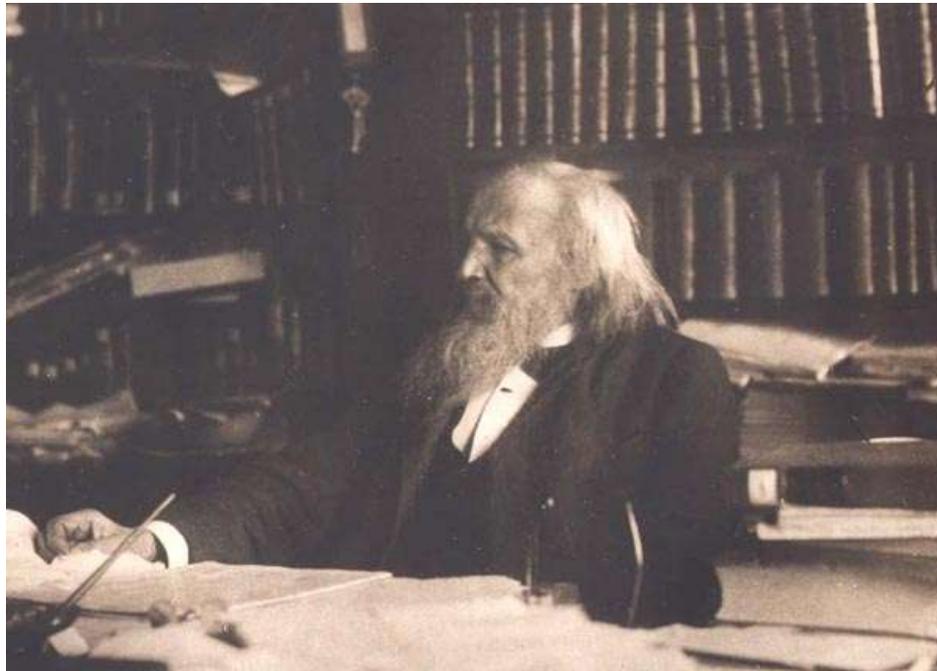


Глава I

Периодический закон и Периодическая система элементов Д. И. Менделеева



ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

Свойства простых веществ и соединений, которые они образуют, находятся в *периодической зависимости* от величины атомного номера элемента.

В основу современной классификации элементов положен главный признак – электронная конфигурация атомов.

Периодический закон был сформулирован почти за полстолетия до открытия электрона

ОФИЦИАЛЬНАЯ ПС ЭЛЕМЕНТОВ ИЮПАК

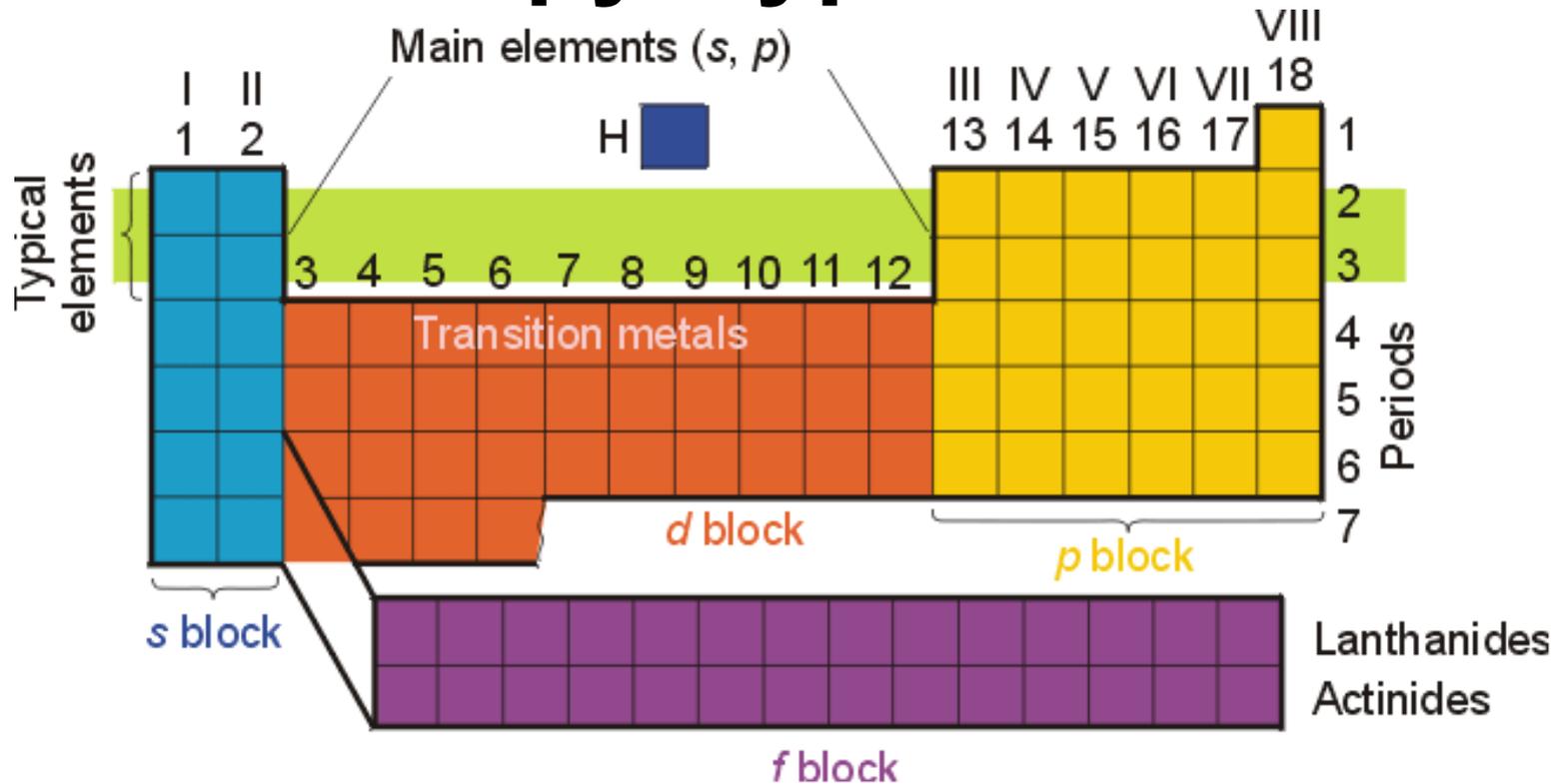
(2007 г.)

Periodic Table of the Elements

GROUP																		VIII									
IA												IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII			IB	IIB	IIIA	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII
1	H																										
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne									
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar									
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr									
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe									
6	Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn									
7	Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub															
			57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71										
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu										
			89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103										
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr										

${}_{110}\text{Ds}$ – darmstadtium; ${}_{111}\text{Rg}$ - roentgenium

Структура ПС



Лантаниды (лантаноиды) – 4f-элементы (*ид* – от греч. *следующий за*; *оид* – от греч. *подобный*).

Аналогично **актиниды (актиноиды)** – 5f-элементы.

Галогены – элементы 17 группы.

Халькогены – элементы 16 группы.

Пниктогены – элементы 15 группы

Закономерности изменения свойств атомов и ионов

Одна из основных характеристик атомов и ионов – их размеры.

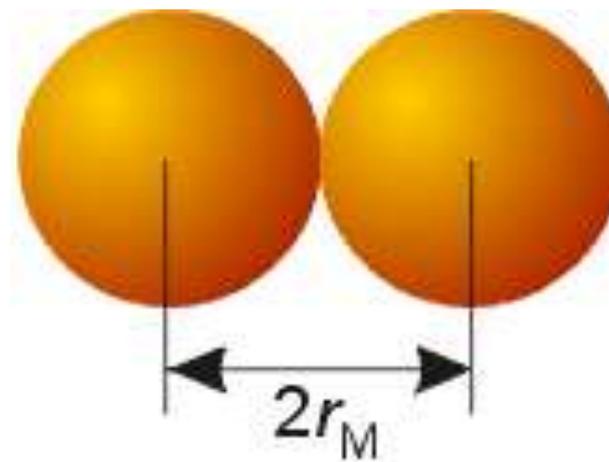
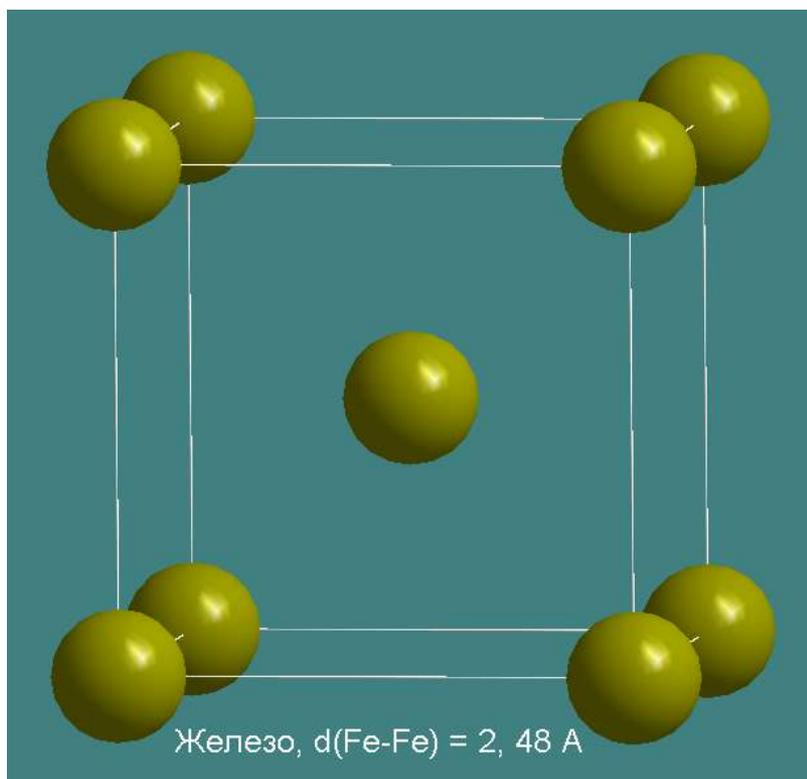
Строение соединений – расположение атомов в пространстве (расстояния между атомами, углы).

Единица измерения расстояний – 1 Å

Методы определения строения – *рентгеноструктурный анализ (РСА)*, электронография, нейтронография и некоторые другие

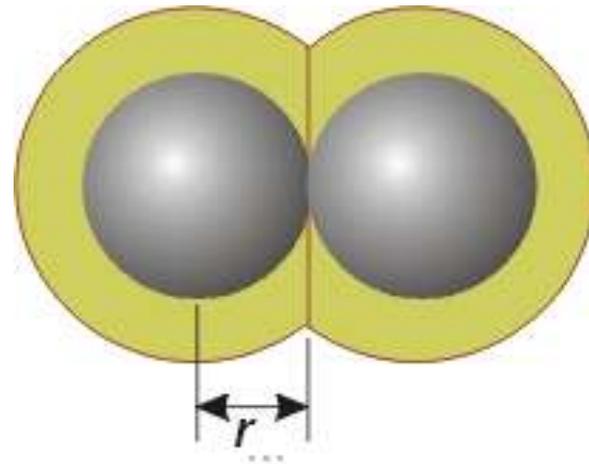
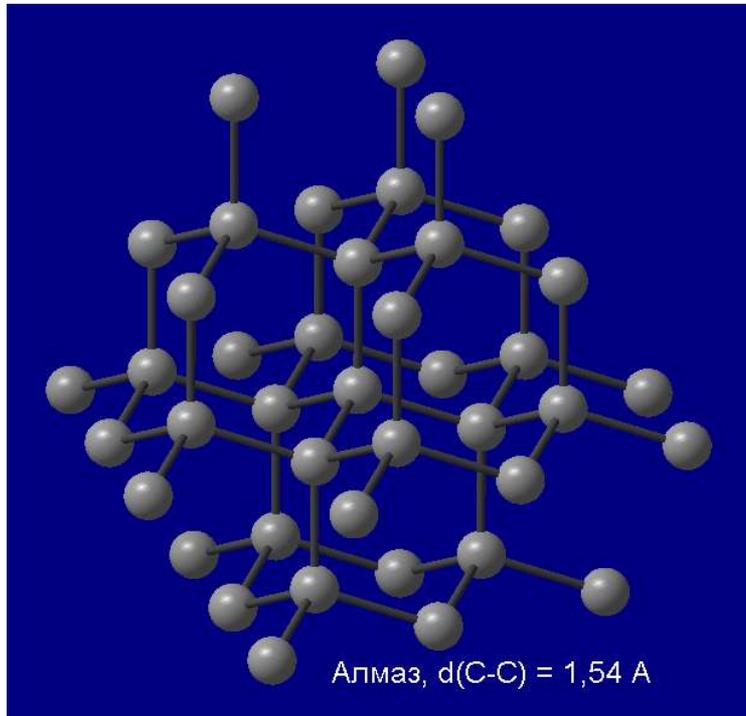
Металлический радиус

Металлический радиус (для металлов) – половина расстояния между ядрами соседних атомов.



Ковалентный радиус

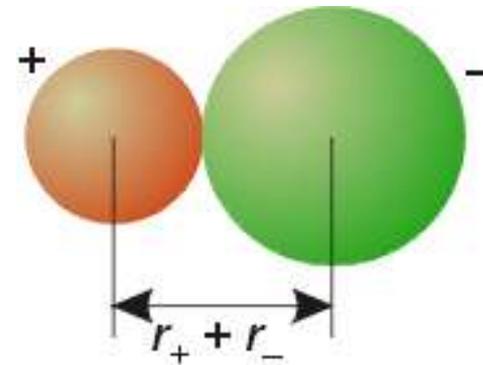
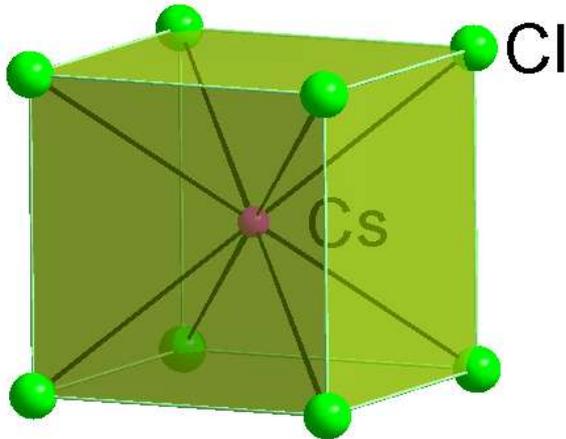
Ковалентный радиус (для неметаллов) – половина расстояния между ядрами соседних атомов.



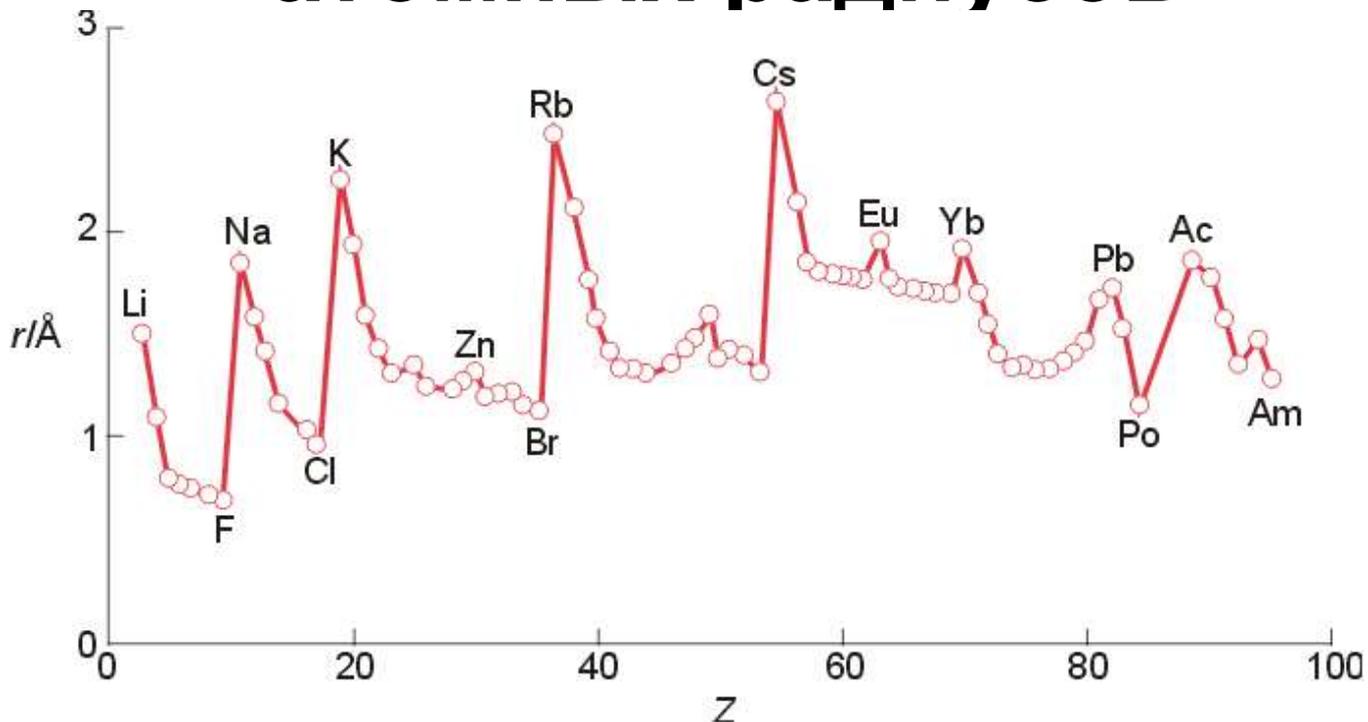
Металлический радиус и ковалентный радиус называют атомными радиусами

Ионный радиус

Ионный радиус (для ионных соединений) – пример CsCl: из данных PCA определяют карту электронной плотности и там, где минимум электронной плотности на прямой Cs–Cl, проводят границу между Cs⁺ и Cl⁻:



Закономерности изменения атомных радиусов



Атомный радиус уменьшается в периоде при увеличении атомного номера:

$\text{Li}(1s^2 2s^1) \rightarrow \text{F}(1s^2 2s^2 2p^5)$ – валентные электроны занимают орбитали одной оболочки, но увеличивается заряд ядра.

Атомный радиус увеличивается в группе при увеличении атомного номера:

$\text{Li}([\text{He}]2s^1) \rightarrow \text{Cs}([\text{Xe}]5s^1)$ – валентные электроны занимают орбитали с большим главным квантовым числом

Закономерности изменения ионных радиусов

Li⁺ 0.59(4) 0.76(6)	Be²⁺ 0.27(4)	B³⁺ 0.12(4)			N³⁻ 1.71	O²⁻ 1.35(2) 1.38(4) 1.40(6) 1.42(8)	F⁻ 1.28(2) 1.31(4) 1.33(6)
Na⁺ 0.99(4) 1.02(6) 1.16(8)	Mg²⁺ 0.49(4) 0.72(6) 0.89(8)	Al³⁺ 0.39(4) 0.53(6)			P³⁻ 2.12	S²⁻ 1.84(6)	Cl⁻ 1.67(6)
K⁺ 1.38(6) 1.51(8) 1.59(10) 1.60(12)	Ca²⁺ 1.00(6) 1.12(8) 1.28(10) 1.35(12)	Ga³⁺ 0.62(6)			As³⁻ 2.22	Se²⁻ 1.98(6)	Br⁻ 1.96(6)
Rb⁺ 1.49(6) 1.60(8) 1.73(12)	Sr²⁺ 1.16(6) 1.25(8) 1.44(12)	In³⁺ 0.79(6) 0.92(8)	Sn²⁺ 1.22(8)	Sn⁴⁺ 0.69(6)		Te²⁻ 2.21(6)	I⁻ 2.06(6)
Cs⁺ 1.67(6) 1.74(8) 1.88(12)	Ba²⁺ 1.49(6) 1.56(8) 1.75(12)	Tl³⁺ 0.88(6)					

В таблице ионные радиусы приведены в Å, в скобках указано КЧ

Закономерности изменения ионных радиусов

Ионный радиус зависит от координационного окружения (**КЧ**) – чем больше КЧ, тем больше радиус.

В пределах периода размеры анионов больше размеров катионов (упрощенно: **катионы – маленькие, анионы – большие**).

Ионный радиус увеличивается в группе при увеличении атомного номера: Li^+ ([He] \rightarrow Cs^+ ([Xe]).

Изоэлектронные катионы – **Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}** имеют одинаковую электронную конфигурацию [Ne], но отличаются зарядом, ионный радиус сильно уменьшается.

Изоэлектронные анионы – **P^{3-} , S^{2-} , Cl^-** имеют одинаковую электронную конфигурацию [Ar], но отличаются зарядом, ионный радиус уменьшается

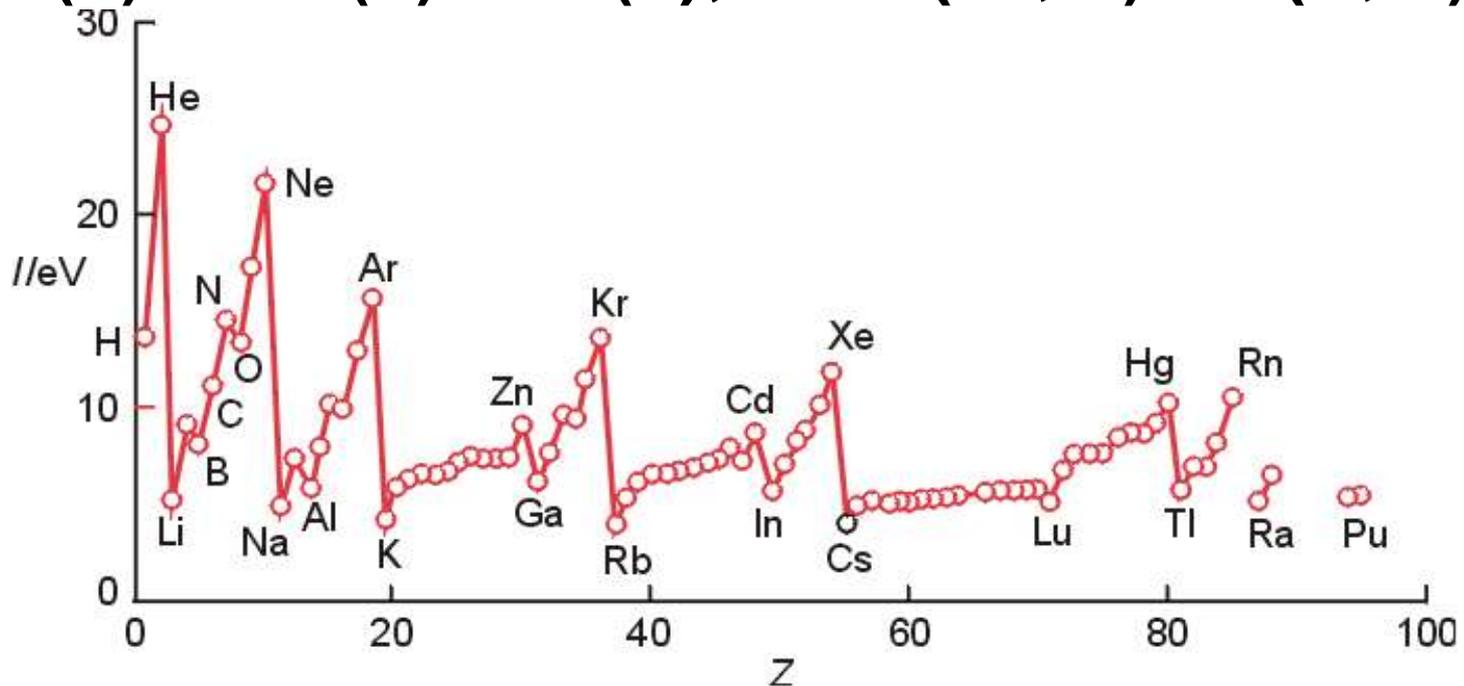
Закономерности изменения ионных радиусов для переходных металлов

В периоде Ti^{2+} (1,00 Å) \rightarrow Ni^{2+} (0,83 Å) – уменьшение радиуса катиона, но различия небольшие.

Зависимость от заряда: Fe^{2+} (0,75 Å) \rightarrow Fe^{3+} (0,69 Å). Больше положительный заряд, меньше ионный радиус

Энергия ионизации

Энергия ионизации атома (или иона) (I , эВ) – минимальная энергия для удаления электрона от атома (или иона), находящегося в газообразном состоянии:



Максимальное значение I имеют инертные газы, минимальные – щелочные металлы

Энергия ионизации

Горизонтальная периодичность – в пределах одного периода значения I увеличиваются, так как увеличивается заряд ядра.

Вертикальная периодичность – в пределах одной группы значения I уменьшаются (не сильно): например, Li ($[\text{He}]2s^1$) \rightarrow Cs ($[\text{Xe}]6s^1$).

Примеры отклонений в плавном изменении значений I :
Be – 9,32 эВ, B – 8,30 эВ. Различия в электронном строении – у B один электрон находится на 2p-орбитали, p-орбитали более диффузные по сравнению с s-орбиталями.

N – 14,53 эВ, O – 13,62 эВ. Катион O^+ имеет три электрона на 2p-уровне (p-уровень заполнен ровно на половину – это выгодно энергетически)

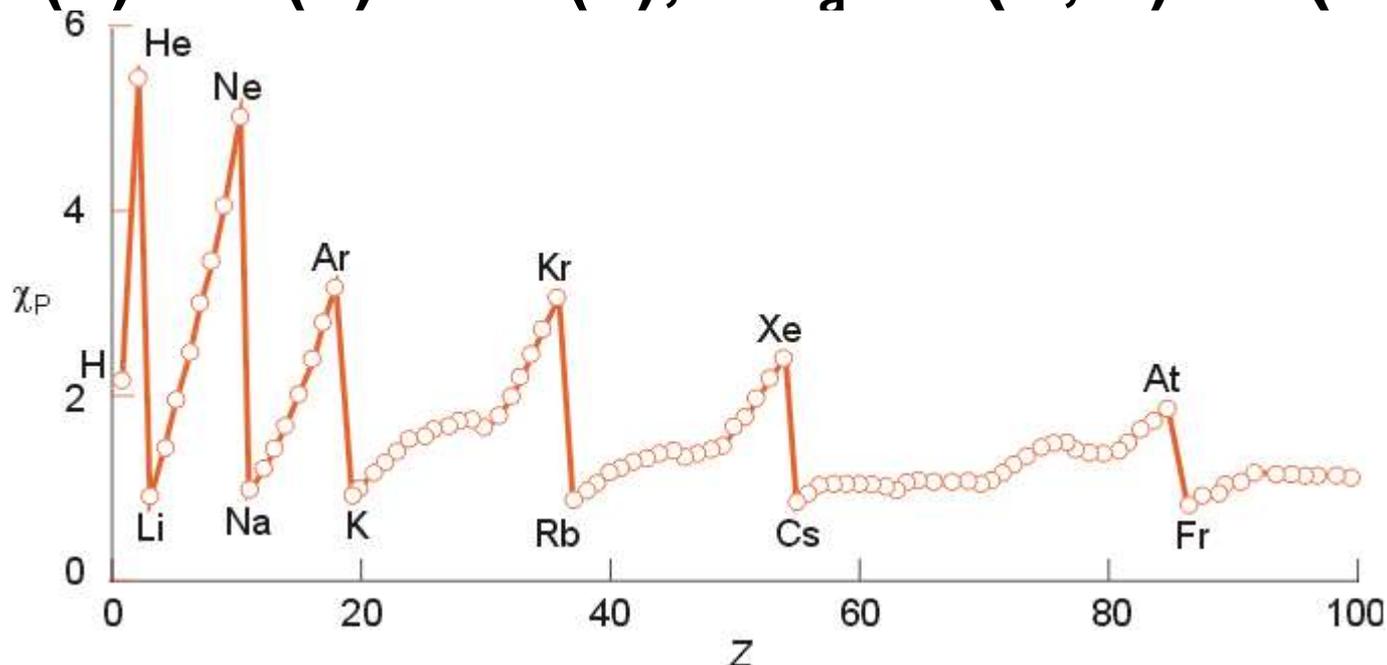
Электроотрицательность

Электроотрицательность (χ) – способность элемента притягивать электроны, когда элемент входит в состав химических соединений.

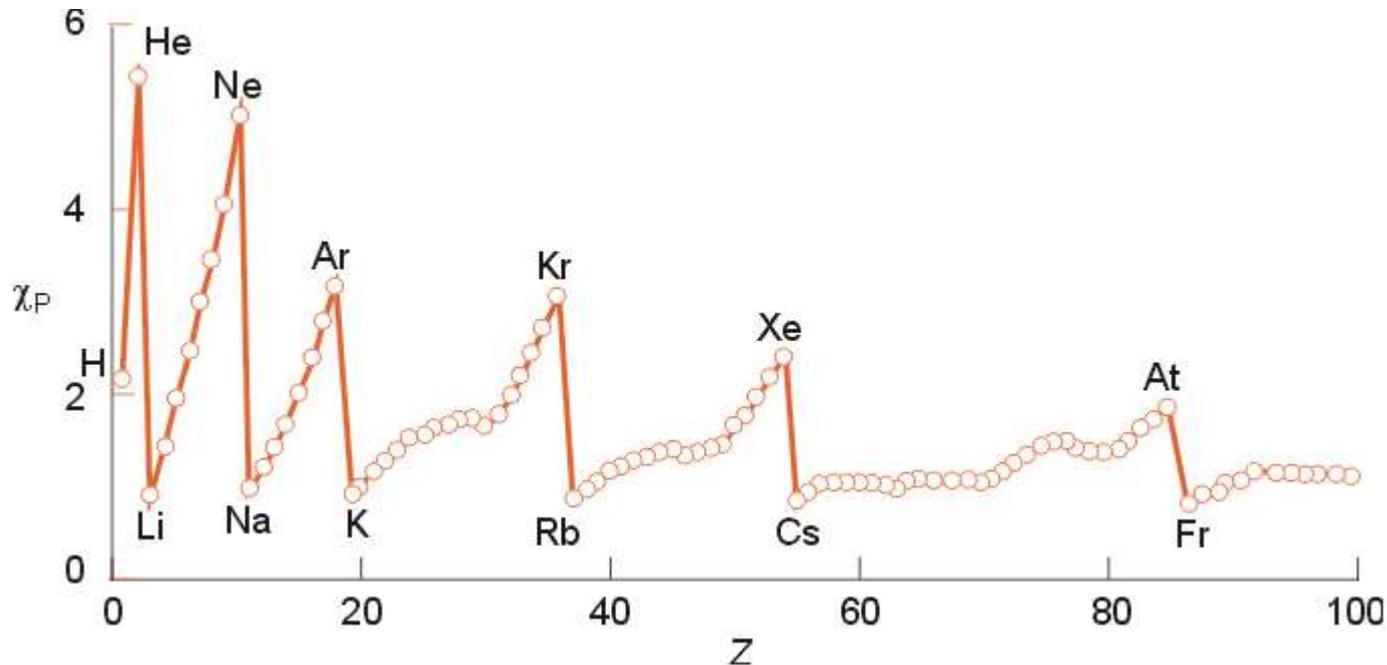
Определение электроотрицательности по Малликену:

$$\chi_M = \frac{1}{2}(I + E_a)$$

Сродство к электрону (E_a , эВ) :



Электроотрицательность



Электроотрицательность увеличивается в периоде при увеличении атомного номера элемента.
Электроотрицательность уменьшается в группе при увеличении атомного номера элемента

Закономерности изменения кисотно-основных свойств гидроксидов элементов

Основные свойства: $\text{ЭОН} \rightarrow \text{Э}^+ + \text{ОН}^-$

Кислотные свойства: $\text{ЭОН} \rightarrow \text{ЭO}^- + \text{H}^+$

Гидроксид	Ионный радиус Э^{2+}	Свойства
$\text{Be}(\text{OH})_2$	0,27 Å	Амфотерный
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	0,49 Å	Основание средней силы
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1,00 Å	Сильное основание
$\text{Sr}(\text{OH})_2$	1,16 Å	Сильное основание
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	1,49 Å	Сильное основание

Изменение по группе: увеличение ионного радиуса приводит к ослаблению связи с ОН^-

Закономерности изменения кисотно-основных свойств гидроксидов элементов

Гидроксид	Ионный радиус Э^{n+}	Свойства
NaOH	0,99 Å	Сильное основание
Mg(OH) ₂	0,49 Å	Основание средней силы
Al(OH) ₃	0,39 Å	Амфотерный
Si(OH) ₄		Слабая кислота

Уменьшение основных свойств коррелирует с увеличением заряда катиона и уменьшением радиуса катиона

Кислотные свойства бескислородных кислот

Соединение	Кислотные свойства (K_1 в воде)	Радиус аниона Э^{n-} , Å	Заряд аниона
NH_3	Основание	1,71	-3
H_2O	10^{-16}	1,38	-2
HF	10^{-3}	1,31	-1
H_2O	10^{-16}	1,38	-2
H_2S	10^{-7}	1,84	-2
H_2Se	10^{-4}	1,98	-2
H_2Te	10^{-3}	2,21	-2

Два фактора (изменение радиуса аниона и изменение заряда аниона) действуют в противоположных направлениях.
Главным является изменение заряда аниона

Некоторые закономерности изменения окислительно-восстановительных свойств



Элемент	$E_0, \text{В}$
O	1,23
S	0,14
Se	-0,40
Te	-0,72

Окислительные свойства уменьшаются в ряду $\text{O}_2, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$.
Восстановительные свойства увеличиваются в ряду:
 $\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{Se}, \text{H}_2\text{Te}$.

