}_{a1} = 11,82$; $\text{pK}_{b1} = 12,58$).

Высший оксид сурьмы Sb_2O_5 представляет собой желтый порошок, плохо растворимый в воде. Его получают окислением низших оксидов кислородом в автоклаве при повышенном давлении. В структуре этого вещества атомы сурьмы находятся в октаэдрическом кислородном окружении. При нагревании вещество легко отдает кислород, образуя смешанный оксид Sb_2O_4 .

При действии на антимонаты(+5) кислотами в осадок выпадает белый гидрат. Кристаллический продукт имеет состав $\text{Sb}_5\text{O}_{12}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Влажный гидратированный оксид окрашивает лакмус в красный цвет вследствие незначительной диссоциации

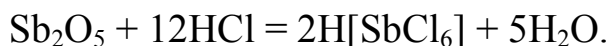


Растворением сурьмяного ангидрида в щелочи получают антимонаты. В водных растворах они существуют в форме ионов $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$. Антимонат натрия $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ представляет редкий пример нерастворимой в воде соли щелочного металла:



Твердые антимонаты, получаемые сплавлением Sb_2O_5 со щелочами и оксидами металлов по составу напоминают фосфаты (KSbO_3 , FeSbO_4), однако в их структуре присутствуют октаэдры SbO_6 , конденсированные вершинами и ребрами. Структурный тип KSbO_3 отличается от структуры перовскита наличием фрагментов из двух конденсированных октаэдров с общим ребром, которые, соединяясь общими вершинами с другими

димерами, формируют общий каркас (Рис. 6.14). При высоком давлении получена полиморфная модификация антимоната натрия NaSbO_3 с искаженной структурой перовскита. Сурьма(+5) образует хлоридные комплексы. Для их получения оксид Sb_2O_5 растворяют в концентрированной соляной кислоте:



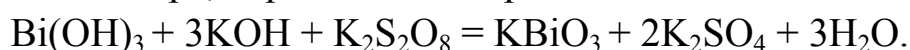
При разбавлении раствор гидролизует, а при интенсивном кипячении разлагается, выделяя хлор. При действии на него цинком образуется сурьма в виде серого осадка.

Висмут.

Желтый порошок оксида висмута Bi_2O_3 нерастворим в воде и в щелочах, но легко растворяется в кислотах с образованием бесцветных растворов солей висмута(III). Ион $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ устойчив лишь в сильно-кислых средах. Уже при pH 2 – 4 он гидролизует, превращаясь в октаэдрический оксокатион $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$, изученный в растворе и выделенный в виде солей (рис. 6.15):



При добавлении щелочи или соды выпадает белый осадок гидроксида переменного состава BiOOH ($\text{pKb} = 7,62$). При нагревании гидроксид легко теряет воду, превращаясь в оксид. Степень окисления (+3) для висмута наиболее типична. Окисление проводят в щелочной среде действием хлора, пероксидов и пероксосолей:



Образующиеся соли (висмутаты) представляют собой желтые, красно-коричневые или почти черные порошки, содержащие висмут в октаэдрическом окружении. Ярко-красные кристаллы висмутата калия KBiO_3 , полученные при электролизе расплава гидроксида калия с добавленным в него оксидом висмута(+3), имеют структуру KSbO_3 . Известны и соединения более сложного состава, например, $\text{Sr}_4\text{BiO}_6(\text{OH})$. В кислой среде висмутаты – чрезвычайно сильные окислители. Они способны окислить соляную кислоту до хлора, а соли марганца(II) – до перманганата:



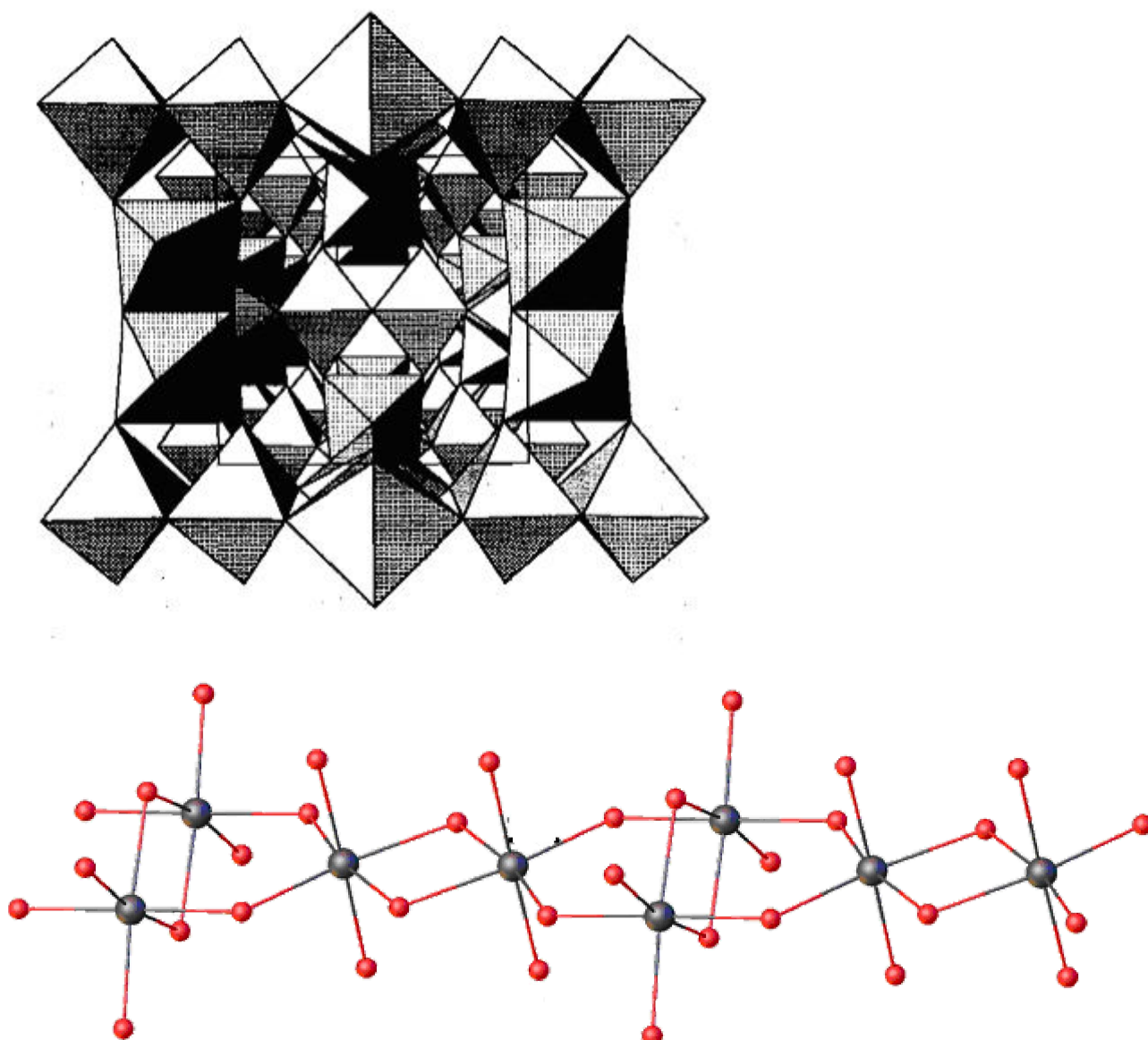


Рис. 6.14. Структура антимоната калия KSbO_3

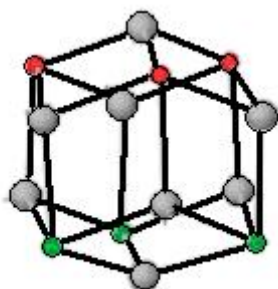
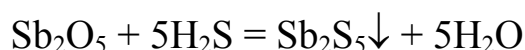
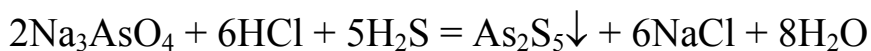
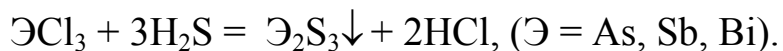


Рис. 6.15. Строение катиона $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$ в кристаллической структуре $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6$. Атомы водорода не показаны

При подкислении висмутатов на холоду образуется неустойчивый коричневый осадок гидратированного оксида переменного состава, растворимый в щелочах. При слабом нагревании он выделяет кислород.

6. Сульфиды и тиосоли мышьяка, сурьмы и висмута.

Высокое сродство к сере характерно для постпереходных элементов 13 - 15 групп. В водных растворах синтез сульфидов проводят в кислой среде:



Выпадающие осадки окрашены в яркие цвета: желтый (As_2S_3 , As_2S_5), оранжево-красный (Sb_2S_3 , Sb_2S_5), черно-коричневый (Bi_2S_3). Они аморфны, гидратированы, трисульфиды со временем кристаллизуются. Этот процесс можно ускорить кипячением.

Строение сульфидов $\text{Э}_2\text{S}_5$ неизвестно. По данным мессбауэровской спектроскопии вещество состава Sb_2S_5 содержит сурьму только в степени окисления +3, то есть является дисульфидом $(\text{Sb}^{3+})_2(\text{S}_2^{2-})_2\text{S}^{2-}$. По-видимому, также построен и As_2S_5 , так как при его гидролизе в горячей воде образуется мышьяковистая кислота:

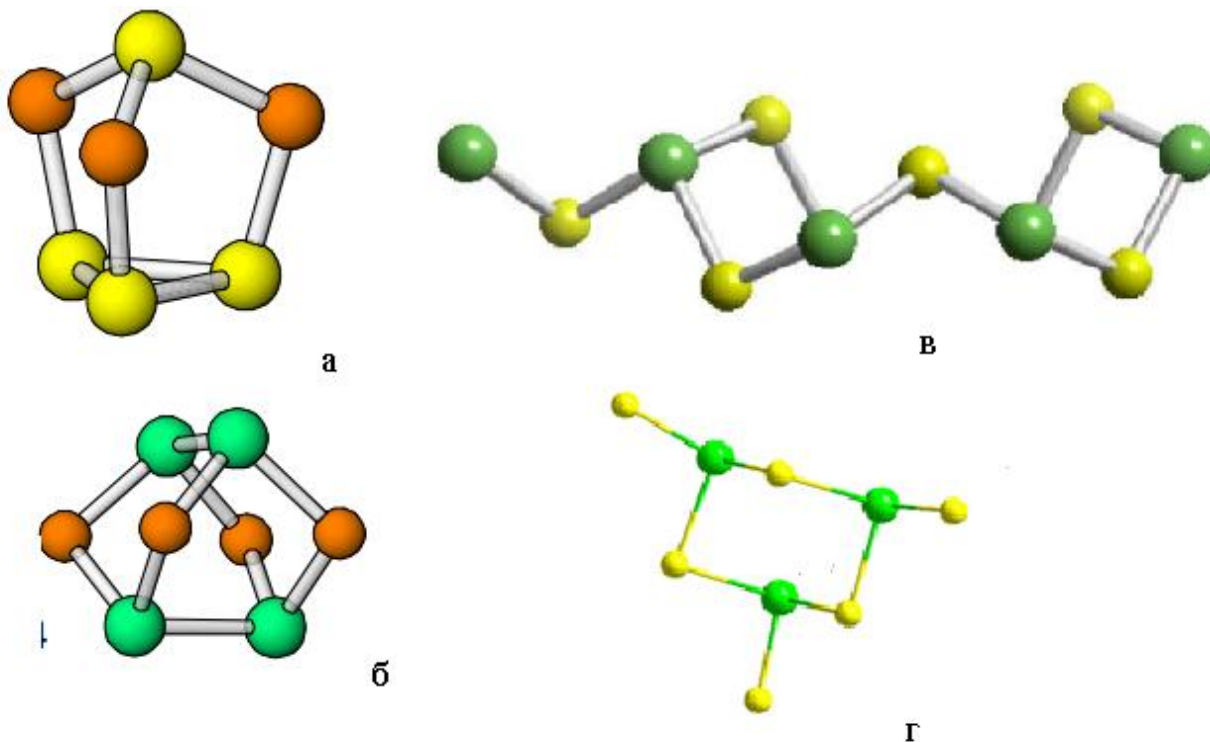
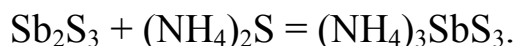


Рис. 6.16. Структуры (а) сульфида фосфора P_4S_3 , (б) реальгара As_4S_4 , (в) аурипигмента As_2S_3 , (г) аниона в комплексе $[\text{Co}(\text{dien})_2]_3[\text{As}_3\text{S}_6]_2$

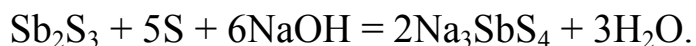
Кристаллические сульфиды $\text{Э}_2\text{S}_3$, встречающиеся в природе в виде минералов (рис. 6.16), имеют низкую реакционную способность и могут быть переведены в раствор действием азотной кислоты, царской водки, крепких растворов щелочей.

Свежеполученные осадки легко растворяются даже в соляной кислоте высокой концентрации. Сульфиды мышьяка и сурьмы имеют кислотный характер, что проявляется в их способности растворяться в сульфиде аммония с образованием тиосолей:



Светло-желтый теоантимонит натрия Na_3SbS_3 , содержащий в своем составе тригональные ионы SbS_3^{3-} , получают сплавлением безводного сульфида натрия с серой и сурьмой. Известны и более сложные теоантимонат-ионы, например, $\text{Sb}_6\text{S}_{10}^{2-}$, $\text{Sb}_4\text{S}_8^{4-}$, в стабилизации которых участвуют крупные комплексные катионы. Соли, с анионом одного и того же состава, например, $\text{M}_2\text{S}_4\text{S}_7$, могут иметь различное строение в зависимости от природы катиона. Так, в $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ пирамиды $[\text{SbS}_3]$ соединены в трехмерный каркас, в $\text{Rb}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ они образуют слои, а в $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{S}_4\text{S}_7$ – цепи. Все они в водной среде в значительной степени гидролизуются. В водных растворах присутствуют смешанные оксо-тио формы (например, $[\text{AsSO}_3]^{3-}$, $[\text{AsS}_2\text{O}_2]^{2-}$). Ионы MS_3^{3-} ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) способны выступать как лиганды, например, в комплексе $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{AsS}_3)]$, где en – этилендиамин.

Тиоарсенаты(+5) и теоантимонаты(+5) содержат в своем составе тетраэдрические ионы XS_4^{3-} . Они более устойчивы к гидролизу, чем теоантимонаты(+3). Светло-желтые кристаллы теоантимоната натрия (соли Шлиппе) получают взаимодействием смеси серы и сульфида сурьмы с кипящей щелочью:



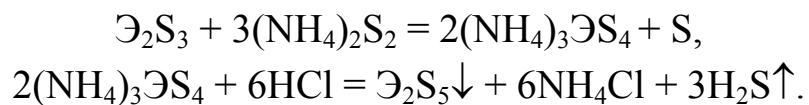
Под действием пероксида водорода тиосоли разлагаются за счет окисления серы:



В индивидуальном виде тиокислоты (например, сульфосурьмянистая H_3SbS_3 , сульфосурьмяная H_3SbS_4) не получены. При подкислении тиосоли разлагаются, и сульфид выпадает в осадок:



Дисульфид аммония переводит сульфиды мышьяка As_2S_3 и сурьмы Sb_2S_3 в тиосоли, при подкислении которых выделяются уже пентасульфиды:



Сульфид висмута Bi_2S_3 обладает основными свойствами, поэтому с водными растворами сульфидов, дисульфидов и щелочей не взаимодействует. Высший сульфид висмута неизвестен.

Глава 7. Химия элементов 16-ой группы

1. Общая характеристика

Элементы 16-ой группы называют халькогенами. Этот термин, первоначально относимый лишь к сере, селену и теллуру, буквально означает «рождающие медные руды» (от греч. *chalkos* - медь и *γενναο* – рождаю), что подчеркивает высокое сродство этих элементов к меди.

В основном состоянии элементы 16 имеют электронную конфигурацию ns^2np^4 с двумя неспаренными электронами. Наличие вакантной d-орбитали внешнего слоя у серы и ее аналогов делает возможным распаривание электронов. Кислород, подобно азоту, таких возможностей не имеет, поэтому в большинстве соединений он двухвалентен, а максимальное число ковалентных связей равно 4 (примером служит оксоацетат бериллия, см. главу 3).

Вниз по группе последовательно растет атомный радиус, уменьшаются энергия ионизации и электроотрицательность. Это приводит к ослабеванию неметаллических свойств и появлению металлических. Первые элементы группы (кислород, сера) – типичные неметаллы, а завершающий ее радиоактивный элемент полоний проявляет свойства металла. Среди изотопов полония наиболее доступен нуклид ^{210}Po , получаемый в миллиграммовых количествах бомбардировкой нейтронами висмутовой фольги. Он представляет собой α -излучатель с периодом полураспада 138 дней.

В большинстве соединений кислород проявляет степень окисления -2. Положительные степени окисления могут быть достигнуты лишь в соединениях со фтором (фторидах кислорода O_2F_2 , OF_2) и солях оксигенила ($\text{O}_2^+[\text{PtF}_6^-]$). Остальные элементы группы проявляют все возможные (более устойчивы четные) степени окисления от -2 до +6. Устойчивость низшей степени окисления последовательно убывает с ростом радиуса атома. Максимальная степень окисления оказывается наиболее устойчивой у серы и теллура. Эта немонотонность вызвана появлением $3d^{10}$ -оболочки у селена и $4f^{14}$ -оболочки у полония. Эффективное проникновение внешних s-электронов под экраны этих орбиталей приводит к дестабилизации высшей степени окисления, которая у полония практически не достижима.

Эффективное рп-рп перекрывание 2p-орбиталей, как и в случае элементов 15 группы, обуславливает способность кислорода образовывать кратные связи как в простых веществах, так и в соединениях с кислородом,

азотом. Для остальных халькогенов выгоднее оказывается образование системы одинарных связей Э-Э в виде цепей или циклов, играющих особенно важную роль в химии серы и селена. Вниз по группе способность к катенации (образованию цепей) уменьшается.

Таблица 7.1. Свойства атомов элементов 16 группы

Свойства	O	S	Se	Te	Po
Атомный номер	8	16	34	52	84
Электронная конфигурация	$[\text{He}]2s^2 2p^4$	$[\text{Ne}]3s^2 3p^4$	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^4$	$[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^4$	$[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$
Ковалентный радиус, нм	0,074	0,104	0,140	0,160	0,164
Первая энергия ионизации, кДж/моль	1313,9	999,6	940,9	869,3	812,0
Электроотрицательность (Полинг)	3,44	2,58	2,55	2,10	2,0
Электроотрицательность (Оллред-Рохов)	3,50	2,44	2,48	2,01	1,76
Сродство атома к электрону, кДж/моль	141,0	200,4	195,0	190,2	183,0

Кислород – самый распространенный элемент земной коры (49,4% масс). Серы в природе примерно в 1000 раз меньше (по массе), а селен и теллур относят к редким элементам. Кислород входит в состав воды, многих минералов и горных пород (карбонатов, силикатов, фосфатов). Сера, селен и теллур образуют полиметаллические руды. В областях вулканической деятельности встречается самородная сера. Соединения серы содержатся в нефти и нефтяных газах.

В живых организмах содержится много кислорода и серы, играющих важнейшую роль как в формировании биологически активных молекул, так и в обеспечении жизнедеятельности. Селен – важный микроэлемент, входящий в состав активных центров некоторых ферментов. В больших дозах соединения селена токсичны, так как способны замещать серу в серосодержащих аминокислотах. Биологическая роль теллура неизвестна.

2. Простые вещества

2.1. Физические свойства

Кислород – газ без цвета и запаха, плохо растворимый в воде. В 100 объемах воды при 0°C растворяется 4.89 объема кислорода. Если трубку, по которой идет газ, охладить жидким азотом, кислород конденсируется в подвижную голубоватую жидкость, которая втягивается в магнитное поле. Если опустить пробирку с жидким кислородом в жидкий водород, образуется твердый кислород (α -фаза) синего цвета. Он имеет молекулярную решетку, в узлах которой находятся молекулы O_2 . Они уникальны благодаря наличию двух неспаренных электронов на разрыхляющих орбиталях и представляют собой бирадикалы ($\cdot O=O\cdot$). Это способствует более сильному межмолекулярному взаимодействию, которое объясняет образование крайне неустойчивых молекул O_4 . Твердый кислород образует несколько полиморфных модификаций, отличающихся строением и окраской. При 13 – 18 ГПа устойчива темно-красная ε -фаза (рис. 7.1), в которой четверки молекул O_2 оказываются ассоциированными в молекулы O_8 (расстояния O-O 0,12 нм и 0,22 нм, для сравнения в O_2 0,121 нм, в O_3 0,128 нм). При давлении выше 96 ГПа образуется ζ -фаза с металлической проводимостью.