Аналогичные закономерности для галогенов:



Окислительно-восстановительные свойства соединений элементов в высших степенях окисления

- **Главные элементы – s и p:**

**14 группа: CO_2 , SiO_2 , GeO_2 – практически не являются окислителями;
 PbO_2 – сильный окислитель.**

- **Переходные металлы:**

5 группа: V(V) – окислитель, Nb(V) и Ta(V) не являются окислителями;

6 группа: Cr(VI) – окислитель, Mo(VI) и W(VI) не являются окислителями;

7 группа: Mn(VII) – окислитель, Tc(VII) и Re(VII) не являются окислителями

Диагональная периодичность

$\text{Be}(\text{OH})_2$ – амфотерный	$\text{B}(\text{OH})_3$ – слабая кислота	
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ – слабое основание	$\text{Al}(\text{OH})_3$ – амфотерный	$\text{Si}(\text{OH})_4$ – слабая кислота

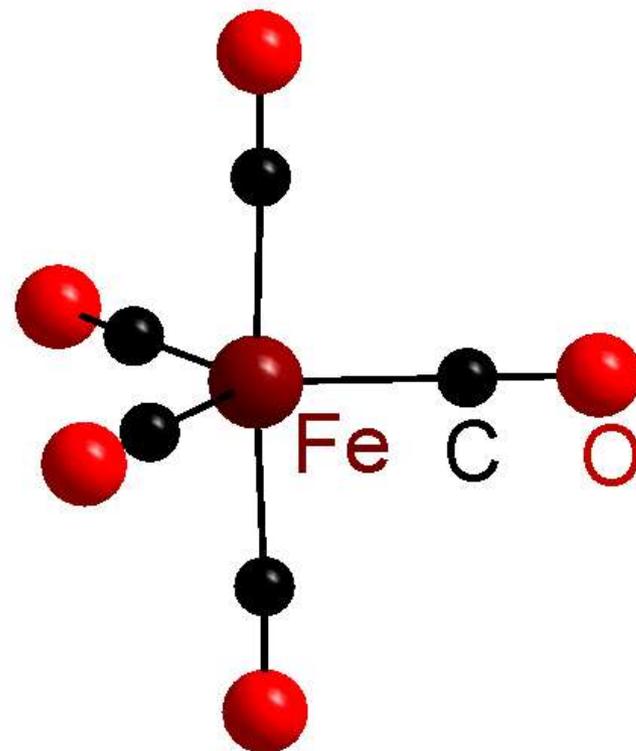
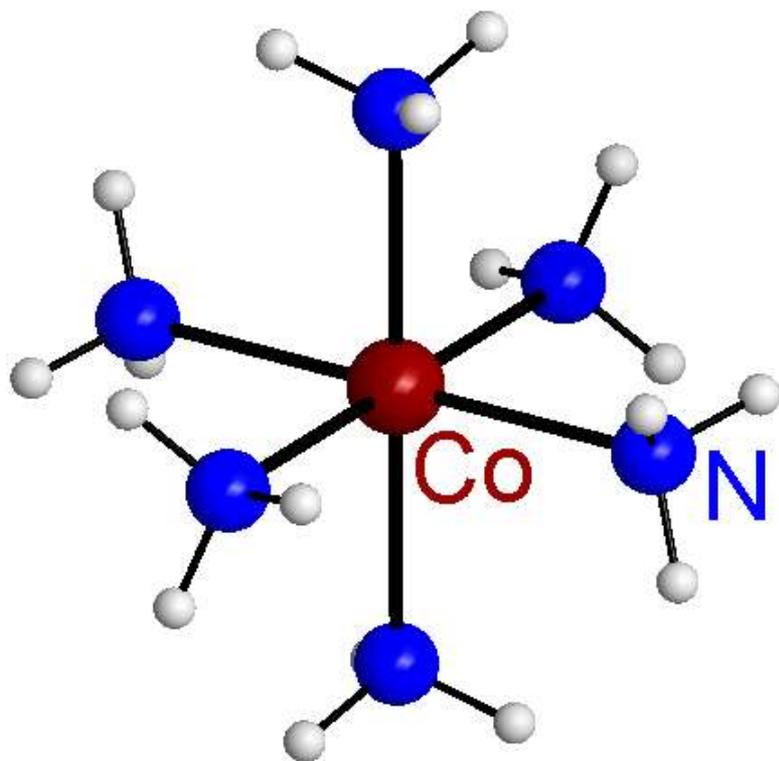
Глава II

Комплексные соединения (КС)

Швейцарский химик Альфред Вернер (1866 – 1919).
Нобелевская премия по химии



Комплекс содержит центральный атом или ион (чаще всего металла), окруженный набором лигандов.



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ – комплекс;

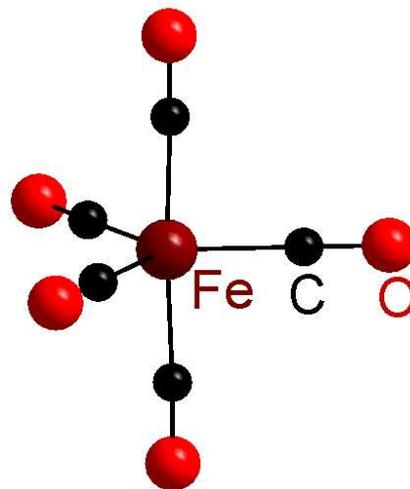
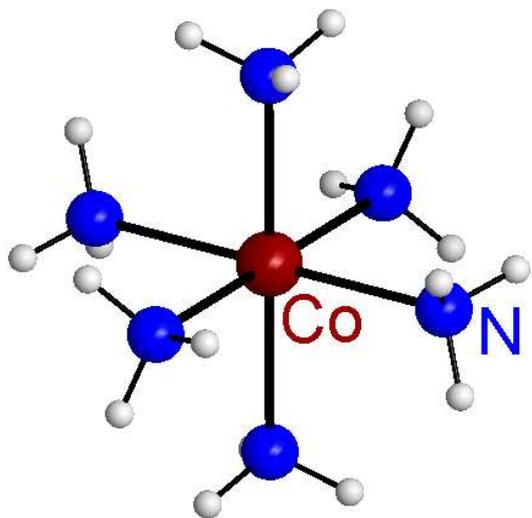
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ – комплексное соединение;

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ – комплекс и комплексное соединение

Лиганд – ион или нейтральная молекула, которые связаны с центральным атомом.

Донорный атом – атом в лиганде, который непосредственно связан с центральным атомом.

Координационное число (КЧ) – число донорных атомов лигандов, которые связаны с центральным атомом



- **Донорно-акцепторный механизм:** лиганд предоставляет электронную пару (основание Льюиса), а центральный атом вакантную орбиталь (кислота Льюиса).
- **Координационные (комплексные) соединения характерны** прежде всего для d-элементов (а также f-элементов) – есть вакантные орбитали металла, и они способны принимать электронную пару от лиганда

Лиганды

Амбидентатные лиганды содержат несколько различных донорных атомов.

Роданид анион **SCN⁻**:

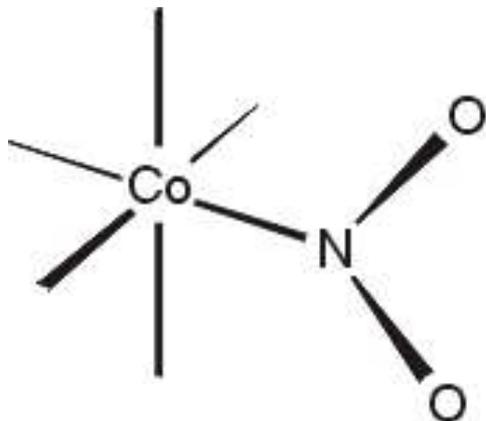
если донорный атом **S** – тиоцианато-лиганд;

если донорный атом **N** – изотиоцианато-лиганд.

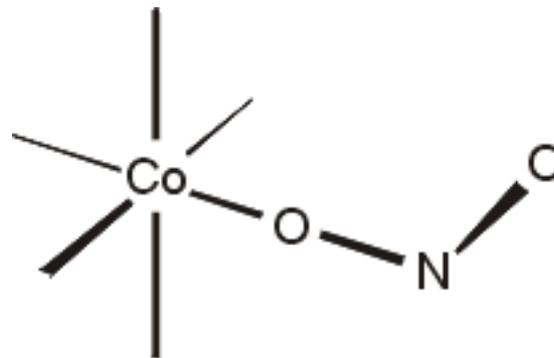
Цианид ион **CN⁻**:

если донорный атом **C** – циано-лиганд;

если донорный атом **N** – изоциано-лиганд



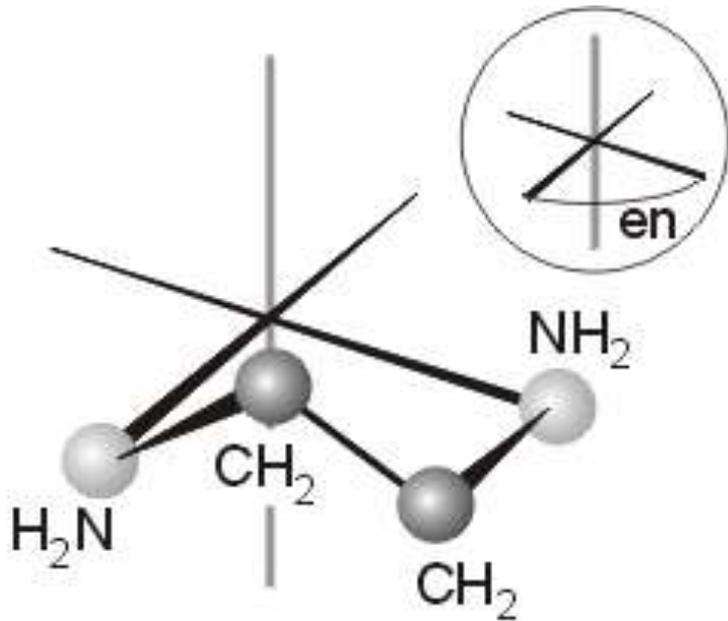
нитро-лиганд



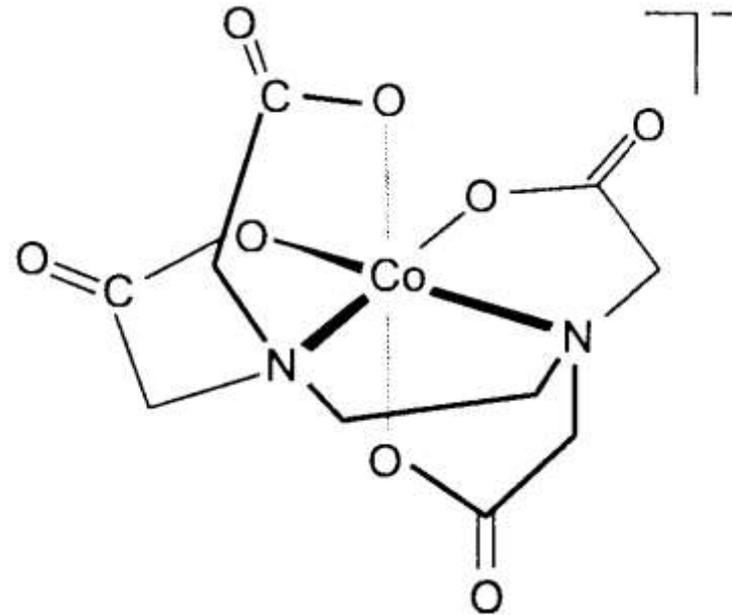
нитрито-лиганд

Полидентатные лиганды (от лат. *dens*, *p. n. dentis* – зуб) – содержат несколько донорных атомов и занимают несколько координационных мест в координационной сфере.

Полидентатные лиганды часто образуют **хелаты** (от греч. «клешня») – комплексы, в которых лиганд и центральный атом образуют цикл.



этилендиамин (en) – лиганд



этилендиаминтераацетат (edta) – лиганд

Примеры лигандов

Анионы бескислородных кислот

F^- , Cl^- , Br^- , I^- (фторо-лиганд и т. д.)

Пример: $K_2[HgI_4]$ – *тетраиодомеркурат(II) калия*.

Донорный атом O.

Остатки кислородсодержащих кислот:

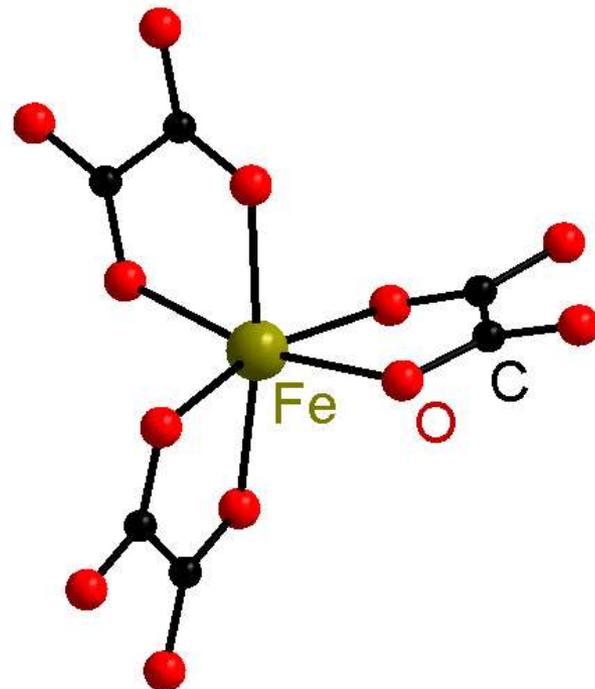
CH_3COO^- – ацетато-лиганд;

CO_3^{2-} – карбонато-лиганд;

$C_2O_4^{2-}$ – оксалато-лиганд;

SO_4^{2-} – сульфато-лиганд.

Пример: $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ –
триоксалатоферрат(III) калия



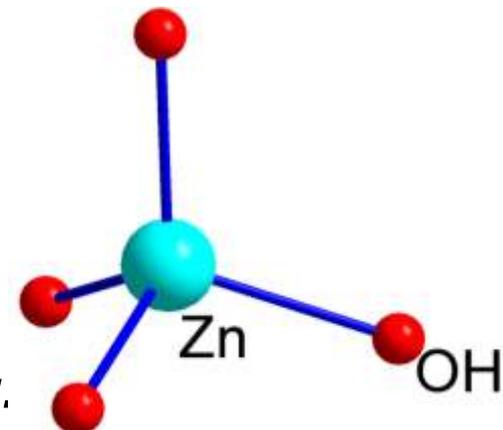
Донорный атом O:

OH^- – гидроксо-лиганд;

O^{2-} – оксо-лиганд;

O_2^{2-} – пероксо-лиганд;

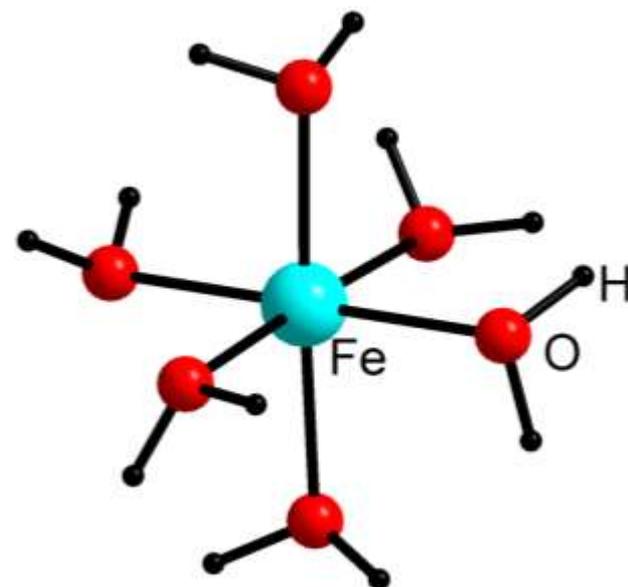
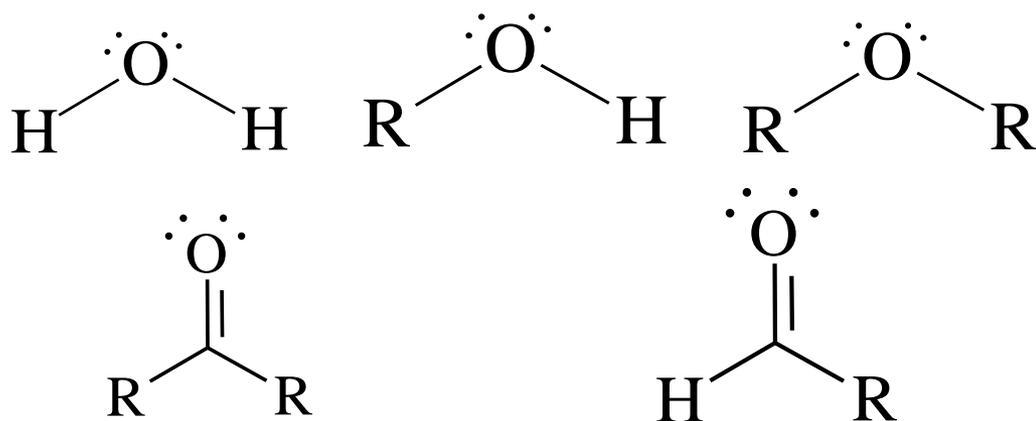
$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ – *тетрагидроксоцинкат(II) калия*.



Электронейтральные молекулы с донорными атомами O:

H_2O – аква-лиганд;

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$ – *гексаакважелезо(III) перхлорат*



Электронейтральные молекулы с донорными атомами N

NH_3 – аммин (лиганд)

Пиридин (Py)

Этилендиамин (en)

$[\text{Pt}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ – бис(этилендиамин)платина(II) хлорид

Электронейтральные молекулы с донорными атомами S

H_2S – слабый лиганд; тиоэфиры, тиоспирты,
тиомочевина (Thio)

Электронейтральные молекулы с донорными атомами P

Ph_3P – трифенилфосфин

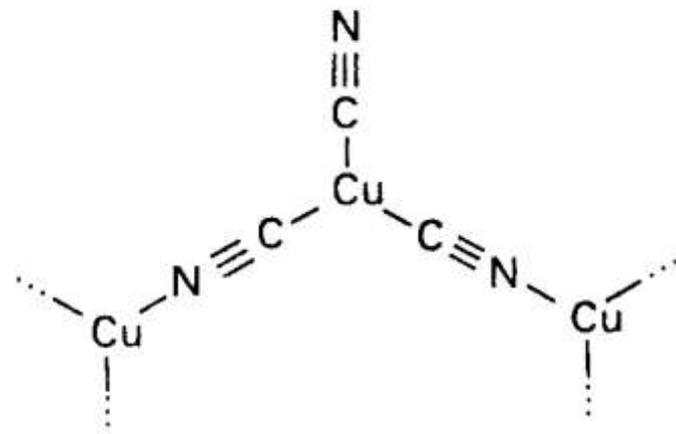
$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ – тетраakis(трифенилфосфин)платина

КООРДИНАЦИОННЫЕ ЧИСЛА И КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ

Низкие КЧ = 2, 3 встречаются редко

КЧ = 2 характерно для Cu(I), Ag(I), Au(I) и Hg(II),
линейные комплексы (угол 180°)

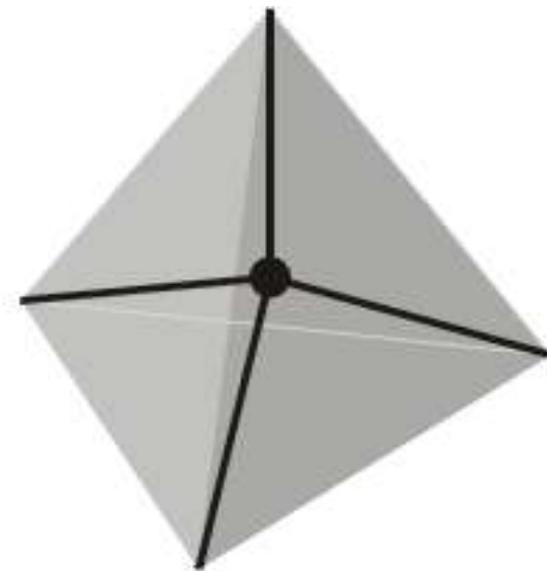
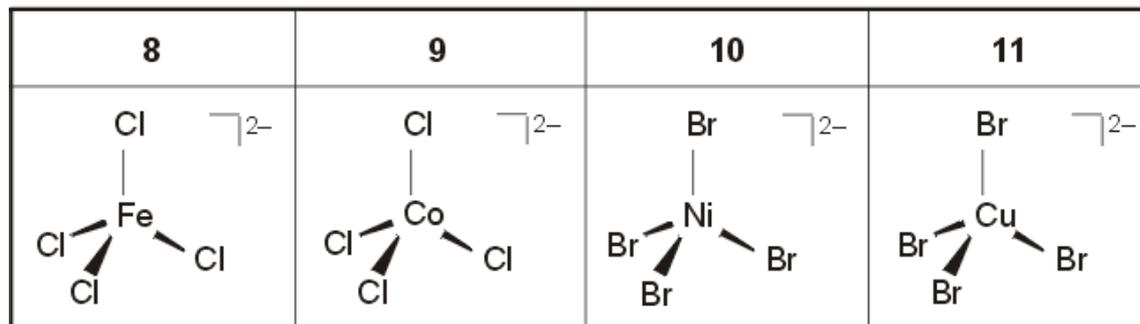
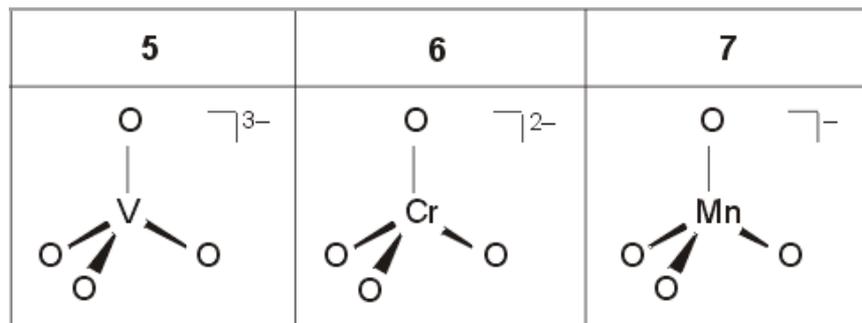
11	12
$\text{Cu(I)} \quad \text{X} - \text{Cu} - \text{X} \quad \left\lceil \right. ^-$ $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$	
$\text{Ag(I)} \quad \text{H}_3\text{N} - \text{Ag} - \text{NH}_3 \quad \left\lceil \right. ^+$	
$\text{Au(I)} \quad \text{R}_3\text{P} - \text{Au} - \text{PR}_3 \quad \left\lceil \right. ^+$	$\text{H}_3\text{C} - \text{Hg} - \text{CH}_3$



КЧ = 3 встречается очень редко, $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$

КЧ = 4 – огромное число соединений (тетраэдр или квадрат)

Тетраэдрическое окружение характерно для оксоанионов металлов 5, 6 и 7 групп в высших степенях окисления и для галогенидных комплексов M(II) элементов 8 – 12 групп

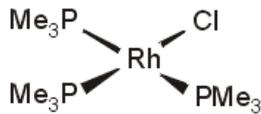
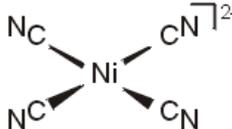
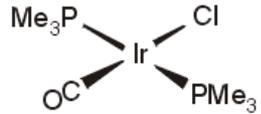
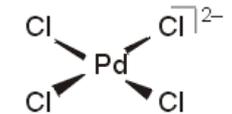
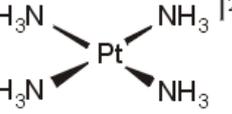
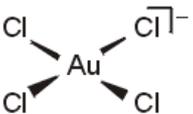


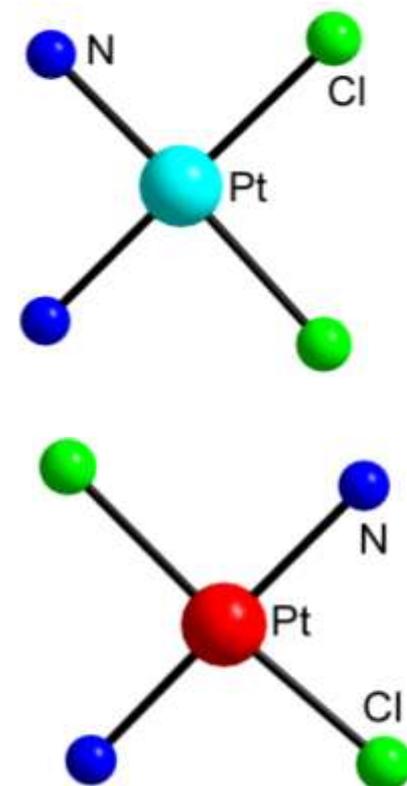
Квадрат характерен для металлов с электронной конфигурацией d^8

Очень характерен для **Pt(II)** и **Pd(II)**; часто образуют **Ni(II)**, **Rh(I)**, **Ir(I)**, **Au(III)**.

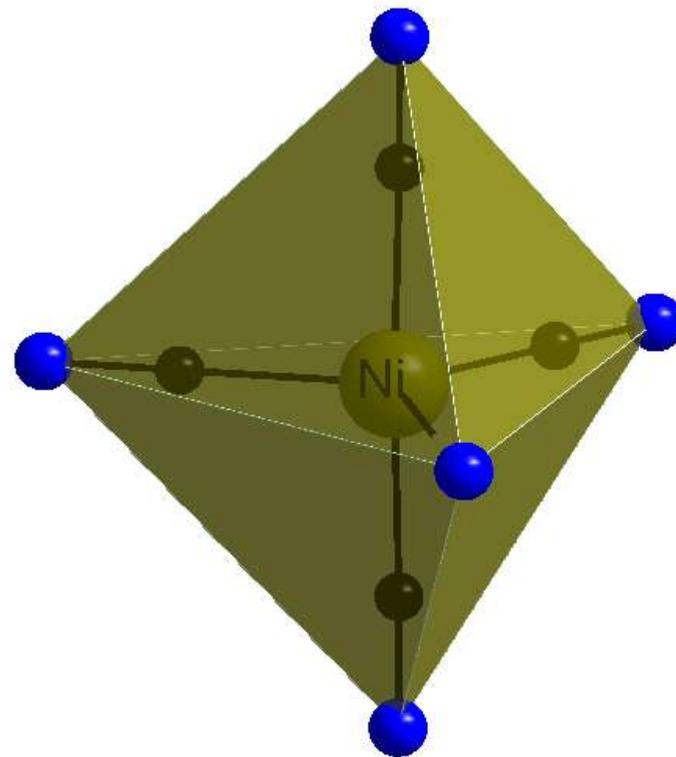
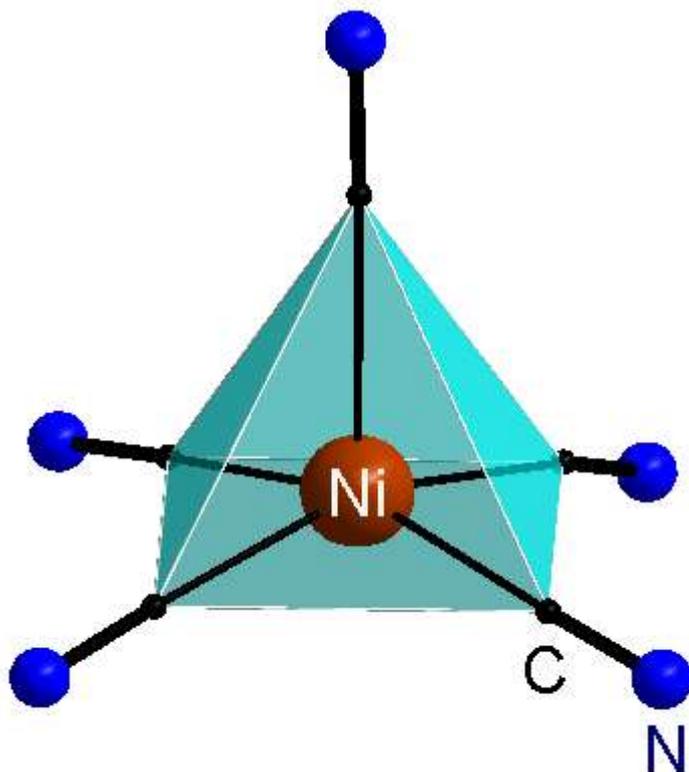
[Pt(NH₃)₂Cl₂] – два геометрически изомера – цис- и транс-.

Свойства отличаются очень сильно: цис-изомер является лучшим препаратом для химиотерапии рака, транс-изомер ядовит и не обладает противораковыми свойствами

9	10	11
 <p>Rh(I)</p>	 <p>Ni(II)*</p>	
 <p>Ir(I)</p>	 <p>Pd(II)</p>	
	 <p>Pt(II)</p>	 <p>Au(III)</p>

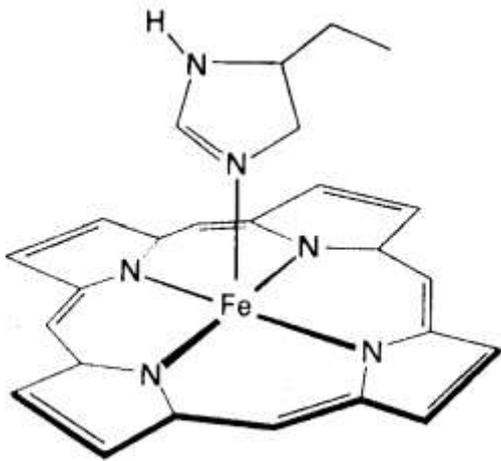


**КЧ = 5 менее распространен
(квадратная пирамида и тригональная
бипирамида)**

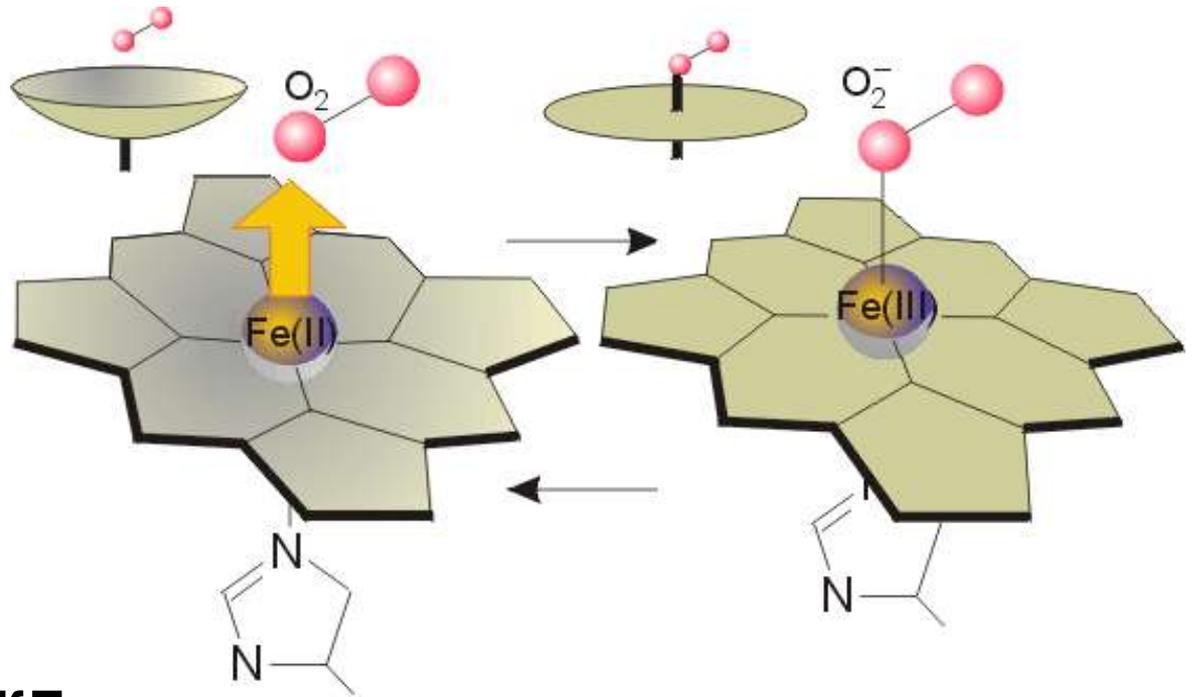


пентацианоникелат(II), $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$

Гемоглобин

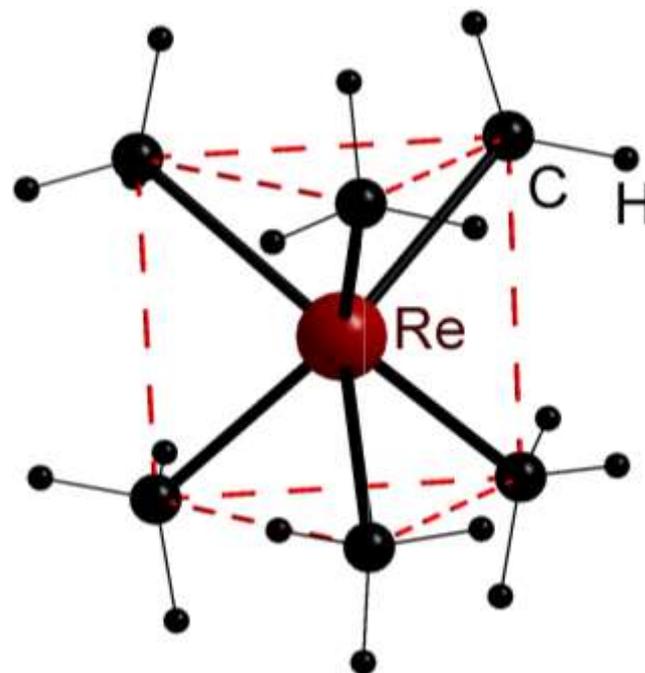
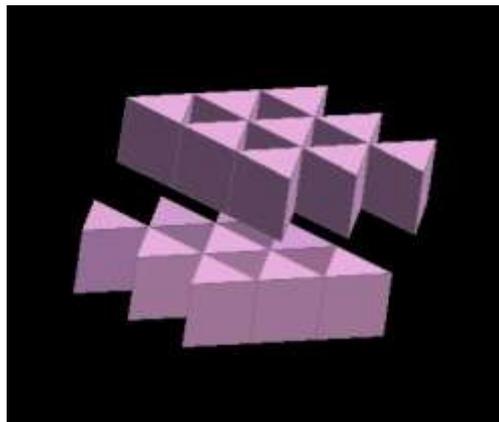
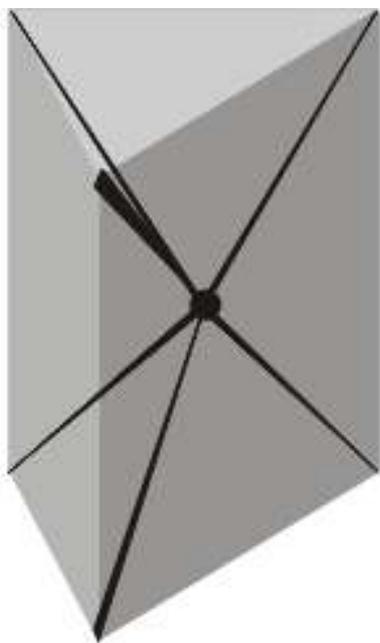


порфириновый цикл



КЧ = 6 наиболее распространено

Координационные полиэдры для почти всех комплексов с КЧ = 6 являются октаэдрами, редко тригональной призмой:

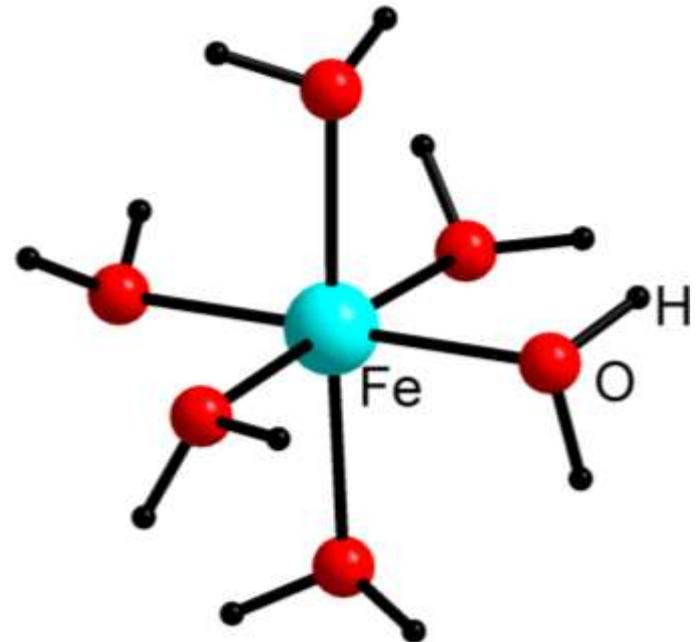


молибденит MoS_2

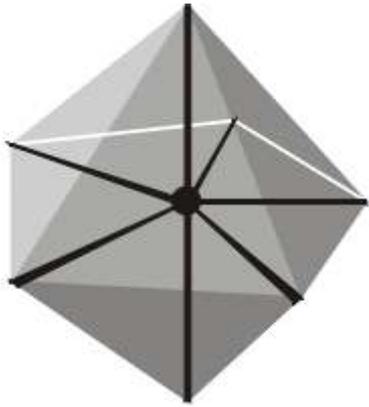
$$КЧ = 6$$

Наиболее характерно
для металлов с электронной
конфигурацией от d^0 до d^9

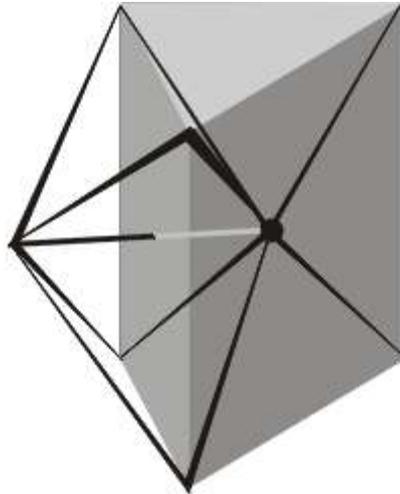
Примеры: d^0 – $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; d^3 – $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$;
 d^5 – $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; d^6 – $[\text{RhCl}_6]^{3-}$



КЧ = 7



**пентагональная
бипирамида
 $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$**

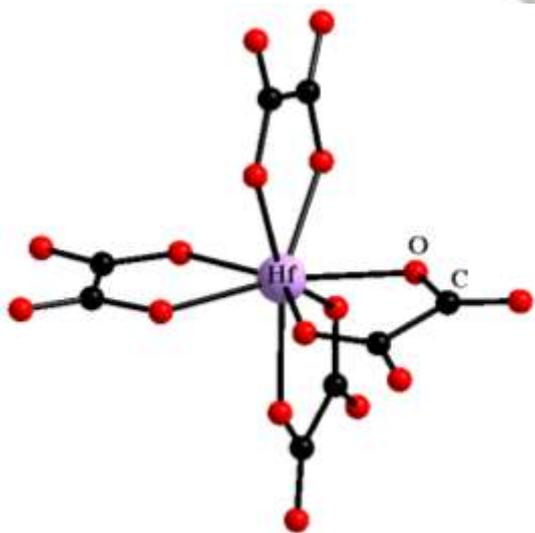
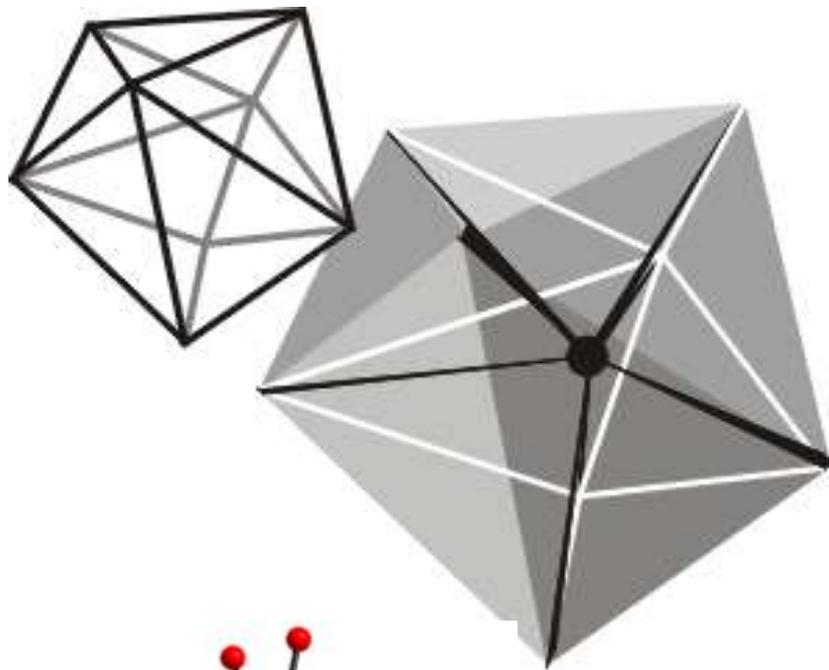


**тригональная
призма с одной
шапкой $[\text{NbF}_7]^{2-}$**



**октаэдр с одной
шапкой
 $[\text{TaCl}_4(\text{PMe}_3)_3]$**

$$КЧ = 8$$



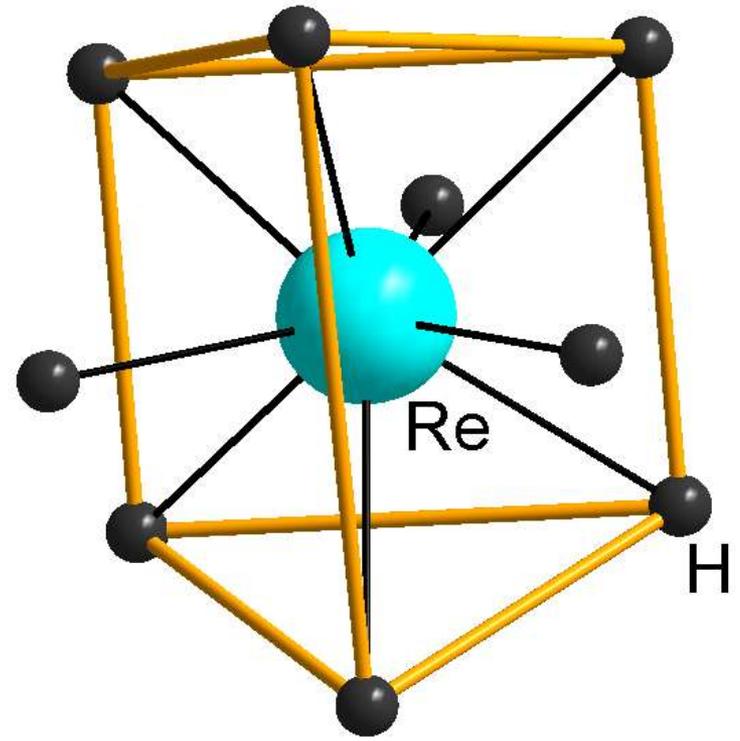
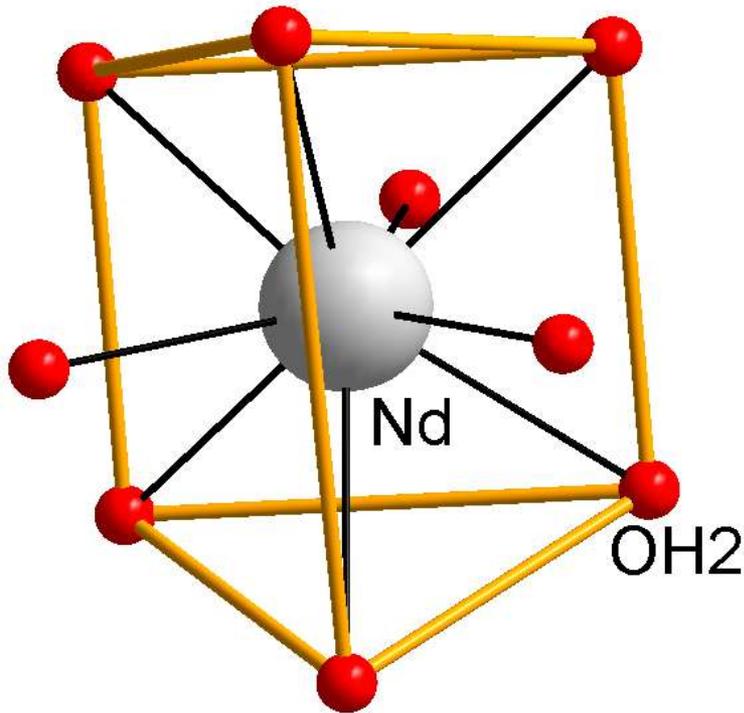
додекаэдр
 $[\text{Hf}(\text{ox})_4]^{4-}$



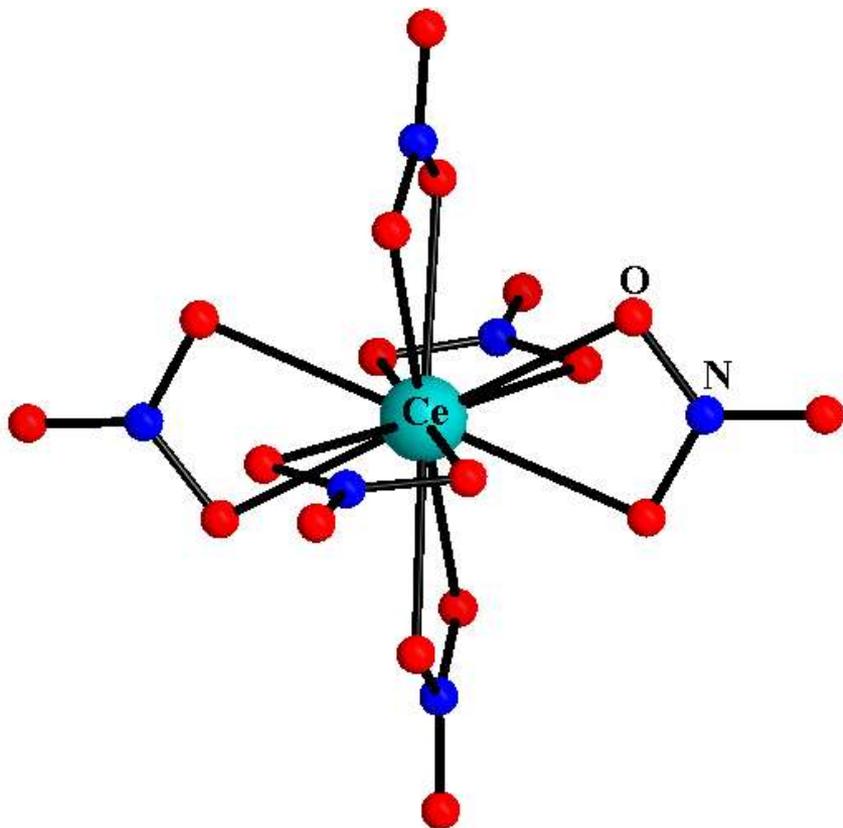
квадратная
антипризма
 $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$

КЧ = 9

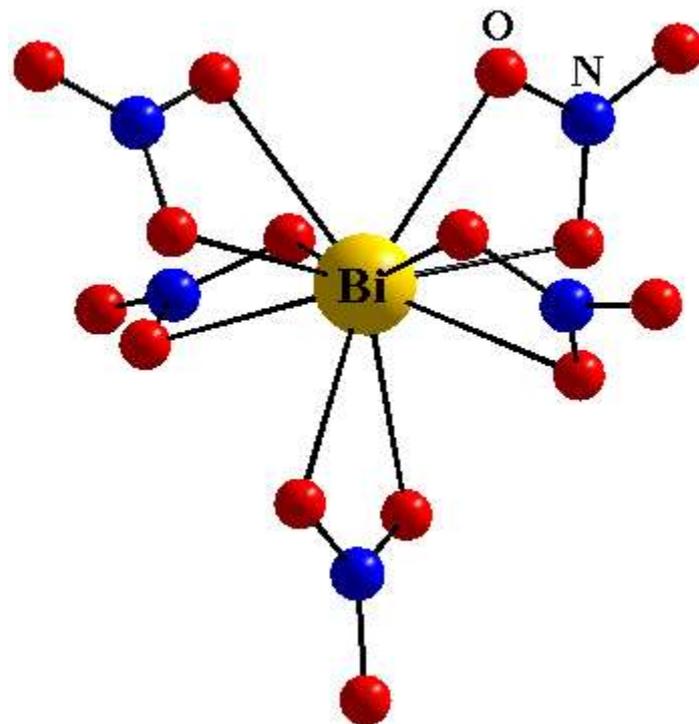
КЧ = 9 важно для лантаноидов, так как катионы Ln^{3+} имеют достаточно большие размеры: тригональная призма с тремя шапками:



KЧ = 10, 12



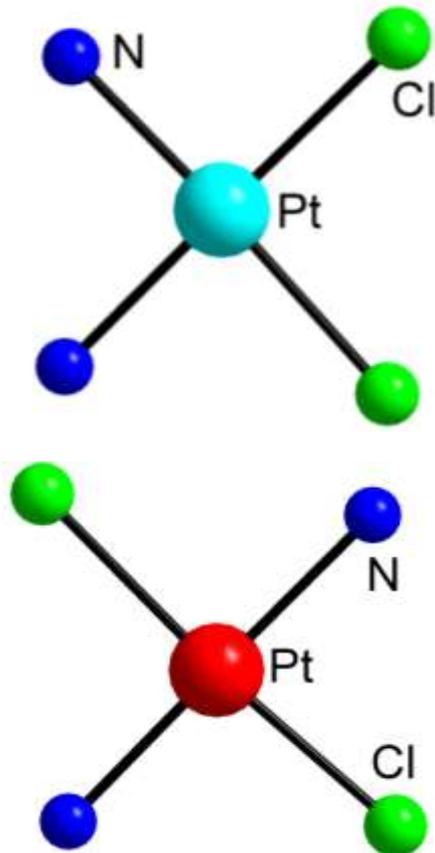
KЧ=12, $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$



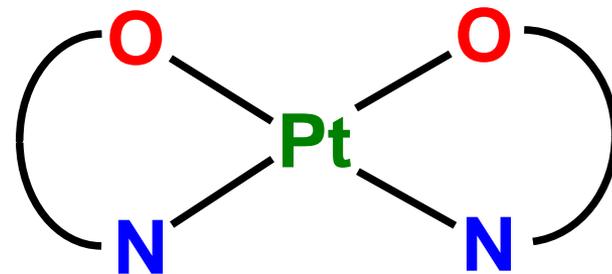
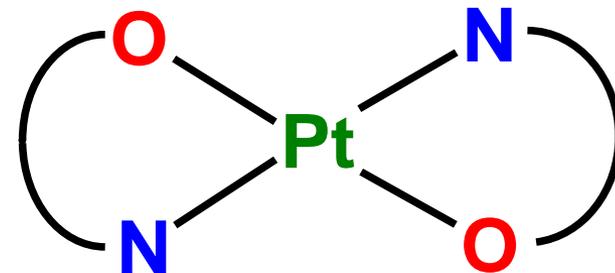
KЧ = 10, $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$

Изомерия КС

Геометрическая изомерия

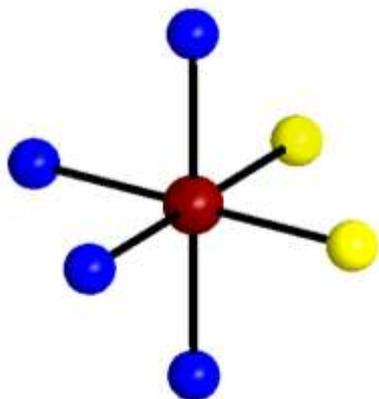


цис- и транс-изомеры

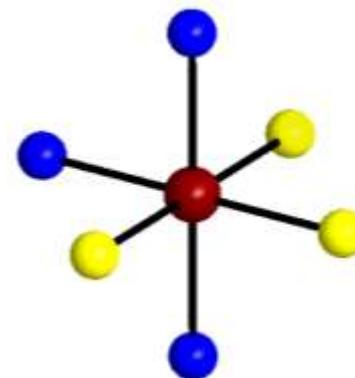


$[\text{Pt}(\text{Gly})_2]$ –
диглицинатоплатина(II)
транс- менее растворим
в воде, чем цис-изомер

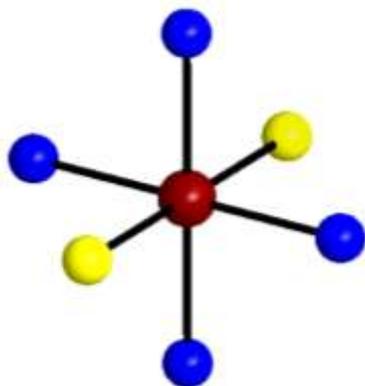
Геометрическая изомерия



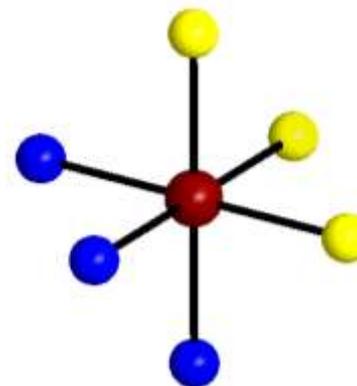
цис- (cis-)



ос- (mer-)



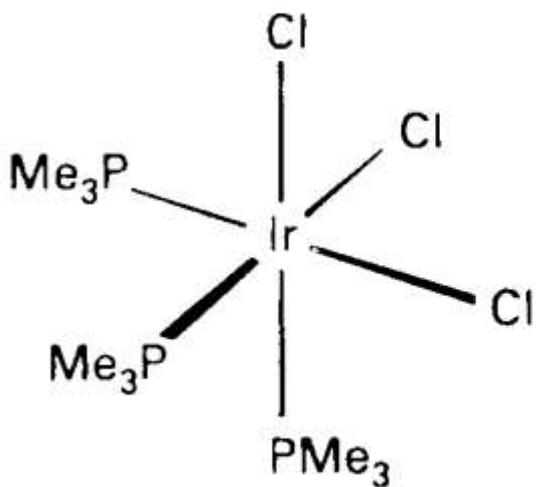
транс- (trans-)



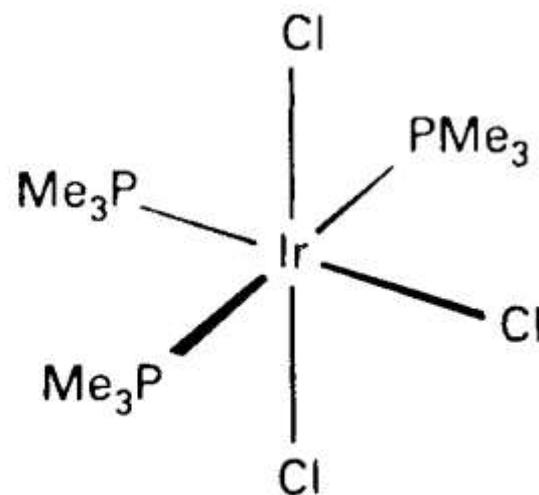
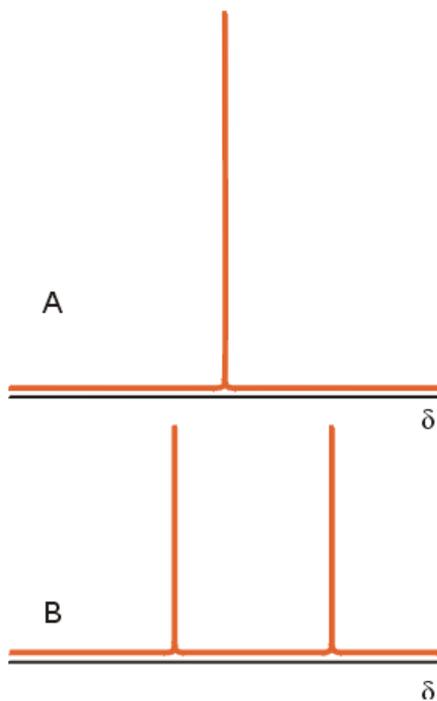
гран- (fac-)

Определение строения изомеров

Рентгеноструктурный анализ,
ЯМР- спектроскопия и другие методы.



37 *гран*-[Ir(PMe₃)₃Cl₃]



38 *ос*-[Ir(PMe₃)₃Cl₃]

Ионизационная изомерия

Лиганды во внутренней и внешней координационной сфере меняются местами.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{CN}$ – пентаамминхлорокобальт(II) цианид

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CN}]\text{Cl}$ – пентаамминцианокобальт(II) хлорид

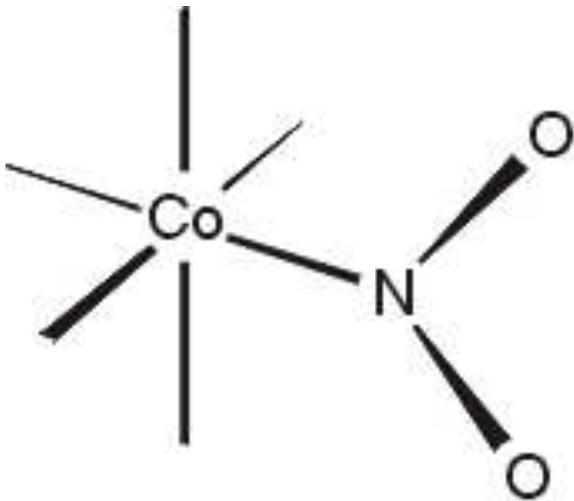
Частный случай ионизационной изомерии – гидратная изомерия:

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – три изомера

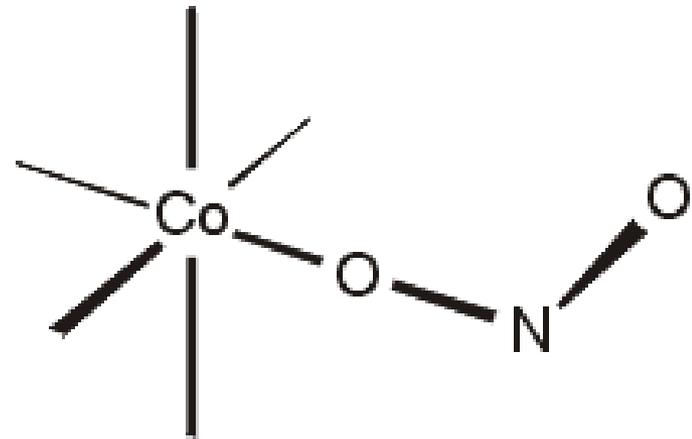
Соединение	Цвет
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	фиолетовый
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	светло-зеленый
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	темно-зеленый

Связевая изомерия

характерна для комплексов с амбидентатными лигандами



нитро-



нитрито-

Координационная изомерия

для комплексных соединений, в которых и катион, и анион являются комплексными:

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ – фиолетовый цвет;

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$ – желто-коричневый цвет

Координационная полимерия

связана с изменением молекулярной массы
комплексного соединения

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – *один* атом платины, оба изомера (цис-
и транс-) желтого цвета;

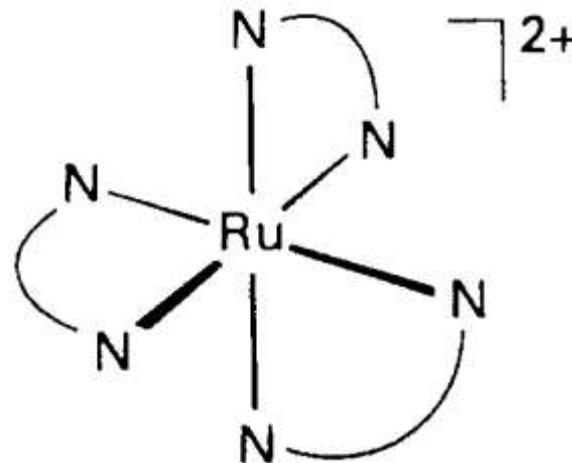
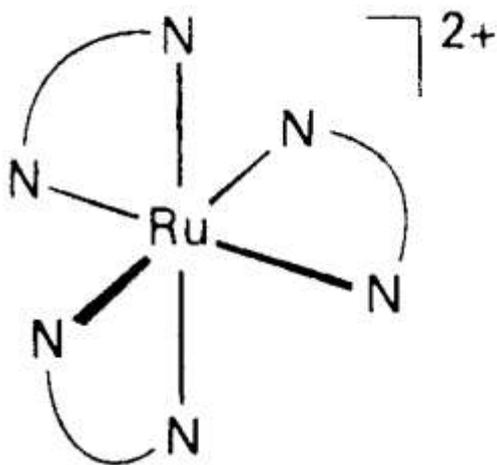
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ – *два* атома платины, зеленая соль
Магнуса;

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_4]$ – *три* атома платины, золотистый
цвет

Хиральность и оптическая изомерия

Хиральный комплекс – изображение в зеркале не совпадает с оригиналом (как правая и левая рука).

Два зеркальных изомера образуют пару энантиомеров.



Хиральные комплексы, если они стабильны и не переходят быстро друг в друга, являются оптически активными, вращают плоскость поляризации света в разных направлениях

Термодинамические свойства комплексов



$$K_1 = [\text{Cd}(\text{CN})^+]/[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}^-];$$



$$K_2 = [\text{Cd}(\text{CN})_2]/[\text{Cd}(\text{CN})^+][\text{CN}^-];$$



$$K_3 = [\text{Cd}(\text{CN})_3^-]/[\text{Cd}(\text{CN})_2][\text{CN}^-];$$



$$K_4 = [\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]/[\text{Cd}(\text{CN})_3^-][\text{CN}^-];$$

K_1, K_2 и т. д. – константы ступенчатого комплексообразования.

β_i – суммарная (полная) константа образования:

$$\beta_1 = K_1; \beta_2 = K_1K_2; \beta_3 = K_1K_2K_3; \beta_4 = K_1K_2K_3K_4$$

$$\Delta G = -RT \ln K$$

$\Delta G < 0$ – условие протекания реакции как самопроизвольного процесса

Константа образования характеризует устойчивость комплексов (в водных растворах).

Константа образования характеризует прочность связывания лиганда с металлом по сравнению с прочностью связывания воды с металлом.

Обычно: $K_1 > K_2 > K_3$ и т. д.



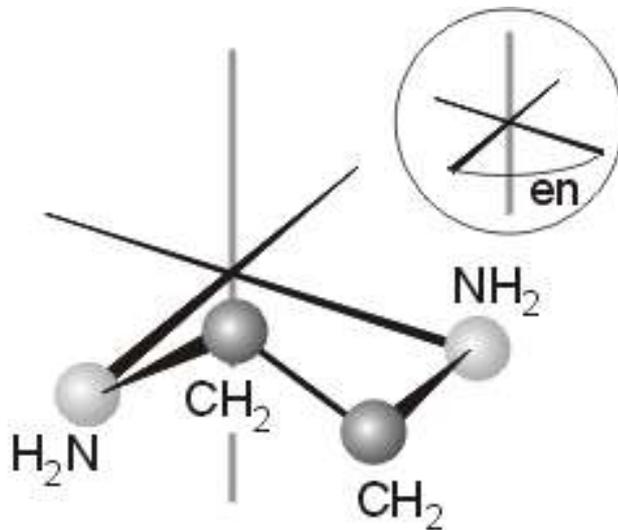
Статистический фактор!!!