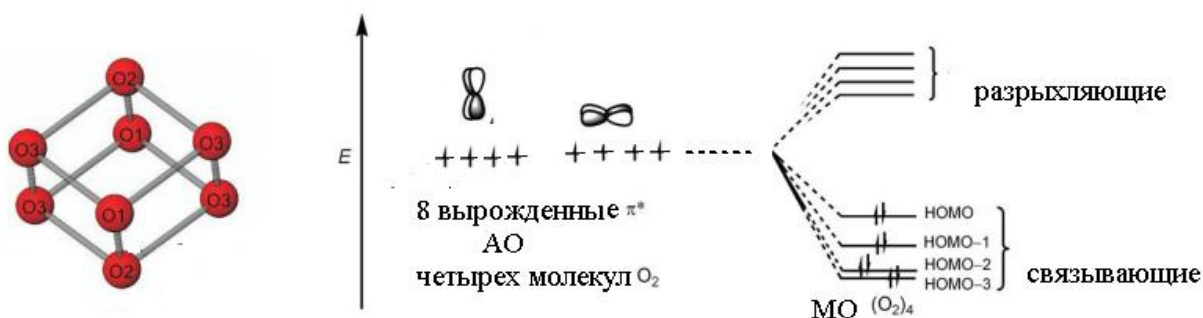


Рис. 7.1. Строение молекулы O_8 и схема МО, объясняющая ее образование из четырех молекул O_2

В стабильном состоянии два неспаренных электрона в молекуле O_2 имеют сонаправленные спины, что соответствует триплетному состоянию (3O_2). При возбуждении ориентация одного из спинов может измениться, при этом молекула переходит в неустойчивое синглетное состояние (1O_2). Обратный переход сопровождается интенсивным красным свечением (рис. 7.2). Его можно наблюдать, пропуская хлор через крепкий раствор пероксида водорода или гипохлорита натрия:

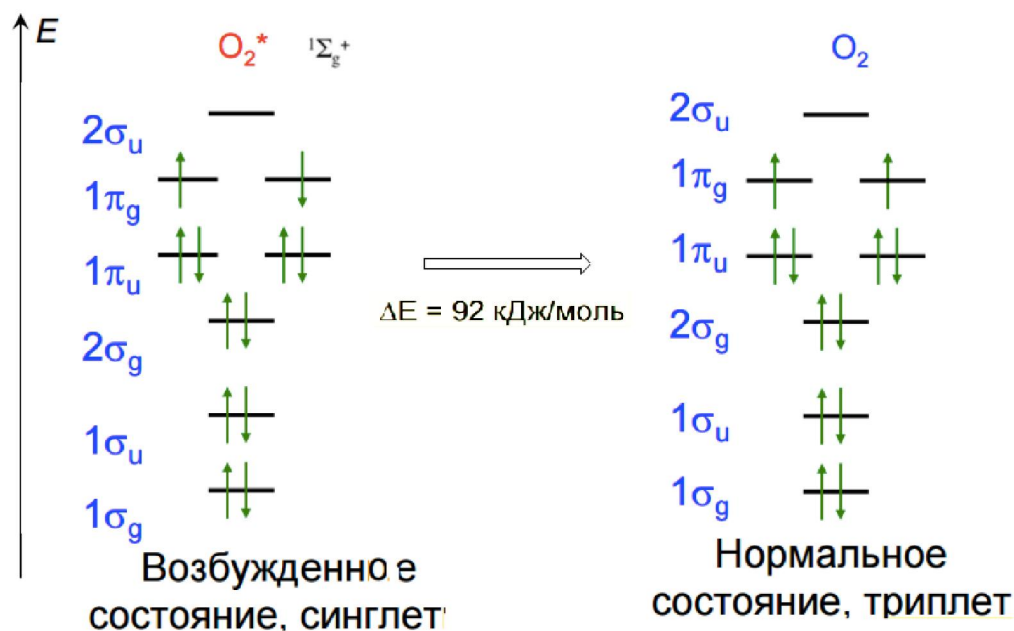
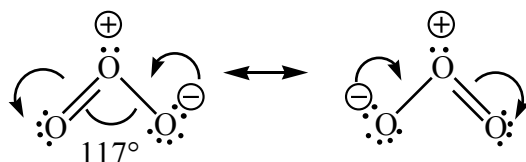


Рис. 7.2. Переход молекулы кислорода из синглетного состояния в триплетное

При пропускании через кислород электрического разряда возникает озон:



Это бесцветный, в толстых слоях голубой газ с резким запахом (т. кип. -112°C), растворимый в воде лучше, чем кислород (45 объемов в 100 объемах воды при 18°C). Жидкий озон имеет густую синюю окраску, а твердый образует темно-фиолетовые призматические кристаллы. Молекула озона диамагнитна, имеет изогнутую форму. Электронная плотность равномерно распределена между концевыми атомами кислорода:



Сера образует более 30 аллотропных модификаций – больше, чем любой другой элемент. Все эти построены из циклических молекул, содержащих от 6 до 20 атомов серы, или из цепей. Фазы высокого давления ($> 20 \text{ ГПа}$) изоструктурны полонию. При стандартных условиях наиболее устойчива ромбическая сера, состоящая из молекул S_8 , имеющих форму короны с углами, близкими к тетраэдрическим. Молекулы S_8 образуют орторомбическую решетку. При температуре выше $95,5^\circ\text{C}$ и до

точки плавления устойчива моноклинная модификация, которая отличается от ромбической лишь взаимным расположением молекул. Ромбическая сера (α -S₈) представляет собой светло-желтый порошок, хорошо растворимый в сероуглероде и толуоле. Ее получают медленным охлаждением расплава до температуры выше точки перехода. Моноклинная сера (β -S₈) имеет меньшую плотность и более темную окраску. При охлаждении ниже 95,5°C она переходит в ромбическую. Перестройка кристаллической структуры твердого тела кинетически заторможена, поэтому моноклинная сера некоторое время сохраняет свою структуру и при комнатной температуре.

Таблица 7.2. Свойства простых веществ

	O ₂	S ₈	Se	Te	Po
Энтальпия атомизации (кДж/моль)	-	294	207	192	-
Температура плавления, °C	-183	119	220	452	254
Температура кипения, °C	-219	446	685	990	962
Плотность, г/см ³ , 20 °C	1,429·10 ⁻³ 1,14(жид)	2.07 (ромб) 1.96 (мон)	4,79 (сер) 4,48 (кр)	6,24	9,14
Ширина запрещенной зоны, эВ	-	2,5	1,7	0,36	0
Формулы поликатионов	O ₂ ⁺	S ₄ ²⁺ , S ₈ ²⁺	Se ₈ ²⁺ , Se ₁₀ ²⁺	Te ₄ ²⁺	-

Фазовая диаграмма серы имеет более сложный вид (рис. 7.3), чем диаграмма воды в области низких давлений. В ней присутствует центральное треугольное поле, соответствующее области устойчивости моноклинной серы. Линии на диаграмме соответствуют областям двухфазных равновесий, описывающие температурную зависимость

ЕА – давления насыщенного пара над ромбической серой,

АС – давления насыщенного пара над моноклинной серой,

СК – давления насыщенного пара над жидкой серой;

или зависимость температуры кипения от внешнего давления

АВ – температуры фазового перехода ромбической серы в моноклинную от давления

ВС – температуры плавления моноклинной серы от давления,

ВД – температуры плавления ромбической серы от давления.

Областям невариантных равновесий соответствуют тройные точки А, В и С. В каждой из них сосуществуют 3 фазы.

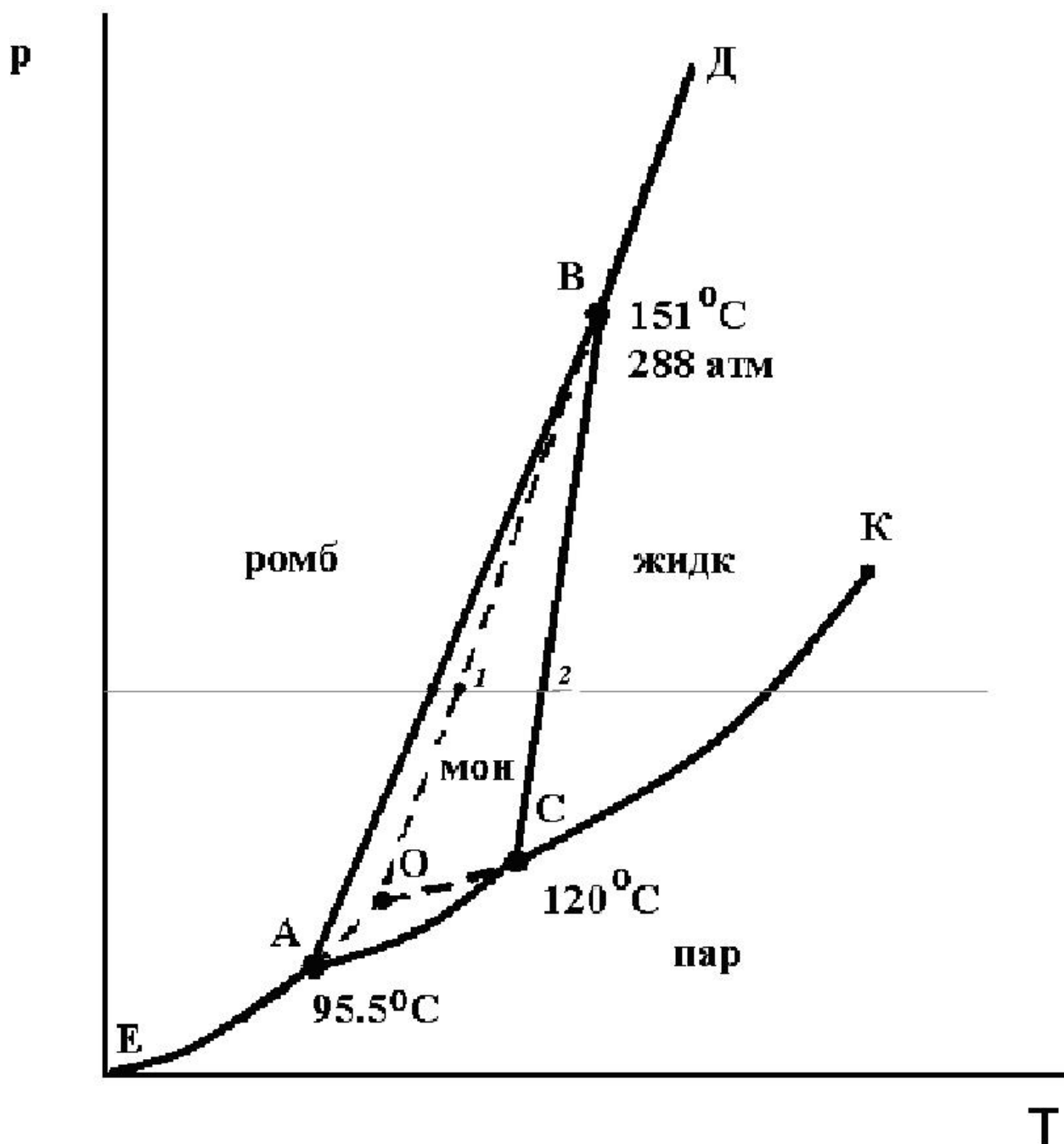


Рис. 7.3. Фазовая диаграмма серы (масштаб не соблюден)

Из фазовой диаграммы следует, что при медленном нагревании сера плавится при 113°C (точка 1), так как не успевает перейти в моноклинную, а при быстром – при 120°C (точка 2). При атмосферном давлении ромбическая сера устойчива ниже $95,5^{\circ}\text{C}$, а моноклинная от этой температуры до точки плавления. На фазовой диаграмме представлены только две полиморфные модификации, находящиеся в равновесии друг с другом и с жидкой фазой. Остальные модификации метастабильны и со

временем превращаются в ромбическую. Сера вулканического происхождения часто имеет ярко-желтую окраску из-за следовых количеств модификации S_7 (т. пл. 39°C), а также примесь селена в виде смешанных циклов $S_7\text{Se}$.

Расплавленная сера вблизи точки плавления имеет ярко-желтую окраску и низкую вязкость. При нагревании до 160°C окраска темнеет, вязкость начинает возрастать, достигая максимума при 220°C . При этой температуре сера выглядит как темная смола, с трудом меняющая свою форму. Дальнейшее нагревание приводит к постепенному уменьшению вязкости вплоть до точки кипения (рис. 7.4). Немонотонный характер изменения вязкости объясняется изменением состава расплава. Вблизи температуры плавления он состоит из молекул S_8 . При нагревании циклы разрываются, а молекулы полимеризуются. Дальнейший рост температуры приводит к разрыву длинных полимерных цепей. Пар над расплавленной серой состоит из молекул S_8 , S_6 , S_4 и S_2 . Резкое охлаждение кипящего расплава выливанием в холодную воду приводит к образованию желтой мягкой пластической массы, которая обладает эластичностью. Пластическая сера состоит закрученных в спирали полимерных цепей $-(S)_n$, в пустотах между которыми находятся молекулы S_8 , соответствующие еще одной метастабильной моноклинной модификации (γ - S_8). Со временем

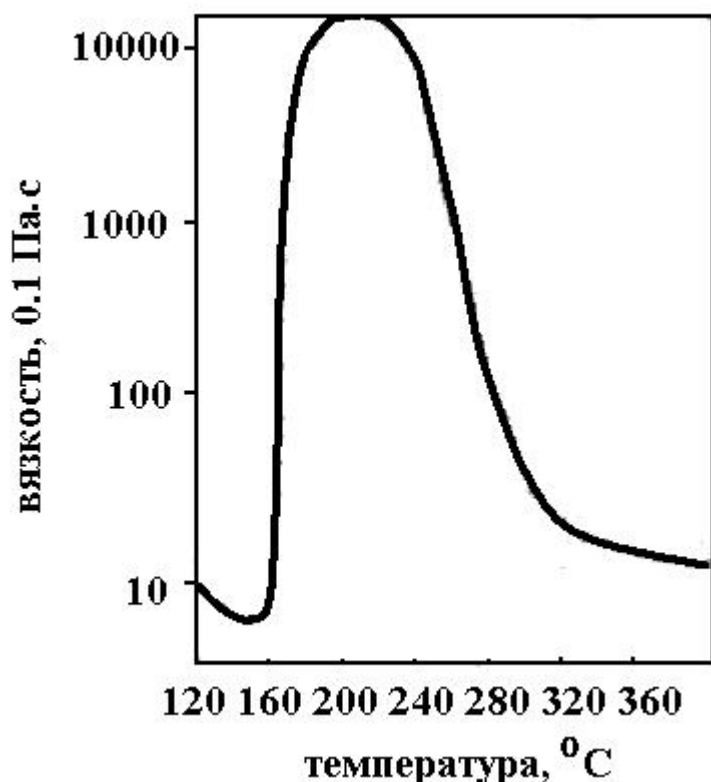


Рис. 7.4. Изменение вязкости серы при нагревании

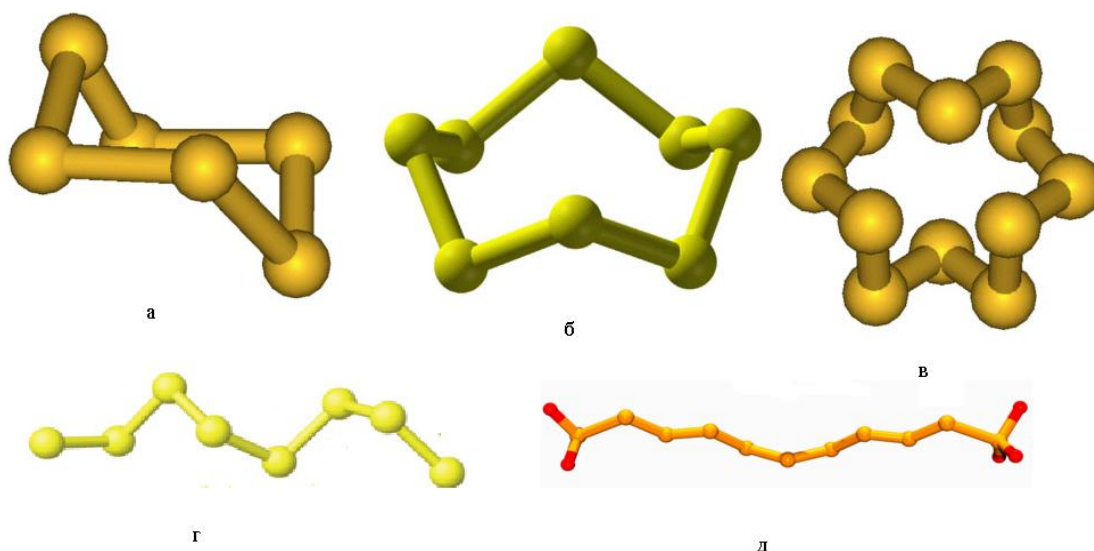


Рис. 7.5. Циклы и цепи из атомов серы: (а) молекула S_7 , (б) молекула S_8 , (в) молекула S_{12} , (г) фрагмент полимерной цепи из атомов серы, (д) полиотионат-анион с цепочкой из атомов серы

она превращается в порошок ромбической серы (рис. 7.5).

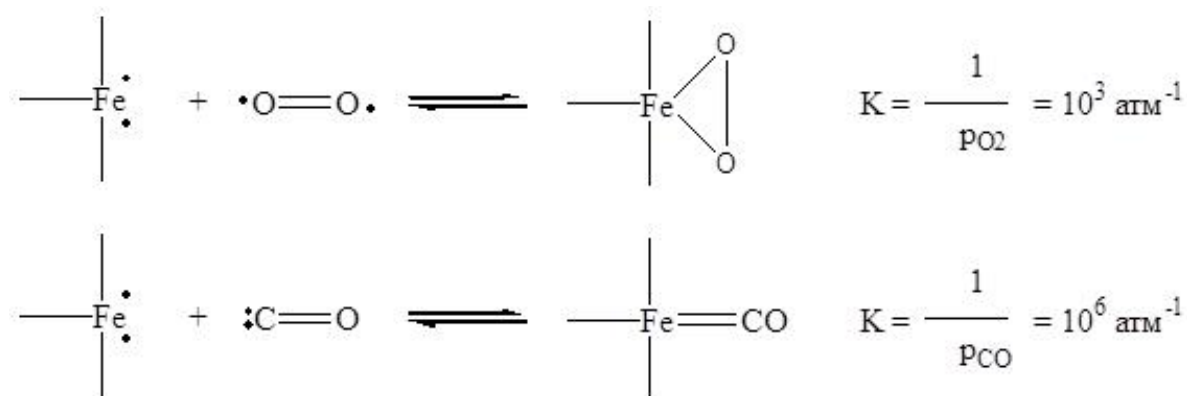
У селена и теллура полимерные модификации, напротив, оказываются более устойчивы, чем циклические. Образующийся при восстановлении селенистого ангидрида сернистым газом красно-бурый порошок («красный селен»), построенный из молекул Se_8 , растворимый в сероуглероде, при нагревании до 100°C кристаллизуется в темно-серую массу с металлическим блеском. Серый селен представляет собой полимер, построенный из бесконечных зигзагообразных цепей, закрученных в спирали. Серый селен – фотопроводник, благодаря чему широко используется в ксерографии, фотоустройствах, выпрямителях.

Теллур построен аналогично серому селену.

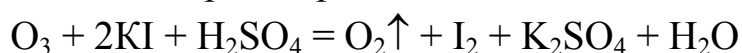
2.2. Химические свойства

Кислород – типичный окислитель, реагирующий с большинством простых веществ. Исключение составляют инертные газы, галогены (за исключением фтора), а также благородные металлы (кроме осмия). Однако при комнатной температуре окислительная активность кислорода невысока, для проведения большинства реакций требуется нагревание. Синглетный кислород – более мощный окислитель, он легко присоединяется к сопряженным π -системам органических молекул.

Окислительная активность молекулы O_2 обусловлена наличием двух неспаренных электронов, все процессы окисления протекают через образование радикалов. Перенос кислорода в организме осуществляет гемоглобин, содержащий железо в виде порфиринового комплекса. Угарный газ блокирует перенос кислорода, образуя комплекс с железом, который устойчивее в 1000 раз



Озон по окислительной способности превосходит кислород. Уже при комнатной температуре он окисляет органические вещества, обесцвечивает красители. Свежеочищенная серебряная пластинка от озона чернеет. Озон мгновенно выделяет иод из раствора иодида калия:



В щелочной среде озон окисляет иодид до иодата, однако в присутствии крахмала часть иода стабилизируется в виде полииодидов в волокнах амилозы, вызывая типичное синее окрашивание.

Сера обладает более низкой химической активностью, чем кислород. Это соответствует общей тенденции ослабления неметаллических свойств в группах элементов, но объясняется также и отсутствием в молекуле S_8 неспаренных электронов. Для образования бирадикала путем разрыва цикла требуется затратить энергию. Поэтому химическая активность резко усиливается при нагревании. В этих условиях она непосредственно соединяется с многими простыми веществами, за исключением инертных газов, азота, селена, теллура, золота и иода.

На воздухе сера медленно окисляется, а при нагревании до 260°C загорается, превращаясь в сернистый газ, содержащий несколько процентов серного ангидрида. Селен и теллур при нагревании в кислороде также образуют диоксиды.

Взаимодействием халькогенов с металлами получают сульфиды (рис. 7.6), селениды и теллуриды (Al_2S_3 , $ZnSe$, $PbTe$).

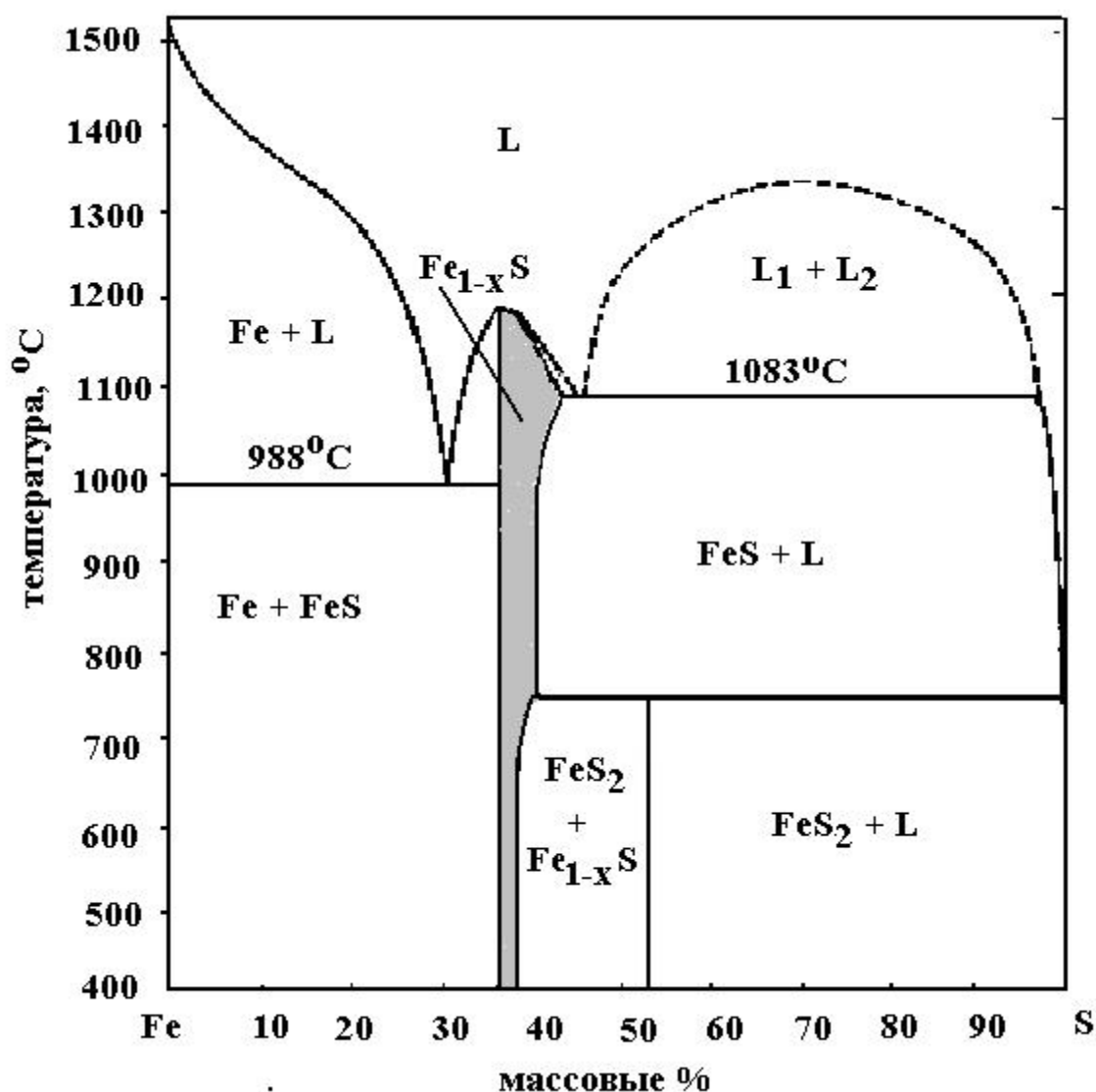
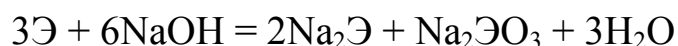


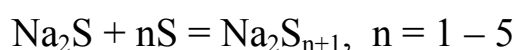
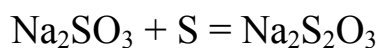
Рис. 7.6. Фазовая диаграмма системы железо-сера

При температуре выше 200°C сера и селен с водородом образуют $\text{H}_2\text{Э}$. Во фторе сера, селен и теллур образуют гексафториды ЭF_6 , взаимодействие серы с хлором при комнатной температуре приводит к образованию смеси S_2Cl_2 и SCl_2 . Селен и теллур в этих условиях дают тетрахлорид ЭCl_4 .