Хелатный эффект

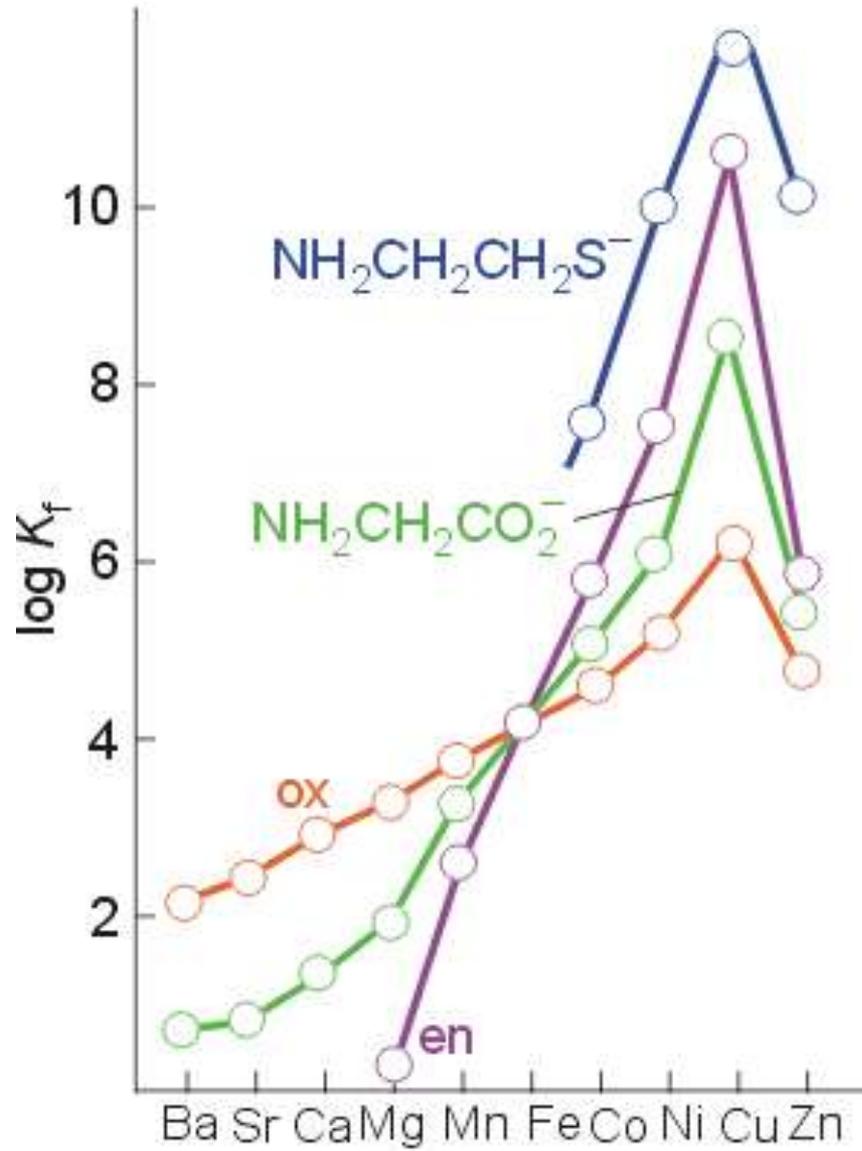
Большая устойчивость хелатных комплексов по сравнению с их нехелатными аналогами:



Энтропийный фактор: $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S = -RT \ln K$



Ряд устойчивости Ирвинга-Вильямса



Кинетическая устойчивость комплексов

Термодинамика отражает только тот факт, что комплекс может получиться.

Кинетика показывает, быстро или медленно может получиться комплекс.

***Лабильные комплексы* подвергаются превращениям с большой скоростью.**

***Инертные комплексы* подвергаются превращениям с малой скоростью.**

Инертные и лабильные комплексы

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ имеют высокие значения константы образования и, значит, приблизительно одинаковую термодинамическую стабильность:



$t_{1/2}$ – время полуреакции;

для Fe^{3+} , $t_{1/2} = 1$ сек – лабильный комплекс;

для Cr^{3+} , $t_{1/2} = 10000$ сек – инертный комплекс

Инертные и лабильные комплексы

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ $\beta_4 = 10^{22}$, термодинамически очень стабилен.

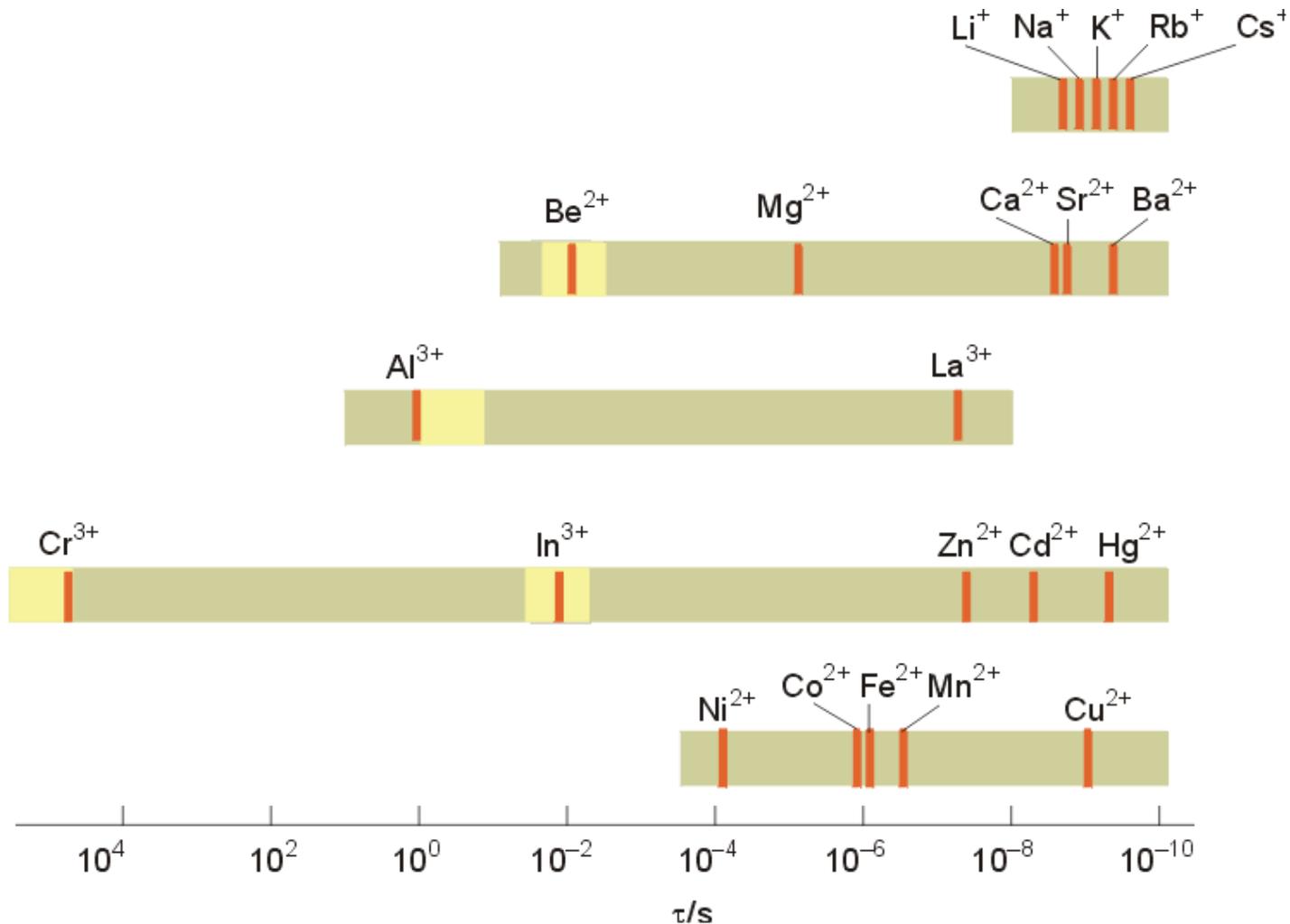


Очень быстрая реакция, кинетически лабильный комплекс.

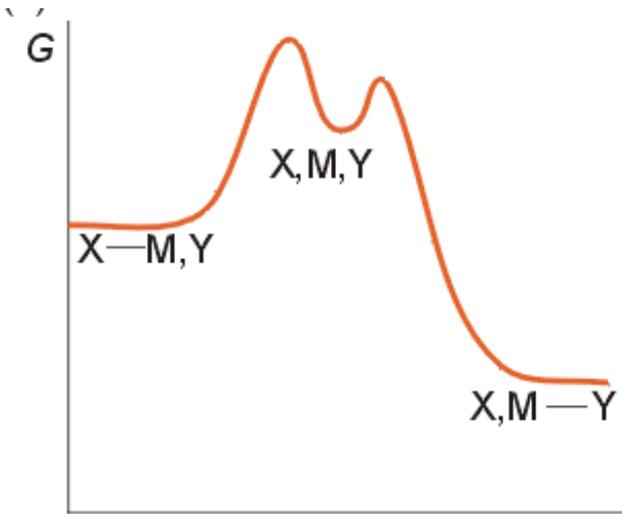


$K = 10^{25}$, но аммиачный комплекс кинетически инертен и может быть выделен из растворов в концентрированной HCl

Инертные и лабильные комплексы

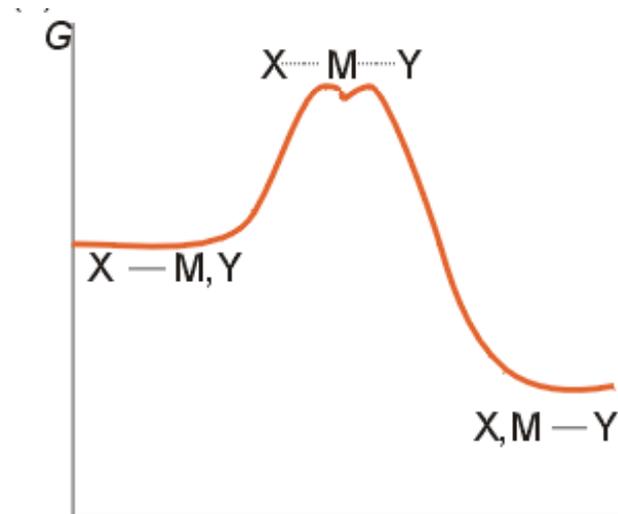


Механизмы реакций замещения лигандов



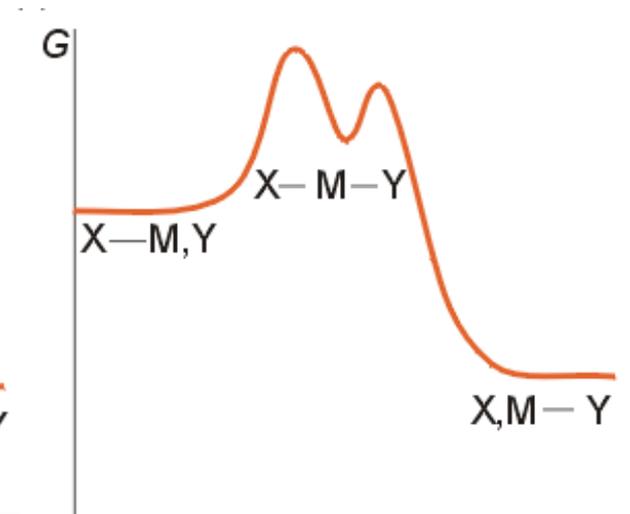
Reaction coordinate

ДИССОЦИАТИВНЫЙ



Reaction coordinate

взаимного обмена



Reaction coordinate

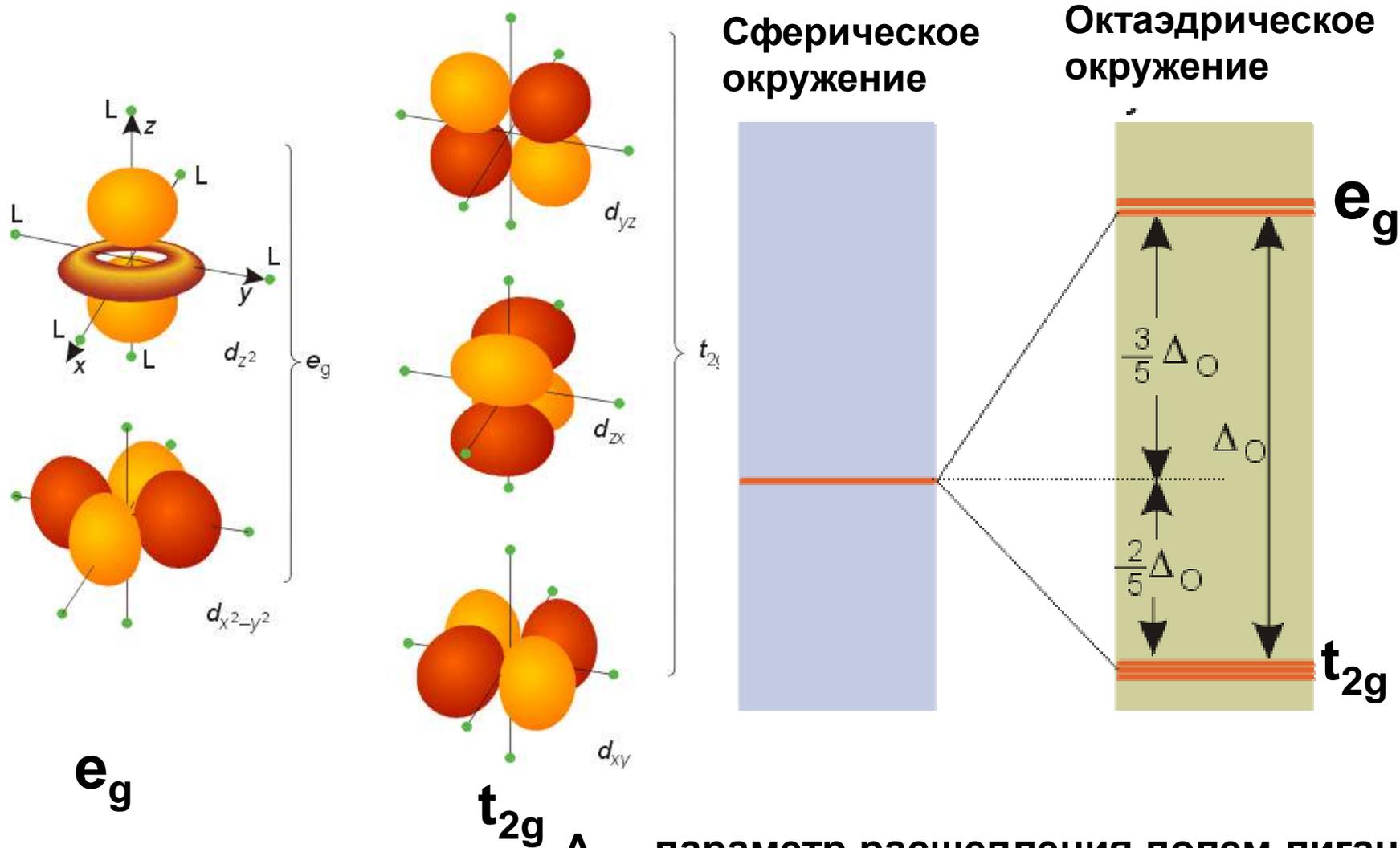
ассоциативный

Теория кристаллического поля

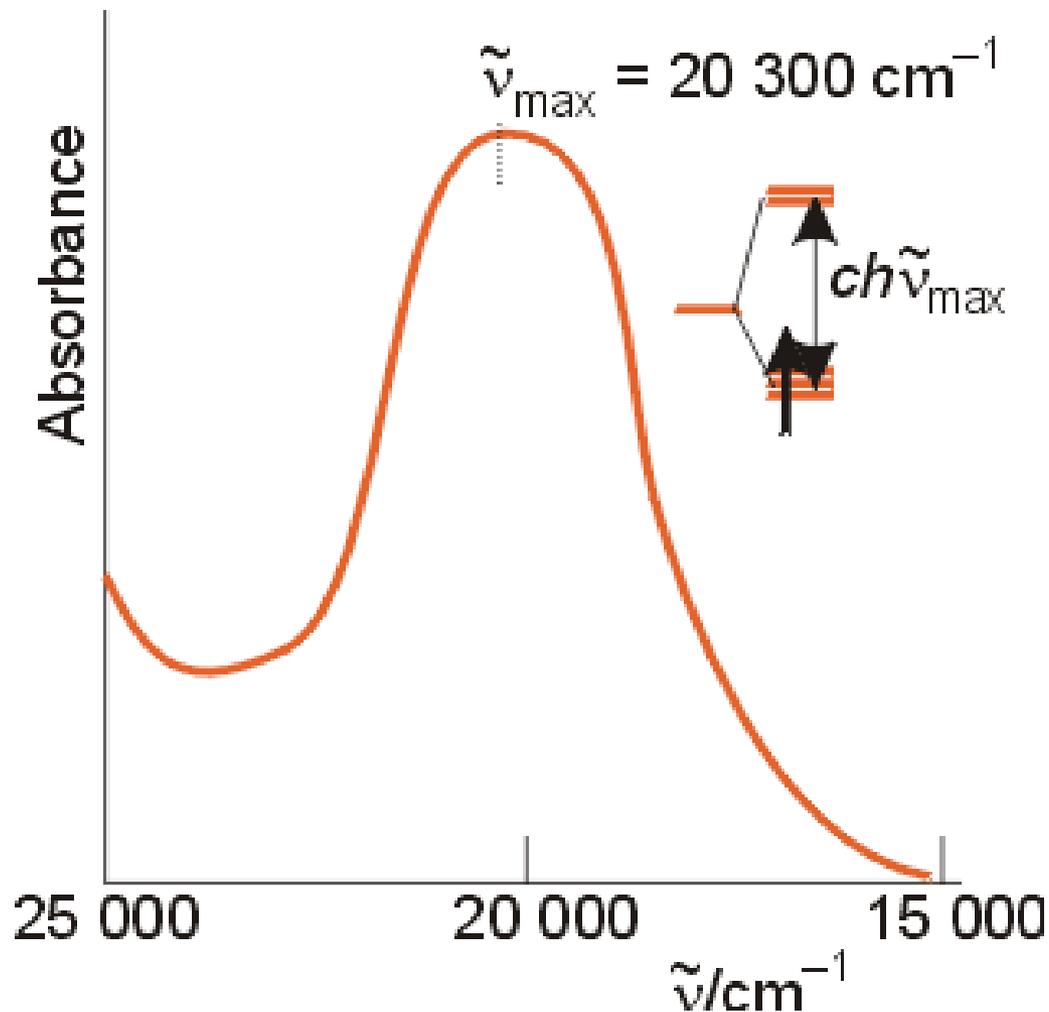
Электронная пара лиганда рассматривается как **точечный отрицательный заряд**, который отталкивается электронами на d-орбиталях металла.

Теория хорошо объясняет магнитные свойства комплексов, ЭСП и др.

Октаэдрические комплексы



Электронные спектры поглощения (окраска)



d^1 -комплекс
 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ –
фиолетовый цвет

$e_g \leftarrow t_{2g}$

Электронные спектры поглощения (окраска)

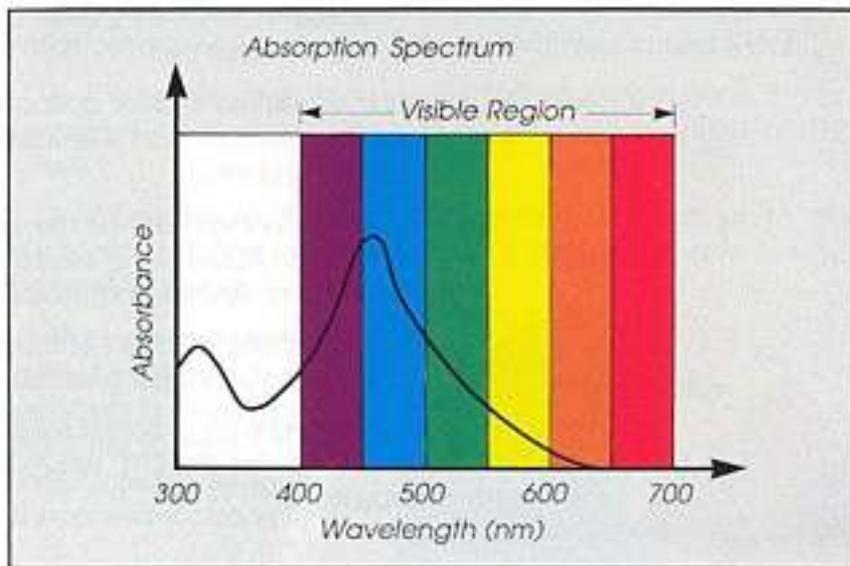
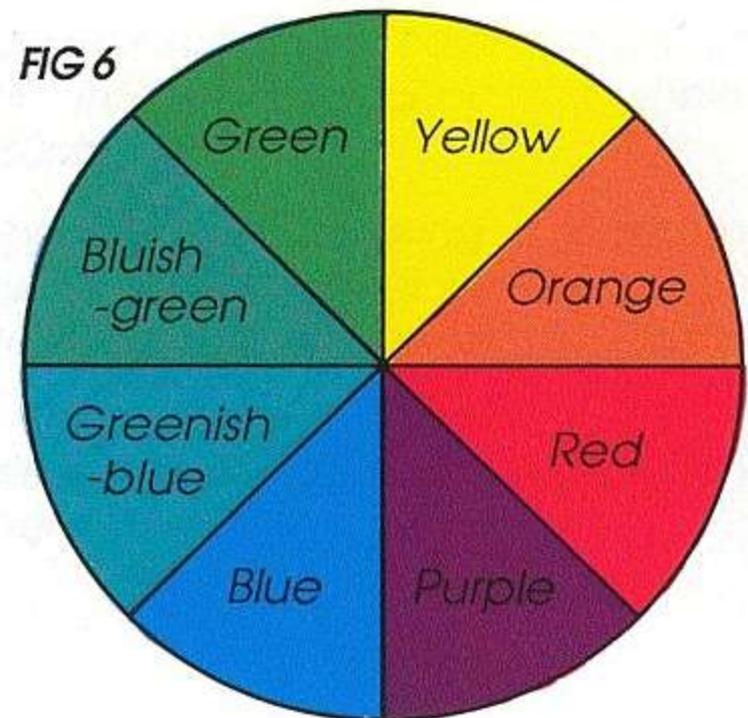


FIG 4



Спектрохимический ряд лигандов (Р. Цусида)

Лиганды располагают в порядке возрастания энергии перехода в ЭСП комплексов:



Лиганды слабого поля

Лиганды сильного поля



X = I, красно-фиолетовый цвет;

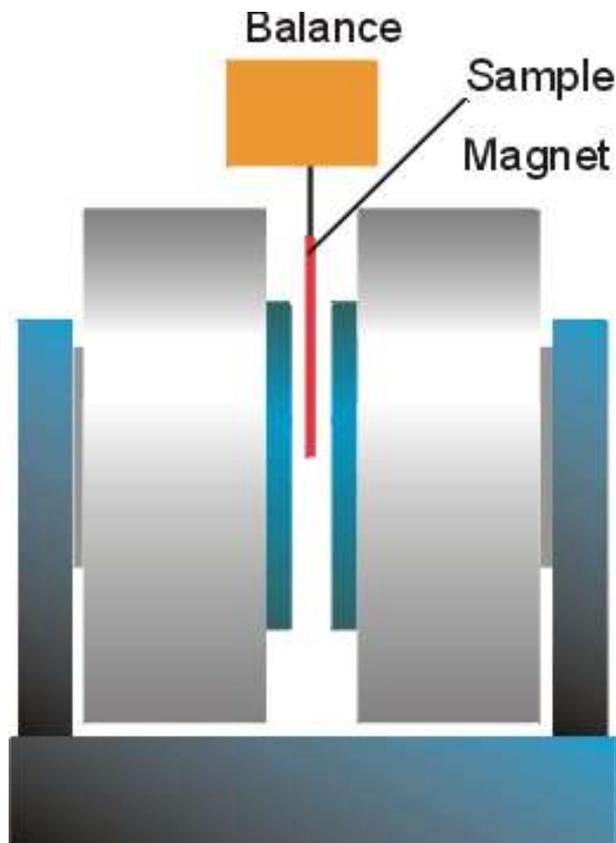
X = Cl, розовый цвет;

X = NH₃, желтый цвет

Спектрохимический ряд металлов

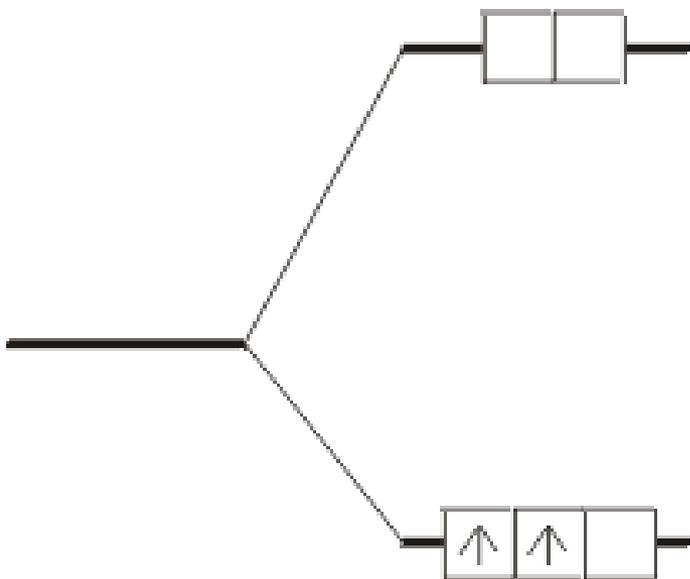
- $\text{Mn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Co}^{3+} < \text{Mn}^{4+} < \text{Rh}^{3+} < \text{Pd}^{4+} < \text{Pt}^{4+}$
- Δ_o возрастает при увеличении степени окисления металла (меньше размер катиона, короче длина связи M–L).
- Δ_o возрастает по группе при увеличении атомного номера (4d-, 5d-орбитали более диффузные, чем 3d-орбитали)

Магнитные свойства комплексов

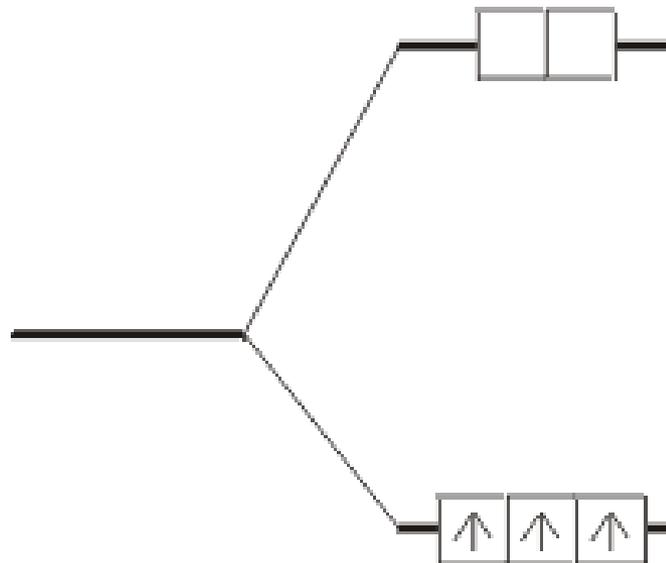


Диамагнитные вещества выталкиваются из магнитного поля.

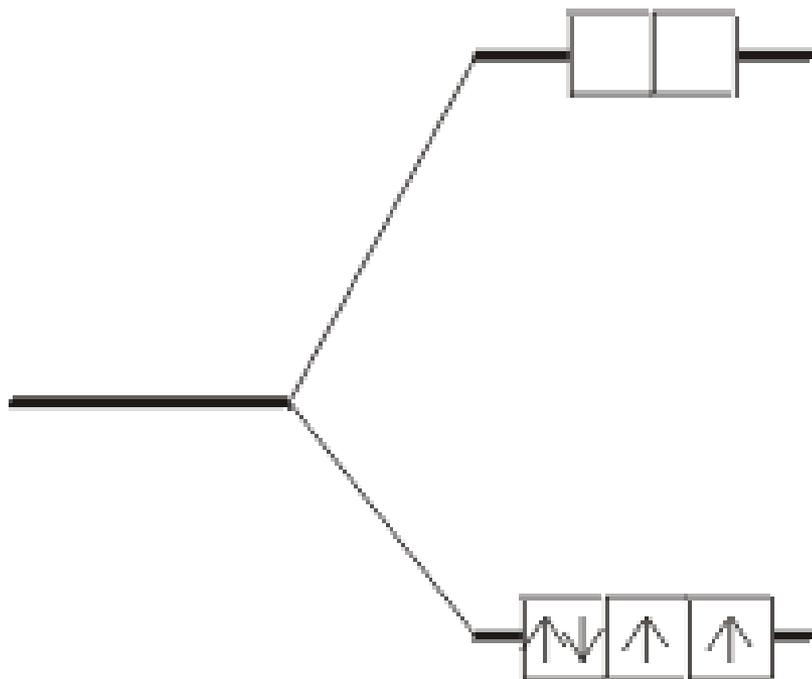
**Парамагнитные вещества втягиваются в магнитное поле
(можно определить число неспаренных электронов)**



два неспаренных
электрона

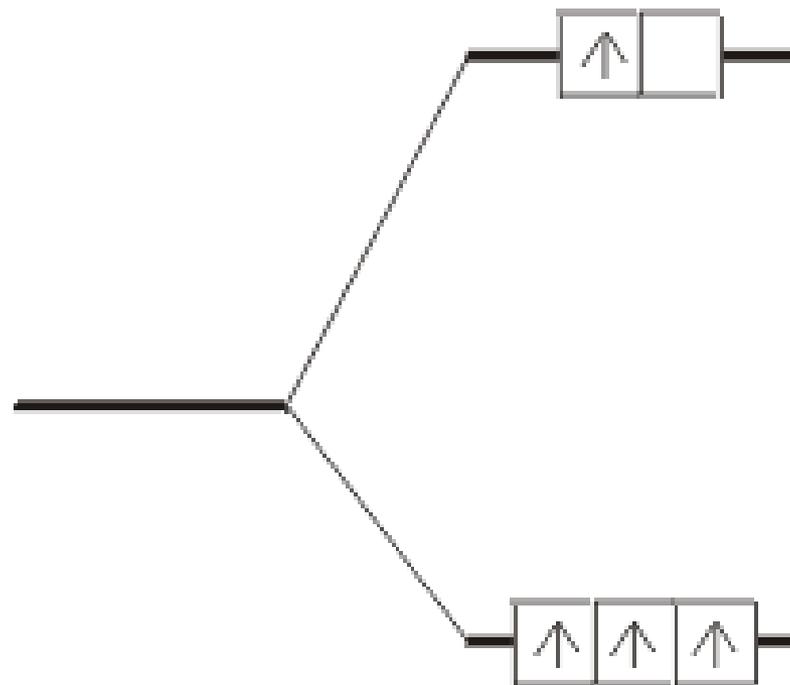


три неспаренных
электрона



сильное поле d^4

**два неспаренных
электрона**



слабое поле d^4

**четыре неспаренных
электрона**

Для $3d^5$, $3d^6$, $3d^7$ существуют высокоспиновые и низкоспиновые комплексы.

Для $3d^8$, $3d^9$, $3d^{10}$ нет выбора, все однозначно (термины высокоспиновый, низкоспиновый не применимы!).

4d- и 5d-комплексы, как правило, низкоспиновые.