При нагревании в щелочной среде сера, селен и теллур диспропорционируют:



Так как реакция протекает медленно, образующиеся продукты частично взаимодействуют с серой, образуя тиосульфат и полисульфиды:



Образование полисульфид-ионов, в которых атомы соединены в цепи, характерно для химии серы. Селен и теллур способны образовывать более сложные бициклические анионы (рис. 7.7):

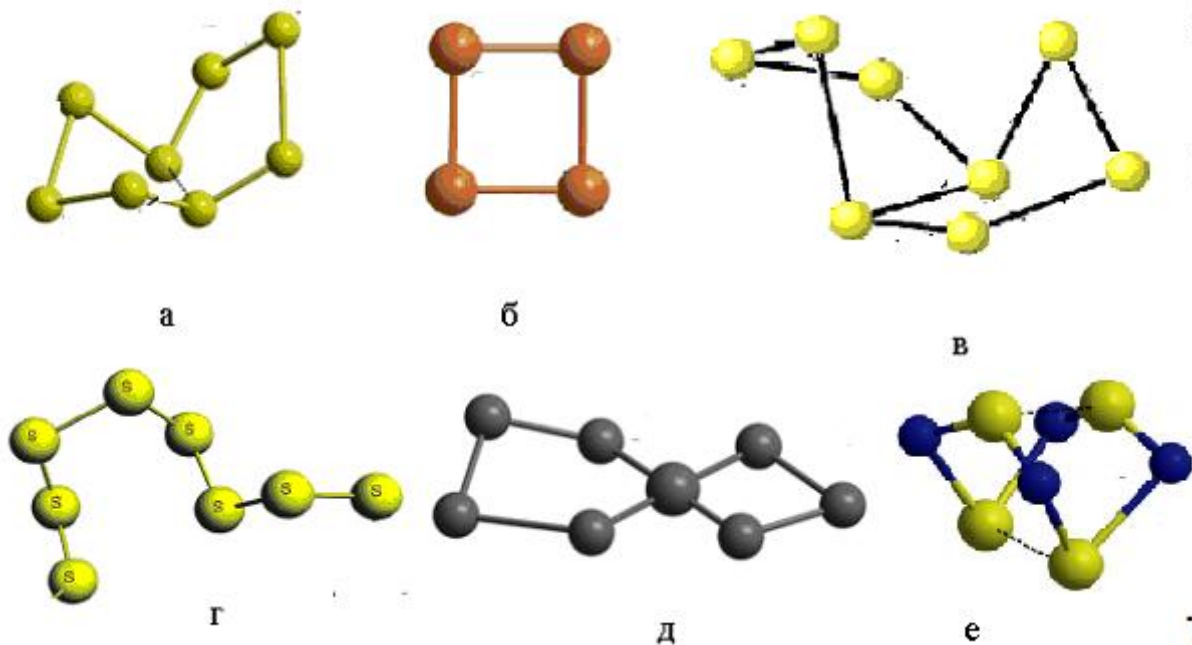
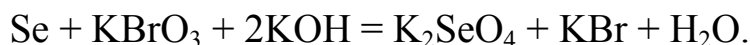


Рис. 7.7. Строение циклических катионов и анионов халькогенов: (а) S_8^{2+} , (б) Se_4^{2+} , (в) Te_8^{2+} , (г) S_8^{2-} , (д) Te_8^{2-} и (е) молекулы нитрида серы S_4N_4

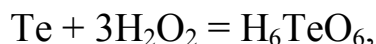
Концентрированная азотная кислота способна окислить серу до серной кислоты, однако селен – только до селенистой:



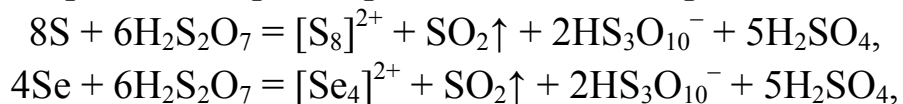
Высшая степень окисления оказывается у селена менее устойчива, ее достигают окислительным сплавлением в щелочной среде:



Теллур легко окисляется крепким раствором пероксида водорода и хлорноватистой кислоты:



Сера, селен и теллур взаимодействуют с кислотами Льюиса (SO_3 , AsF_5 и SbF_5), образуя циклические катионы. Так, сера при растворении в олеуме образует ярко-синий раствор, а селен – желто-оранжевый:



Катион селена удалось выделить в виде кислого пиросульфата $\text{Se}_4(\text{HS}_2\text{O}_7)_2$. Катион имеет плоско-квадратную геометрию, стабилизированную 6-электронной ароматической π -системой. Меняя концентрацию селена, удастся получить и катионы $[\text{Se}_8]^{2+}$, придающие раствору в олеуме зеленую окраску.

2.3. Получение

Кислород получают в промышленности фракционированием сжиженного воздуха. Самородную серу извлекают на поверхность, нагнетая под землю перегретый водяной пар (160°C , 20 атм). Дополнительным источником серы служат нефть и попутный нефтяной газ.

Селен и теллур извлекают из анодного шлама, образующегося при электролитическом рафинировании меди.

3. Водородные соединения

Летучие водородные соединения халькогенов построены из угольковых молекул (тип по Гиллеспи AB_2E_2) с двумя одинарными связями Э-Н, в образовании которых участвуют два неспаренных р-электрона атома халькогена. Величины валентных углов закономерно уменьшаются с ростом радиуса атома (рис. 14.8). Валентный угол в молекуле H_2O значительно отличается от прямого, приближаясь к тетраэдрическому. Это может быть трактовано как следствие sp^3 -гибридизации кислорода. Такое рассмотрение не находит прямого подтверждения в рамках метода МО, где две неподеленные электронные пары находятся на орбиталях, различающихся по энергии и симметрии. Экспериментально показано, что молекула воды легче образует одну водородную связь, что соответствует разной энергии двух электронных пар.

Температуры плавления и кипения халькогеноводородов изменяются немонотонно вниз по группе. Благодаря прочной системе водородных связей температуры плавления и кипения воды оказываются существенно выше, чем у остальных $\text{H}_2\text{Э}$. За исключением воды халькогеноводороды – бесцветные ядовитые газы с отвратительным запахом, малорастворимые в воде. Растворимость сероводорода при 20°C составляет 291 объем в 100 объемах воды, что примерно соответствует 0,1М раствору.

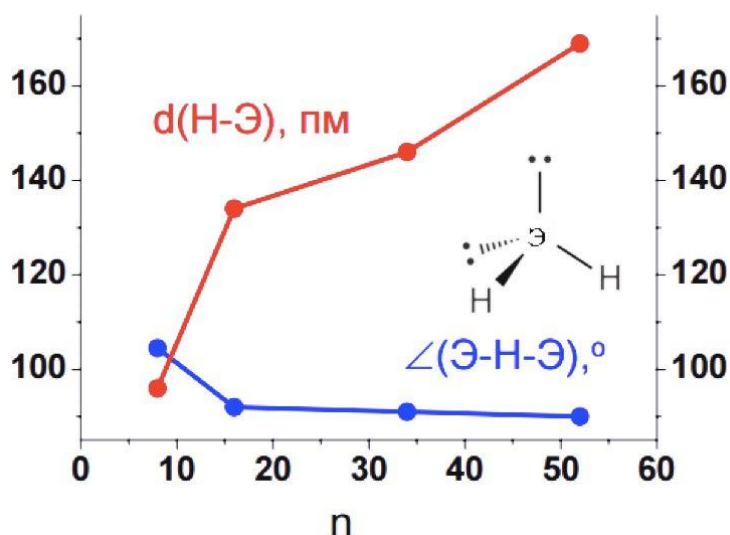
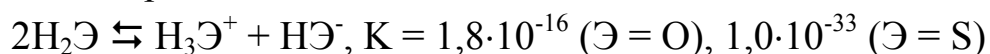


Рис. 14.8 Изменение длины связи и валентного угла в халькогеноводородах

Таблица 7.3. Свойства халькогеноводородов

	Длина связи Э-H, нм	∠HЭH град	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	$T_{кип.}, ^\circ\text{C}$	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	$E_{связи} \text{ Э-H}$, кДж/моль	K_{a1}	$E^0(\text{Э}/\text{ЭH}_2)$, В, pH = 0
H ₂ O	0,096	104,5	0	100	-241,8	463	10^{-14}	1,23
H ₂ S	0,134	92	-85,6	-60,4	-20,1	347	$1,3 \cdot 10^{-7}$	0,17
H ₂ Se	0,146	91	-65,7	-41,4	33,4	276	$1,3 \cdot 10^{-4}$	-0,4
H ₂ Te	0,169	90	-51	-2	99,5	238	$2,3 \cdot 10^{-3}$	-0,51

Все H₂Э амфолиты, однако уже в жидком H₂S автопротолиз практически не протекает:

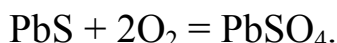
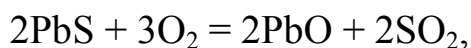


По отношению к воде остальные халькогеноводороды представляют собой слабые двухосновные кислоты, сила которых возрастает вниз по группе. Растворимы в воде лишь соли щелочных металлов и аммония. Сульфиды магния и щелочноземельных металлов при попадании в воду необратимо гидролизуются до гидросульфидов, а сульфиды бериллия и алюминия подвергаются полному гидролизу. Нерастворимые в воде сульфиды различаются по способности растворяться в растворах кислот в зависимости от произведения растворимости. Эти знания важны и для правильного выбора метода синтеза вещества. Для осаждения сульфидов

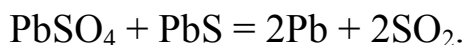
используют сероводород и раствор сульфида аммония (он в отличие от сульфидов щелочных металлов имеет слабощелочную реакцию среды). Расчет показывает, что при насыщении 0,05М раствора соли двухвалентного металла сероводородом удастся осадить сульфид MS с $PP < 10^{-16}$. Однако среда раствора может быть более кислая, чем раствор сероводорода из-за гидролиза соли. Поэтому реально удастся осадить лишь сульфиды MS с $PP < 10^{-20}$. Это сульфиды CdS, PbS, Ag₂S, Cu₂S, CuS, As₂S₃, Sb₂S₃, Bi₂S₃, HgS. Сульфид цинка MnS осаждается не полностью. Только сульфидом аммония можно осадить растворимые в соляной кислоте осадки сульфидов FeS и MnS. Сульфид аммония нельзя применять для осаждения сульфидов германия, олова, мышьяка и сурьмы из-за образования тиосолей. Эти вещества осаждают в слабокислой среде. Сульфиды, осаждаемые сероводородом переводят в раствор только при помощи кислот-окислителей:



Окислительный обжиг сульфидов на воздухе в зависимости от условий (температура, давление кислорода), может приводить как к оксидам металлам, так и к их сульфатам. Вероятность образования сульфата выше при недостатке кислорода и высокой устойчивости кристаллической решетки соли. Так, обжиг галенита при недостатке кислорода приводит к смеси оксида свинца(II) и сульфата:



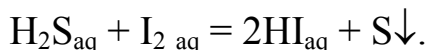
При более сильном нагревании в отсутствие воздуха происходит сопропорционирование:



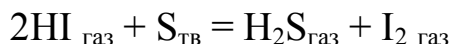
Все халькогеноводороды – восстановители, чем их восстановительная активность возрастает вниз по группе. Они обесцвечивают бромную воду, подкисленный раствор перманганата калия:



При пропускании сероводорода через иодную воду выделяется иод:



Если же в запаянной ампуле при комнатной температуре смешать сухой иодоводород и серу, то реакция происходит в противоположном направлении:

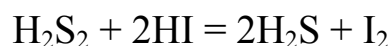


Это объясняется высокой энергией гидратации иодоводорода, благодаря чему реакция в растворе протекает с выделением теплоты.

Все H_2E (кроме воды) на воздухе горят, превращаясь в EO_2 .

Халькогеноводороды получают действием кислот на халькогениды металлов. H_2S и H_2Se удобно получать из простых веществ.

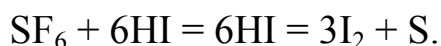
Сероводород можно назвать простейшим из сульфанов H_2S_n , образование которых подтверждает устойчивость цепей из атомов серы ($n < 15$). Дисульфан H_2S_2 представляет собой желтоватую жидкость с удушливым запахом (т. кип. $75^\circ C$), медленно разлагающуюся водой на серу и сероводород. Кислотные свойства его выражены сильнее, чем у сероводорода ($K_1 = 10^{-5}$). Являясь аналогом пероксида водорода H_2O_2 , дисульфан и его соли (дисульфиды) проявляют окислительные свойства, однако выражены они значительно слабее: $2N_2H_4 + (NH_4)_2S_2 = N_2\uparrow + 2(NH_4)_2S$. При пропускании через раствор дисульфана в CCl_4 иодоводорода образуется сероводород:



Полисульфиды встречаются в природе в виде минералов (FeS_2 - пирит), анион-радикалы S_3^- обуславливают синюю окраску ультрамарина, лазурита. Раствор полисульфидов щелочных металлов и аммония получают растворением серы в крепких растворах сульфидов. При его подкислении выделяется красно-коричневая маслянистая жидкость, перегонкой которой выделяют сульфаны H_2S_2 и H_2S_3 . высшие сульфаны получают взаимодействием дисульфана с низшими хлоридами серы S_nCl_2 .

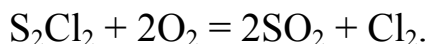
4. Галогениды, оксогалогениды, нитриды

Энергия связи $E-X$ возрастает с уменьшением порядкового номера галогена (X) и увеличением порядкового номера халькогена (E). Сера образует устойчивые фториды и хлориды, иодида серы не описаны. Все они имеют молекулярное строение и за исключением SF_6 необратимо разлагаются водой (табл. 4). Устойчивость к гидролизу высшего фторида серы объясняется кинетическими причинами, являющимися следствием пространственной недоступности атома серы, защищенного шестью атомами фтора. Это вещество на холоду не реагирует с натрием, устойчиво к щелочам, большинству кислот, однако разлагается при действии HI уже при комнатной температуре:

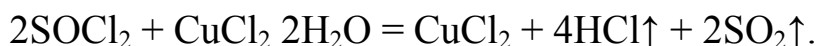


Высший фторид селена обладает гораздо более высокой реакционной способностью из-за большего размера центрального атома. Он легко разлагается водой и щелочами.

Галогениды серы при поджигании сгорают:



Оксогоалогениды серы (хлорид тионила SOCl_2 и хлорид сульфурила SO_2Cl_2) представляют собой хлорангидриды сернистой и серной кислот. Хлорид тионила находит широкое применение в лабораторной практике при синтезе безводных галогенидов:



У селена и теллура наиболее устойчивы тетрахлориды ЭCl_4 . При растворении TeCl_4 в HCl образуются устойчивые хлоридные комплексы – желтые гексахлоротеллулаты. Они могут быть получены и взаимодействием диоксида теллура с соляной кислотой:



При взаимодействии монохлорида серы с аммиаком в органическом растворителе (CCl_4) образуются желтые кристаллы нитрида серы:



Это вещество состоит из молекул, замкнутых в виде «клетки» (Рис. 7е). Близкие электроотрицательности двух элементов делают его нестабильным, чему способствует и высокая устойчивость продуктов распада – молекулярного азота и серы. Именно поэтому энтальпия образования нитрида серы аномально высока (+460 кДж/моль).

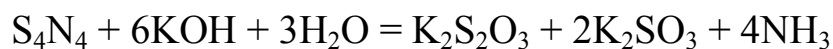
Нитрид серы устойчив к действию хлороводорода, но подобно высшему фториду серы легко разрушается при действии HI :



Таблица 7.4. Свойства некоторых галогенидов и оксогоалогенидов серы

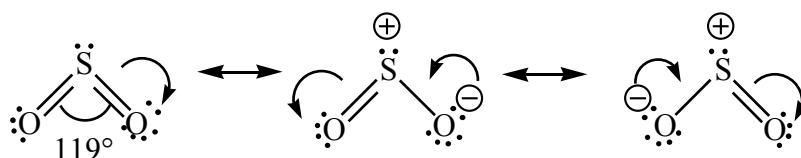
Вещество	Окраска	Т. пл. /кип. , °С	Получение	Продукты гидролиза
SF_6	Бесцв.	-50/Возг.	Прямой синтез	Не гидрол.
S_2Cl_2	Желто-оранж.	-75/137	Прямой синтез, $t = 100^\circ\text{C}$	S , H_2S , SO_2 , HCl
SCl_2	Темно-красн.	-78/59разл	Прямой синтез, $t < 50^\circ\text{C}$, изб. Cl_2	S , H_2S , SO_2 , HCl
SOCl_2	Бесцв.	-101/75	$\text{SO}_2 + \text{PCl}_5 = \text{SOCl}_2 + \text{POCl}_3$, $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + \text{PCl}_3 = \text{SOCl}_2 + \text{POCl}_3$	$\text{SO}_2 + \text{HCl}$
SO_2Cl_2	Бесцв.	-54/69	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$

Нитрид серы служит, несмотря на неустойчивость к детонации, используют в качестве исходного вещества при синтезе других соединений со связью S-N. Остатки вещества утилизируют обработкой щелочью:



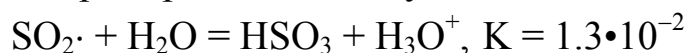
5. Соединения с кислородом

Оксид серы(IV) SO_2 (сернистый газ) – это бесцветный газ (т. пл. - $72,7^\circ\text{C}$, т. кип. $-10,1^\circ\text{C}$) с удушливым запахом, растворимый в воде (при 20°C 11,5 объема в 1 объеме воды). Он состоит из уголковых молекул с прочным π -связыванием:



Наибольший вклад в реальное распределение электронной плотности вносит первая форма.

В водном растворе сернистого газа устанавливается равновесие:

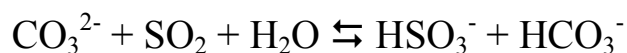


Это принято описывать как образование сернистой кислоты H_2SO_3 . Присутствующие в растворе гидросульфит-ионы вступают в конденсацию с образованием дитионитов:

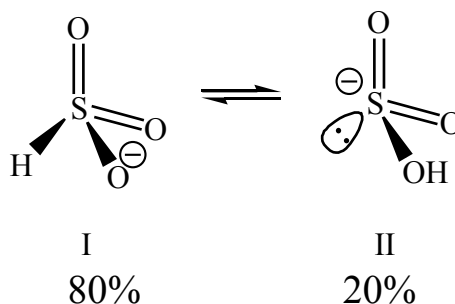


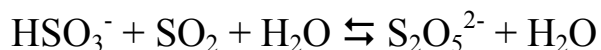
Таким образом, в растворе сернистого газа присутствуют молекулы SO_2 (преобладают) и ионы H^+ , HSO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$.

Сернистая кислота сильнее угольной. Поэтому ее соли получают при пропускании сернистого газа через растворы не только щелочей, но и карбонатов щелочных металлов:

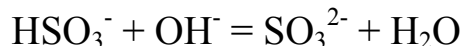


В растворе гидросульфит-ион существует в виде равновесной смеси двух таутомерных форм:

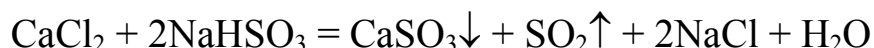




Чем больше размер аниона, тем выгоднее кристаллизация гидросульфита (KHSO_3 , RbHSO_3), катионы маленького размера выделяются в виде дитионитов ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$). Под действием щелочи образуются средние соли:



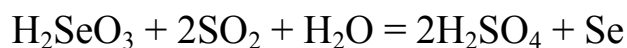
Сульфиты двухзарядных катионов нерастворимы в воде и выпадают в осадок:



Сульфиты трехзарядных катионов не образуются в растворе из-за полного необратимого гидролиза.

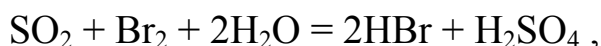
Диоксиды селена SeO_2 и теллура TeO_2 представляют собой белые порошки, состоящие из полимерных цепей с координационными числами 3 (у Se) и 4 (у Te). Оксид селена хорошо растворим в воде, а известная только в растворе селенистая кислота H_2SeO_3 по свойствам напоминает сернистую. Оксид теллура(IV) в воде нерастворим, но с щелочами образует теллуриты (Na_2TeO_3). Оксид полония PoO_2 проявляет уже основные свойства, с кислотами дает соли. Вниз по группе сила кислот H_2EO_3 постепенно убывает, что объясняется увеличением числа σ -связей и уменьшением эффективности π -связывания.

Окислительная способность кислот H_2EO_3 возрастает к селену: $\text{S} < \text{Te} < \text{Se}$. Таким образом, самый сильный восстановитель – сернистая кислота, а самый сильный окислитель – селенистая. Это объясняется значительным ослаблением π -связывания при незначительном увеличении числа σ -связей (в растворах селенистой кислоты и селенитов $\text{KЧ} = 3$, а у теллуритов уже 4 – 5). Большая окислительная способность селенистой кислоты проявляется в ее взаимодействии с сернистым газом:

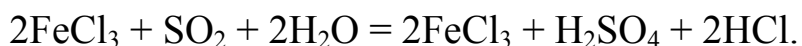


Подобным образом сернистый газ ведет себя и по отношению к теллуристой кислоте.

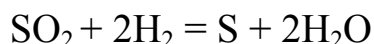
Сернистый газ – типичный восстановитель. Он обесцвечивает раствор перманганата калия, бромную воду



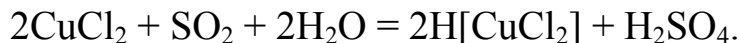
восстанавливает хлорное железо:



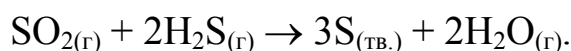
окислается кислородом и диоксидом азота в серный ангидрид SO_3 . Окислительные свойства он проявляет в реакциях с сильными восстановителями:



или при образовании устойчивых комплексов:



Важную роль в процессах регенерации серы играет реакция между сероводородом и сернистым газом. В газовой фазе происходит сопропорционирование до серы:

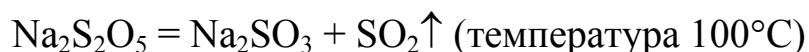


При проведении реакции в водной среде получается мутный раствор (жидкость Вакенродера), содержащий полиотионовые кислоты, $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ коллоидную серу, растворенный сернистый газ, некоторое количество серной кислоты и другие вещества. Жидкость Вакенродера обладает восстановительными свойствами. При одновременном пропускании сернистого газа и сероводорода через раствор щелочи образуется тиосульфат:

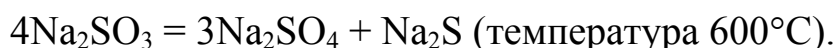


Акцепторные свойства сернистого газа связаны с наличием у серы вакантных d-орбиталей, способных принимать пару электронов от основания, например амина. Это лежит в основе обратимой реакции обесцвечивания фуксина – трифенилметанового красителя, содержащего аминогруппы. При кипячении раствора аддукт $\text{SO}_2 \cdot \text{фуксин}$ разрушается, и раствор приобретает прежнюю окраску.

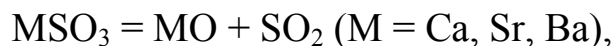
Все сульфиты термодинамически неустойчивы. Гидросульфиты и дитиониты при слабом нагревании превращаются в средние соли:



Сульфиты щелочных металлов при нагревании диспропорционируют:



Соли щелочноземельных металлов разлагаются в вакууме до оксидов:



На воздухе сульфиты окисляются до сульфатов.

Высший оксид серы SO_3 в газовой фазе состоит из плоских молекул с тремя двойными связями (рис. 7.9а). При конденсации молекулы

соединяются в циклические тримеры (γ -SO₃, т.пл. 16,8°C; рис. 7.9б), которые в присутствии незначительных следов влаги полимеризуются, превращаясь в длинные нитевидные кристаллы (α -SO₃, т.пл. 62,3°C; рис. 7.9в). Оксид SeO₃ образует тетрамеры (SeO₃)₄, а высший оксид теллура построен из октаэдров [TeO₆], объединенных общими вершинами в цепи. Триоксиды серы и селена бурно реагируют с водой, превращаясь в кислоты H₂ЭO₄ (Э = S, Se), оксид теллура в воде нерастворим и не взаимодействует с ней, однако с щелочами дает теллулаты, из которых по обменной реакции может быть получена теллуровая кислота H₆TeO₆. Высшие оксиды при нагревании превращаются в диоксиды, наименее устойчивый SeO₃ разлагается уже при 250°C. При 160°C ортотеллуровая кислота теряет воду, образуя полимерную мета-форму H₂TeO₄, построенную из октаэдров [TeO₆]. Аналогичное строение имеют и ее соли – метателлулаты.

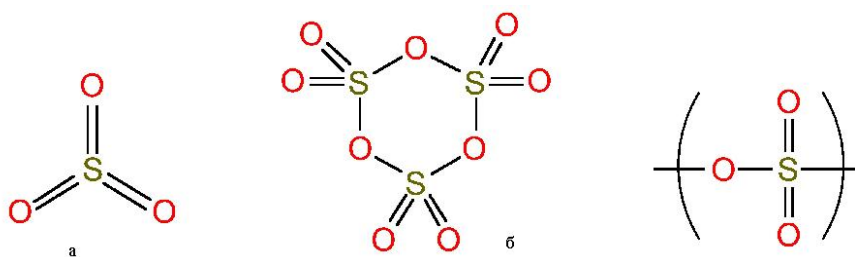


Рис. 7.9. Строение серного ангидрида: (а) молекула в газовой фазе, (б) – молекулярная модификация (α -SO₃), (в) полимерная модификация (γ -SO₃)

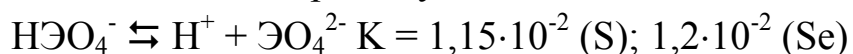
Серная кислота – тяжелая ($d = 1.838$ г/мл при 15°C) маслянистая жидкость, дымящая на воздухе. Она кипит с разложением при 300°C. При температуре 10.3°C H₂SO₄ она кристаллизуется с образованием бесцветных, похожих на лед, кристаллов, построенных из молекул H₂SO₄, связанных прочными водородными связями в единый трехмерный каркас. Серная кислота смешивается с водой в любых соотношениях, что сопровождается выделением значительного количества теплоты (880 кДж/моль). Причина это –отсутствие затрат на разрушение кристаллической решетки и очень высокая энергия гидратации катиона H⁺, образующего устойчивые гидраты. Имеющиеся в системе H₂SO₄-H₂O кристаллические фазы обычно трактуются как кристаллогидраты, но de facto представляют собой гидросульфаты катионов оксония, например, [H₃O]⁺[HSO₄]⁻, [H₅O₂]⁺[HSO₄]⁻ и т.д. При разбавлении серной кислоты водой

льют более тяжелую жидкость (кислоту) в более легкую (воду), что обеспечивает быстрое перемешивание раствора и распределение выделяющейся при гидратации теплоты по всему объему раствора. В продажу обычно поступает концентрированная серная кислота, состав которой (98,3% H_2SO_4) представляет собой азеотроп с температурой кипения 339°C и плотностью 1,68 г/мл. Селеновая и теллуровая кислоты – твердые вещества, хорошо растворимые в воде.

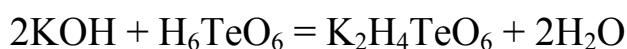
Серная и селеновая кислоты настолько сильные, что в отсутствие воды способны депротонировать даже азотную кислоту:



В водном растворе они полностью распадаются на ионы. Их константы диссоциации по второй ступени близки:



В растворах они образуют два ряда солей – сульфаты (селенаты) и гидросульфаты (гидроселенаты). Теллуровая кислота даже по первой ступени слабее угольной, в водных растворах она отщепляет лишь два водорода. Поэтому при нейтрализации ее избытком раствора гидроксида калия образуется кислая соль:



Средние теллулаты некоторых переходных металлов имеют высокую энергию кристаллической решетки, что способствует их образованию в водном растворе в слабокислой среде:



При нагревании ортотеллуровая кислота теряет воду, образуя метформу H_2TeO_4 , представляющую собой линейный полимер из конденсированных октаэдров $[\text{TeO}_6]$, связанных общими ребрами. Аналогичное строение имеет и большинство метателлулатов (Na_2TeO_4). Интересно, что известно несколько примеров тетраэдрических теллурат-ионов, построенных аналогично сульфату, а также мезо-теллурат $\text{Cs}_2\text{K}_2\text{TeO}_5$, анион которого имеет тригонально-бипирамидальную форму.

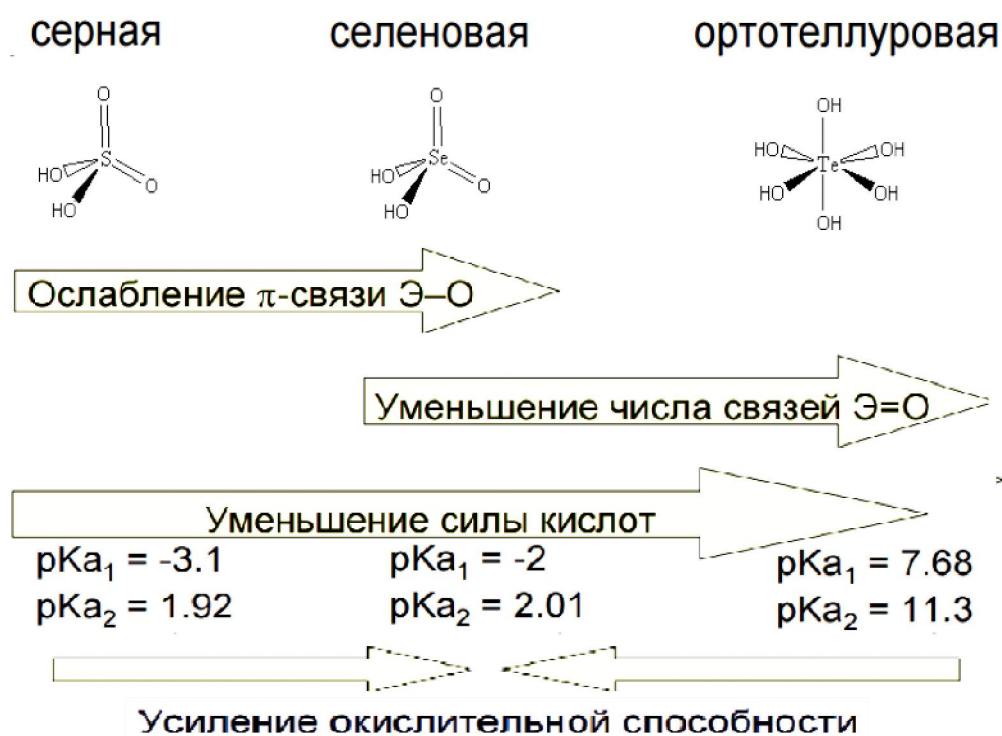


Рис. 7.10. Закономерности изменения свойств высших кислот халькогенов

Уменьшение силы при переходе от селеновой кислоты к теллуровой (рис. 7.10) вызвано исчезновением π -связей (Э=О) и увеличением числа σ -связей (Э-О-Н).

Все высшие оксиды халькогенов и их кислоты – сильные окислители. Наиболее сильный из них – селеновая кислота: в отличие от серной кислоты она растворяет золото, окисляет хлорид-ионы:



Теллуровая кислота в стандартных условиях способна окислить лишь иодид-ионы, а 1М серная кислота вообще практически не проявляет окислительных свойств. Действительно, на диаграмме Фроста видно, что наклон линии, соединяющей воль-эквиваленты пары $\text{SeO}_4^{2-} - \text{SeO}_3^{2-}$, больше, чем в случае пар $\text{H}_6\text{TeO}_6 - \text{H}_2\text{TeO}_3$ и $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{SO}_3$ (рис. 7.11). Немонотонное изменение окислительной активности высших кислородсодержащих кислот халькогенов объясняется ослаблением π -связывания при переходе от серы к селену и изменением геометрии и увеличением числа σ -связей при переходе к теллуру. Это соответствует представлениям о неустойчивости высших степеней окисления постпереходных элементов 15 – 17 групп IV периода.

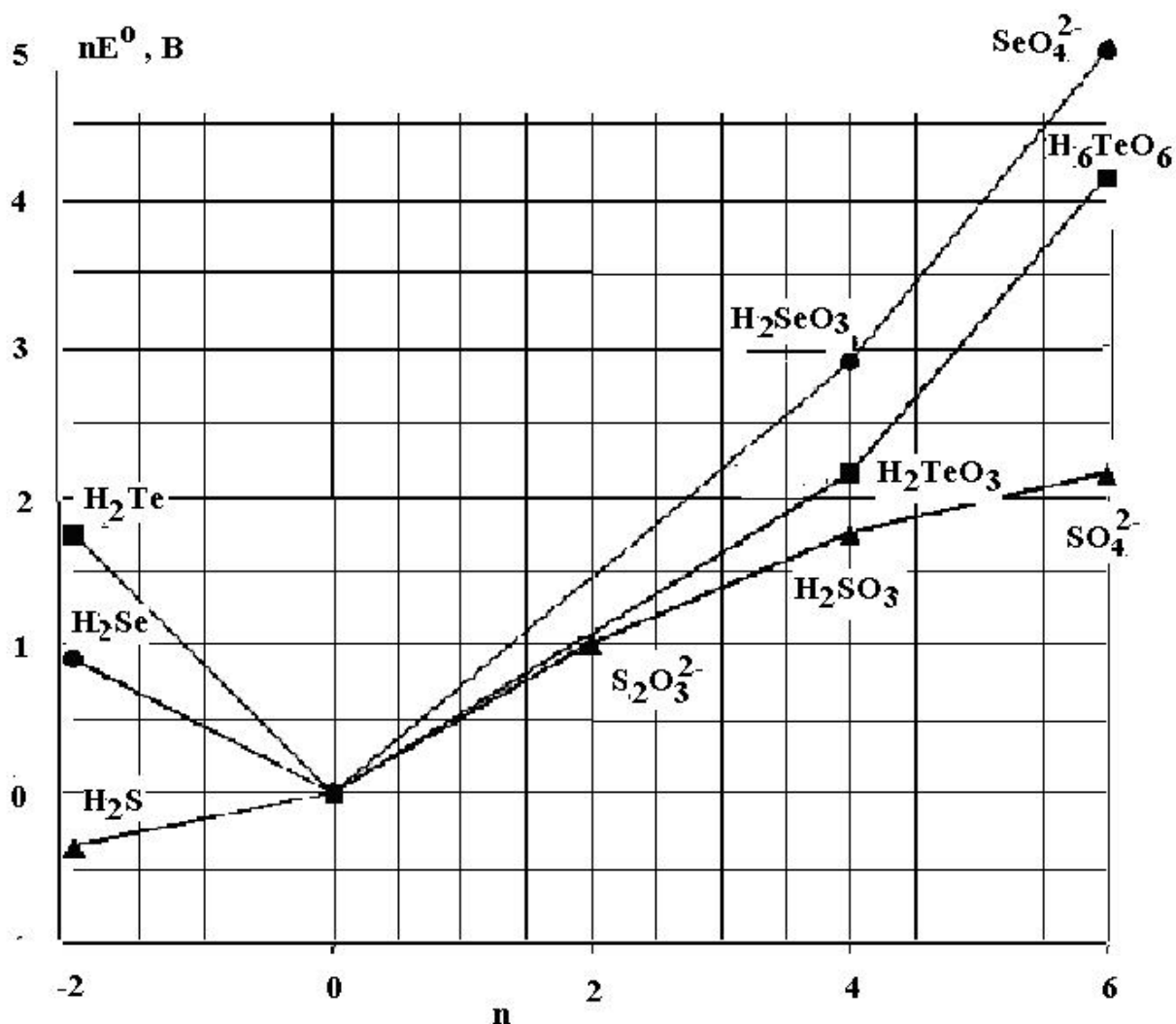


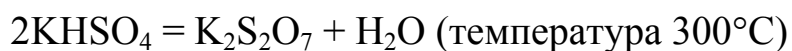
Рис. 7.11. Диаграмма Фроста для серы, селена, теллура при pH = 0

Показательно сравнение окислительных свойств разбавленных растворов сернистой и серной кислот одинаковой концентрации. Сернистая кислота ($E^0 \text{H}_2\text{SO}_3/\text{SO}_4^{2-} = 0,45 \text{ В}$) способна окислить ионы ванадия(III) до ванадила ($E^0 \text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+} = 0,34 \text{ В}$), а серная ($E^0 \text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3 = 0,17 \text{ В}$) – нет.

Концентрированная серная кислота, содержащая протонированные сульфат-ионы, обладает высокой окислительной способностью. Она способна окислить медь, серебро и ртуть, стоящие в ряду активностей правее водорода, реагирует с некоторыми неметаллами (C, P, S), сложными веществами (KI, H₂S, FeSO₄ и т.д.). Продуктом ее восстановления во всех случаях является сернистый газ.

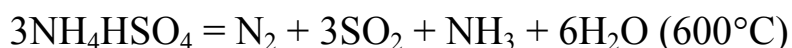
Процессы поликонденсации, играющие важную роль в растворах фосфорных кислот, в случае серной кислоты выражены не так заметно. Это объясняется возрастанием роли π -связывания при переходе от фосфора к сере. При растворении серного ангидрида в безводной серной кислоте

образуется олеум – смесь различных полисерных кислот. В больших количествах в нем присутствует дисерная (пиросерная) кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Ее соли – пиросульфаты – препаративно получают термолизом гидросульфатов:

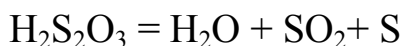


Пиросульфат-ион (рис. 7.12) построен подобно пирофосфату, но в отличие от него в водных растворах неустойчив, как и сама дисерная кислота.

Сульфаты щелочных металлов плавятся без разложения. Сульфаты щелочноземельных металлов разлагаются при сильном прокаливании на оксид металла, сернистый газ и кислород. Соли переходных металлов разлагаются при более низкой температуре, причем, чем ниже температура разложения, тем больший процент серного ангидрида содержится в газообразных продуктах реакции. Сульфат аммония при 400°C отщепляет аммиак, образуя гидросульфат, который разлагается лишь при сильном нагревании:



Тиосерную кислоту H_2SO_3 можно рассматривать как результат формального замещения одного из концевых атомов кислорода в серной кислоте на атом серы. В свободном виде она получена лишь при низкой температуре, а в присутствии воды разлагается:

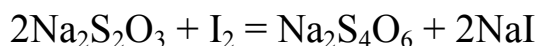


Ее соли – тиосульфаты – образуются при кипячении сульфитов с серой, при одновременном пропускании сернистого газа и сероводорода через растворы щелочей. Тиосульфат натрия кристаллизуется в виде пентагидрата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Он представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. При нагревании до $49,5^\circ\text{C}$ °C вещество плавится в собственной кристаллизационной воде, а при 220°C разлагается на сульфат и пнтасульфид Na_2S_5 . При подкислении тиосульфата образуется тиосерная кислота, которая мгновенно разлагается.

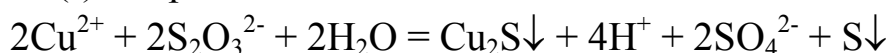
Формально считают, что концевой атом серы в тиосульфате находится в низшей степени окисления, а центральный – в высшей. Благодаря «сульфидной» сере тиосульфат используют как восстановитель, например, для поглощения остатков хлора или брома:



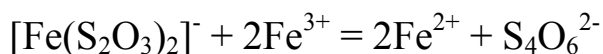
Иод выступает по отношению к тиосульфату как слабый одноэлектронный окислитель, превращая тиосульфат-ионы в анион-радикалы $\bullet\text{S}_2\text{O}_3^-$, которые димеризуются, образуя тетратионат:



Тиосульфат-анионы образуют с переходными металлами комплексы, устойчивость которых возрастает по мере увеличения пирсоновской «мягкости» катиона. Именно комплексообразованием объясняется обесцвечивание тиосульфатом растворов медных солей. При кипячении из раствора выделяется красновато-бурый осадок, состоящий из смеси сульфида меди(I) с серой:



Фиолетово-красное окрашивание, возникающее при действии соли железа(III) на раствор тиосульфата натрия, вызвано образованием комплексов $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$. Со временем окраска исчезает из-за окисления тиосульфата до тетрагидратата:



Это соль тетрасерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ – одной из тионовых кислот $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$, $n = 2 - 6$ (рис. 7.12). Они представляют собой сильные электролиты, неустойчивые в водном растворе. Все они помимо дитионовой кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, содержат сульфидные или полисульфидные мостики, еще раз подтверждая способность серы к образованию цепей. Тритионат $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ образуется при длительном пропускании сернистого газа через насыщенный раствор тиосульфата калия. Дитионат препаративно получают, пропуская сернистый газ через суспензию диоксида марганца:



Если вместо диоксида марганца провести реакцию с цинком, образуется дитионит ZnS_2O_4 – соль слабой неустойчивой дитионистой кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Это вещество обладает сильными восстановительными свойствами.

При электролизе охлажденных растворов серной кислоты или гидросульфатов на аноде образуются анионы пероксикислот. Наиболее устойчивы соли пероксодисерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ – персульфаты. В свободном виде кислота представляет собой бесцветные гигроскопичные кристаллы, хорошо растворимые в воде и плавящиеся с разложением при 65°C . Анион представляет собой два тетраэдра $[\text{SO}_4]$, соединенных пероксидным мостиком $-\text{O}-\text{O}-$. Соли пероксодисерной кислоты – сильнейшие окислители ($E^0 \text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-} = 2,01 \text{ В}$), способные превратить

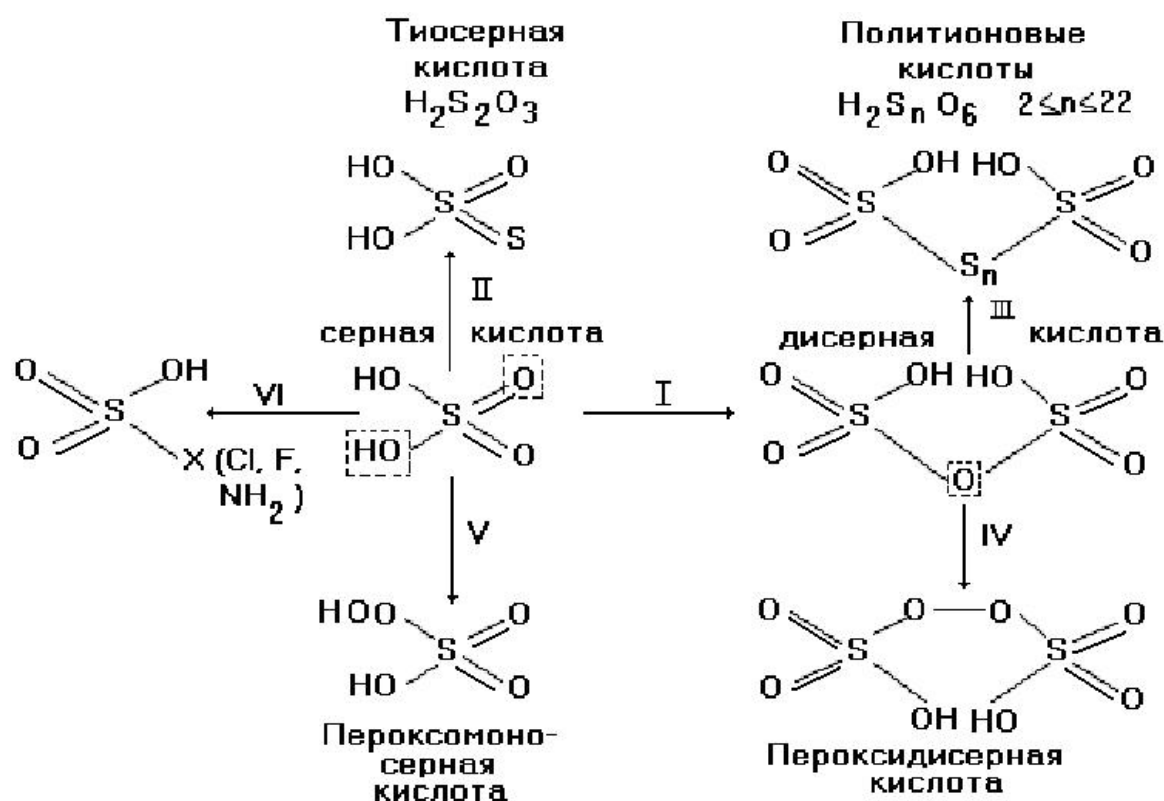
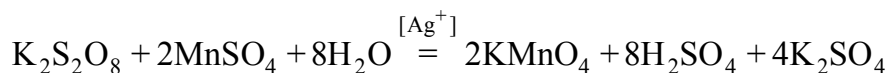
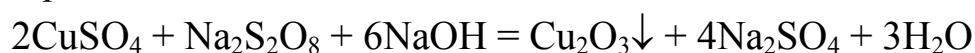


Рис. 7.12. Некоторые кислородсодержащие кислоты серы

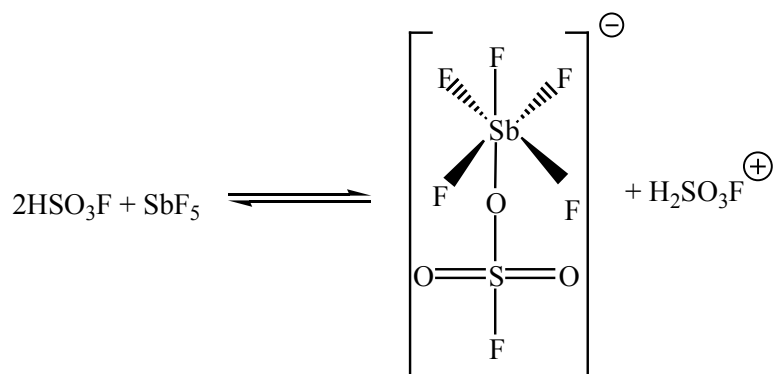
соли марганца(II) в перманганат (катализатор – Ag^+):



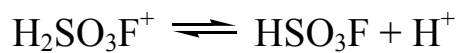
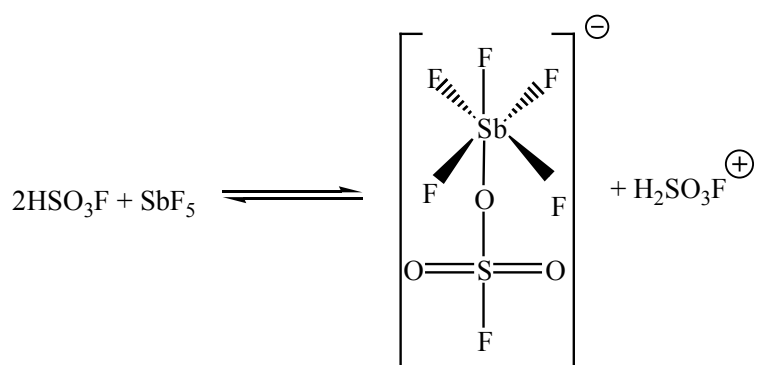
Наиболее заметно их окислительные свойства проявляются в щелочной среде:



Галогенсульфоновые кислоты HSO_3X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) формально можно рассматривать как моногалогенангидриды серной кислоты. Фторсульфоновая кислота HSO_3F представляет собой жидкость, неограниченно растворимую в воде и медленно в ней гидролизующуюся. Она представляет собой сильную минеральную кислоту, причем сила ее возрастает в присутствии кислот Льюиса. Смесь безводной фтороводородной и фторсульфоновой кислот, в которой содержится пентафторид сурьмы, получила название магической из-за способности депротонировать алканы.