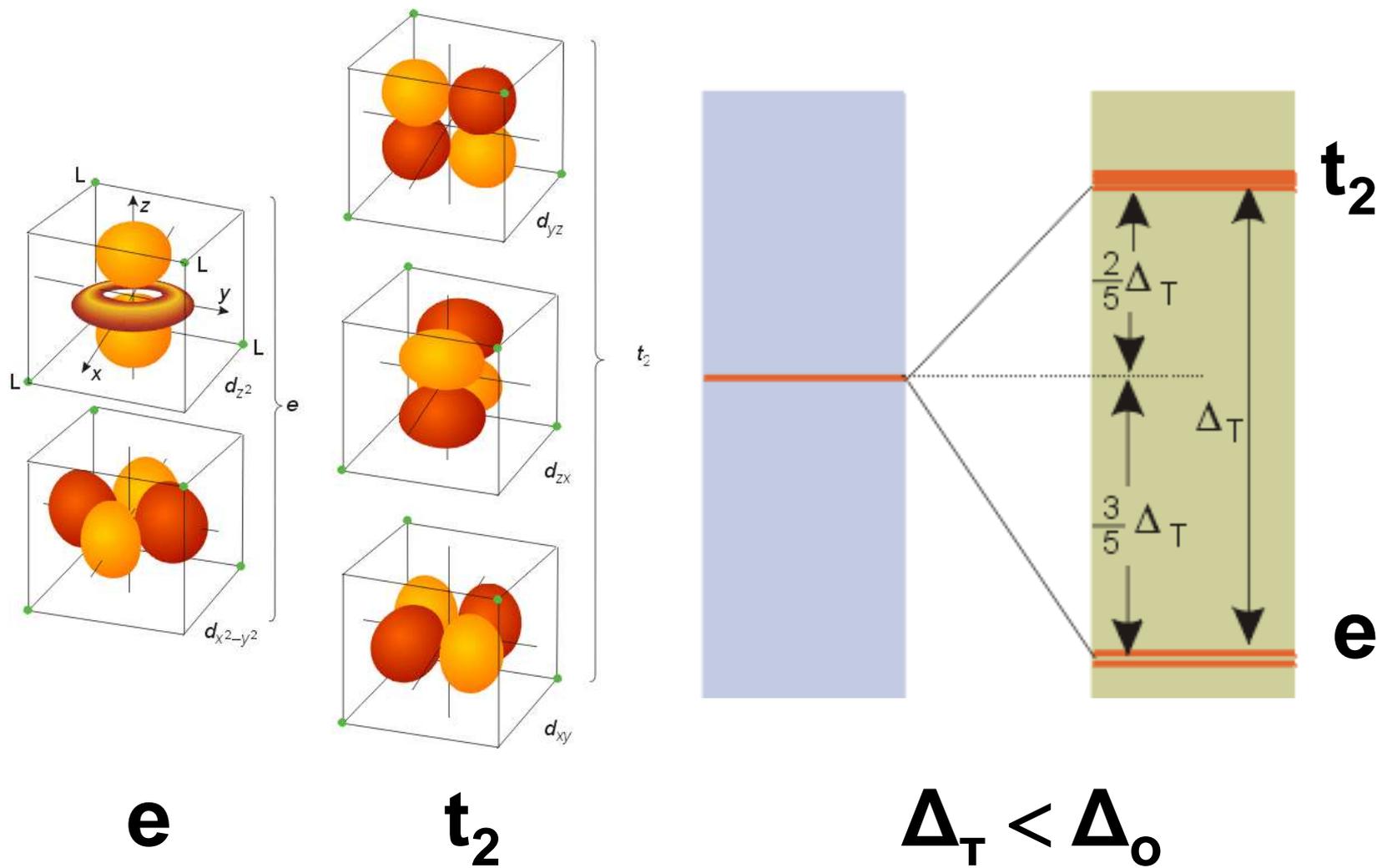
Δ_o возрастает по группе при увеличении атомного номера (4d-, 5d-орбитали более диффузные, чем 3d-орбитали).

$4d^4$, $[\text{RuCl}_6]^{2-}$, низкоспиновый, а лиганд слабого поля.

$[\text{Ru}(\text{ox})_3]^{3-}$, t_{2g}^5 – низкоспиновый;

$[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$, $t_{2g}^3 e_g^2$ – высокоспиновый

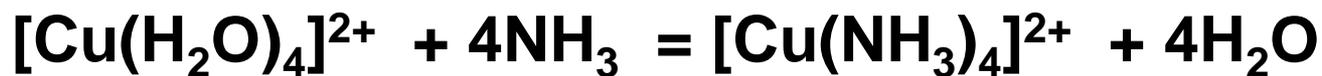
Тетраэдрические комплексы



Методы синтеза КС

- 1) реакции обмена в водных растворах;
- 2) реакции обмена в неводных растворах;
- 3) окислительно-восстановительные реакции в растворах.

Реакция CuSO_4 в воде с аммиаком:



голубой р-р

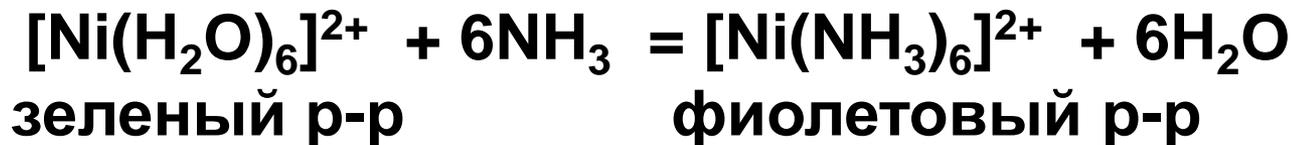
темно-синий р-р

Добавление этанола приводит к осаждению

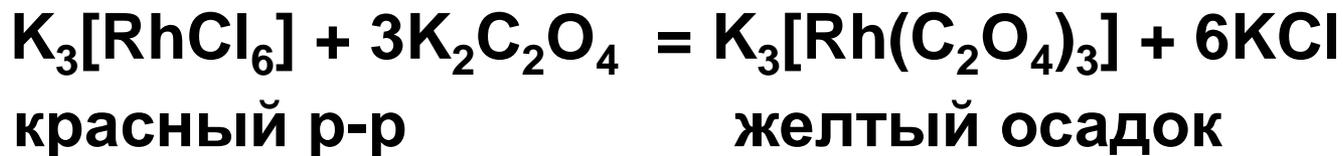
кристаллов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$

Примеры синтеза КС

Реакция NiCl_2 в воде с аммиаком:



Высаливание: добавление NH_4Cl приводит к осаждению кристаллов $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$



Кипячение в воде 2 часа приводит к образованию кристаллов $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$

Реакции синтеза в неводных растворах



фиолетовый р-р осадок

Реакция в воде приводит к гидролизу!



пурпурный

желтый

Реакция в диэтиловом эфире приводит к получению комплекса

Окислительно- восстановительные реакции в растворах

Комплексы Co^{3+} кинетически инертны, поэтому их часто получают окислением соответствующих комплексов Co^{2+} :

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + водный аммиак + кислород воздуха (или пероксид водорода) – получают $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.



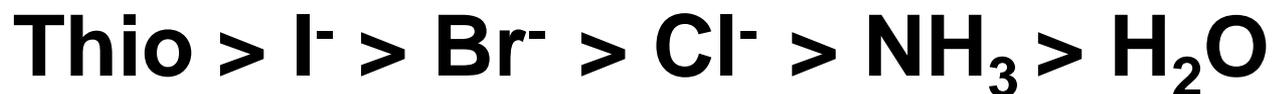
Реакцию восстановления проводят в жидком аммиаке

Транс-влияние



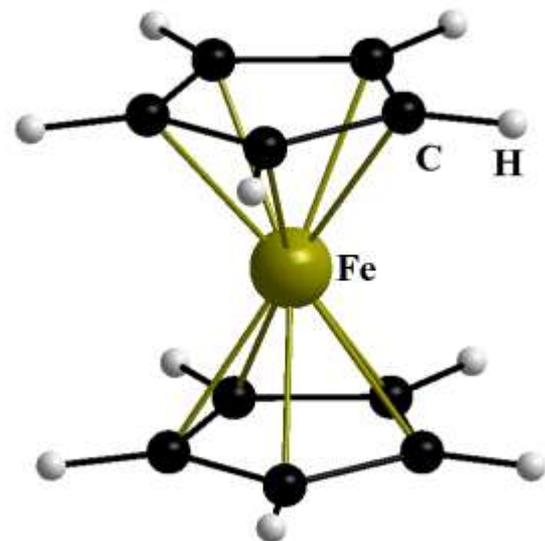
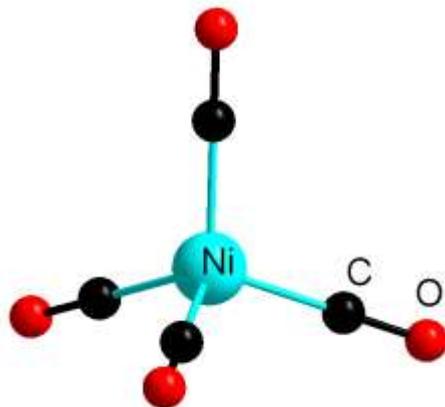
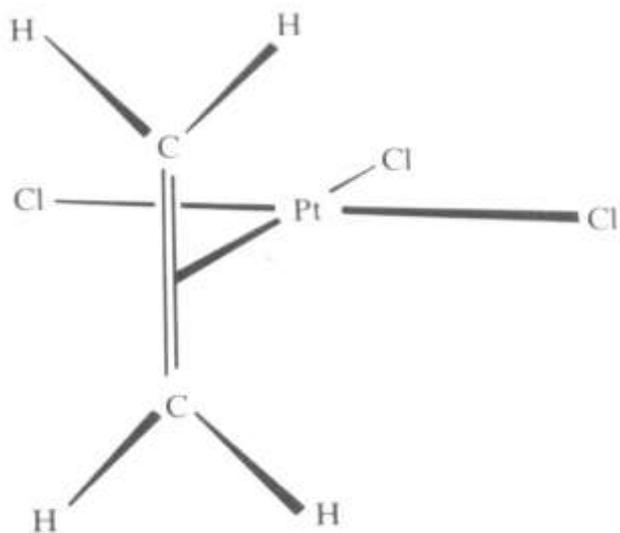
Н. С. Курнаков, Л. А. Чугаев,
И. И. Черняев

В квадратных комплексах Pt(II) некоторые лиганды облегчают замещение других лигандов, находящихся в транс-положении:



Металлоорганические комплексы

В металлоорганических соединениях имеется по крайней мере одна связь М–С. Цианиды металлов не относят к МОС.

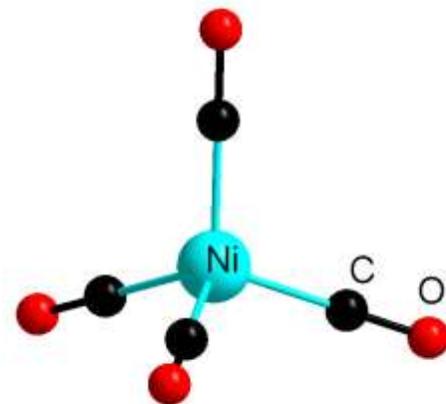
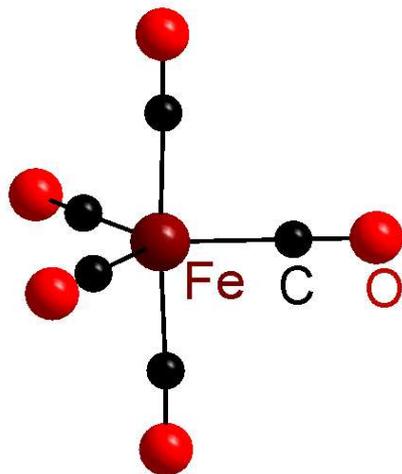
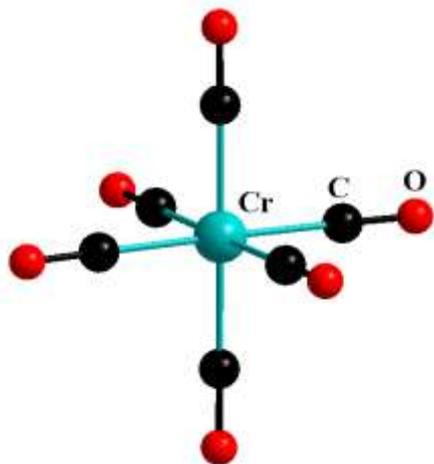


W. C. Zeise (1827 г.); L. Mond (1890 г.)

Открытие ферроцена в 1951 г.

Нобелевская премия по химии (1973 г.): E. Fischer (Germany),
G. Wilkinson (UK)

Карбонилы металлов



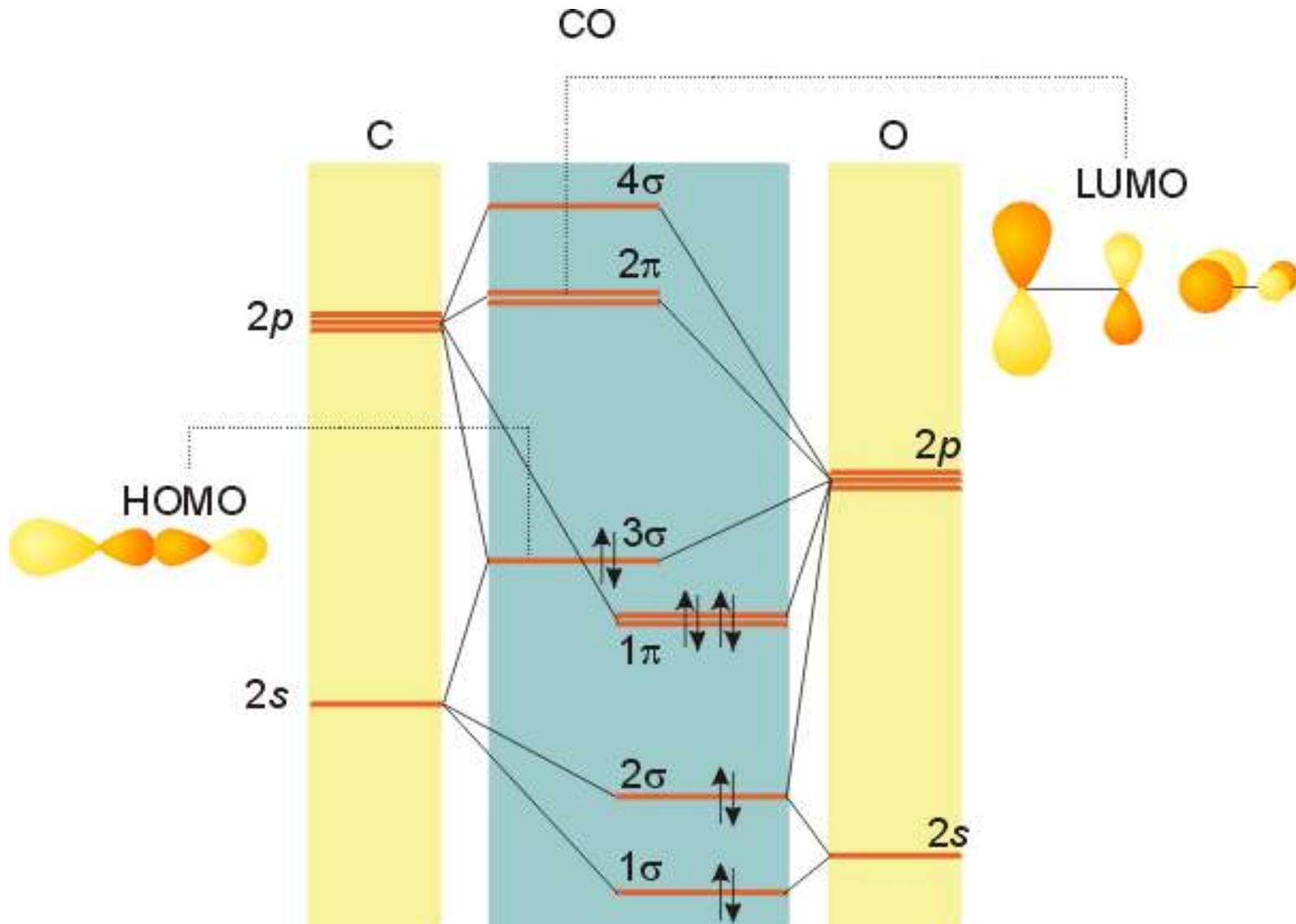
Правило 18 электронов: $s^2p^6d^{10} \Rightarrow 2 + 6 + 10 = 18$

$[\text{Cr}(\text{CO})_6]: 6 + 2 \times 6 = 18;$

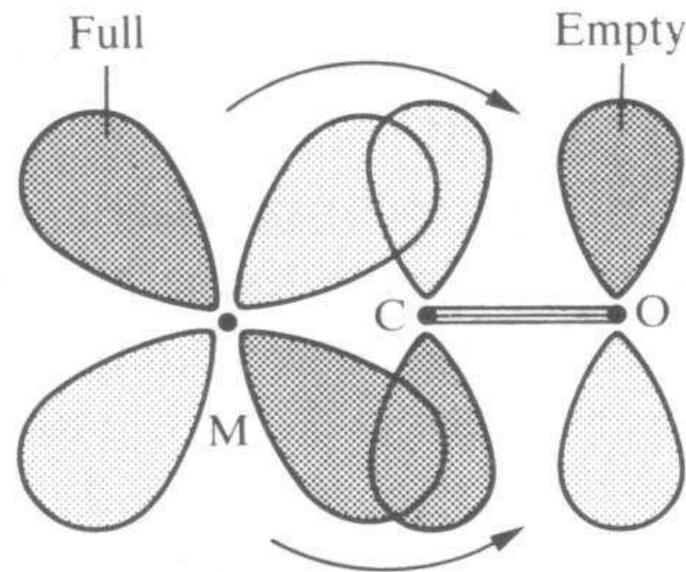
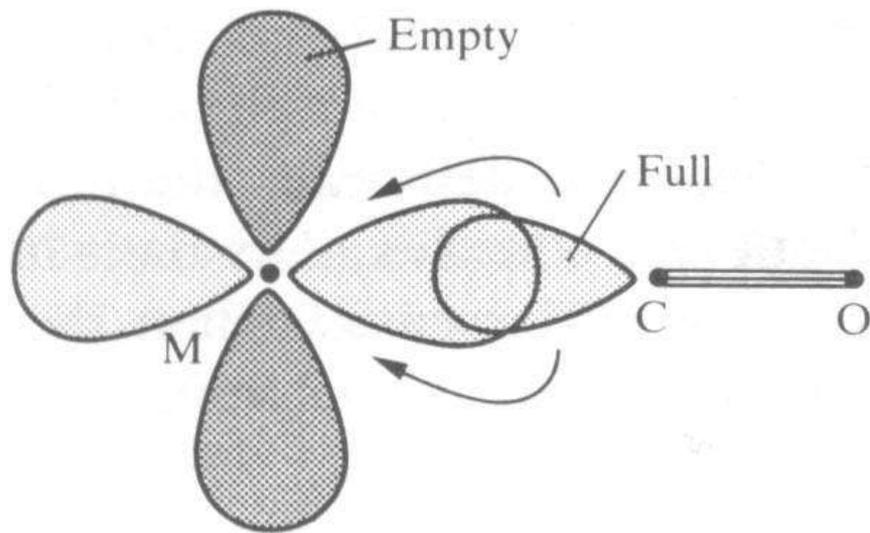
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]: 8 + 2 \times 5 = 18;$

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]: 10 + 2 \times 4 = 18$

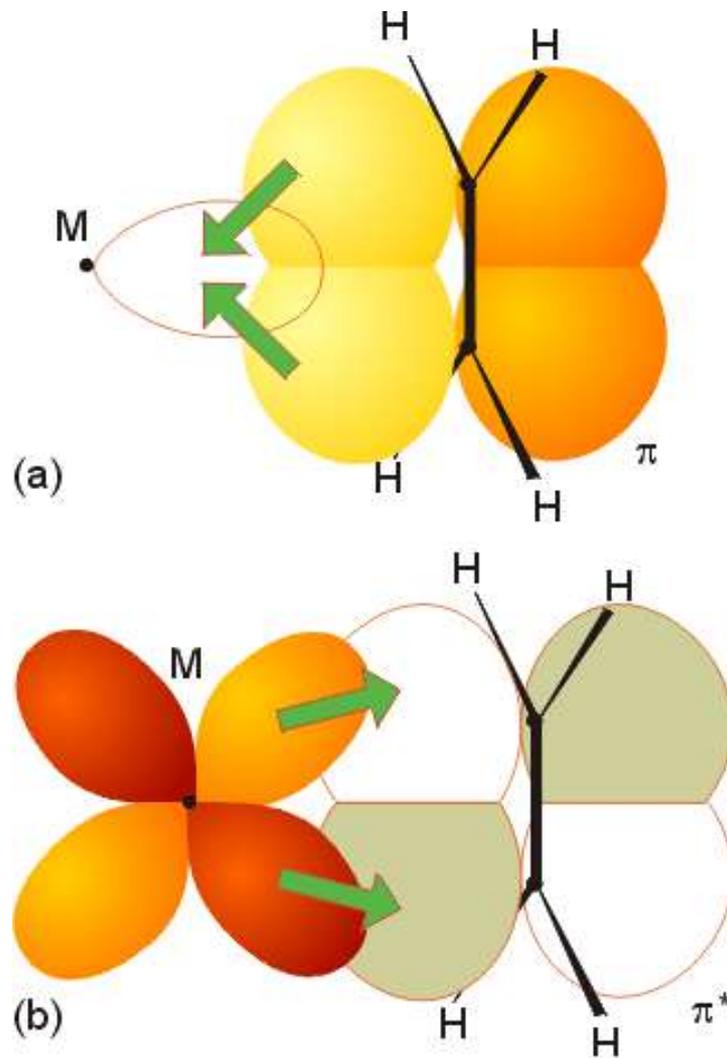
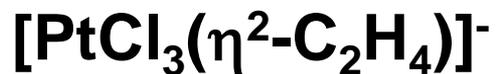
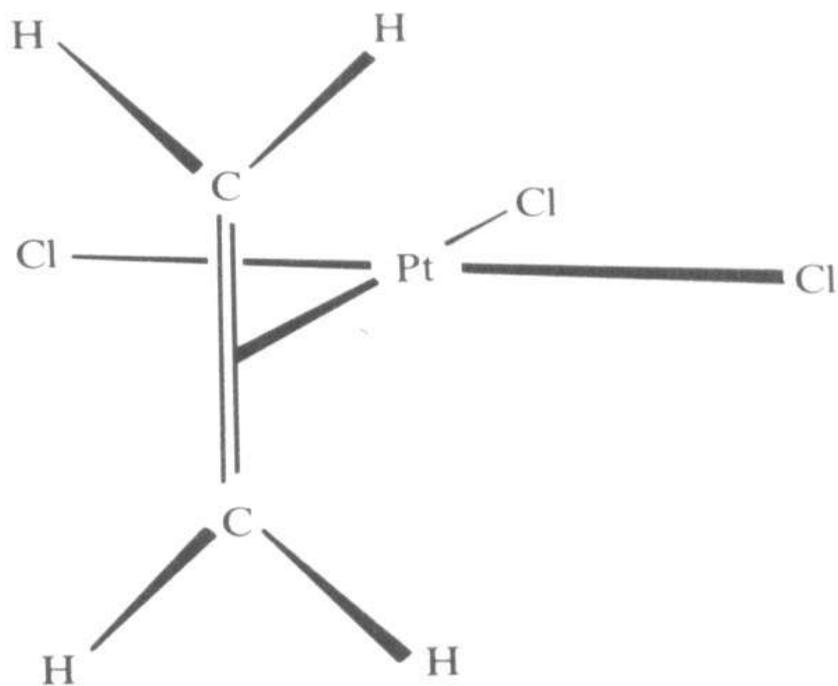
Молекулярные орбитали CO



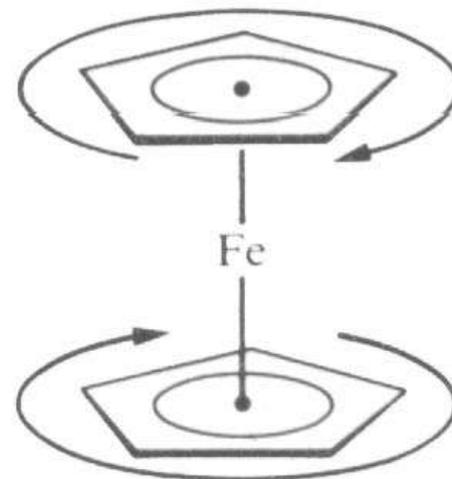
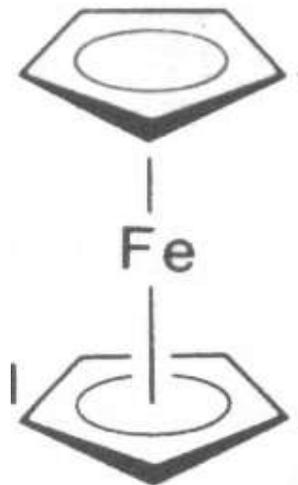
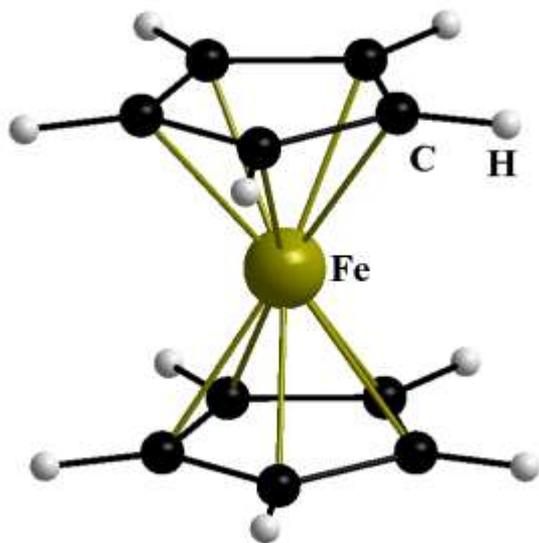
Электронное строение карбонил металлов



Олефиновые комплексы



Металлоцены



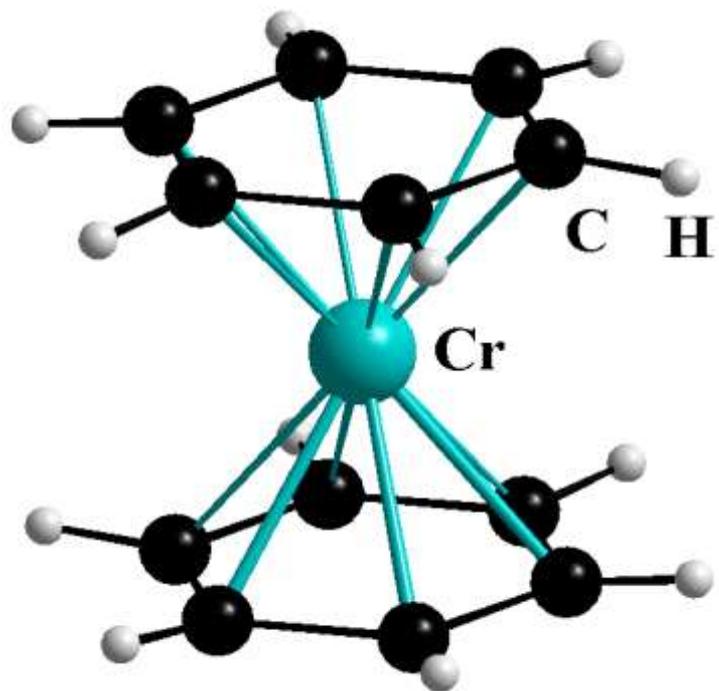
$[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ – ферроцен
(сэндвич)

Получение ферроцена:

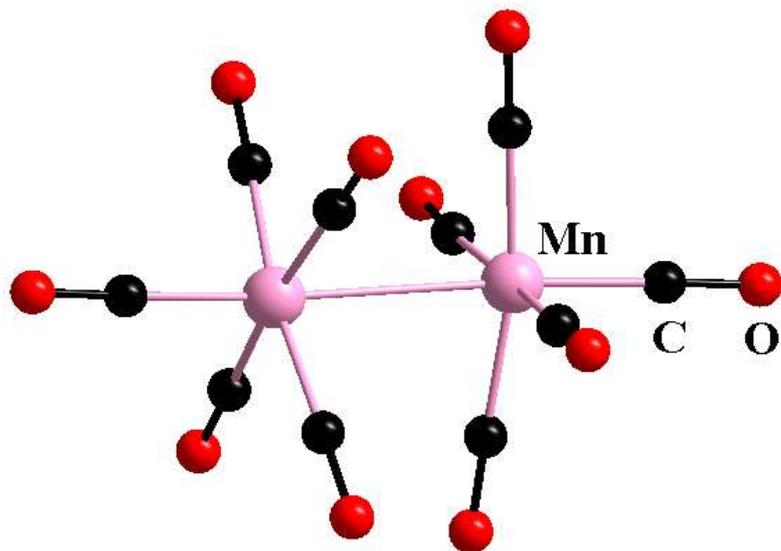


Растворители: эфир, тетрагидрофуран; инертная атмосфера

Ареновые комплексы



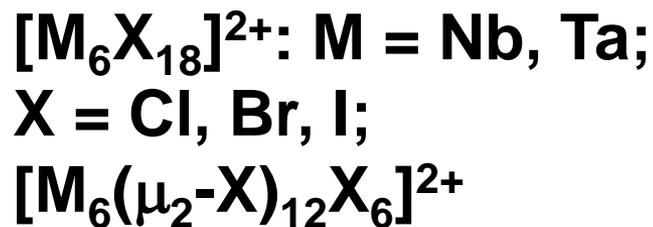
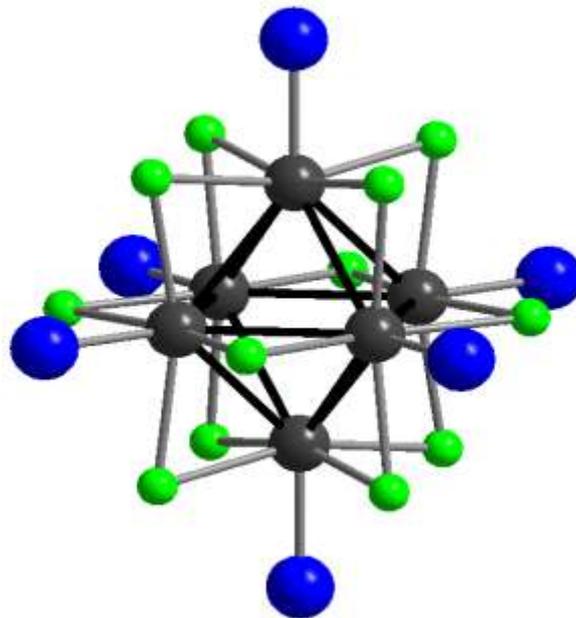
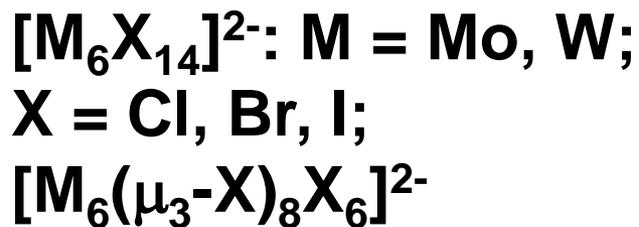
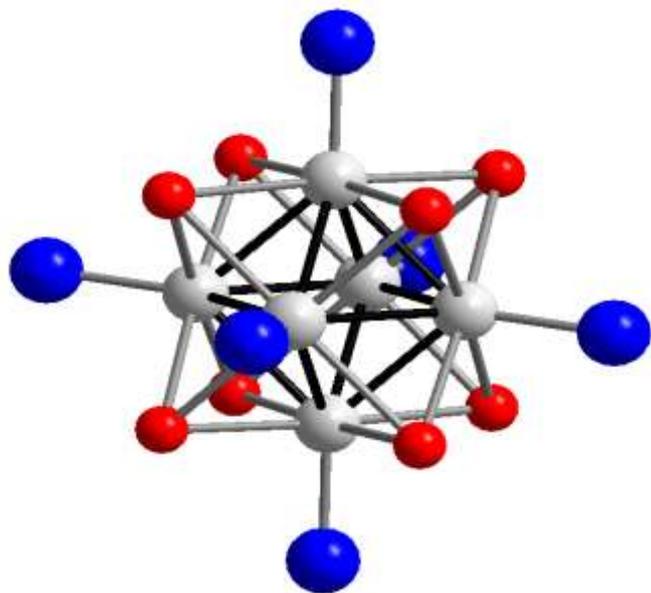
Полиядерные и кластерные КОМПЛЕКСЫ



$$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]: 7 \times 2 + 2 \times 10 + 1 \times 2(\text{Mn}-\text{Mn}) = 36; 36/2 = 18$$

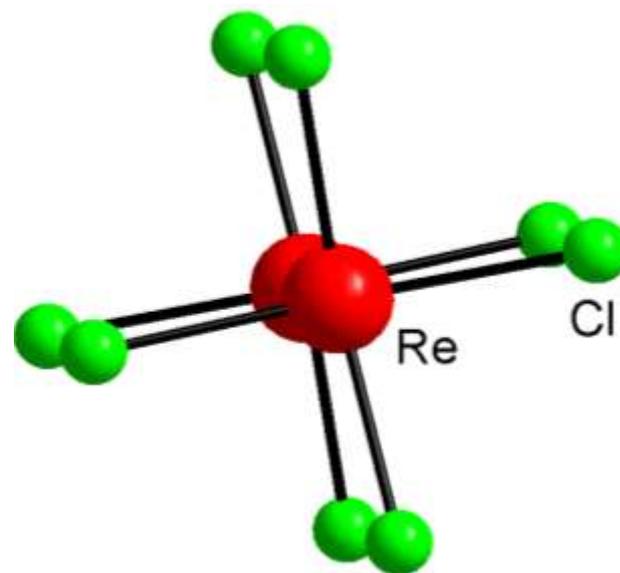
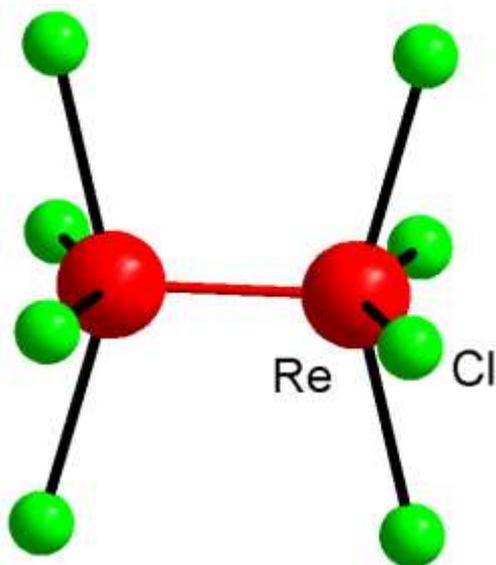
$$[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]: 8 \times 3 + 2 \times 12 + 3 \times 2(\text{Os}-\text{Os}) = 54; 54/3 = 18$$

Примеры кластерных комплексов



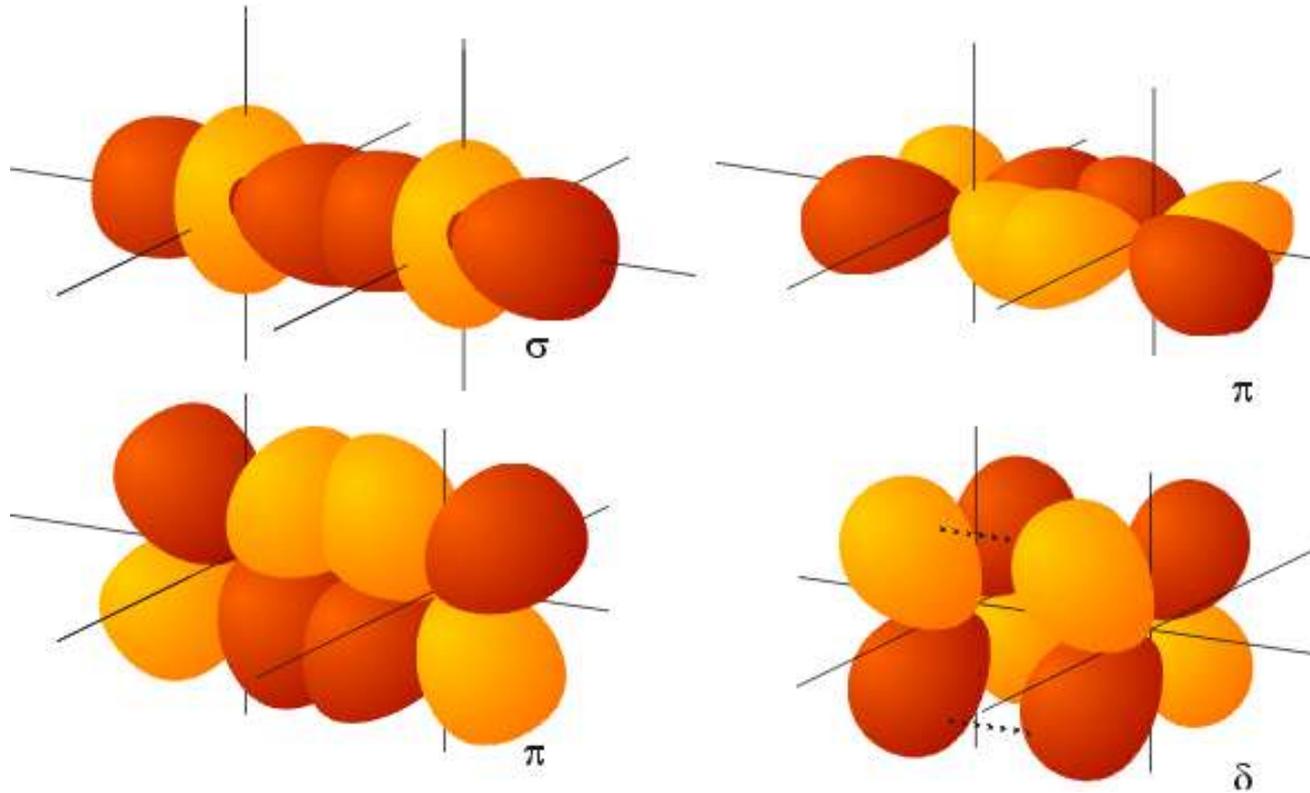
Кратные связи М-М

Восстановление солей Re(VII) $[\text{ReO}_4]^-$ приводит к получению комплекса Re(III) – $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$:



$$d(\text{Re}-\text{Re}) = 2,24 \text{ \AA}$$

Кратные связи М–М



Кратность связи М–М = 4: $1\sigma + 2\pi + 1\delta$

Глава III

Водород

H – самый распространенный элемент Вселенной, 5 место на Земле.