Образующийся анион является очень слабым нуклеофилом и очень слабым основанием, что и обуславливает высокую концентрацию протонов в растворе:



Глава 8. Химия элементов 17-ой группы

1. Общая характеристика

Элементы 17 группы исторически называют галогенами, что подчеркивает их неметаллические свойства, а именно – способность образовывать с металлами соли (от греч. Halos – соль, gennaō – рожаю).

Таблица 8.1. Свойства атомов галогенов.

Свойства	F	Cl	Br	I	At
Атомный номер	9	17	35	53	85
Электрон конфиг	[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
Ковалент нрад, нм	0,071	0,099	0,114	0,133	-
Первая энергия ионизации кДж/моль	1682	1255	1143	1009	912
Элекроот рицатель ность (Полинг)	4,0	3,2	3,0	2,7	
Элекроот рицатель ность (Оллред-Рохов)	4,10	2,83	2,48	2,21	
Сродство атома к электрону, кДж/моль	333	349	325	295	270

На внешнем энергетическом уровне атомов галогенов расположено 7 электронов, что соответствует конфигурации основного состояния ns²np⁵. Присоединяя электрон, атом галогена становится изоэлектронен ближайшему инертному газу. Состояние однозарядного иона Э⁻ оказывается для всех галогенов наиболее устойчивым. Высокие значения энергии ионизации и электроотрицательности доказывают типично неметаллический характер всех элементов 17 группы.

Радиус атома фтора меньше, чем у соседних азота и кислорода, а число электронов – больше. Это приводит к высокой удельной

электронной плотности, бóльшим значениям энергий ионизации, высокой электроотрицательности. Фтор – самый электроотрицательный элемент, поэтому смещает к себе электронную плотность любой двухцентровой связи Э-Ф. Однако, в некоторых молекулах, содержащих помимо фтора несколько атомов с высокой электроотрицательностью (F-O-ClO_3) реальное распределение электронной плотности демонстрирует незначительное ее ослабление на атоме фтора. При движении вниз по группе наблюдается рост атомного радиуса, понижение значений энергий ионизации. В то же время, сродство к электрону у фтора оказывается меньше, чем у хлора вследствие высокой удельной электронной плотности. При переходе от хлора к иоду сродство к электрону уменьшается из-за увеличения радиуса атома.

Понижение энергии ионизации вниз по группе увеличивает устойчивость катионных форм, образующихся вследствие гетеролитического разрыва связи Э-Э в молекуле галогена. Уже у атома хлора энергии ионизации оказывается ниже, чем у атома водорода. В то же время существование катионных форм для галогенов нетипично из-за низкой энергии гидратации. Катионы галогенов удается стабилизировать лишь в неводной среде. Так, взаимодействием хлора с IrF_6 при -78°C получены синие кристаллы соли $\text{Cl}_4^+[\text{IrF}_6]^-$. Катионы иода стабилизируют в виде комплексов с органическими растворителями: $[\text{I}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]^+\text{NO}_3^-$.

Положительные степени окисления элементы 17 группы проявляют в соединениях с кислородом и вышестоящим галогеном. Устойчивость высшей степени окисления меняется в группе немонотонно. У фтора она недостижима, у хлора и иода устойчива, у брома и астата нестабильна. Эта закономерность соответствует эффективному экранированию внешних s-орбиталей внутренними электронными слоями у постпереходных элементов IV и VI периодов.

Содержание галогенов в природе невелико и убывает вниз по группе. Промышленное значение имеют флюорит CaF_2 , галит NaCl , некоторые другие минералы. Иодиды и бромиды содержатся в морской воде, буровых водах. Астат не имеет стабильных изотопов, почти не встречается в природе, мало изучен. Наиболее долгоживущий изотоп ^{210}At имеет период полураспада 8 часов 6 минут.

Хлор принадлежит к числу макроэлементов, он играет важную роль в организма. Небольшой ионный радиус хлорид-иона позволяет ему проникать сквозь клеточную мембрану. Он оказывает активирующее

действие на некоторые ферменты. Остальные галогены – микроэлементы, влияющие на прочность костной ткани (фтор), деятельность гипофиза (бром) и щитовидной железы (иод). Изоморфное замещение гидроксид-ионов на фторид в гидроксиапатите приводит к упрочнению кристаллической решетки, понижает произведение растворимости. Этим объясняется использование фторсодержащих зубных паст для профилактики кариеса.

2. Простые вещества

2.1. Физические свойства. Льюисова кислотность.

Все галогены построены из двухатомных молекул Э_2 . Энергия связи Э-Э в целом убывает вниз по группе за исключением «аномального поведения» фтора, молекула которого менее устойчива по причине сильного межэлектронного отталкивания. При нагревании молекулы галогенов диссоциируют на атомы (рис. 1).

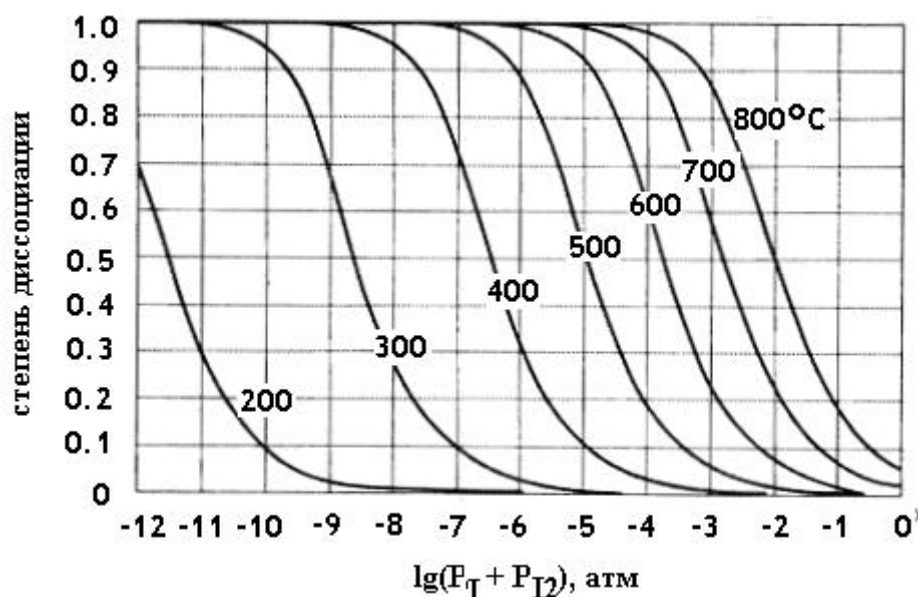


Рис. 8.1. Степень диссоциации иода в газовой фазе в зависимости от температуры и общего давления

Энергии 2s- и 2p-орбиталей фтора заметно различаются, поэтому образуемые ими молекулярные орбитали друг с другом не взаимодействуют, что соответствует электронной конфигурации $(3\sigma_{\text{св}})^2(1\pi_{\text{св}})^4(2\pi_{\text{разр}})^4$. С ростом главного квантового числа благодаря усилению экранирования ns- и np-орбитали сближаются по энергии. Это обеспечивает их совместное участие в формировании единого набора

молекулярных орбиталей, выражающееся в понижении энергии π -орбиталей: $(1\pi_{\text{св}})^4(3\sigma_{\text{св}})^2(2\pi_{\text{разр}})^4$.

Молекулы Э_2 диамагнитны, однако при действии кванта света возможен переход с $\pi_{\text{разр}}$ -ВЗМО на $\sigma_{\text{разр}}$ -НСМО, который обуславливает на макроуровне возникновение окраски. При переходе от хлора к иоду разница в энергиях этих двух орбиталей уменьшается, что приводит к уменьшению длины волны поглощаемого света. Видимая окраска связана с дополнительным светом (табл. 8.2). Окраска фтора зависит от объема сосуда: в толстом слое фтор кажется желто-оранжевым (такой цвет имеет и жидкий фтор), а в прозрачном сосуде объемом 2 л при давлении 1 атм окраска фтора бледная желто-зеленая. Фтор имеет приятный сладковатый запах, ощущаемый уже при очень низкой концентрации его в воздухе (1 ppm), остальные галогены имеют резкий, неприятный запах. Все они, особенно фтор, разрушающе действуют на организм.

Таблица 8.2. Свойства простых веществ.

	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Энтальпия диссоциации Э_2 , (кДж/моль)	157,7	243,5	192,9	150,6
Температура плавления, °С	-220	-101	-7	114 (при 12кПа)
Температура кипения, °С	-188	-14	332	185
Растворимость в воде, г/100 г воды, 20°С	-	2,12	3,53	0,028
Длина волны поглощаемого света, нм	480	420- 430	490-510	520-540
Окраска паров	оранжево-желт.	желто-зелен.	красно-бур.	фиолет.
$E^0 (\text{Э}_2/\text{Э}^-)$, В	2,87	1,36	1,06	0,54
$E^0 (\text{ЭО}_3^- / \text{Э}_2)$, В	-	1,47	1,52	1,19

Температуры плавления и кипения галогенов монотонно возрастают вниз по группе по мере роста размеров молекул и усиления межмолекулярного взаимодействия. Твердый иод имеет серый с металлическим блеском цвет, что обусловлено межмолекулярным взаимодействием. При нагревании иод легко возгоняется. Астат менее

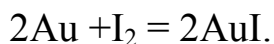
летуч, чем иод. Выдвинуты предположения о том, что при высоком давлении он может иметь металлическую решетку.

Вакантные $\sigma_{\text{разр}}$ -НСМО молекулы I_2 способны принять электронную пару донорного растворителя, что приводит к уменьшению энергии и изменению окраски. При этом молекула I_2 выступает как кислота Льюиса. Растворители с σ -донорными свойствами (спирты, амины) образуют коричневые растворы, а π -донорные (бензол, толуол) – розово-красные. В растворителях, не проявляющих донорных свойств, иод сохраняет фиолетовую окраску, наблюдаемую в парах.

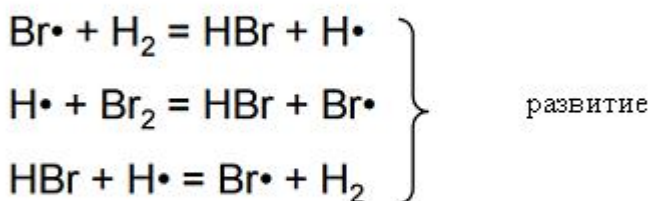
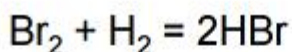
Льюисова кислотность молекул Э_2 возрастает вниз по группе. Это наглядно проявляется в способности образовывать полигалогенид-ионы. Так, иод легко растворяется в растворах иодидов с образованием анионов I_3^- , I_5^- и т.д. Полииодиды могут быть выделены из растворов в виде солей. Благодаря низкой по энергии ВЗМО молекула иода может выступать и в качестве основания Льюиса по отношению к типичным кислотам Льюиса (SbF_5 , PtF_6). При этом образуются соли, содержащие катион I_3^+ , имеющий уголковую форму. Все они неустойчивы к гидролизу.

2.2. Химические свойства

Галогены – типичные окислители. Они вступают в реакцию даже с теми металлами, которые не окисляются кислородом – серебром, золотом:



Галогены взаимодействуют с неметаллами (бором, кремнием, фосфором, серой), однако в реакцию с углеродом и азотом вступает только фтор. Кислород напрямую с галогенами не соединяется. Реакция фтора с водородом протекает со взрывом даже в темноте, хлор энергично реагирует с водородом при поджигании или при облучении ультрафиолетом, взаимодействие брома с водородом протекает спокойно, а синтез иодоводорода обратим, причем равновесие сильно смещено влево. Это находится в соответствии с убыванием химической активности галогенов вниз по группе: величины стандартных электродных потенциалов $\text{Э}_2/\text{Э}^-$ последовательно уменьшаются от фтора к иоду. Реакция фтора, хлора и брома с водородом протекает по неразветвленному цепному механизму через образование свободных радикалов:



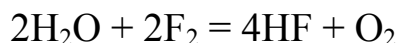
Каждый вышестоящий галоген вытесняет все нижестоящие из галогенводородных кислот и их солей,



Бром и хлор в водном растворе окисляют менее активный иод до кислородной кислоты:



Наибольшей химической активностью обладает фтор: с ним без нагревания со взрывом соединяются фосфор, сера, иод. В атмосфере фтора горят вода и кварц. Аномально высокая химическая активность фтора объясняется не только высокой электроотрицательностью его атомов, но и низкой энергии диссоциации молекулы. Процессы окисления протекают по свободно-радикальному механизму, предполагающему исходный разрыв связи в молекуле фтора. Часто в их результате образуются смеси различных продуктов. Например, при сгорании воды во фторе

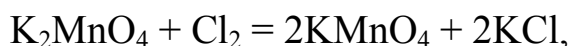


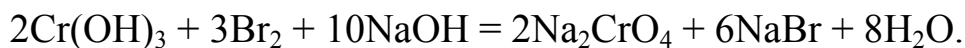
в реакционной смеси обнаружены еще O_3 , H_2O_2 , HOF , фториды кислорода. Фтор окисляет соли кислородсодержащих кислот:



Многие переходные металлы (Fe , Ni , Cu) в атмосфере фтора покрываются защитной пленкой фторида, и реакция прекращается. Поэтому фтор получают и хранят в никелевых сосудах.

Хлор и бром – сильные окислители, хотя значительно и уступают фтору. В лаборатории их используют для достижения высших степеней окисления переходных металлов:

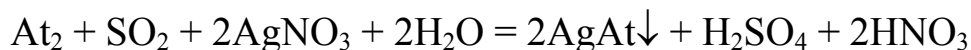




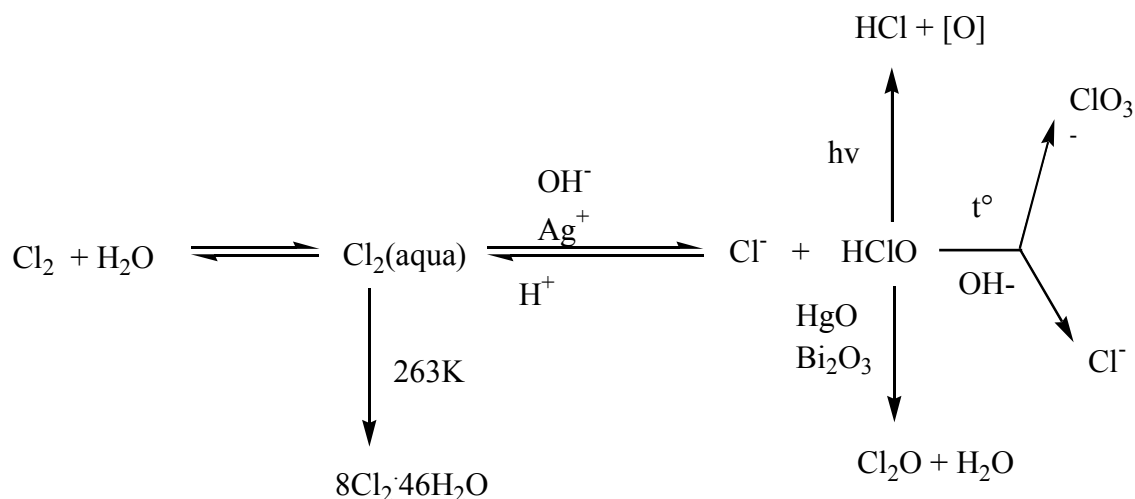
Окислительная активность иода и астата значительно ниже. Сильные окислители (дымящая HNO_3 , 30%-ная H_2O_2) переводят иод в иодноватую кислоту:



Астат может быть окислен в щелочной среде бромом или персульфатом до астата AtO_3^- , в то же время сернистый газ в присутствии ионов серебра восстанавливает его до астатида:



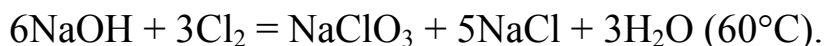
В водном растворе хлора («хлорной воде») существуют сложные равновесия:



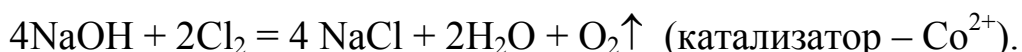
Свежеприготовленная хлорная вода сохраняет запах и окраску хлора. При охлаждении из нее выделяется клатрат, в котором молекулы хлора занимают пустоты в кристаллической решетке льда. В растворе хлор взаимодействует с водой, однако равновесие практически полностью смещено влево ($K = 3.9 \cdot 10^{-4}$). В результате реакции образуются соляная и хлорноватистая кислоты, которые в небольших количествах содержатся в хлорной воде. Равновесие можно сместить вправо, если связывать ионы водорода щелочью или хлорид-ионы ионами серебра. Хлорноватистая кислота неустойчива относительно диспропорционирования ($K = 1,6 \cdot 10^{12}$), однако на холоду этот процесс заторможен кинетически. На свету она разлагается с выделением кислорода, при дегидратации превращается в ангидрид. При пропускании хлора через охлажденный раствор щелочи образуется «жавелевая вода», содержащая гипохлориты – соли хлорноватистой кислоты:



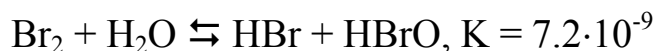
Суспензия гидроксида кальция на холоду поглощает хлор, образуя хлорную известь – смешанную соль сложного состава. В горячем растворе гипохлорит распадается на хлорат и хлорид, процесс суммарно выражается уравнением



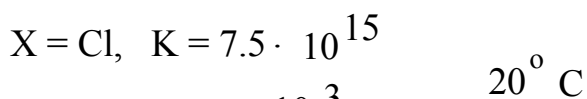
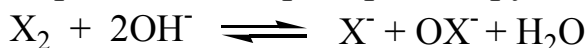
При добавлении в раствор соли кобальта, катализирующей распад гипохлорита с выделением кислорода, в растворе остаются хлорид-анионы:



В бромной воде протекают сходные процессы, однако константа реакции значительно меньше



Равновесие смещается вправо из-за распада бромноватистой кислоты на свету. Поэтому бромную воду хранят в затемненных склянках. Иод с водой практически не взаимодействует ($K = 2,0 \cdot 10^{-13}$). При действии брома и иода на растворы щелочей при комнатной температуре образуются броматы и иодаты. Сравнение диаграмм Фроста для различных галогенов (Рис. 7.2). показывает, что все они устойчивы в кислой среде, но диспропорционируют в щелочной:



Хотя формально потенциал E^0 ($\mathcal{E}^1/\mathcal{E}_2$) не зависит от pH окислительная активность галогенов в водных растворах в щелочной среде гораздо выше. Это является следствием диспропорционирования с образованием гипогалогенитных ионов, обладающим мощным окислительным действием.

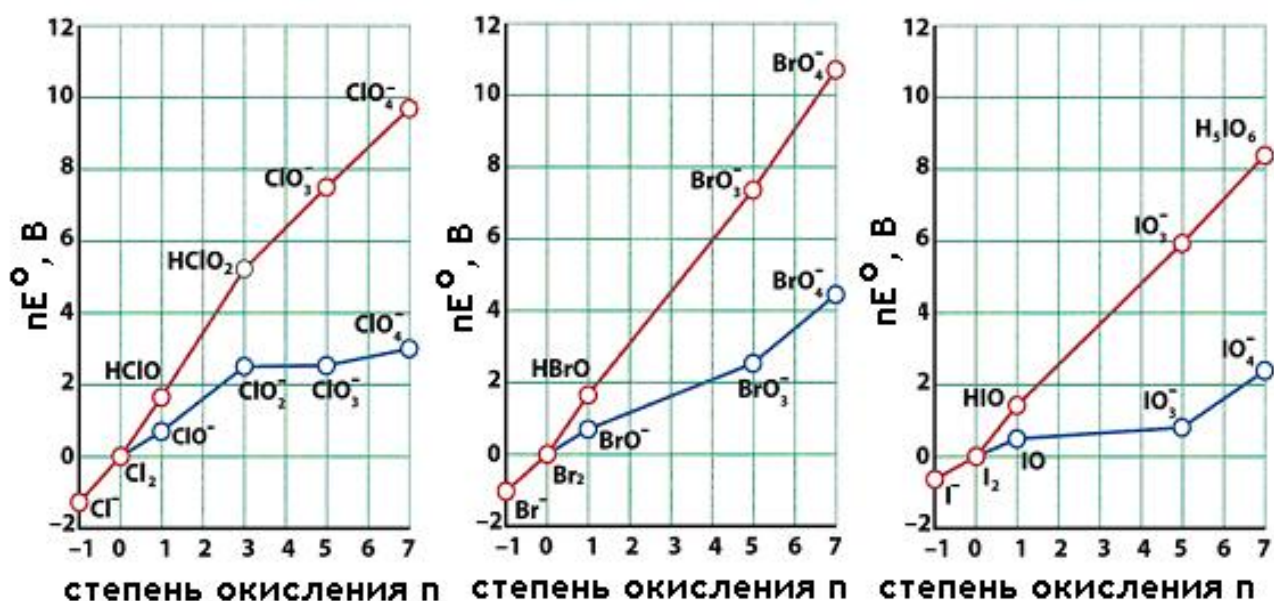
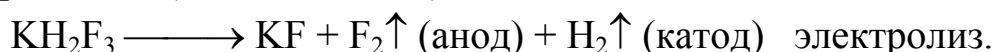


Рис. 8.2. Диаграммы Фроста для галогенов при pH = 0 и pH = 14

2.3. Получение.