Вода, минералы, все живые существа.

Положение в ПС:

H: $1s^1$, 1 группа или 17 группа?

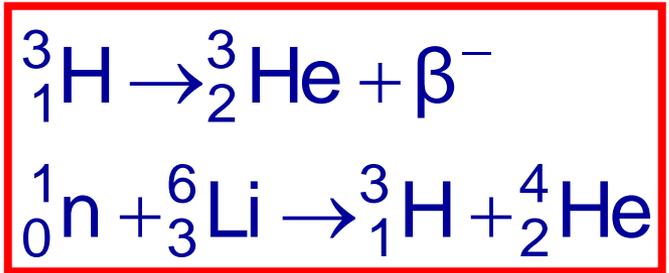
1 группа: один валентный электрон образует H^+ , но неметалл.

17 группа: H^- – гидрид ион (X^-), H_2 (X_2)

Изотопы водорода

^1H – протий; ^2H – дейтерий (D); ^3H – тритий (T)

T – радиоактивный изотоп, $\tau_{1/2} = 12,4$ года



производство трития для термоядерного оружия.

$T_{\text{кип}}$ для $\text{H}_2 = -252,8$ °C;

$T_{\text{кип}}$ для $\text{D}_2 = -249,7$ °C.

$T_{\text{кип}}$ для $\text{H}_2\text{O} = 100,00$ °C;

$T_{\text{кип}}$ для $\text{D}_2\text{O} = 101,42$ °C

ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ

Влияние на скорости реакций (образуются или разрываются связи с участием водорода):



идет медленнее с D, можно сконцентрировать D₂O!

Колебательная спектроскопия:

частота колебаний связи Э–D всегда меньше, чем для связи Э–H:

$$\nu = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Получение диводорода

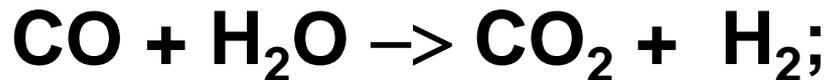
Каталитическая конверсия метана водяным паром
(1000 °C):



газификация угля (1000 °C):



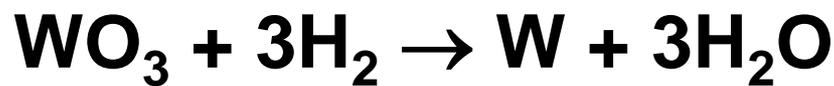
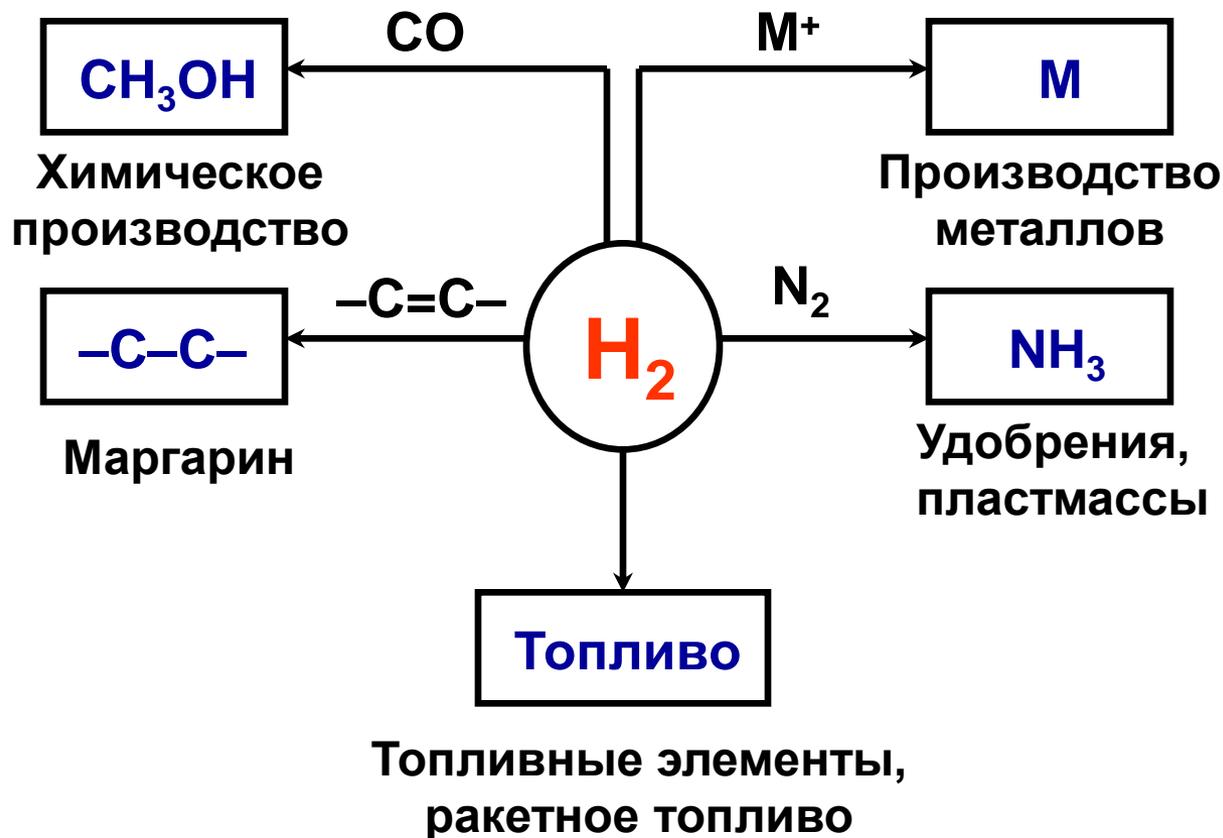
для увеличения доли диводорода:



электролиз воды (электролит H_2SO_4 , NaOH , Na_2SO_4):

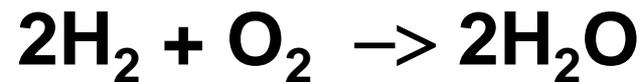


Применение диводорода



Водородная энергетика

Основной вид топлива – диводород, получаемый из воды (электролиз воды или фотохимическое разложение воды в присутствии солнечного света и катализаторов типа TiO_2).

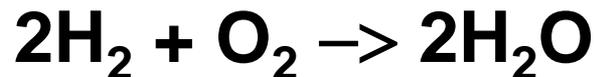
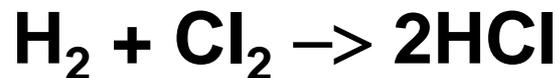
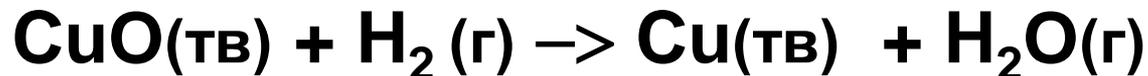


Проблема глобального потепления

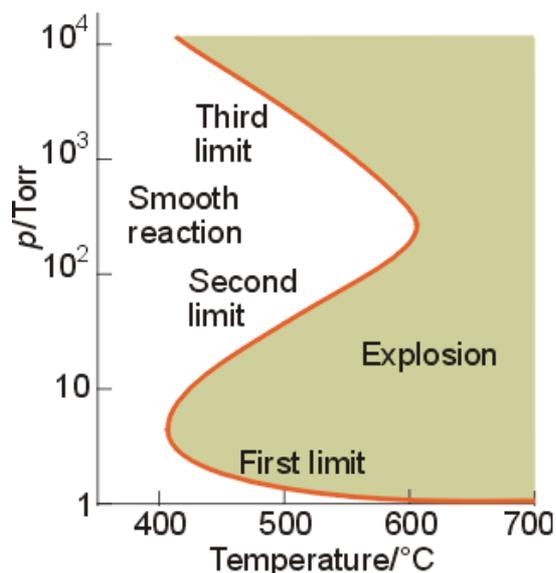
Основные типы соединений

Степень окисления	Электронная конфигу.	Примеры	Ох/red свойства
0	H, $1s^1$	H_2 , H	восстановитель, редко окислитель
+1	H^+	H_2O , HCl, KOH	только окислитель
-1	H^- , $1s^2$	NaN, CaH_2 , $NaBH_4$	сильный восстановитель

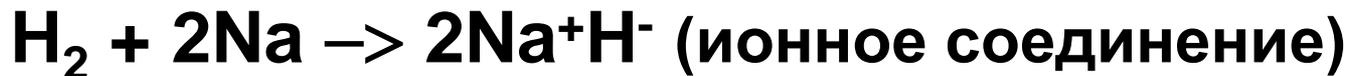
H₂ – восстановитель:



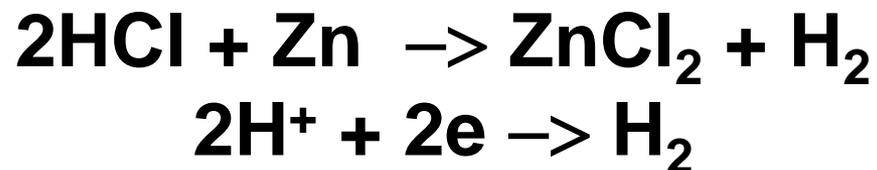
**Цепной радикальный механизм, быстро
(со взрывом):**



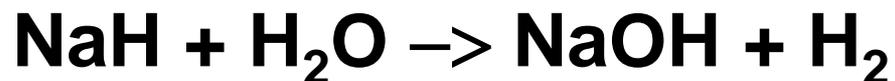
H₂ – окислитель (не характерно):



H⁺ только окислитель:



H⁻ – сильный восстановитель:

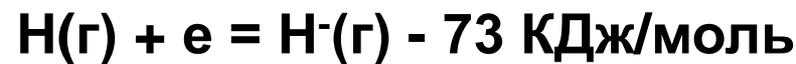
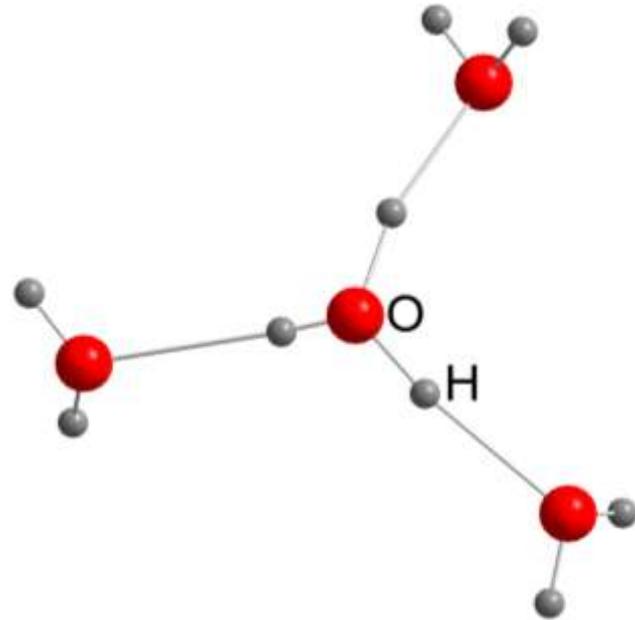
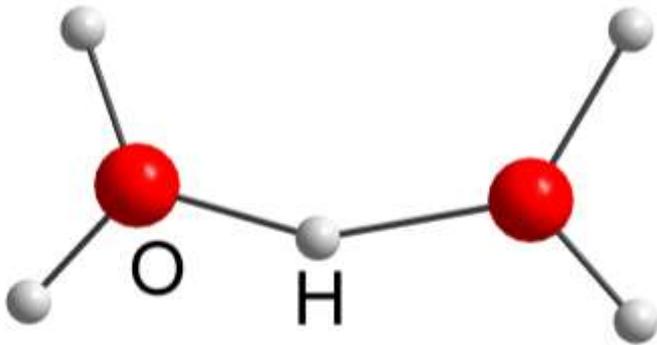
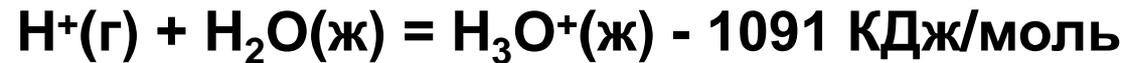


Способность к комплексообразованию:

H⁺ – акцептор электронной пары – H₃O⁺, NH₄⁺;

H – донор электронной пары – [BH₄]⁻, [AlH₄]⁻

Протон и гидрид-ион



Гидриды щелочных металлов кристаллизуются в структурном типе NaCl.

Ионный радиус $\text{H}^- = 1,30\text{--}1,54 \text{ \AA}$; (для $\text{H}(\text{ков}) = 0,37 \text{ \AA}$,
для $\text{F}^- = 1,33 \text{ \AA}$)

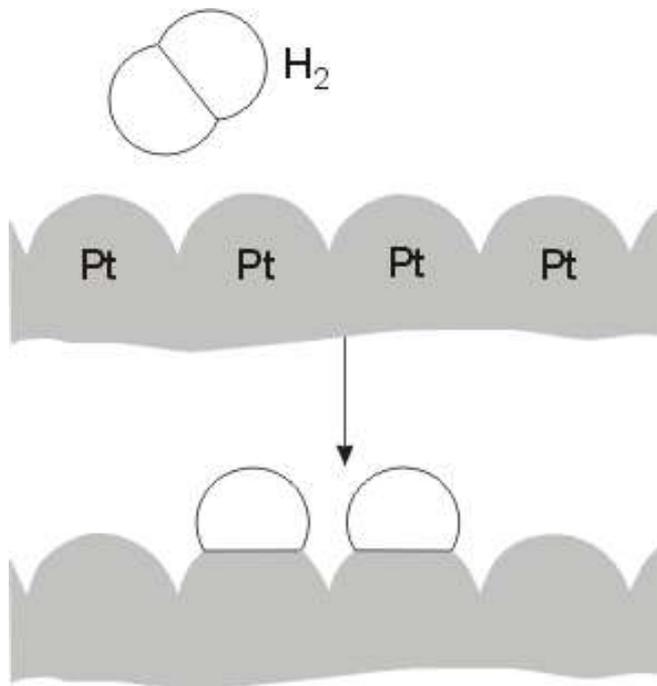
Реакции диводорода

Низкая реакционная способность H_2 .

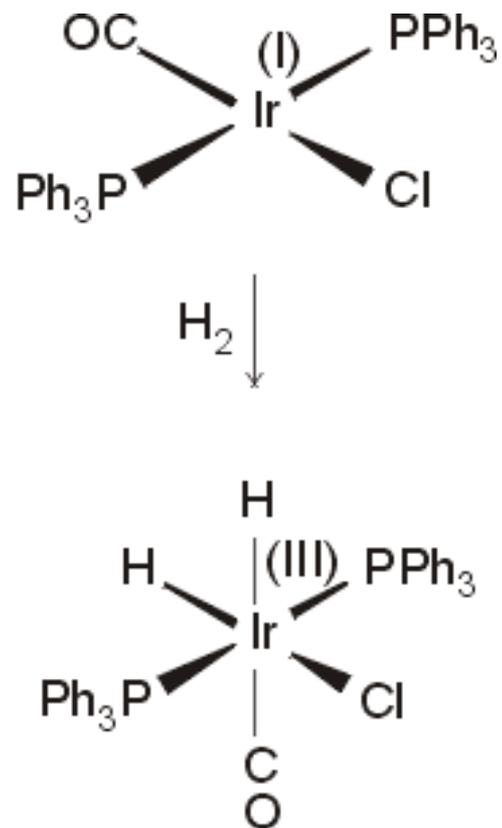
Гомолитический разрыв связи $\text{H}-\text{H}$:



Реакции диводорода

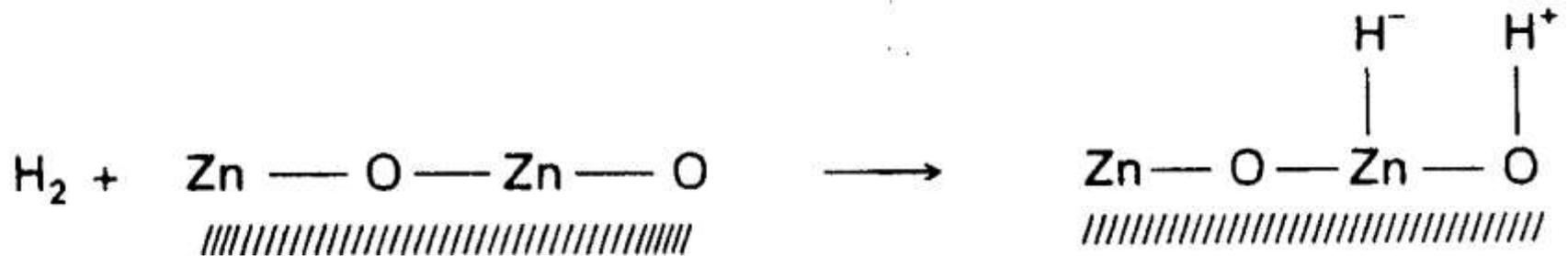


**хемосорбция
на поверхности Pt**



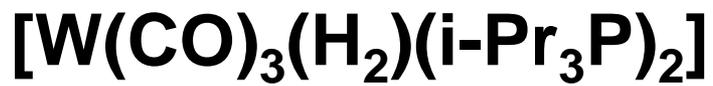
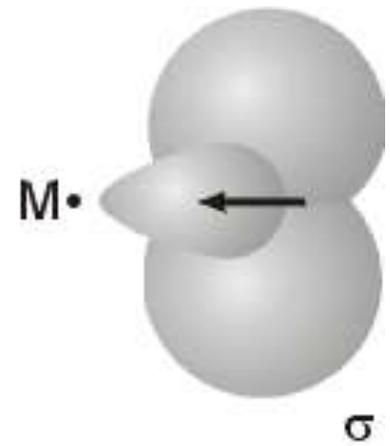
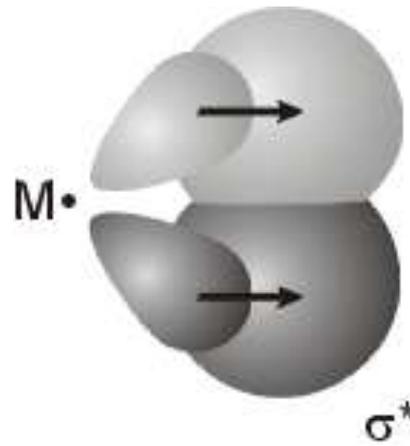
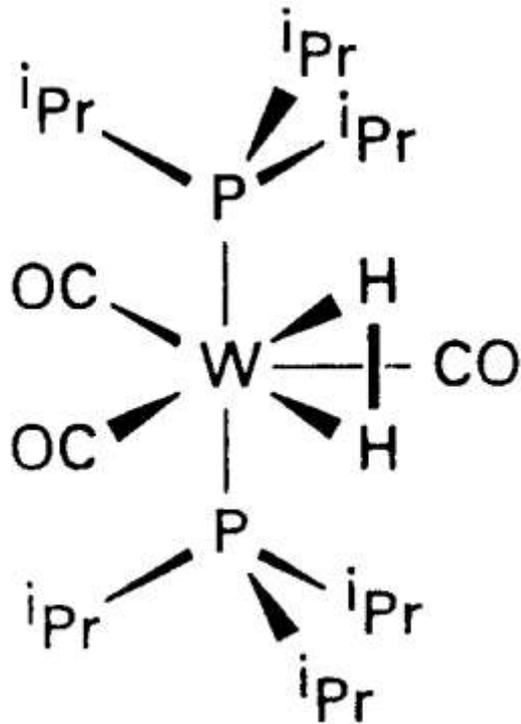
**реакции окислительного
присоединения характерны
для $Ir(I)$, $Rh(I)$, $Pt(0)$**

Реакции диводорода



гетеролитический разрыв связи H-H

Диводород как лиганд



Бинарные соединения с водородом

- **Молекулярные соединения;**
- **Ионные гидриды;**
- **Металлоподобные гидриды**

Молекулярные соединения

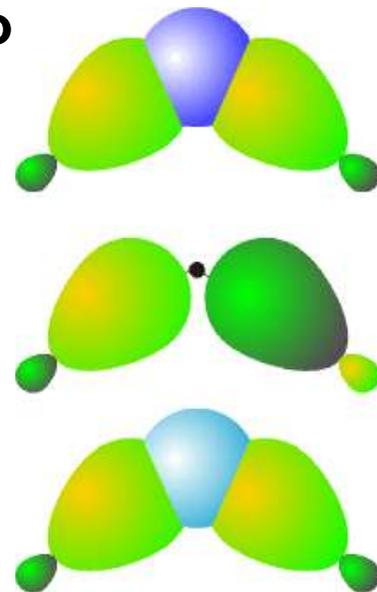
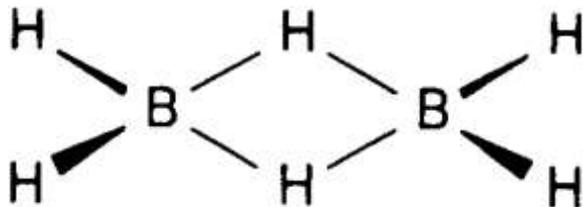
Электронодостаточные молекулярные соединения – все валентные электроны центрального атома участвуют в образовании связей.

(2с-2е)-связи. 14 группа CH_4 , C_2H_6 , SiH_4 (силан), GeH_4 (герман).

Электронодефицитные молекулярные соединения.

(3с-2е)-связи. Характерны для 13 группы (В и Al)

B_2H_6 – диборан ($3 \times 2 + 6 = 12$ валентных электронов а связей 8!)

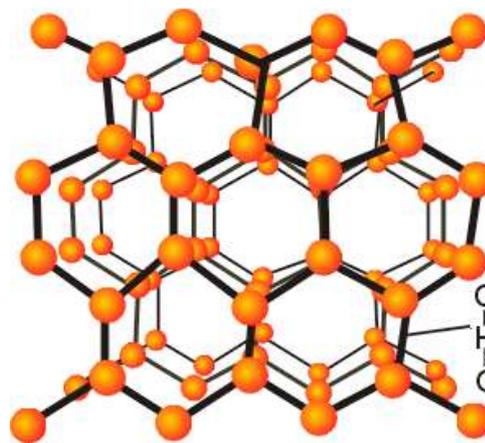
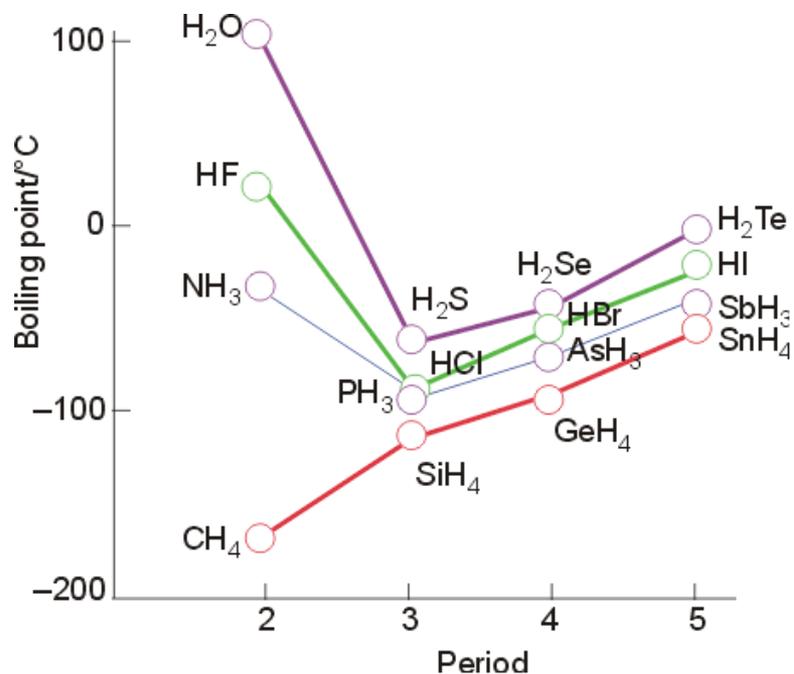


Электроноизбыточные соединения – есть свободные электронные пары.

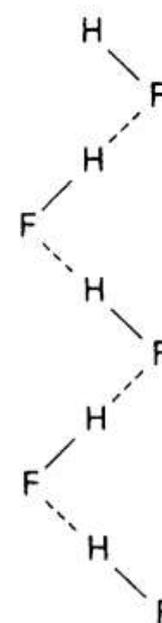
Характерны для элементов 15, 16 и 17 групп.



Важное свойство электроноизбыточных соединений водорода – способность образовывать *водородные связи* (уникальное сочетание неподеленных электронных пар и δ^+ на атомах водорода).



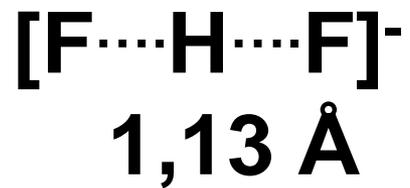
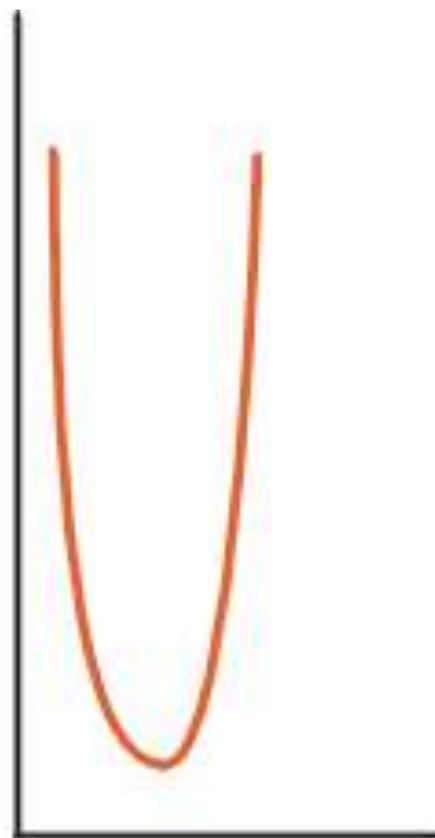
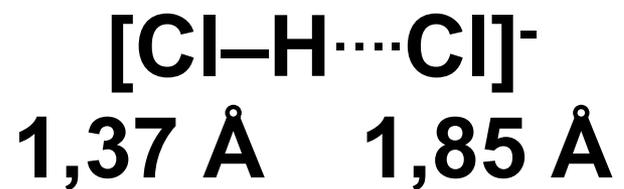
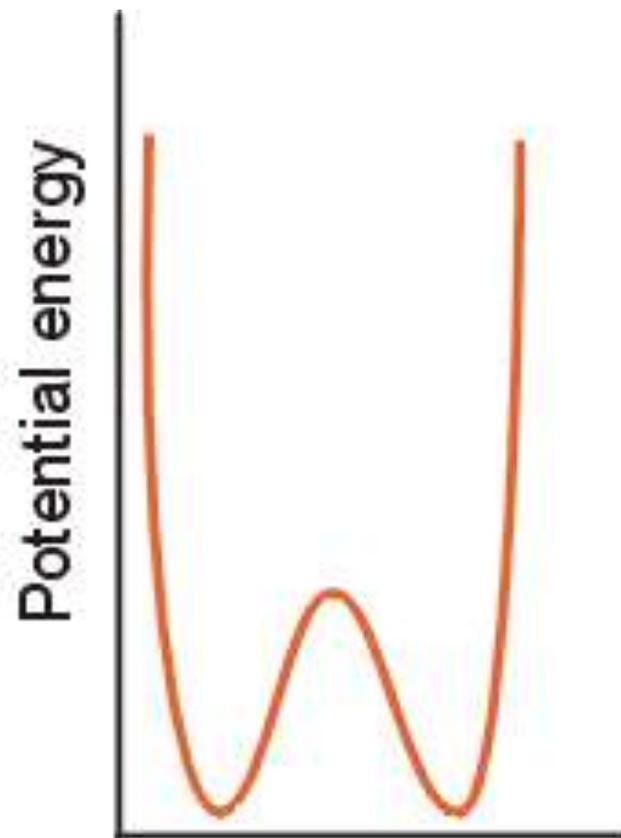
$(\text{H}_2\text{O})_x$ – лед



$(\text{HF})_x$

Сравнение водородной и ковалентной связей

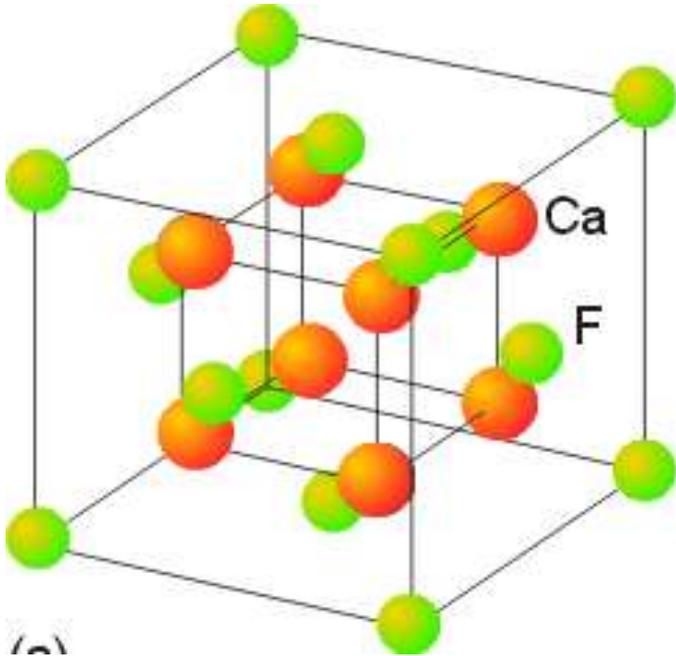
Связь	Водородная связь (кДж/моль)	Связь	Ковалентная связь (кДж/моль)
$\text{NH}_2\text{--H}\dots\text{NH}_3$	17	N--H	386
$\text{HO--H}\dots\text{OH}_2$	22	O--H	464
$\text{F--H}\dots\text{F--H}$	29	F--H	565
$[\text{F}\dots\text{H}\dots\text{F}]^-$	165 (!)	F--H	565



Металлоподобные гидриды

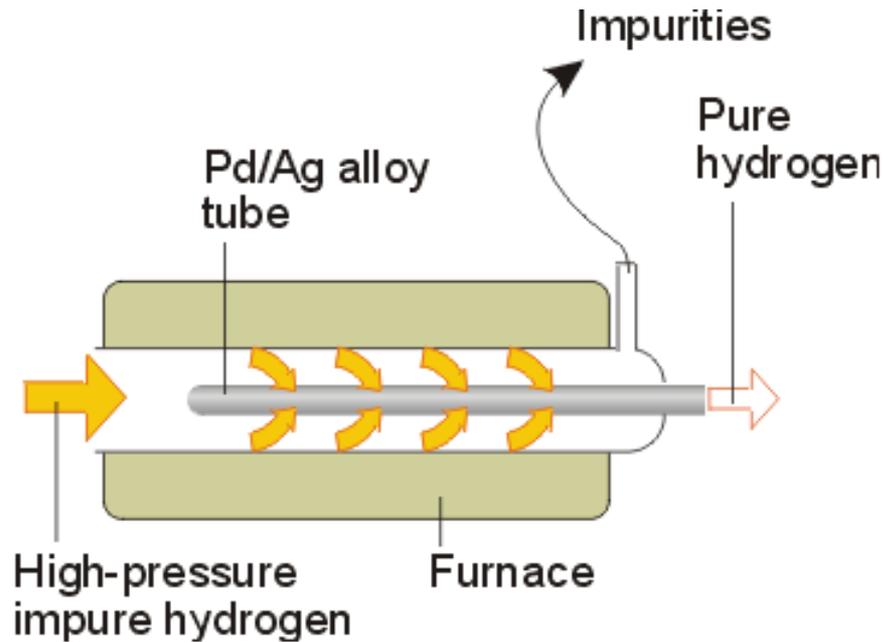
Хорошо проводят электрический ток и имеют переменный состав.

Пример: при 550 °С цирконий образует гидриды состава от $ZrH_{1,30}$ до $ZrH_{1,75}$, структура флюорита.



флюорит, CaF₂

Получение сверхчистого диводорода



Материалы для хранения водорода

LaNi_5 образует соединение LaNi_5H_6 (плотность водорода выше, чем в жидком диводороде).

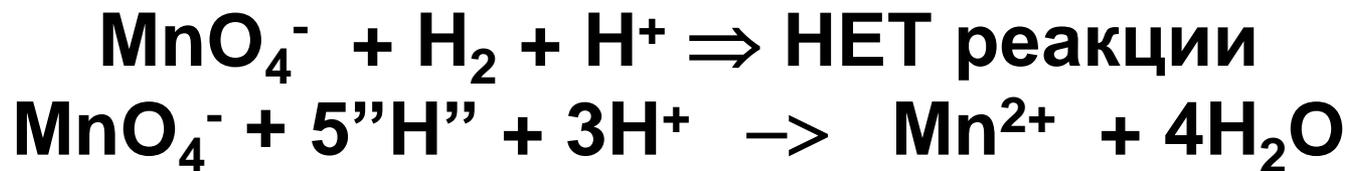
Менее дорогое соединение FeTiH_x ($x < 1,95$) – источник водорода в летательных аппаратах

Атомарный водород “H”

Более реакционноспособен, чем H₂.

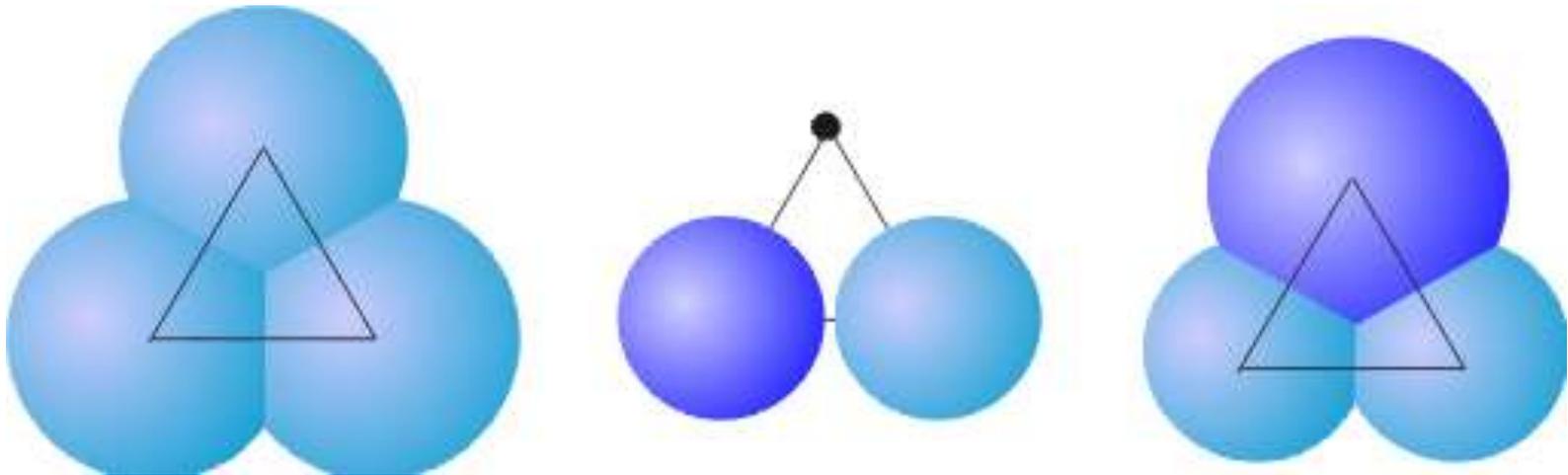
Получение:

- 1) из диводорода в электрическом разряде;
- 2) водород в момент выделения

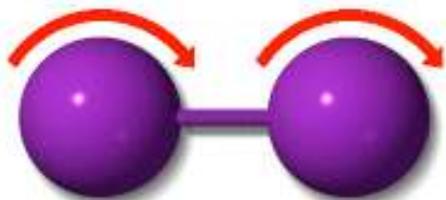


При действии электрического разряда
на диводород зафиксированы в газовой фазе
 H_2^+ и H_3^+

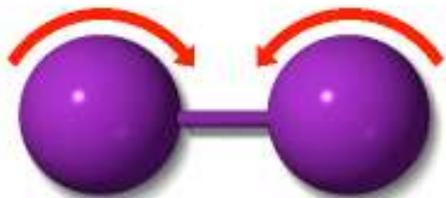
H_3^+ обнаружен в межзвездном пространстве и
в атмосфере Урана, Сатурна и Юпитера



Орто- и параводород



Orthohydrogen



Parahydrogen



$T = 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$; 25 % пара- H_2

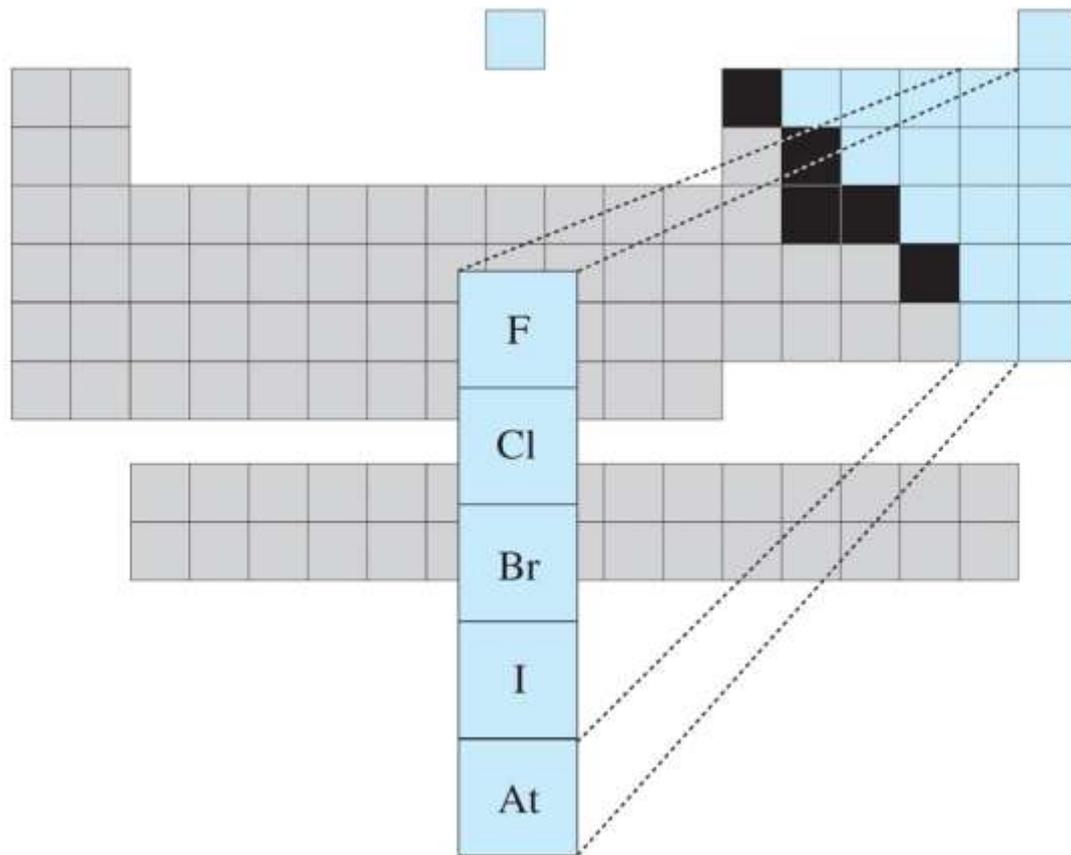
$T = -253 \text{ }^{\circ}\text{C}$; 99,8 % пара- H_2

Катализатор активированный уголь.

Технология получения пара- H_2
(чл.-корр. РАН Р. А. Буянов)

Глава IV

Элементы 17 группы



Галогены F, Cl, Br, I, At

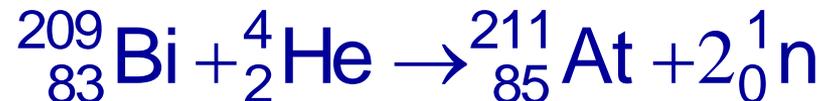
	Сродство к e^- , кДж/моль	χ_p	Атомный радиус, Å	Основные степени окисления
F	334	3,98	0,64	-1, 0
Cl	355	3,16	0,99	-1, 0, +1, +3, +5, +7
Br	325	2,96	1,14	-1, 0, +1, +5, +7
I	300	2,66	1,33	-1, 0, +1, +5, +7
At				-1, 0, +1, +5

Распространенность в природе

- $F > Cl > Br > I \gg At$ ($\tau_{1/2} (^{210}At) = 8,1$ часа);
- CaF_2 – плавиковый шпат (флюорит);
- $NaCl$ – галит, $KCl \cdot NaCl$ – сильвинит, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ – карналлит, $NaBr$, NaI – месторождения и природные воды;
- $NaIO_3$ – в месторождениях нитратов щелочных металлов

Открытие элементов

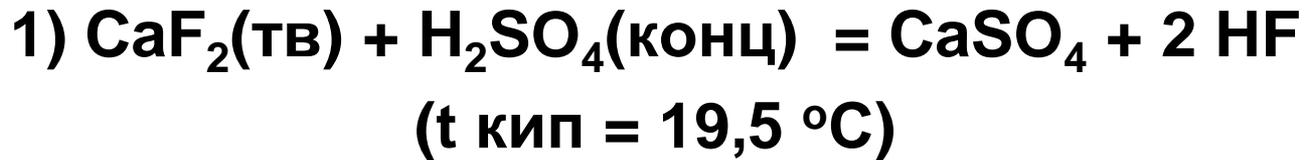
- F_2 – получен в 1886 г., Муассан (Франция)
- Cl_2 – открыт в 1774 г., Шееле (Швеция)
- Br_2 – открыт в 1825 г., Левиг (студент университета Хайдельберг, Германия) или в 1826 г. Ж. Балар (Франция)
- I_2 – открыт в 1811 г., Куртуа (Франция) – фабрикант производства мыла и соды; название дал Гей-Люссак в 1813 г.
- At – открыт в 1940 г. Д. Корсон, К. Мак-Кензи и Э. Сегре (США); название дали в 1947 г. после войны; получен в циклотроне по ядерной реакции при бомбардировке Bi мишени α -частицами



Происхождение названий

- **F** – от греч. *φторос* – разрушение, гибель;
- **Cl** – от греч. *хлорос* – желто-зеленый;
- **Br** – от греч. *бромос* – зловонный;
- **I** – от греч. *иодес* – темно-синий;
- **At** – от греч. *астатос* – неустойчивый

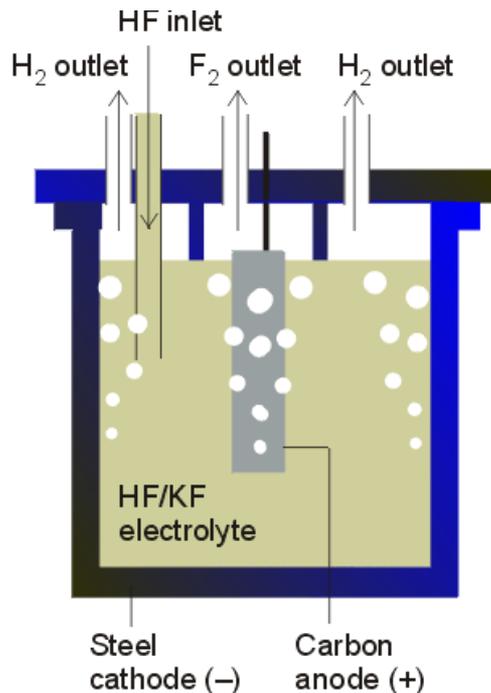
Получение F₂



Электролиз расплава кислой соли:



Ni и сплав Ni + Mo (монель),
политетрафторэтилен



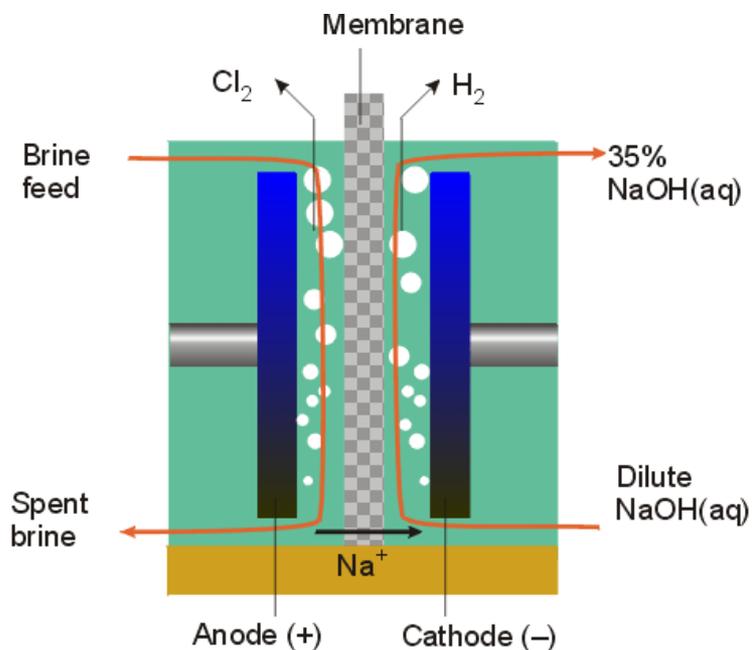
Получение Cl_2

Электролиз расплава: $\text{NaCl} = \text{Na} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$

Электролиз раствора:

анод: $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2$

катод: $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$



Анод покрывают RuO_2 ,
чтобы не шло окисление воды

Лабораторные способы получения Cl_2

Взаимодействие конц. HCl с различными окислителями: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($t^\circ\text{C}$), MnO_2 ($t^\circ\text{C}$), KClO_3 , PbO_2

Получение Br₂

- Промышленный – хлорирование рассолов, содержащих Br⁻ (морская вода и вода некоторых озер):



pH ~ 3,5

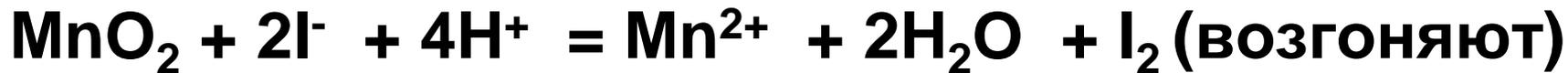
t кипения = 58,8 °C (отгоняют потоком воздуха)

- Лабораторный способ (редко):

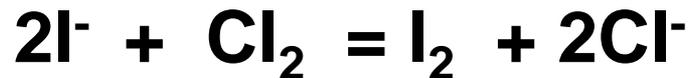


Получение I₂

- Лабораторный способ (редко):



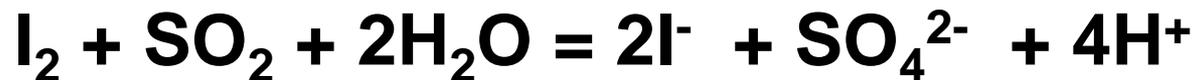
- Промышленный – хлорирование растворов, содержащих I⁻:



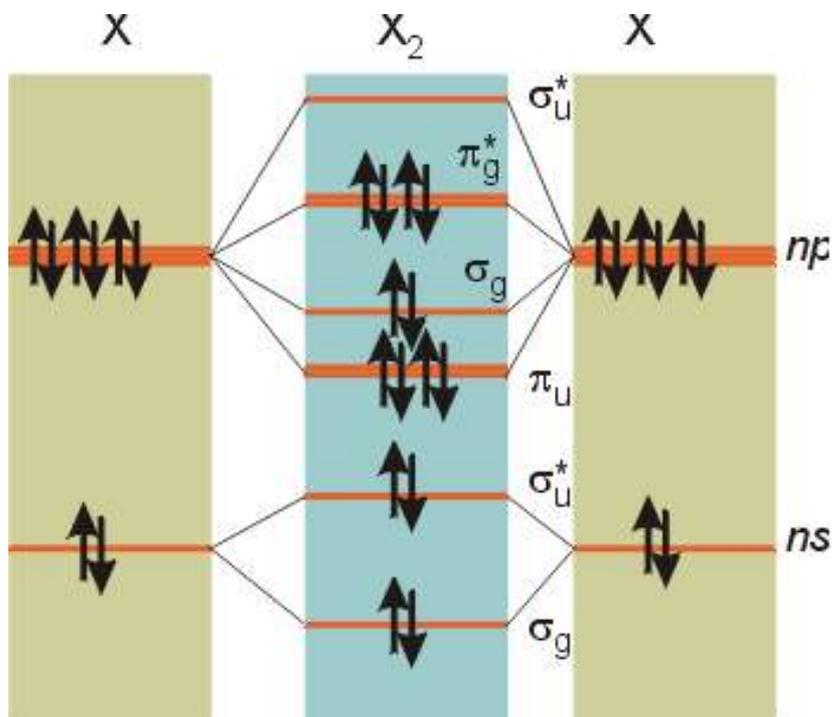
- Избыток Cl₂:



- Иодаты осторожно восстанавливают:



Свойства простых веществ X_2



Уменьшение разности между
ВЗМО \rightarrow НСМО
(НОМО \rightarrow ЛУМО)

Окраска:

F_2 – слабая окраска,
желтоватая;

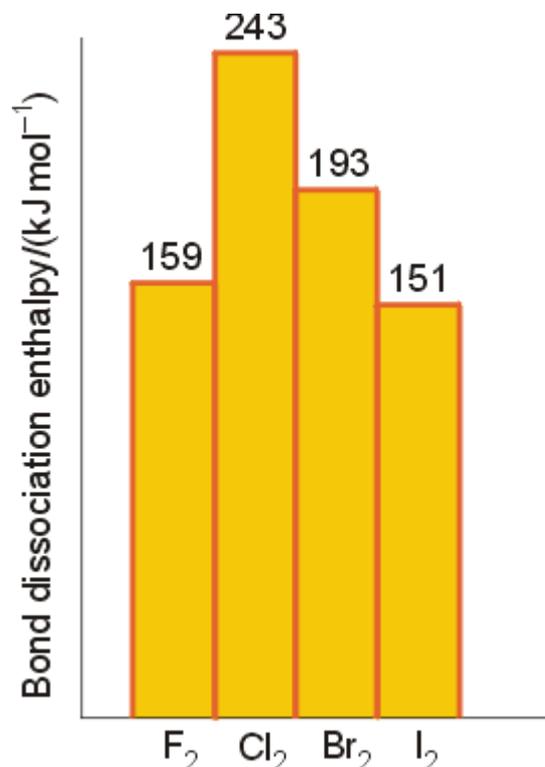
Cl_2 – желто-зеленый;

Br_2 – красно-коричневый;

I_2 – пурпурный

Особые свойства F

1) связь F–F более слабая, чем Cl–Cl:



2) сродство к электрону у F неожиданно меньше, чем у Cl

Особые свойства F

3) соединения фтора более летучие по сравнению с соединениями хлора:

$t_{\text{кип}} \text{CF}_4 = -128 \text{ } ^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} \text{CCl}_4 = +77 \text{ } ^\circ\text{C}$

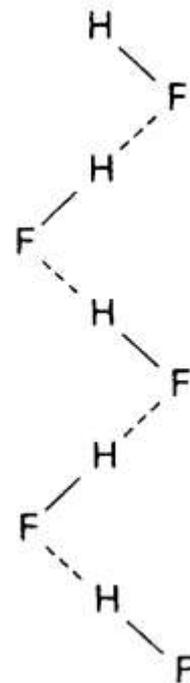
$t_{\text{кип}} \text{PF}_3 = -101 \text{ } ^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} \text{PCl}_3 = +76 \text{ } ^\circ\text{C}$

F менее поляризуемый \Rightarrow

дисперсионные взаимодействия

меньше

4) аномально высокая $t_{\text{кип}}$ HF



Особые свойства F

5) F – самый электроотрицательный элемент;

6) по способности стабилизировать высшие степени окисления фтор уступает только кислороду:



7) фтор не образует устойчивые соединения в низших степенях окисления:

CuF – неизвестен,

CuX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) – известны

Фторуглероды



Обмен галогенов:



Хладоны (фреоны) – охлаждающие жидкости, пропелленты. Проблема озоновых дыр.

Получение политетрафторэтилена; торговое название тефлон (Du Pont):



Деполимеризация при 600 °С (тетрафторэтилен малотоксичен)

Галеноводороды HX

В газовой фазе: $\text{H}^{\delta+} \rightarrow \text{X}^{\delta-}$ (полярная ковалентная связь)

Кислотность в газе: $\text{HF} > \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$

В водных растворах:

HF – слабая ($K_a = 7,2 \cdot 10^{-5}$)

HCl, HBr и HI (сильные кислоты)

Нивелирующее влияние воды на кислотные свойства.

Степень диссоциации α в 0,1M растворе (18 °C):

HF (10 %), HCl (92,6 %), HBr (93,5 %), HI (95 %)

Особенности HF

HF (жидкая) – сильная кислота;

HF (газ) – сильная кислота;

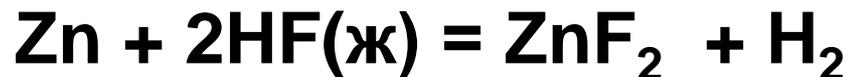
HF (в воде) – слабая кислота.

Самоионизация жидкой HF:



Прочная водородная связь 165 кДж/моль,
энергия ков. связи H–F равна 565 кДж/моль.

Жидкий HF – растворитель, реагирует
с металлами (если не образуется прочная
защитная пленка AlF_3 , MgF_2 , NiF_2):



Ох/red свойства НХ

НХ	Окислитель
HF	Окисление только на аноде!
HCl	+MnO₄⁻, Cr₂O₇²⁻, MnO₂, ClO₃⁻, PbO₂
HBr	++Cl₂, H₂SO₄ (конц.)
HJ	+++ Br₂, H₂O₂, HNO₃, Fe³⁺, Cu²⁺

Галогениды металлов – твердые вещества, ионные кристаллы, как правило, растворимы в воде.

Не растворимы в воде: AgX , PbX_2 , Hg_2X_2 , CuX ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I).

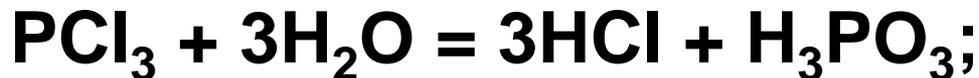
Фториды почти все не растворимы, за исключением MF (M – щелочной металл), AgF , NH_4F ; малорастворимы LiF , CaF_2 .

Галогениды неметаллов:

газы: BF_3 , SiF_4 , PF_3 , PF_5 ;

жидкие: BCl_3 , SiCl_4 , PCl_3 , POCl_3 ;

твердые: BI_3 , PCl_5 :



Получение HX

а) синтез из простых веществ:



**Для увеличения выхода надо снижать T,
но это снижает скорость реакции:**

HF – реакция идет со взрывом

Степень диссоциации HX при 1000 °C, 1 атм:

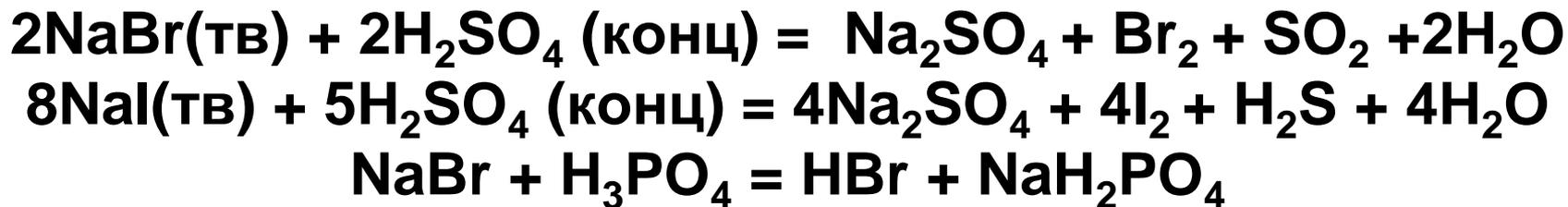
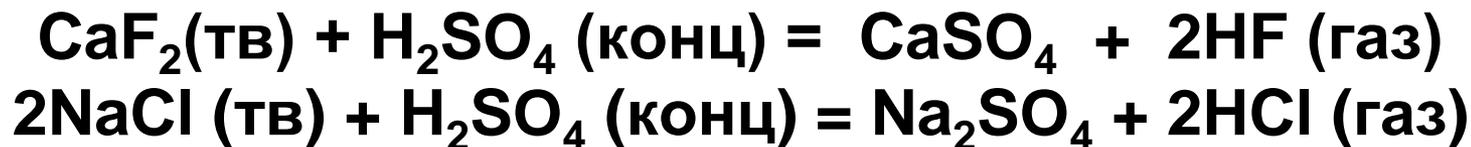
HCl – 0,014 %

HBr – 0,5 %

HI – 33 %

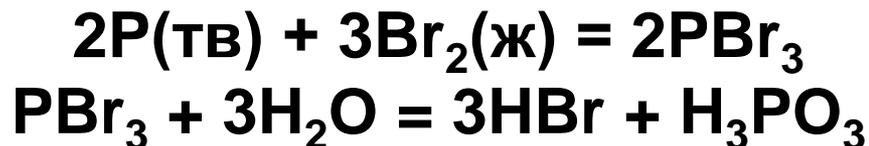
Получение HX

б) из солей реакцией ионного обмена:



Аналогично получают HI.

в) гидролиз галогенидов неметаллов:



Оксиды галогенов

Неустойчивы, часто взрывают, с ними редко работают:

F: OF_2 , O_2F_2 , $\text{F}_2\text{O}_3(?)$, $\text{F}_2\text{O}_4(?)$

Cl: Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 , Cl_2O_7

Br: Br_2O , Br_2O_3 , BrO_2

I: I_2O_5

Оксиды фтора

$F_2 + O_2$ – нет реакции при температурах
100–1000 °С;



OF_2 – бесцветный газ, устойчив, сильный фторокислитель, но более слабый, чем F_2 (не реагирует со стеклом).

Дифторид дикислорода O_2F_2 – газ, разлагается выше -100 °С.



Оксиды хлора: Cl₂O

Монооксид хлора Cl₂O – желто-коричневый газ, при нагревании разлагается со взрывом.

Ангидрид кислоты HOCl, но хорошо растворим в воде и дает очень мало HOCl:



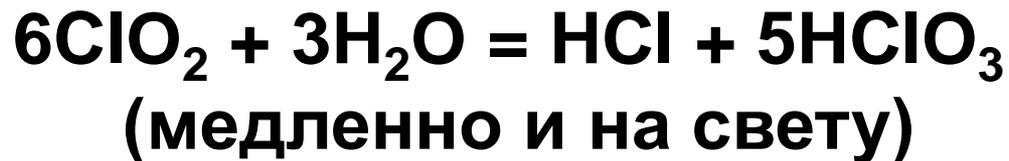
Получение:



Оксид хлора ClO_2

Диоксид хлора ClO_2 – желто-зеленый газ, парамагнитный (но не димеризуется!), термодинамически неустойчив ($\Delta_f G = +121$ кДж/моль).

Хорошо растворим в воде, но можно выделить только гидрат $\text{ClO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6-10$).

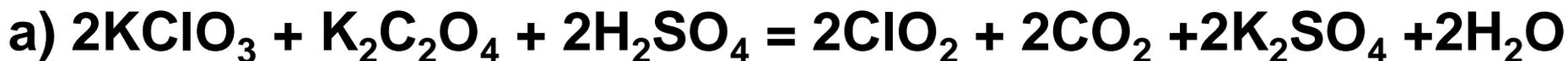


Оксид хлора ClO₂

Получение в промышленности:



Лабораторные методы:



(CO₂ разбавляет ClO₂ и предотвращает взрыв);



Использование: обеззараживание сточных вод и питьевой воды, отбеливание бумаги.

Хлорорганические соединения – потенциальные канцерогены

Оксид хлора Cl_2O_6

Оксид Cl_2O_6 – красная маслянистая жидкость, взрывает при соприкосновении с органикой.

При $-70\text{ }^\circ\text{C}$ – ионное смешанно-валентное соединение $[\text{ClO}_2]^+[\text{ClO}_4]^-$.