Фтор получают электролизом расплавов гидрофторидов щелочных металлов при 100°C (т.пл. KF 857°C):

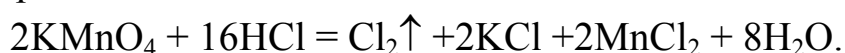


Фтор также образуется при разложении высших фторидов или фторидных комплексов некоторых переходных металлов:

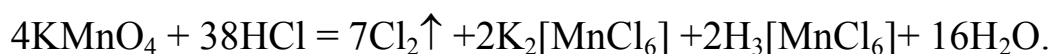


Хлор получают в промышленности электролизом концентрированного раствора поваренной соли. Конструкция электролизера предполагает наличие диафрагмы, разделяющей катодное и анодное пространства и препятствующей взаимодействию продуктов реакции.

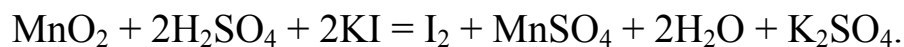
В лабораторных условиях хлор получают действием концентрированной соляной кислоты на окислители (KMnO_4 , MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, PbO_2 , KClO_3). Наиболее важна реакция с перманганатом калия. Конечным продуктом восстановления перманганата является хлорид марганца(II), однако реально его можно получить лишь при длительном кипячении перманганата с большим избытком кислоты:



На практике выделение хлора резко замедляется, когда 1 моль перманганата принимает 3,5 моль электронов, что соответствует образованию темно-коричневого осадка гексахлороманганата (+4) калия и раствора, содержащего хлоридные комплексы Mn(+3)



Бром и иод в лаборатории получают аналогично хлору, но с использованием легко доступных галогенидов:



Источником брома и иода в промышленности служат солевые рассолы, приготовленные из морской воды или буровых вод. Содержащиеся в них бромиды и иодиды окисляют хлором.

3. Галогеноводороды и галогениды.

Галогеноводороды HЭ при комнатной температуре – бесцветные летучие газы с резким запахом. Молекулы фтороводорода сильно ассоциированы, что обуславливает его аномально высокую температуру кипения (табл. 8.3). В ряду HCl – HI температура кипения возрастает, что свидетельствует об усилении межмолекулярного взаимодействия.

Таблица 8.3. Свойства галогеноводородов

	Длина связи, нм	E _{связи} кДж/моль	Δ _f H ⁰ ₂₉₈ кДж/моль	T _{пл} , °C	T _{кип} , °C	Растворимос- ть в воде, л в 100 л H ₂ O, 0°C	E ⁰ X ₂ /X ⁻ , В	pK _a
HF	0.092	565	-271	-83	20	неогранич.	2,77	3,2
HCl	0.128	431	-92	-114	-85	507	1,36	-9,0
HBr	0.141	364	-36	-87	-67	612	1,09	-11,2
HI	0.161	297	+27	-51	-35	425 (10°C)	0,54	-12,4

Галогеноводороды прекрасно растворимы в воде. Соляная кислота с содержанием HCl 20,2% при атмосферном давлении представляет собой азеотроп с температурой кипения 112°C (рис.8.3). Точка А на диаграмме соответствует температуре кипения воды, а точка С – азеотропу.

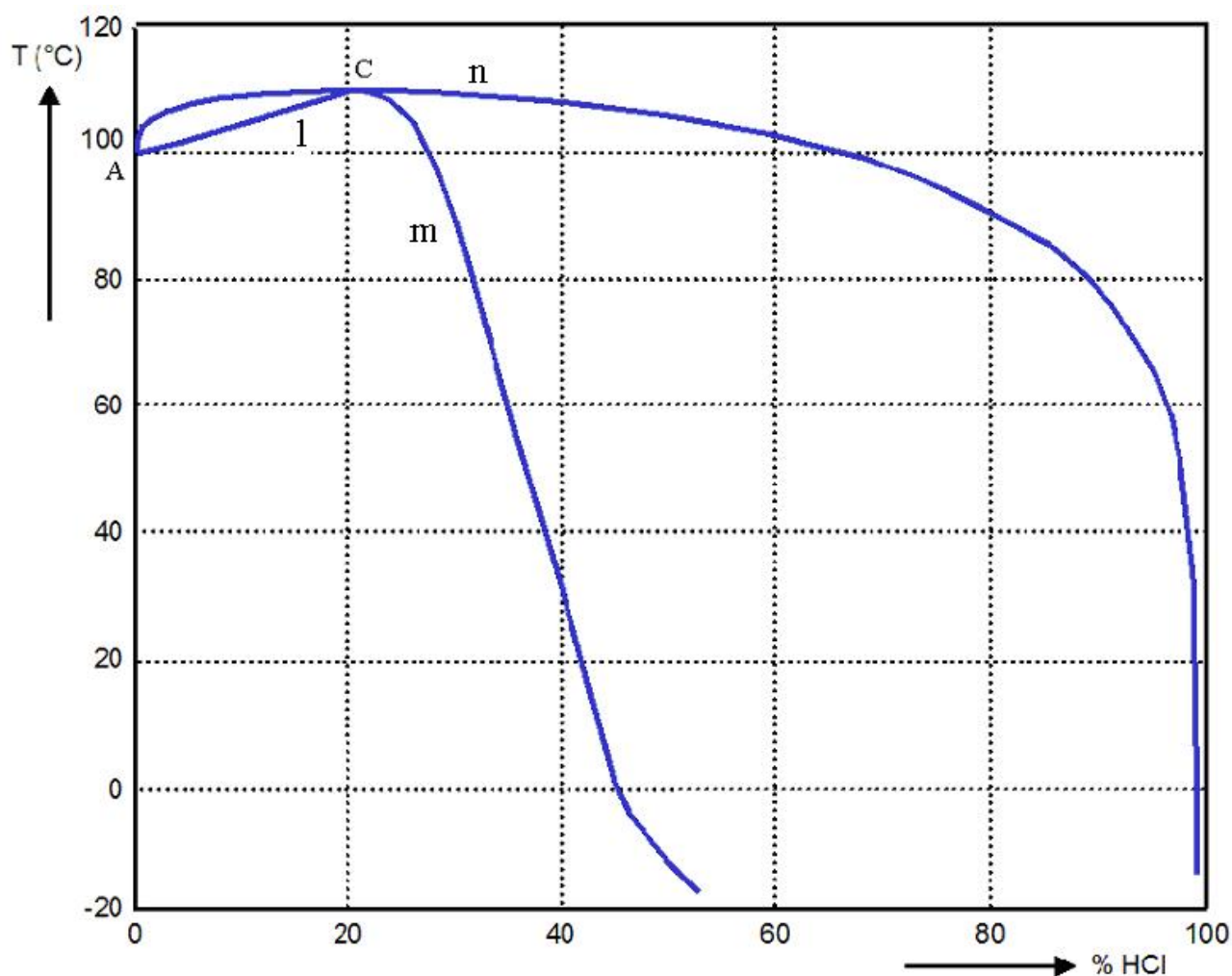
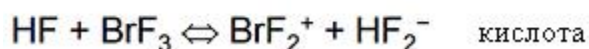
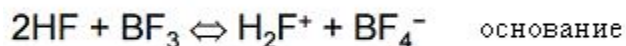


Рис. 8.3. Фазовая диаграмма $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$

Линия **n** представляет температурную зависимость состава пара, а линии **l** и **m** – состава жидкости, находящейся в равновесии с паром. В азеотропной точке **C** составы пара и жидкости совпадают. Если кипятить при атмосферном давлении соляную кислоту с концентрацией ниже азеотропной, будет испаряться вода до тех пор пока состав не образуется азеотроп. При реальных условиях перегонки полного разделения на фракции достичь не удастся, отгоняемая вода уносит с собой часть хлороводорода, а азеотропная концентрация достигается медленно.

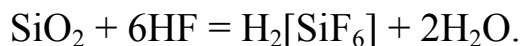
Все галогеноводородные кислоты за исключением плавиковой кислоты – сильные. Сравнение их по силе, возможное лишь в неводной среде, демонстрирует увеличение кислотности при движении вниз по группе по мере увеличения длины связи $\text{H}-\text{Э}$. Жидкий фтороводород представляет собой сильный ионизирующий растворитель, хорошо растворяющий соли щелочных металлов. При действии типичных кислот

Льюиса (BF_3) он проявляет основные свойства, а в присутствии доноров фторид-ионов – кислотные:



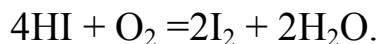
Плавиковая кислота слабая вследствие сильной ассоциации молекул HF . В ее растворах преобладают гидратированные ассоциаты $(\text{HF})_n$, а также ионы H^+ , HF_2^- , H_2F_3^- и т.д., образующиеся при депротонировании ассоциатов. Именно этим объясняется способность плавиковой кислоты (формально одноосновной) образовывать кислые соли. Гидрофторид-анион HF_2^- представляет собой линейную частицу с симметричным распределением электронной плотности. Его образование нельзя представить как результат ковалентного взаимодействия молекулы HF с фторид-ионом. Связь с этим анионе описывается в рамках теории МО как трехцентровая четырехэлектронная.

Плавиковая кислота обладает способностью растворять кварц и силикатные стекла благодаря образованию фторидных комплексов:

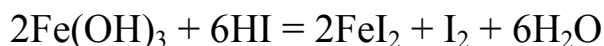


При движении вниз по группе энергия (Рис. 8.4) связи Э-Н уменьшается, энтальпия образования ЭН возрастает. Это приводит к понижению устойчивости в ряду $\text{HF} - \text{HI}$. Термическая диссоциация HCl начинается при 1400°C , HBr – при 800° , а HI неустойчив выше 200°C и полностью распадается на простые вещества при 400°C .

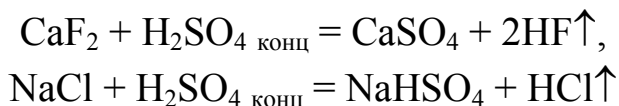
Восстановительные свойства галогеноводородов и их солей усиливаются по мере уменьшения электроотрицательности галогена, то есть в ряду $\text{HF} - \text{HI}$. Иодоводородная кислота и иодиды постепенно окисляются кислородом воздуха, выделяя иод, вследствие чего их растворы желтеют:



Соединения меди(II) и железа(III) также могут выступать в роли окислителей иодид-ионов:



Концентрированная серная кислота способна окислить бромид и иодид ионы, но может быть использована для получения фтороводорода и хлороводорода:



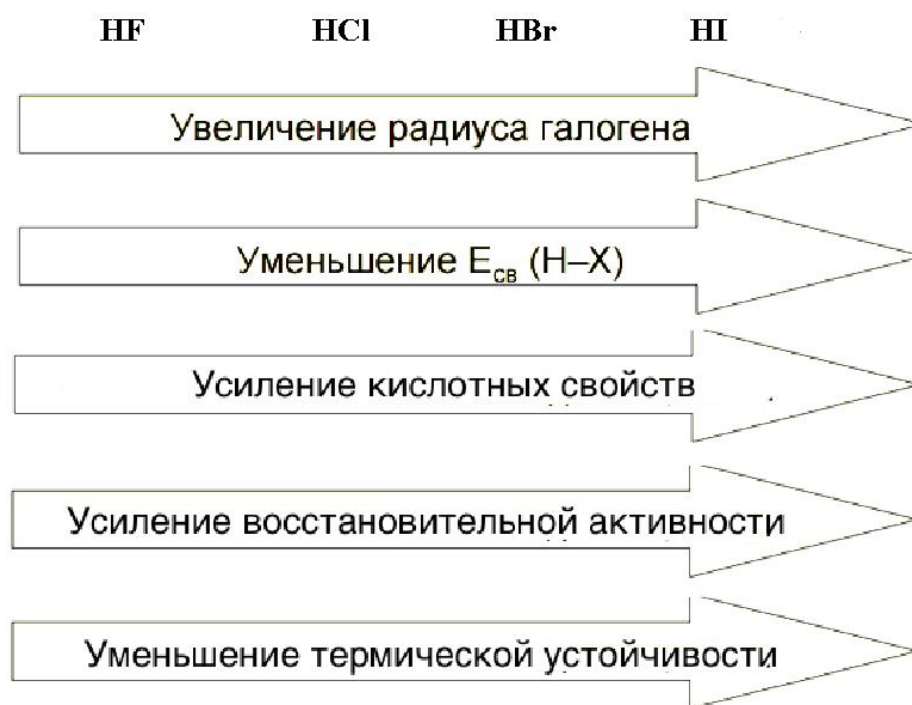


Рис. 8.4. Закономерности изменения свойств галогеноводородов

При действии на твердый бромид натрия концентрированной серной кислоты происходит частичное окисление бромоводорода до брома:

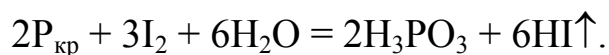


Твердый иодид натрия мгновенно окисляется до иода, о возможности более полного восстановления серы свидетельствует примесь сероводорода, хотя в продуктах восстановления преобладает сернистый газ.

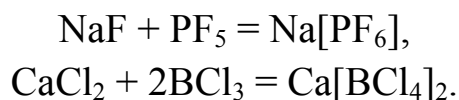
Окисления HBr и HI можно избежать, заменив серную кислоту на ортофосфорную, которая подобна серной нелетуча, но в отличие от нее не проявляет окислительных свойств:



Хлороводород получают в промышленности из простых веществ, а фтороводород – кислотным вскрытием флюорита. Для синтеза бромоводорода и иодоводорода в лаборатории используют гидролиз ковалентных галогенидов, которые образуются в ходе реакции. Так, для получения HBr в колбу помещают суспензию красного фосфора, а из капельной воронки к нему прибавляют бром. Наблюдается равномерное выделение бромоводорода, который очищают от паров брома пропусканием через слой влажного фосфора. Суммарно процесс выражают уравнением:



Галогениды активных металлов представляют собой ионные тугоплавкие кристаллы, температуры плавления которых возрастают при увеличении доли ионности связи, то есть в ряду I – F. Соли щелочных металлов хорошо растворимы в воде (за исключением LiF), причем растворимость в воде возрастает с уменьшением прочности кристаллической решетки, то есть при переходе от фторидов к иодидам. Галогениды неметаллов имеют ковалентный характер, большинство из них необратимо гидролизуются. Многие ковалентные галогениды имеют молекулярное строение (NF₃, PBr₃). Устойчивость ковалентных галогенидов изменяется в противоположном направлении чем ионных, то есть возрастает в ряду F – I. Ионные и ковалентные галогениды реагируют между собой с образованием комплексных солей:



Многие галогениды p- и d-переходных металлов (AlCl₃, FeCl₃, CdI₂) также имеют преимущественно ковалентный характер, но при этом не состоят из молекул. Они представляют собой цепи, сетки или каркасы из октаэдров [MO₆] или тетраэдров [MO₄]. а Известны высшие галогениды p- и d-металлов молекулярного строения (SnI₄, WCl₆). Устойчивость галогенидных комплексов определяется типом электронных оболочек галогена и металла. Для металлов с d¹⁰-конфигурацией предвнешнего слоя наиболее устойчивыми оказываются иодидные комплексы (Na₂[HgI₄]), для металлов с восьмиэлектронной оболочкой – фторидные (Na₃[AlF₆]).

Многие галогениды металлов выделяются из раствора в виде гидратов. Если соль подвержена гидролизу, ее не удастся дегидратировать простым нагреванием. Методы синтеза безводных галогенидов включают прямой синтез из простых веществ, взаимодействие металла с газообразным галогеноводородом, хлорирование смеси оксида с углем и др.

4. Соединения с кислородом.

Соединения фтора с кислородом называют фторидами. Фторид OF₂ представляет собой бесцветный газ образующийся при взаимодействии фтора с охлажденным разбавленным раствором щелочи. Он – сильный окислитель, однако не находит широкого применения из-за токсичности образующего фтороводорода:



Связь галоген-кислород имеет низкую энергию из-за сильного взаимного отталкивания атомов с высокой электроотрицательностью и слабым рπ-π-связыванием. Поэтому кислородные соединения галогенов неустойчивы. Все они выступают в роли окислителей, в итоге превращаясь в галогениды. Оксофторид водорода HOF , образующийся наряду с другими веществами при взаимодействии фтора со льдом, кислотными свойствами не обладает.

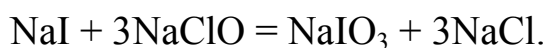
Оксид Cl_2O представляет собой желто-зеленый газ с запахом, напоминающим хлор. Его получают пропусканием хлора над свежесажженным оксидом ртути:



При растворении в воде он дает слабую хлорноватистую кислоту, известную только в растворе. По силе хлорноватистая кислота уступает даже угольной (по первой ступени), поэтому ее водный раствор может быть получен пропусканием хлора через суспензию карбоната кальция:



Хлорноватистая кислота и ее соли (гипохлориты) – сильные окислители даже в щелочной среде. Они окисляют аммиак до азота, иодид до иодата:



Они выгодно сочетают в себе высокую окислительную способность и кинетическое быстрое действие. Однако использовать их можно только при низкой температуре из-за легкости диспропорционирования:

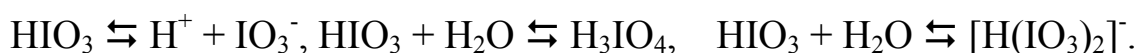


Другие гипогалогеновые кислоты еще менее устойчивы к диспропорционированию, что создает трудности для их синтеза. Гипобромиты удается выделить лишь из охлажденных концентрированных растворов щелочей, обработанных бромом. Они устойчивы ниже 0°C . Твердые гипоиодиты не получены.

Из кислот $\text{H}\text{ЭO}_2$ известна лишь хлористая HClO_2 , устойчивая только в растворе. Она и ее соли (хлориты) также сильные окислители, хотя уступают в этом гипохлоритам. Хлориты щелочных металлов устойчивы при комнатной температуре, что позволяет использовать их в качестве окислителей в лабораторной практике, а также для отбеливания бумаги и уничтожения неприятного запаха органических веществ. Соли бромистой

кислоты (бромиты) могут быть получены при окислении охлажденных щелочных растворов гипобромитов бромом.

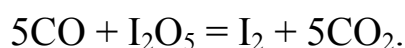
Хлорноватая HClO_3 и бромноватая HBrO_3 кислоты получены лишь в растворах с концентрацией ниже 30%, а иодноватая HIO_3 выделена в виде бесцветных кристаллов (т. пл. 110°C), очень хорошо растворимых в воде. Хлорноватая и бромноватая кислоты сильные, растворы хлоратов и броматов нейтральны (Рис. 8.5). Иодноватая кислота слабее ($K = 1,7 \cdot 10^{-1}$), что, возможно, вызвано сложными равновесиями в ее растворах, которые до конца не исследованы:

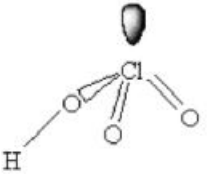
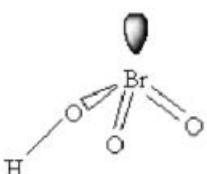
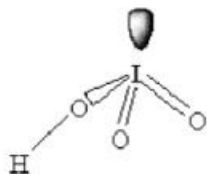


Из сильно кислых растворов кристаллизуются кислые соли, в структуре которых атом водорода смещен в сторону одной из иодатных групп: $[\text{O}_2\text{IO} \dots \text{H} \dots \text{OIO}_2]^-$.

В сильно электрофильной среде, например, в безводной фторсульфоновой кислоте оксид иода(+5) растворяется с образованием солей иодония $\text{IO}_2^+\text{SO}_3\text{F}^-$. При выделении из раствора ионы иодония концентрируются и образуют ковалентные связи с анионами кислот. Это свидетельствует о слабой амфотерности иодноватой кислоты.

При нагревании иодноватой кислоты до 250°C происходит дегидратация, приводящая к образованию белого порошка оксида I_2O_5 (рис. 8.6), используемого в количественном анализе для определения CO



			
	Хлорноватая (хлораты)	Бромноватая (броматы)	Иодноватая (иодаты)
<u>pKa</u>	-1,2	0,7	0,8
<u>E° (XO_3^-/X_2), В</u>	1.47	1.52	1.19



- 1) Увеличение длины связи $\text{X}-\text{O}$
- 2) Уменьшение прочности связи $\text{X}-\text{O}$
- 3) Уменьшение силы кислот

Рис. 8.5. Сравнение свойств кислот HXO_3

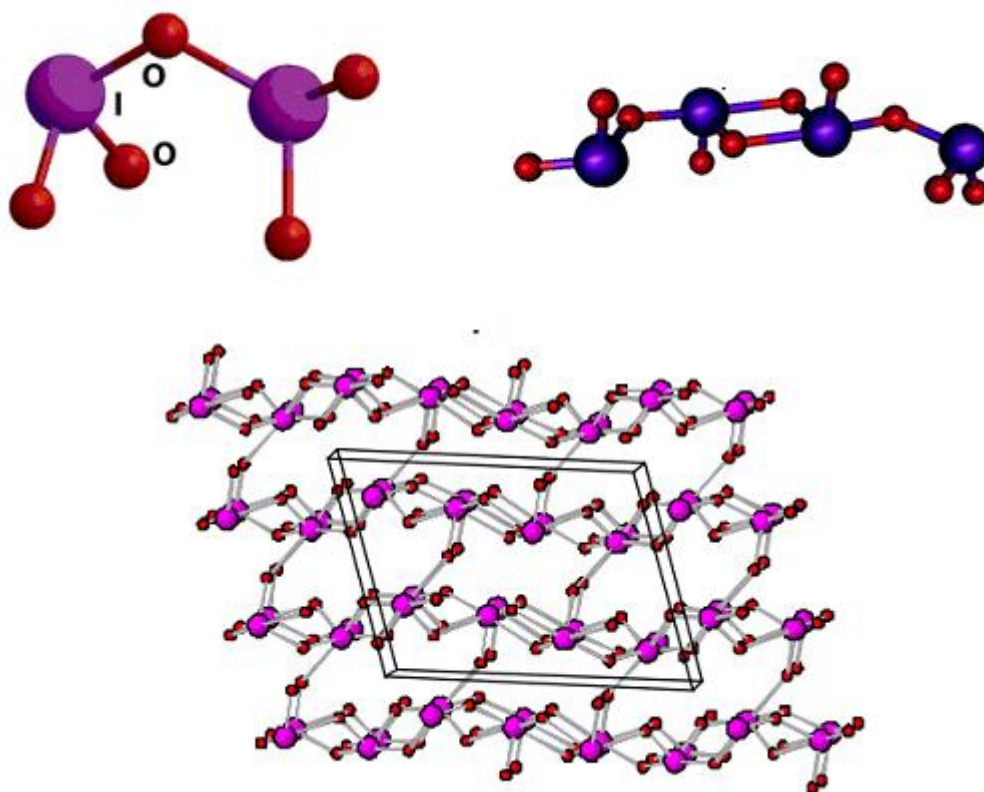
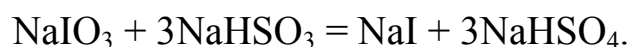
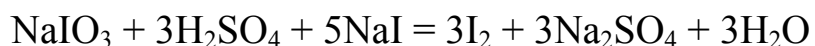


Рис. 8.6. Молекула I_2O_5 в газовой фазе, образование полимерной цепи и строение и кристаллического оксида иода(+5)

В растворе галогенаты $ЭO_3^-$ проявляют окислительные свойства только в кислой среде. Их действие кинетически замедленно, что в ряде допускает протекание целой серии превращений. Так, при смешении подкисленных растворов гидросульфита и иодата натрия сначала происходит восстановление иодат-иона:



Образующийся иодид в кислой среде сопропорционирует с оставшимся иодатом, выделяя иод:

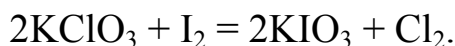


Далее йод восстанавливается еще не прорегаировавшим гидросульфитом

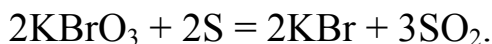


и окраска исчезает. Так повторяется до тех пор, пока один из реагентов не израсходуется полностью. Реакции, в которых происходит периодическое изменение концентраций реагентов и продуктов, называют колебательными. Эта колебательная реакция была впервые описана Х. Ландольтом в 1885 году.

В кислой среде хлорат-ионы способны окислить иод:

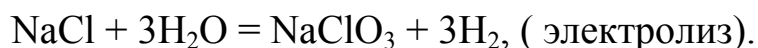


О протеканию реакции можно судить по исчезновению окраски иода или добавив в раствор ионы серебра: иодат серебра в отличие от хлората в воде нерастворим. Твердые галогенаты – мощные окислители. Их смеси с неметаллами (серой, углем, фосфором), металлами, сульфидами воспламеняются при поджигании, а также от удара или трения:



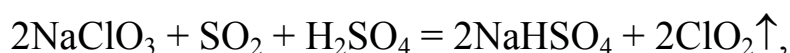
О меньшей окислительной способности хлорат-иона свидетельствует факт существования хлората аммония NH_4ClO_3 – вещества очень неустойчивого к детонации. Термическая устойчивость галогенатов уменьшается в ряду $\text{I} > \text{Cl} > \text{Br}$, что соответствует меньшей устойчивости высоких степеней окисления у мышьяка и селена.

Промышленное значение имеет синтез хлората калия, используемого в производстве спичек. Для этой цели электролиз раствора поваренной соли проводят в отсутствие диафрагмы:



Затем в полученный раствор вводят нитрат калия. В отличие от хлората натрия бертолетова соль плохо растворима в холодной воде (7 г в 100 г воды при 20°C), поэтому кристаллизуется.

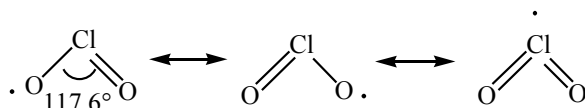
При мягком восстановлении хлоратов сернистым газом или щавелевой кислотой в кислой среде образуется диоксид хлора ClO_2 – единственный из оксидов галогенов, который производят в промышленных масштабах:



В отсутствие щавелевой кислоты происходит диспропорционирование:



Диоксид хлора представляет собой желтый газ, состоящих из уголковых молекул с неспаренным электроном:

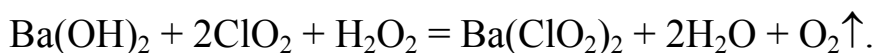


Однако нахождение его на разрыхляющей молекулярной орбитали препятствует димеризации. При 10°C газ конденсирующийся в красно-коричневую жидкость. Он растворим в воде и реагирует с ней, образуя

хлористую и хлорноватую кислоты. С растворами щелочей он дает хлориты и хлораты:



Введение в реакционную смесь восстановителя (H_2O_2 , $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и др), способного восстановить хлорат, позволяет получить хлорит препаративно:



Диоксид хлора используется как мощный отбеливатель, однако его применение ограничено тем, что многие органические вещества при контакте с ним воспламеняются.

При нагревании хлораты диспропорционируют на хлорид и перхлорат:

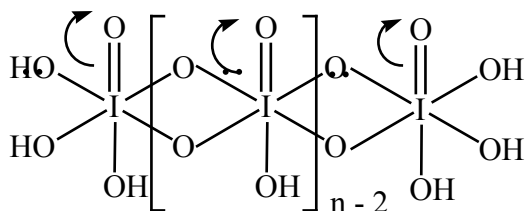
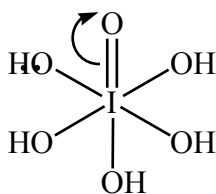
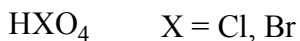
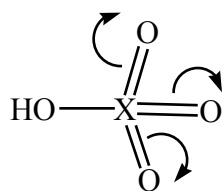


В присутствии катализатора (MnO_2 , Al_2O_3) уже при 200°C соль отщепляет весь кислород, превращаясь в хлорид.

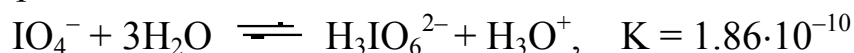
Перхлораты – соли хлорной кислоты HClO_4 . В отличие от других кислородных кислот хлора, она выделена в индивидуальном виде. Чистая хлорная кислота – бесцветная жидкость, смешиваемая с водой в любых соотношениях. При обезвоживании хлорной кислоты фосфорным ангидридом удастся получить ее оксид Cl_2O_7 в виде неустойчивой бесцветной маслянистой жидкости. Молекула Cl_2O_7 построена из двух тетраэдров ClO_4 , имеющих общую вершину.

При действии фтора на хлорную кислоту образуется перхлорат фтора FOClO_3 – взрывчатый газ с неприятным запахом. Связь O-F в его молекуле слабополярна: в реакции со фторалкенами образуется равное количество двух изомеров. Расчеты показывают небольшой положительный заряд на атоме фтора. Перхлорат фтора – мощный окислитель.

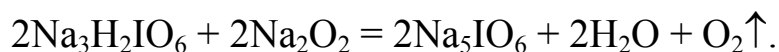
Бромная кислота HBrO_4 , известная лишь в растворах, построена аналогично хлорной. Ортоиодная кислота H_5IO_6 – бесцветное кристаллическое вещество, которое при нагревании до 100°C в вакууме превращается в мета-форму HIO_4 , а при 140°C выделяет кислород, образуя иодноватую кислоту. Все иодные кислоты, подобно высшим гидроксидам сурьмы и теллура, построены из октаэдров – изолированных в случае орто-формы и конденсированных в цепи в мета-форме:



Особенности строения выделяют иодные кислоты из ряда других высших кислот галогенов. Так, в отличие от хлорной и бромной кислот иодные кислоты слабые: орто-иодная кислота ($K_1 = 2,45 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 4,3 \cdot 10^{-9}$) по третьей ступени ($K_3 = 10^{-15}$) слабее воды. Однако наличие одного концевого атома кислорода повышает кислотность H_5IO_6 по сравнению с теллуровой кислотой H_6TeO_6 в 1 млн раз. Константы диссоциации H_5IO_6 по 4-ой и 5-ой ступеням настолько малы, что в водных щелочных растворах возможно оттитровать только первые три протона, что соответствует образованию кислых солей NaH_4IO_6 , $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ и $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$. При $\text{pH} < 7$ анионы кислых солей находятся в равновесии друг с другом и с полиметапериодат-ионами:

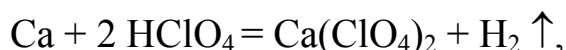


В слабощелочных растворах преобладает дигидроортопериодат-ион $\text{H}_2\text{IO}_6^{3-}$. Средние ортоиодаты щелочных металлов удается получить лишь при большом избытке щелочи или при нагревании кислых солей с пероксидом натрия:



Средние периодаты некоторых переходных металлов удается выделить из раствора благодаря очень низкой растворимости (Ag_5IO_6).

Все высшие кислородные кислоты галогенов проявляют окислительные свойства (Рис.8.7). Термодинамически наиболее сильным окислителем является бромная кислота и ее соли – перброматы, а самым слабым – иодная. Однако на практике, разбавленные растворы хлорной и бромной кислот практически не проявляет окислительных свойств аниона. Они реагирует с активными металлами с выделением водорода,



В водном растворе хлорная кислота не окисляет хлориды и нитриты. В случае же H_5IO_6 , который термодинамически как окислитель более слабый, подобные реакции мгновенно протекают в растворе:



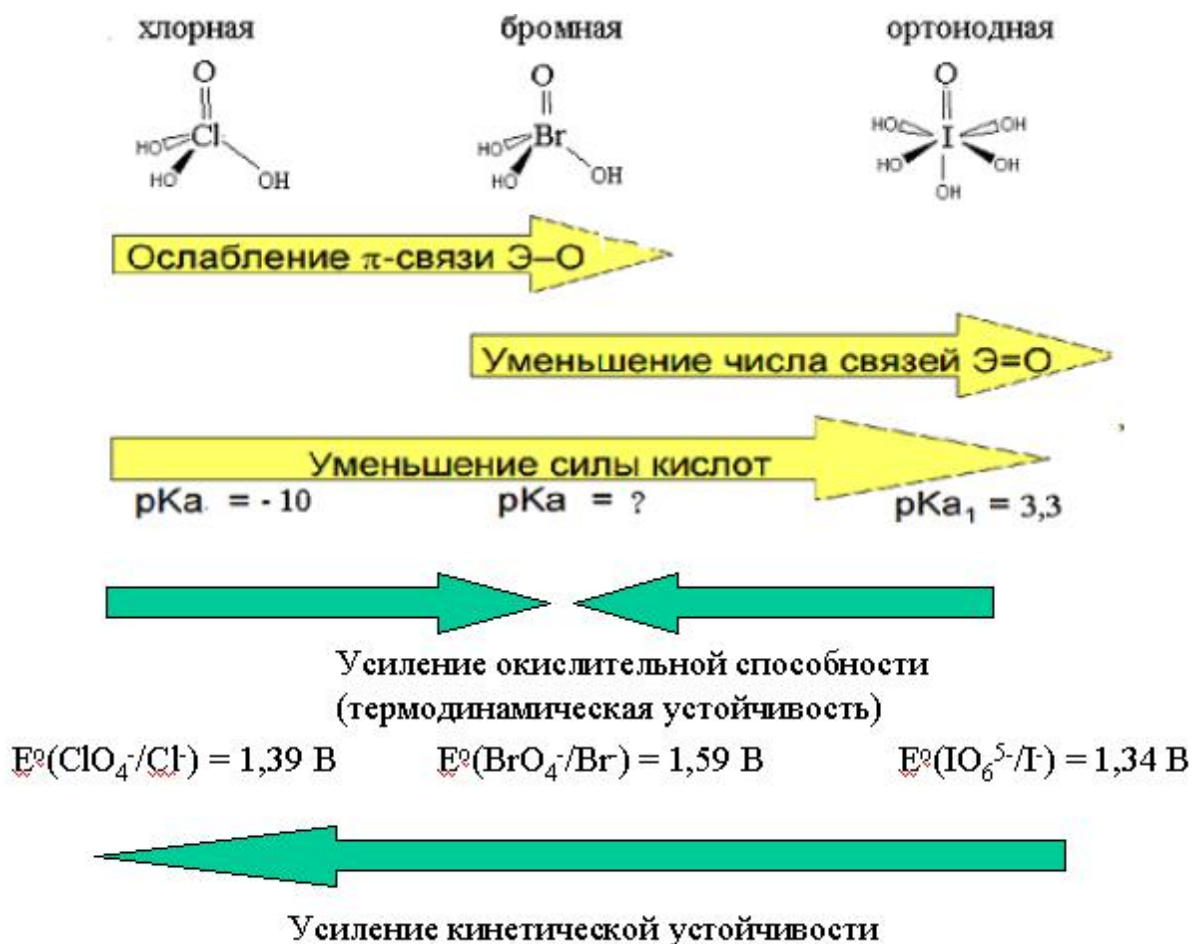


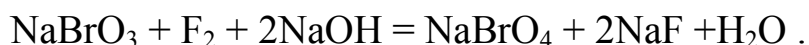
Рис. 8.7. Сравнение свойств высших кислородсодержащих кислот галогенов

При объяснении реальной реакционной способности важно помимо термодинамического учитывать и кинетический фактор. Термодинамический фактор характеризуется величиной энергии Гиббса ΔG или стандартного электродного потенциала E^0 . Он характеризует благоприятность протекания окислительно-восстановительного процесса. Кинетический фактор определяется механизмом реакции, он зависит от скорости переноса электрона от восстановителя к окислителю, и эта скорость в разных случаях может заметно отличаться. Так, центральный атом хлора в перхлорат-ионе сильно экранирован четырьмя кислородами. Возможность повышения координационного числа у хлора – элемента III периода – исключена, а нарушение высокой тетраэдрической симметрии перхлорат-иона путем его протонирования невыгодно. Поэтому в водных растворах скорость электронного переноса на перхлорат-ион оказывается крайне низкой, а окислительно-восстановительные реакции с его участием не протекают. Большой радиус брома делает тетраэдр в пербромате BrO_4^- более доступным для атаки, поэтому он кинетически менее стабилен.

Наиболее легко электронный перенос происходит на периодат: этому способствует большой размер атома иода, октаэдрическая геометрия и способность к протонированию. Именно поэтому как окислители в растворах наиболее удобны периодаты.

В отсутствие воды действуют другие механизмы электронного переноса, которые снимают кинетические барьеры. Поэтому твердый перхлорат реально превосходит периодат, хотя и уступает хлорату. Так, перхлораты калия и аммония наряду с бертолетовой солью находят применение в пиротехнике.

Долгое время считали, что перброматы не существуют, а их синтез провести невозможно. Впервые эти соли были получены при радиоактивном β -распаде селенатов, а лишь затем синтезированы окислением броматов фтор или фторидами ксенона в разбавленных щелочных растворах:



Применим знания о термодинамическом и кинетическом вкладе в окислительную активность к анализу кислородных кислот хлора (Рис. 8.8). В ряду $\text{HClO} - \text{HClO}_4$ термодинамическая активность уменьшается, что обусловлено увеличением кратности связи Cl-O , возможностью делокализации электронной плотности. В этом же ряду изменяется и кинетическая активность, что обусловлено ростом стерических затруднений (увеличивается координационное число хлора), стабилизацией аниона (рост силы кислот). В этом случае оба фактора действуют согласовано и находятся в диссонансе с формальным увеличением степени окисления.

5. Межгалогенные соединения

Атомы галогенов образуют друг с другом межгалогенные соединения (интергалогениды). Например, при взаимодействии иода с хлором (рис. 8.9) могут быть получены два вещества: рубиново-красный монохлорид иода ICl (т.пл. 27°C) и оранжево-красный трихлорид ICl_3 (т.пл. 101°C). Хлорирование иода сначала приводит к жидкой эвтектике $\text{I}_2\text{-ICl}$ цвета, затем к монохлориду. При дальнейшем пропускании хлора образуется жидкая эвтектика ICl-ICl_3 , которая в избытке хлора превращается в трихлорид.



Рис. 8.8. Сравнение свойств кислородных кислот хлора

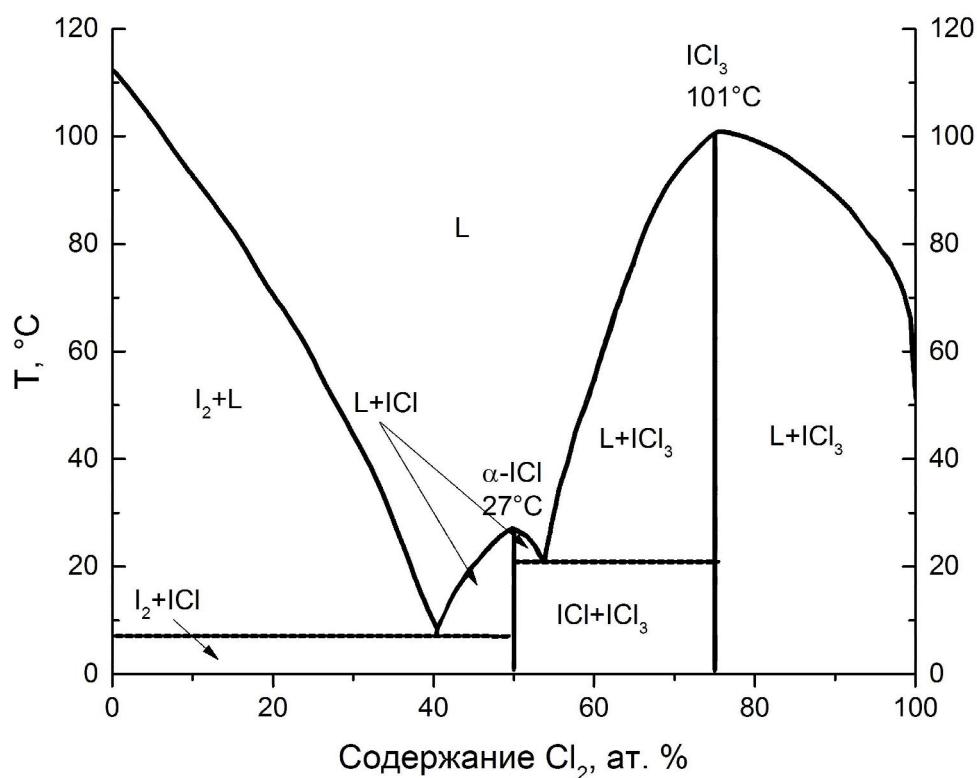
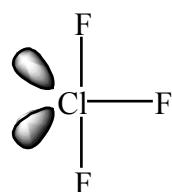
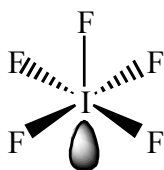


Рис. 8.9. Фазовая диаграмма системы $\text{I}_2 - \text{Cl}_2$

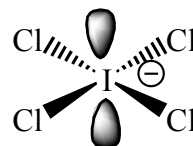
Другие интергалогениды также получают прямым синтезом. Все они представляют собой летучие твердые вещества молекулярного строения, некоторые из них (ICl_3) димеризованы.



ClF_3 (AB_3E_2)



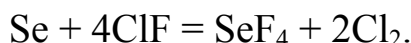
IF_5 (AB_5E)



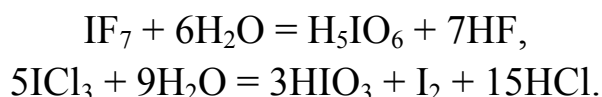
ICl_4^- (AB_4E_2)

Прочность связи в молекулах интергалогенидов возрастает при увеличении ее полярности и уменьшении степени окисления центрального атома. При хранении это вещество разлагается на ICl и I_2 , поэтому ему категорически нельзя запаивать в ампулы! Подобно галогенам интергалогениды токсичны!

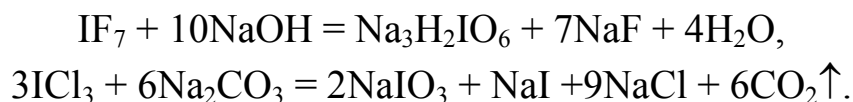
Фториды хлора ClF и ClF_3 используют как мощные фторирующие агенты:



Все межгалогенные соединения необратимо разлагаются водой. Сначала гидролиз протекает без изменения степени окисления, но если один из продуктов неустойчив, происходит диспропорционирование:



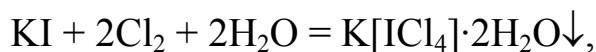
Чем полярнее молекула интергалогенида, тем полнее протекает гидролиз. Наименее полярный хлорид брома BrCl при охлаждении может быть выделен из водного раствора в виде клатрата. Гидролиз усиливается в присутствии щелочей и карбонатов:



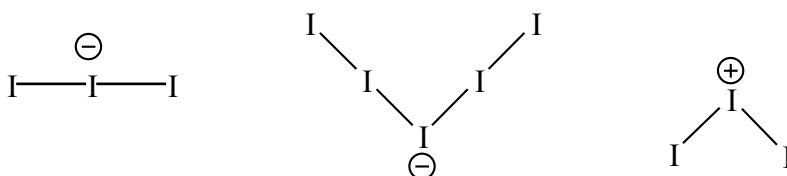
Будучи кислотами Льюиса, интергалогениды способны присоединять галогенид-ионы, образуя анионные комплексы, устойчивые в растворе при высокой концентрации галогеноводородной кислоты. Так, из раствора трихлорида иода в концентрированной соляной кислоте на холоду кристаллизуются жето-оранжевые кристаллы гидрата тетрахлоройодной кислоты:



В присутствии больших однозарядных катионов из раствора можно выделить тетрахлориодаты, например, желтые игольчатые кристаллы тетрахлороиодата калия $\text{K}[\text{ICl}_4]$ плавящиеся с разложением. Эту соль получают в солянокислой среде окислением иодида калия (хлором или бетолетовой солью) восстановлением иодата:



Атомы иода образуют устойчивые полииодиды, а также катионные формы:



Известна полииодидная цепочка из 29 атомов иода: I_{29}^{3-} . В растворе существует равновесие между различными формами, которым управляет катион. Чем крупнее катион, тем более протяженный полииодид-ион удастся закристаллизовать. Известны случаи одновременного выделения из раствора нескольких различных анионов. Известен комплекс лютеция с краун-эфиром дибензо-18-краун-6, содержащий в своем составе четыре различных полииодид-иона: I_3^- , I_5^- , I_8^{2-} , I_{12}^{2-} . Ярκο-синяя окраска крахмала вызвана вхождением внутрь спиралевидных молекул амилозы молекул иода и различных полииодид-ионов (Рис. 8.10).

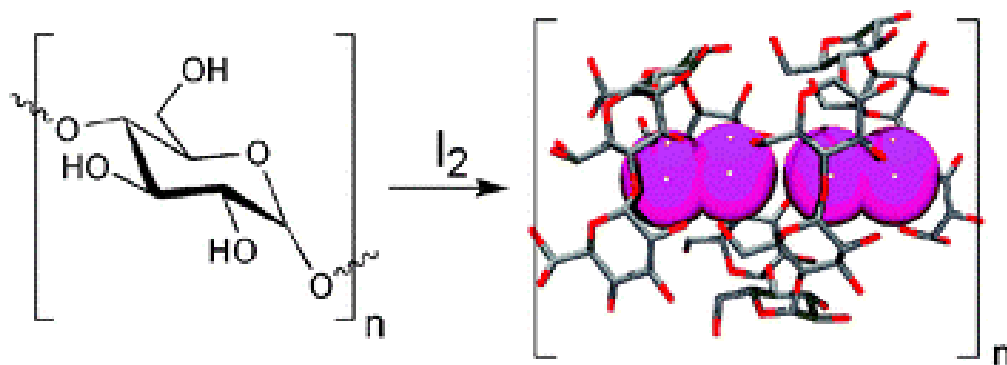


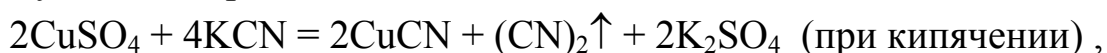
Рис. 8.10. Возникновение окраски крахмала при вхождении внутрь спиралевидной молекулы амилозы иода и полииодид-ионов

6. Псевдогалогены и родственные им соединения

Дициан $(\text{CN})_2$ (темпл $-34,4^\circ\text{C}$, раств $1,05 \text{ г}/100 \text{ г}$ воды при 20°C), а также неустойчивый дирофан $(\text{CNS})_2$ (темпл -2°C , хорошо раств в воде) по некоторым свойствам напоминают галогены. Так, при реакции со щелочью дициан диспропорционирует:

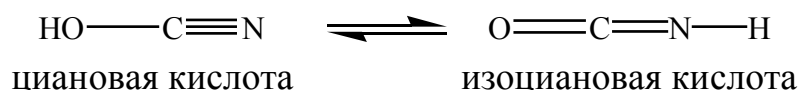


а образующийся при этом цианид CN^- , как и I^- восстанавливает соли меди:

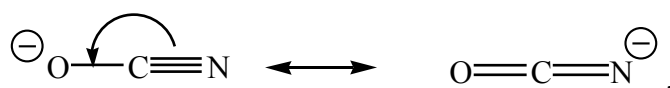


осаждают ионы серебра ($\text{AgCN}\downarrow$), постепенно окисляются на воздухе, превращаясь в цианаты, образуют комплексы с ионами переходных металлов. Цианидная и роданидная группировки могут быть ковалентно связаны с галогенами (ClCN – хлорциан) или другими неметаллами: $\text{P}(\text{CNO})_3$ – цианат фосфора(III). Однако в свойствах галогенов и псевдогалогенов есть много отличий: псевдогалогены неустойчивы, горючи, а синильная HCN ($\text{pK}_a = 9,3$) и циановая HOCN ($\text{pK}_a = 3,57$) кислоты – слабые (роданистоводородная HSCN – сильная: $\text{pK}_a = -1$).

Синильная кислота – легколетучая ядовитая жидкость (т. кип $25,7^\circ\text{C}$), неограниченно растворимая в воде. Циановая кислота в свободном виде не выделена, а в растворах она находится в равновесии со своим таутомером – изоциановой кислотой:

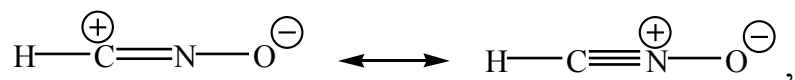


Обе кислоты при нейтрализации переходят в цианат-ион



который имеет два донорных центра – кислород и азот. Жесткие кислоты Пирсона он координирует через атом кислорода, а мягкие – через азот. Так, известен только цианат натрия и только изоцианат ртути(II). Для некоторых металлов (серебро) возможно образование обеих солей.

Циановой и изоциановой кислотам изомерна неустойчивая фульминовая (гремучая) кислота



образующая соли – фульминаты. Фульминаты легко разлагаются со взрывом, поэтому их используют в качестве инициирующих взрывчатых веществ:



Глава 9. Химия элементов 18-ой группы.

1. Общая характеристика.

Элементы 18-ой группы называют инертными, или благородными газами. Электронная конфигурация первого представителя группы – гелия – состоит из полностью заполненного электронами 1s-подуровня. В атомах остальных инертных газов на внешнем уровне находится восемь валентных электронов, что соответствует устойчивой электронной конфигурации – октету (табл.9.1).

Таблица 9.1. Свойства элементов 18 группы.

Свойство	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Электронная конфигурация в основном состоянии	$1s^2$	$[\text{He}]2s^22p^6$	$[\text{Ne}]3s^23p^6$	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^6$	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^6$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$
Атомный радиус $r_{\text{ат}}$, нм	0,122	0,160	0,192	0,198	0,218	0,22
Первый потенциал ионизации I_1 , кДж/моль	2372	2080	1520	1351	1170	1037
Энергия возбуждения $ns^2np^6 \longrightarrow ns^2np^5(n+1)s^1$ кДж/моль		1601	1110	955	801	656

Благодаря полностью завершённой конфигурации внешнего электронного слоя (у гелия и неона) или наличию октета атомы инертных газов характеризуются высокими значениями энергий ионизации и как следствие, низкой химической активностью. В то же время величины электроотрицательности этих элементов начиная с аргона сопоставимы с значениями электроотрицательности неметаллов 15 – 17 групп (рис. 9.1). Способность атомов этих элементов вступать в химические реакции возрастает с ростом атомного радиуса вследствие ослабления притяжения валентных электронов к ядру. Действительно, при движении вниз по группе последовательно уменьшаются значения энергий возбуждения и энергий ионизации. Энергия ионизации ксенона оказывается меньше аналогичной величины для молекулы кислорода (1180 кДж/моль), что

побудило Бартлетта провести синтез XePtF_6 по методике, разработанной для аналогичной соли оксигенила $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$. К настоящему времени получены лишь химические соединения тяжелых инертных газов – криптона, ксенона и радона.

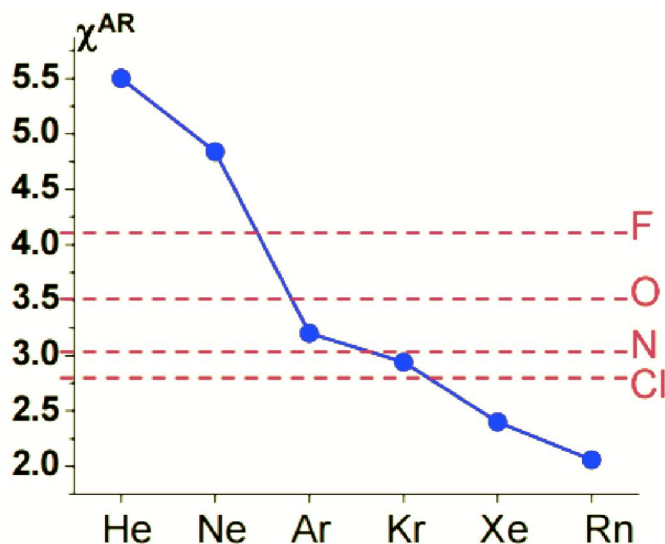


Рис. 9.1. Значения электроотрицательностей (по Оллреду-Рохову) элементов 18 группы

Гелий – второй, после водорода элемент по распространенности во Вселенной. На Солнце значительные количества ядер гелия образуются при ядерном «горении» водорода, поэтому содержание этого элемента во Вселенной постепенно возрастает. Гелий образуется также при альфа-распаде радионуклидов. Он заполняет пустоты в радиоактивных горных породах и минералах, а оттуда попадает в атмосферу. В виде примеси он сопутствует также метану. Основным его источником является природный газ.

Все инертные газы, главным образом, аргон – содержатся в воздухе (Рис. 9.2) , являющимся сырьем для их промышленного получения. Радон радиоактивен.

2. Простые вещества.

2.1. Физические свойства

Все инертные газы не имеют цвета, вкуса и запаха, обладают низкими температурами плавления и кипения (табл. 9.2). Их молекулы

	% об.
He	0.00052
Ne	0.0018
Ar	0.93
Kr	0.0011
Xe	0.0000087

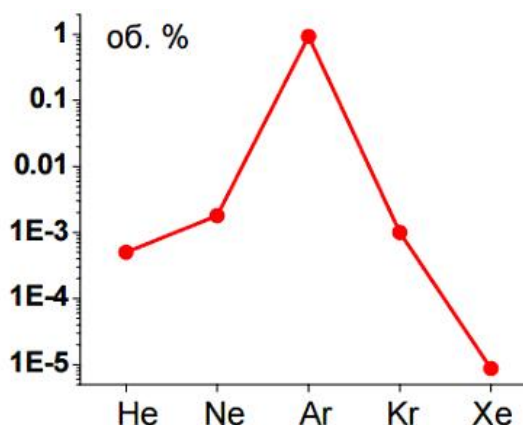


Рис. 9.2. Содержание инертных газов в атмосфере

одноатомны и взаимодействуют друг с другом лишь слабыми лондоновскими силами, возрастающими с ростом атомного радиуса. Кристаллы инертных газов имеют кубическую плотнейшую упаковку из атомов (структура меди). При низких температурах гелий демонстрирует особый тип поведения, проявляющийся в сверхтекучести. При движении вниз по группе резко увеличивается растворимость в воде. Так, если гелий – один из самых малорастворимых в воде газов, то растворимость радона при тех же условиях в несколько раз выше растворимости кислорода.

Таблица 9.2. Свойства простых веществ 18 группы.

Свойство	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Энтальпия испарения $\Delta_{\text{исп}} H^\circ(20^\circ\text{C})$, кДж/моль	2	10	18	36	54	86
Температура плавления $T_{\text{пл}}$, $^\circ\text{C}$	-272,2*	-248,6	-189,4	-157,4	-111,8	-71
Температура кипения $T_{\text{кип}}$, $^\circ\text{C}$	-268,9	-246,1	-185,9	-153,4	-108,2	-62
Содержание в воздухе, %	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,934	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-18}$
Растворимость в воде при 20°C , мл/л воды	8,61	10,5	33,6	59,4	108,1	230

* - под давлением. Гелий – единственное вещество, не существующее в твердом состоянии при атмосферном давлении.

2.2. Химические свойства. Фториды ксенона

Первым доказательством возможности инертных газов вступать в химическое взаимодействие было обнаружение в 1925 г молекулярного иона HeH^+ . Атомы соединены друг с другом одинарной связью, однако из-за низкой поляризуемости ион малоустойчив и легко распадается с образованием атома гелия и протона. Устойчивость гомоядерных катионов Ng_2^{2+} последовательно уменьшается с ростом порядкового номера.

С водой и некоторыми органическими веществами (фенолами) инертные газы образуют клатраты, построенные по типу «гость-хозяин»: $8\text{Ng}@46\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ng} = \text{Ar} - \text{Rn}$), $\text{Ng}@4\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ($\text{Ng} = \text{Xe}, \text{Rn}$), $\text{Ng}@3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ($\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}$). В них инертный газ выступает в роли гостя, заключенного в кристаллическую решетку хозяина, но не связанного с ним ковалентными связями (Рис. 9.3). Клатраты, получаемые путем совместной кристаллизации при высоком давлении, оказываются устойчивыми за счет соответствия формы и размера полости каркаса хозяина размеру сферического атома инертного газа (комплементарность гостя и хозяина). Именно поэтому устойчивость клатратов со льдом возрастает при увеличении размера атома инертного газа, то есть при переходе к радону: чем устойчивее клатрат, тем ниже давление инертного газа над ним.

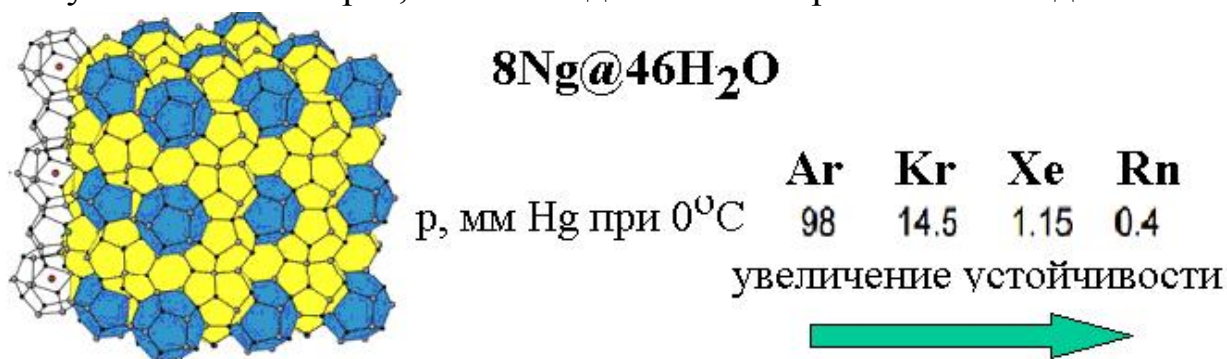


Рис. 9.3. Клатрат $8\text{Ng}@46\text{H}_2\text{O}$

Истинные химические соединения получены лишь для криптона, ксенона и радона. Первое соединение было получено Н. Бартлеттом в 1962 г. Ученый приписал ему формулу $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$, но спустя десятилетия признал, что вещество оказалось смесью, состоящей преимущественно из $\text{XeF}[\text{Pt}_2\text{F}_{11}]$. Лучше всего изучена химия ксенона, так как соединения криптона крайне неустойчивы, а радон радиоактивен.

Взаимодействие ксенона со фтором приводит к образованию смеси фторидов, в которой в зависимости от условий проведения реакции преобладает ди-, тетра- или гексафторид. (Рис. 9.4(а – в)).

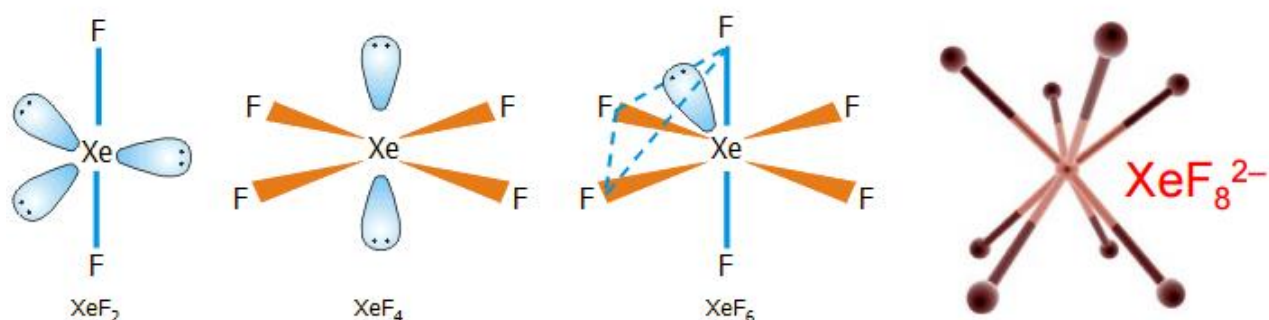
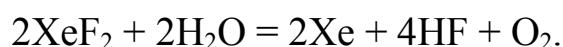


Рис. 9.4. Строение молекул XeF_2 (а), XeF_4 (б), XeF_6 (динамическая модель с мигрирующей электронной парой) (в), XeF_8^{2-} (г)

Фториды ксенона представляют собой бесцветные легко летучие кристаллические вещества, легко гидролизующиеся. Дифторид ксенона образует неустойчивые растворы, которые в течение нескольких часов разлагаются:



Тетра- и гексафторид ксенона гораздо более чувствительны к влаге воздуха –при попадании в воду они мгновенно гидролизуются с образованием оксида XeO_3 :



Фториды ксенона имеют молекулярное строение. Строение их молекул может быть предсказано при помощи модели Гиллеспи. В соответствии с ней XeF_2 – является линейной молекулой с тремя неподеленными электронными парами, лежащими в экваториальной плоскости (тип AB_2E_3), XeF_4 имеет форму квадрата с двумя неподеленными парами (тип AB_4E_2), а XeF_6 – искаженного октаэдра с одной неподеленной парой электронов (тип AB_6E). Свободные молекулы XeF_6 известны лишь в расплаве, где они находятся в равновесии с тримерами $[\text{XeF}_6]_3$. Твердый гексафторид – полимер, состоящий из фрагментов XeF_5 и атомов фтора, связывающих их друг с другом.

Метод МО описывает образование фторидов ксенона с позиций трехцентровых четырехэлектронных связей. Например, в образовании молекулы XeF_2 участвуют p_x -орбитали атома ксенона и двух атомов фтора (Рис. 9.5.). Их взаимодействие приводит к возникновению трех σ -

молекулярных орбиталей – связывающей, несвязывающей и разрыхляющей, первые две из которых оказываются заполненными электронами. Порядок связи, таким образом, оказывается равным единице, что согласуется со спектральными данными.

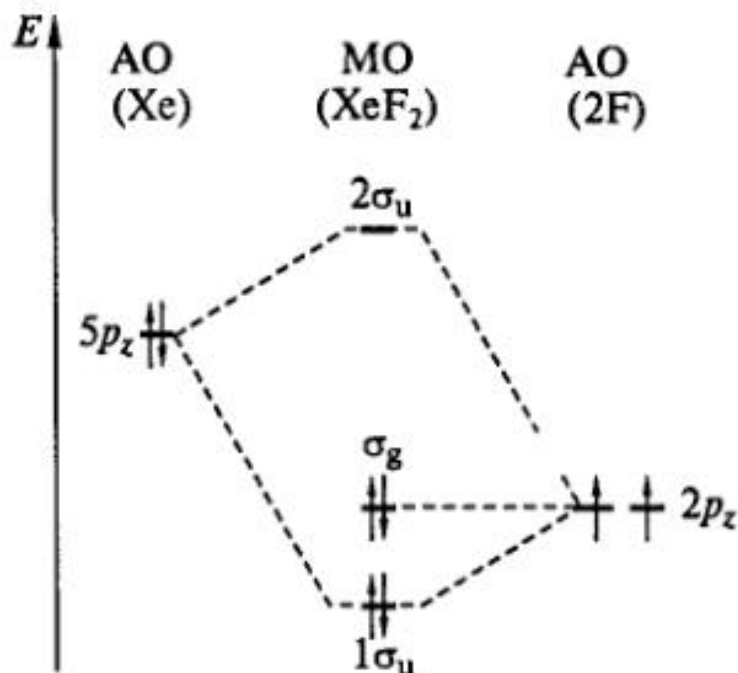
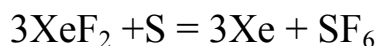
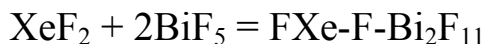


Рис. 9.5. Схема молекулярных орбиталей молекулы XeF₂

Фториды ксенона являются сильными окислителями. Они превращают броматы в перброматы, иодаты – в периодаты, серу – в гексафторид, соли марганца(II) в перманганаты:



Ди- и тетрафторид ксенона способны выступать в качестве лигандов за счет неподеленных электронных пар атомов фтора, придающих молекулам свойства нуклеофила. Примером может служить взаимодействие с пентафторидом висмута, приводящее к комплексному соединению (рис. 9.6):



Взаимодействием ксенона с фторидным соединением золота при высоком давлении и низкой температуре в 2000 году было случайно получено первое соединение со связью Au-Xe: темно-красные кристаллы $[\text{AuXe}_4]^{2+}[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$.

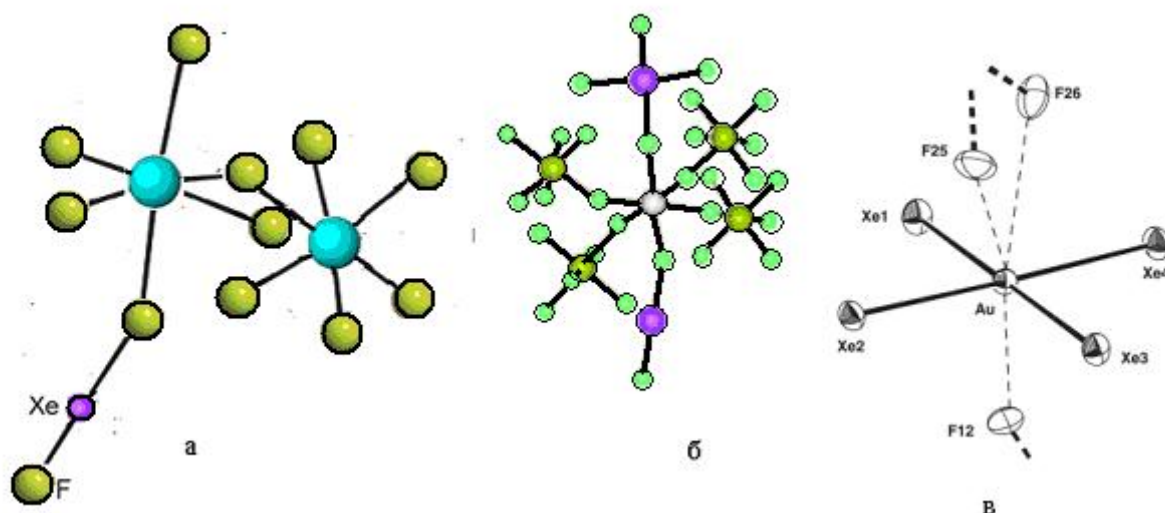
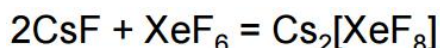


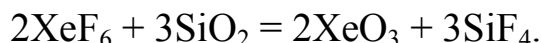
Рис. 9.6. Комплексы фторидов ксенона: (а) $\text{FXe-F-Bi}_2\text{F}_{11}$, (б) $\text{Mg}(\text{XeF}_2)(\text{XeF}_4)(\text{AsF}_6)_4$, (в) $[\text{AuXe}_4]^{2+}[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$

Льюисову кислотность фториды ксенона проявляют в реакциях с фторид-ионами. Так, гексафторид ксенона образует октафтороксенат (рис. 10.4 г), устойчивый до 450°C :



Для криптона известны лишь соединения со фтором в степени окисления +2. Фторид KrF_2 образуется из простых веществ при температуре жидкого азота.

Кислородные соединения инертных газов известны лишь для ксенона. Ксенон образует два оксида – XeO_3 и XeO_4 , оба чрезвычайно неустойчивые и легко взрываются от малейшего сотрясения. Оксид XeO_3 образуется при гидролизе тетра- и гексафторидов или при действии гексафторида на оксид оксид кремния:



В свободном виде он представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Его водные растворы не изменяют окраски индикаторов, хотя в присутствии щелочи образуются соли ксеноновой кислоты – ксенаты.

Удалось выделить лишь кислые ксенаты щелочных металлов состава MNXeO_4 , которые при добавлении избытка щелочи диспропорционируют:



Так получают перксенаты – соли перксеноновой кислоты H_4XeO_6 . Они содержат ион $[\text{XeO}_6]^{4-}$, имеющий октаэдрическую геометрию. Соли щелочных металлов в водных растворах устойчивы лишь в

сильнощелочной среде, но сильно гидролизованы. Например, при pH 11 – 13 преобладает ион H_3XeO_6^- , дальнейшее уменьшение pH приводит к их восстановлению до ксенатов:



Действием на перксенаты 100%-ной серной кислоты получают высший оксид ксенона XeO_4 :



Он представляет собой бесцветный газ, самопроизвольно взрывающийся. Чуть более устойчивы его растворы в донорных растворителях (BrF_5 , HF) – их можно хранить при температуре -33°C . Молекула XeO_4 представляет собой правильный тетраэдр. Тетраоксид ксенона и перксенаты – одни из самых сильных окислителей (рис. 9.7).

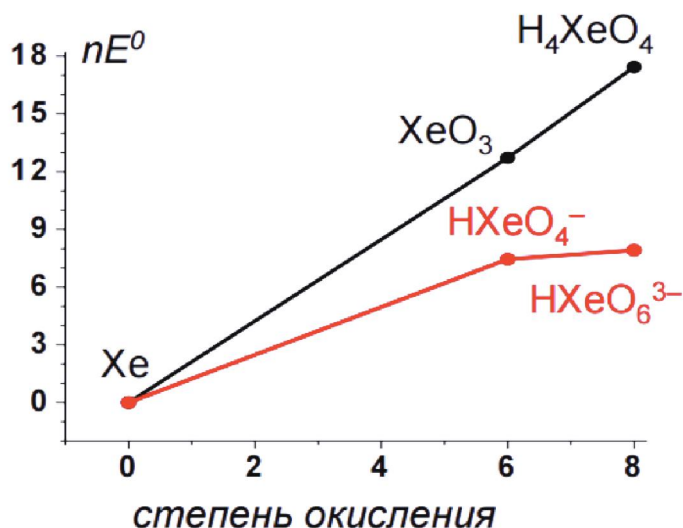


Рис. 9.7. Диаграмма Фроста для ксенона