В газовой фазе есть равновесие димер/мономер:



Получение:



Оксид хлора (VII), хлорный ангидрид Cl_2O_7

Бесцветная маслянистая жидкость, наиболее устойчив среди оксидов хлора, но взрывает при соприкосновении с органикой, при ударе, при нагревании:



Строение: газ и твердое

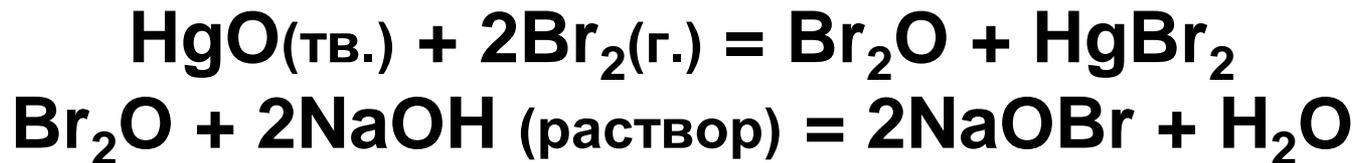


НИКОГДА НЕ ДЕЛАЙТЕ ЭТУ РЕАКЦИЮ!!!

Оксиды брома

Br_2O – красно-коричневая жидкость, разлагается выше -40°C .

Получение:



Br_2O_3 – изучен мало, оранжевые кристаллы, разлагается выше -40°C , взрывает.

Строение: $[\text{Br}]^+[\text{BrO}_3]^-$.

Получение:



Оксиды брома

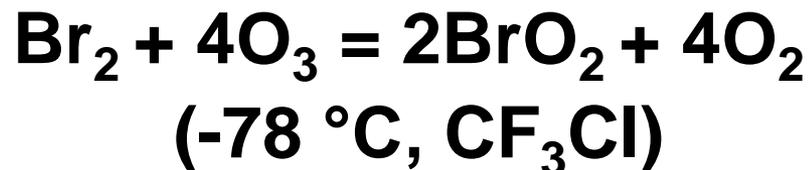
BrO_2 – желтое кристаллическое вещество,
разлагается выше -40°C



Строение твердого: $[\text{Br}]^+[\text{BrO}_4]^-$



Получение: $\text{Br}_2(\text{ж.}) + 2\text{O}_2(\text{ж.}) = 2\text{BrO}_2$
(в тлеющем разряде)



Оксиды иода

Хорошо изучен только I_2O_5 ,

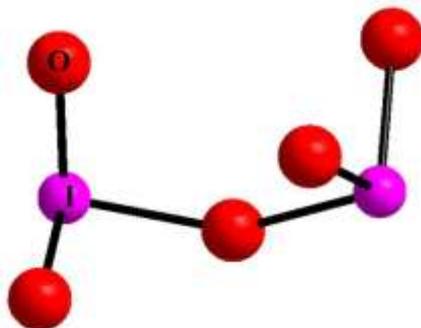
Иодный ангидрид. Белое кристаллическое вещество:



Получают при 200 °С, реакция обратима.



Строение:



Аналитическая химия – количественное и быстрое определение CO:



Взаимодействие X_2 с водой

Особенности F_2 :

Физическое растворение и химические реакции.

При низких температурах можно выделить гидрат $Cl_2 \cdot 7,3H_2O$ (клатрат).

Суммарная растворимость (с учетом всех форм) при $20^\circ C$:

Cl_2 – 0,73 %; Br_2 – 3,6 %; I_2 – 0,03 %



Экстракция неполярными растворителями:
толуол, эфир, CCl_4

Химическое взаимодействие с водой



Реакция диспропорционирования обратима.

$$K = 4 \cdot 10^{-4} (X = Cl); 7 \cdot 10^{-9} (X = Br); 2 \cdot 10^{-13} (X = I)$$

В щелочной среде равновесие сдвинуто
вправо:



$$K = 10^{15} (X = Cl); 10^8 (X = Br); 30 (X = I).$$

Диспропорционирование гипогалогенит-ионов:



$K > 10^{15}$, но для $X = Cl, Br$ реакция кинетически затруднена и идет только при нагревании

Использование в промышленности

«Жавелева» вода:



Отбеливание тканей, бумаги.

Хлорная (белильная) известь (хлорка):

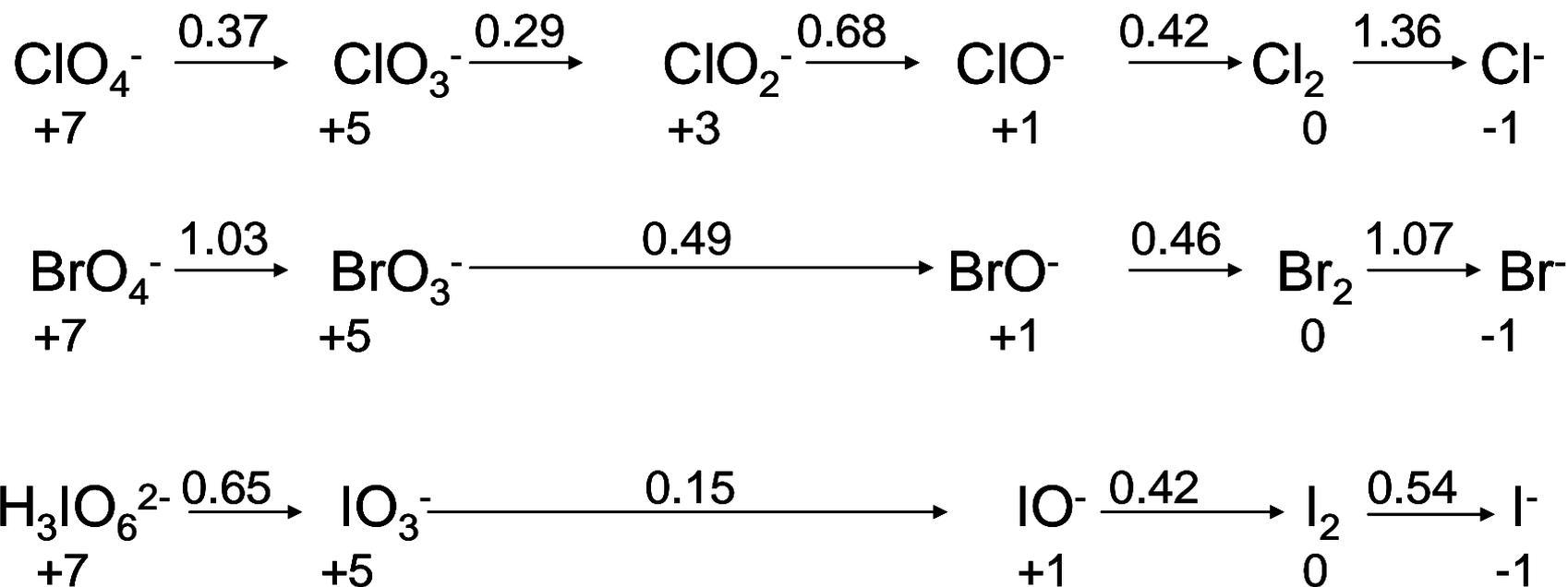


Диаграммы Латимера

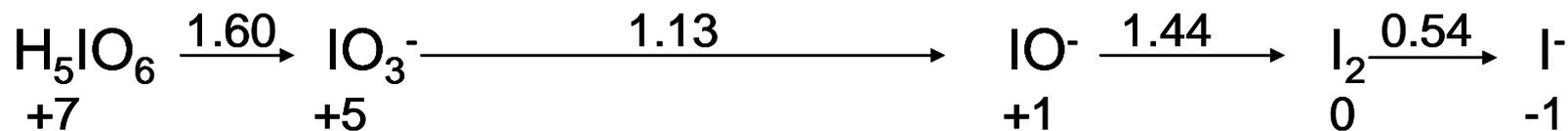
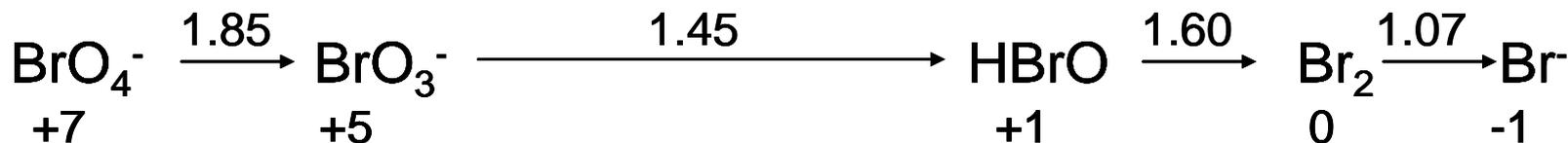
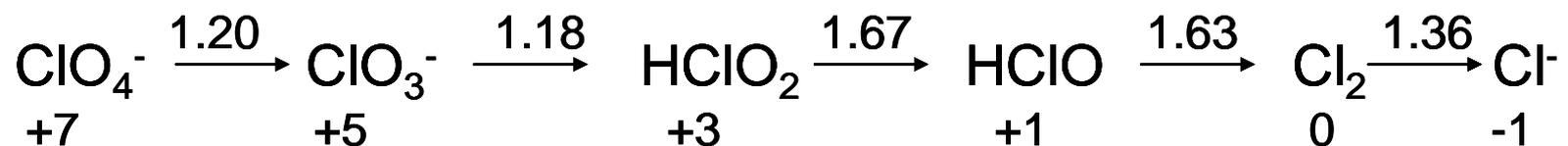
показывают стандартные потенциалы ox/red процессов в виде схемы:
степени окисления элемента уменьшаются слева направо, численные значения E_0 в вольтах пишут над линией, соединяющей частицы.

Для кислой среды $pH = 0$;
для щелочной среды $pH = 14$

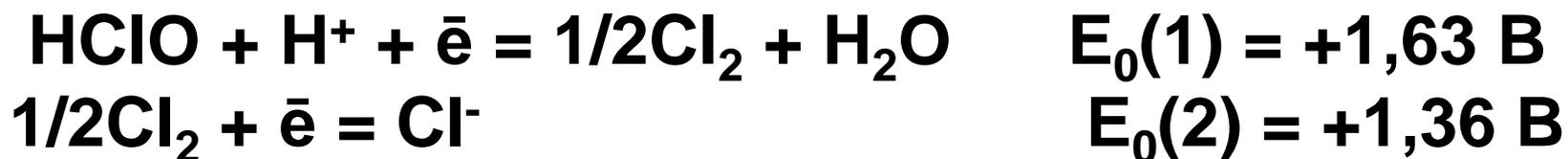
Диаграммы Латимера для галогенов (pH = 14)



Диаграммы Латимера для галогенов (pH = 0)



Задача: рассчитать E_0 для полуреакции в кислой среде: $\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$



$$E_0 = (E_0(1) + E_0(2))/2 = +1,50 \text{ В}$$

Правило: диспропорционирование частицы на две соседние с ней в диаграмме Латимера термодинамически выгодно ($\Delta_r G < 0$), если потенциал справа больше потенциала слева.

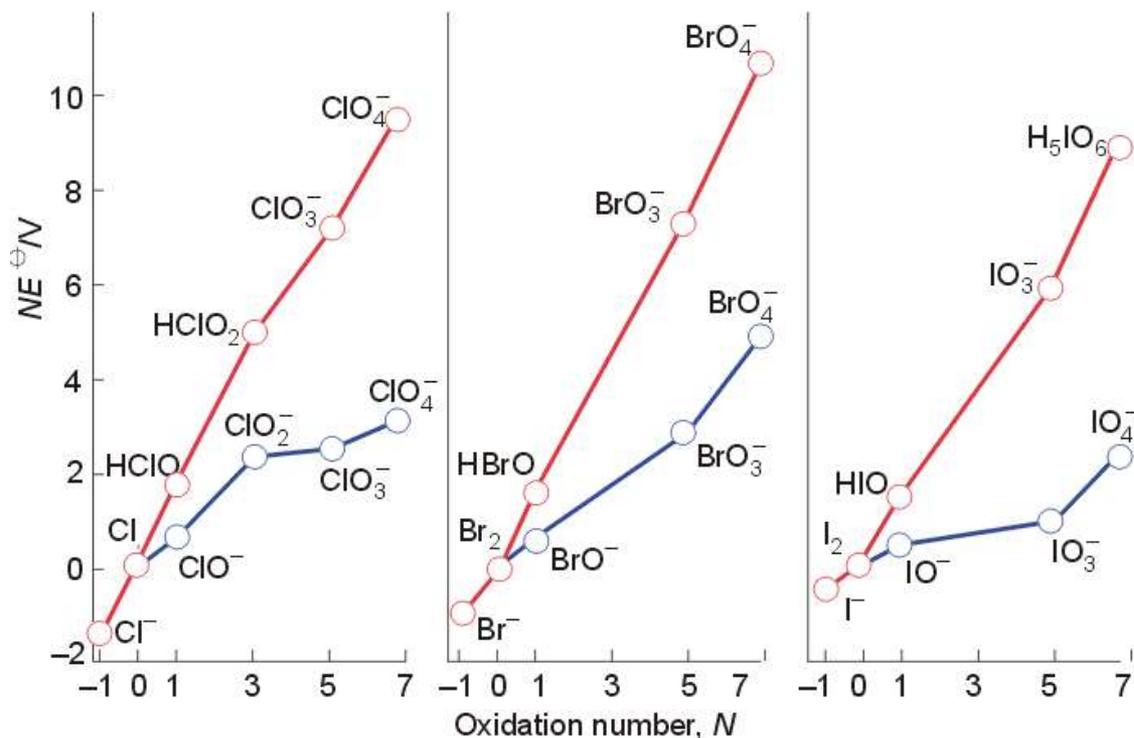
ВАЖНО: реакция может быть термодинамически выгодна, но затруднена кинетически

Диаграммы Фроста

График зависимости NE_0 для пары $X(N)/X(0)$ от степени окисления элемента N:

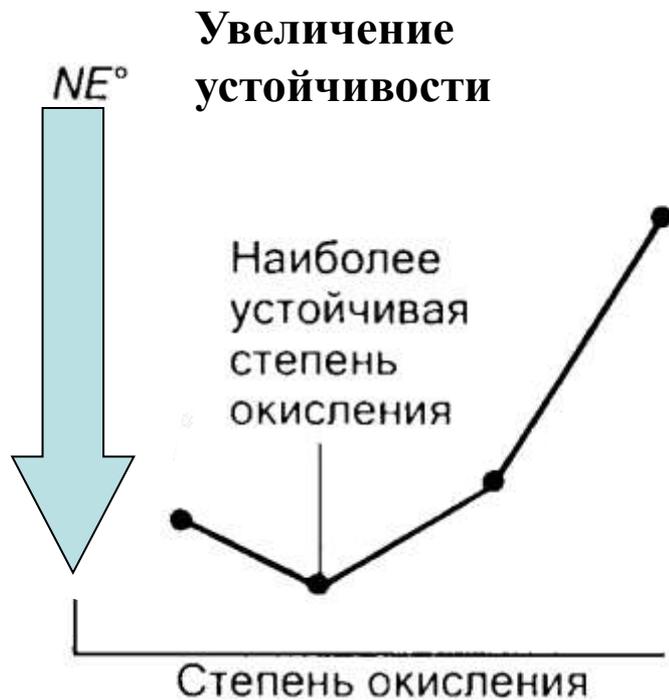


$$\Delta_r G = -NFE_0, \text{ значит } NE_0 = -\Delta_r G / F$$

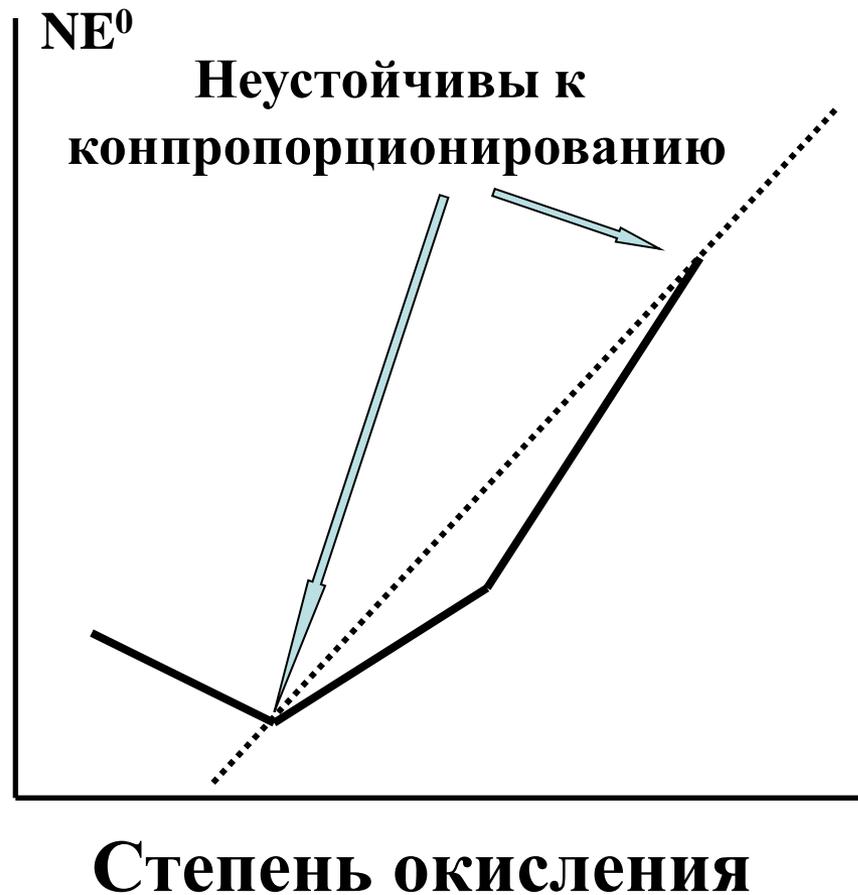
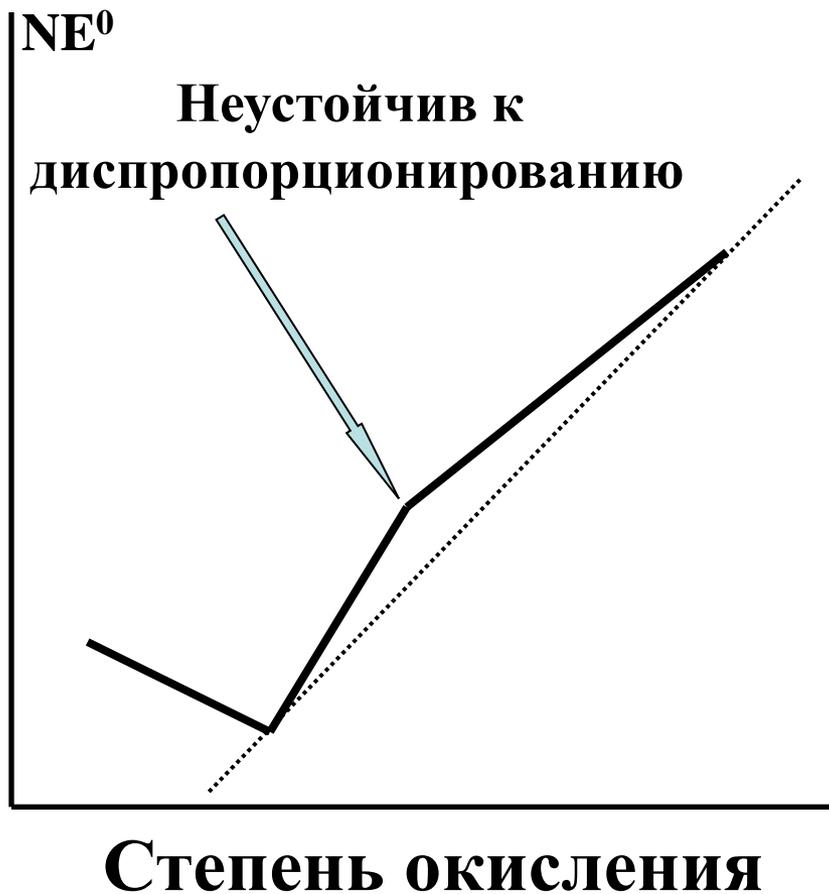


Диаграммы Фроста

Наиболее устойчивая степень окисления находится на ДФ ниже всех. Чем больше угол наклона линии, соединяющей две точки на ДФ, тем больше E_0 соответствующей полуреакции восстановления

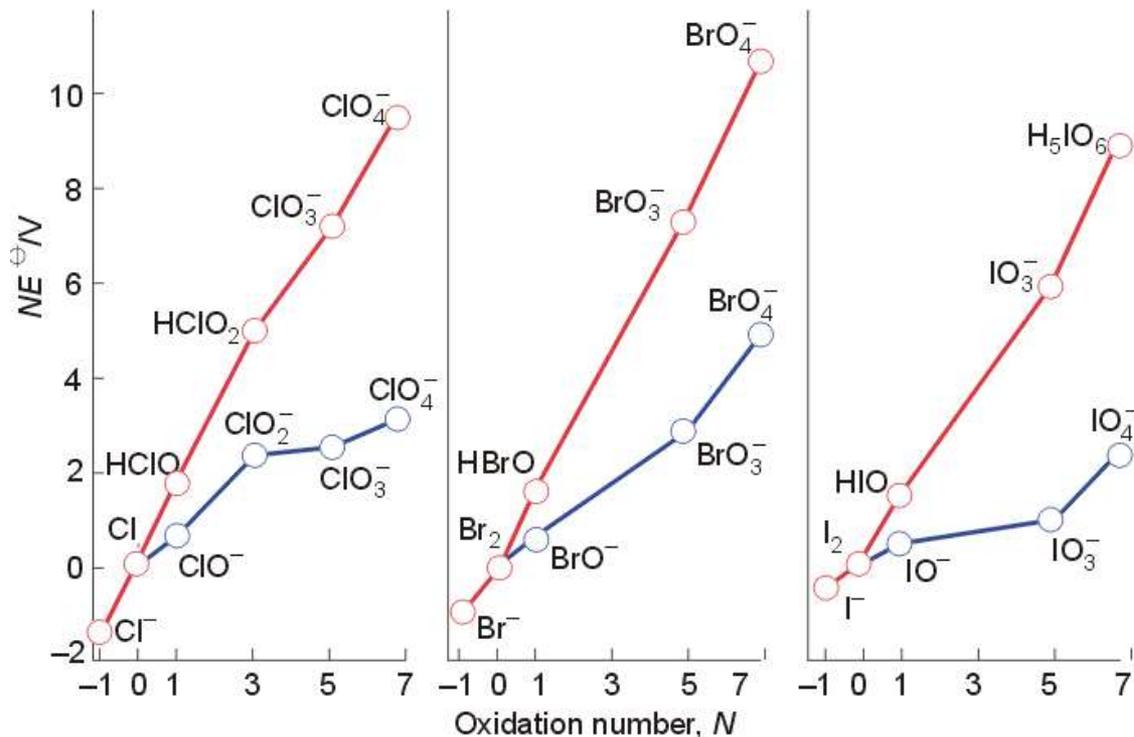


Диаграммы Фроста



Общие замечания по ДЛ и ДФ

1. Ox/red реакции сильно зависят от pH и температуры. ДЛ и ДФ приводятся для 20 °C и pH = 0 или pH = 14.
2. Если реакция разрешена термодинамически ($\Delta_r G < 0$), это НЕ ОЗНАЧАЕТ, что реакция реально протекает (очень медленные реакции)



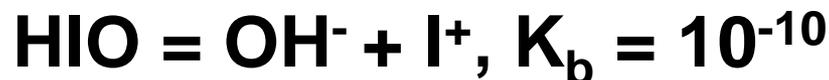
- 1) наиболее устойчивая степень окисления для ВСЕХ ГАЛОГЕНОВ -1 (X^-);
- 2) все диаграммы имеют крутой положительный наклон, значит ГАЛОГЕНЫ ВО ВСЕХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ (кроме -1) ЯВЛЯЮТСЯ СИЛЬНЫМИ ОКИСЛИТЕЛЯМИ;
- 3) в щелочной среде наклон меньше, значит ВСЕ ФОРМЫ ОСОБЕННО СИЛЬНЫЕ ОКИСЛИТЕЛИ В КИСЛОЙ СРЕДЕ;
- 4) для галогенов ХАРАКТЕРНЫ РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ

Кислородсодержащие кислоты и их соли

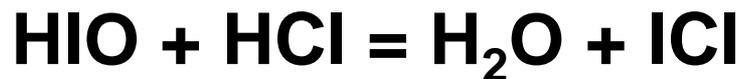
НХО: НFO(?), НСlО, НВrО, НlО;

$K_a = 10^{-8}$ (X = Cl), 10^{-9} (X = Br), 10^{-11} (X = I).

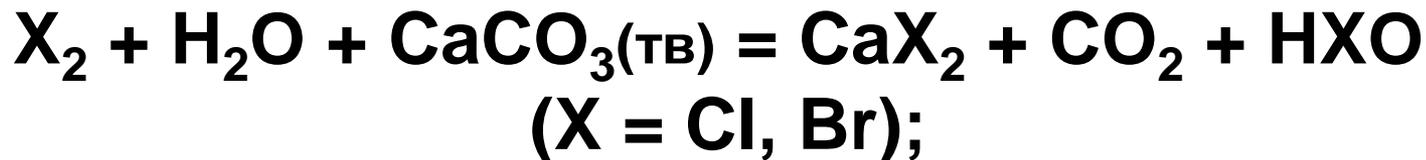
Амфотерные свойства НlО:



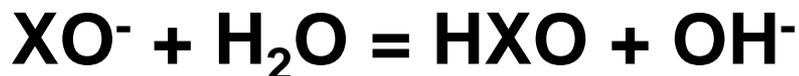
Растворимость I_2 в соляной кислоте больше,
чем в воде:



Получение кислот НХО:



Соли подвергаются гидролизу (pH > 7):



Кислоты НХО являются сильными окислителями.

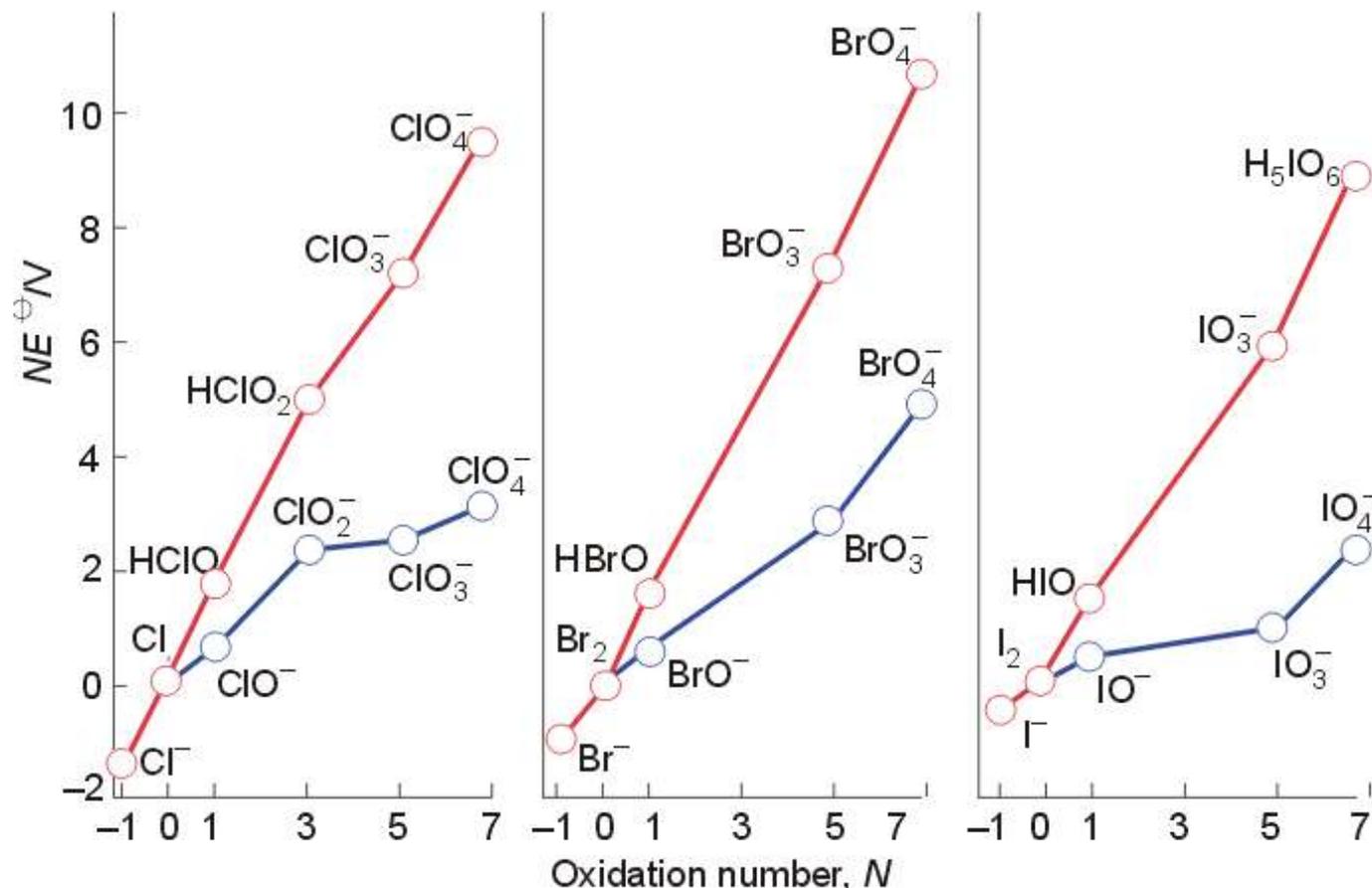
Уменьшение окислительных свойств:



Уменьшение *скорости* ox/red реакций:



Реакции диспропорционирования

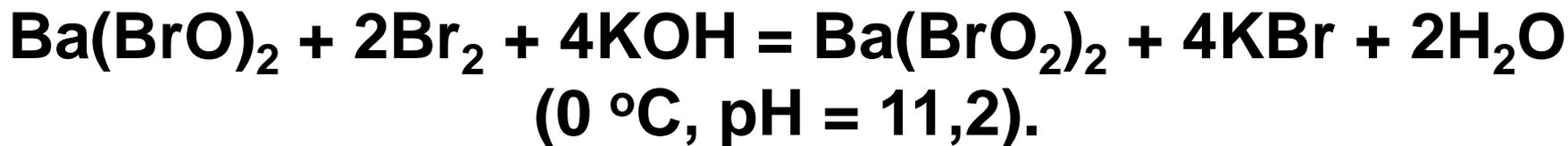


$K > 10^{15}$, но для $X = Cl, Br$ реакция кинетически затруднена и идет только при нагревании

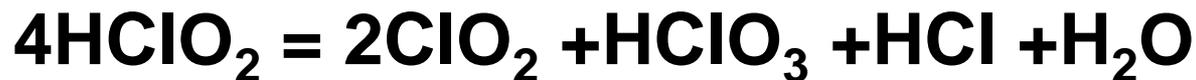
Степень окисления +3

Нет HIO_2 и нет примеров солей

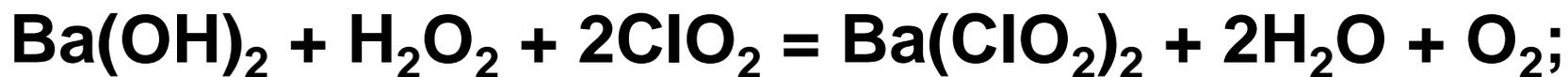
Нет HBrO_2 , только ОДИН пример соли:



Для кислоты HClO_2 и ее солей характерны реакции диспропорционирования (особенно быстро в кислой среде). Соли взрывают!!!



Получение:



Степень окисления +5

Сильные кислоты HXO_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

HClO_3 и HBrO_3 – только растворы (до 40 %)

HIO_3 получена твердая и в растворах:



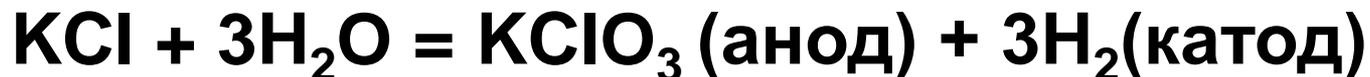
Разложение при нагревании 40 % растворов:



Получение соединений X^{5+}

ХЛОРАТЫ

Электрохимическое окисление хлоридов:



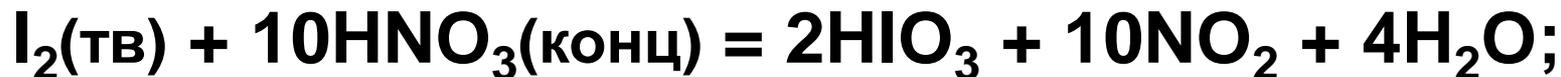
или:



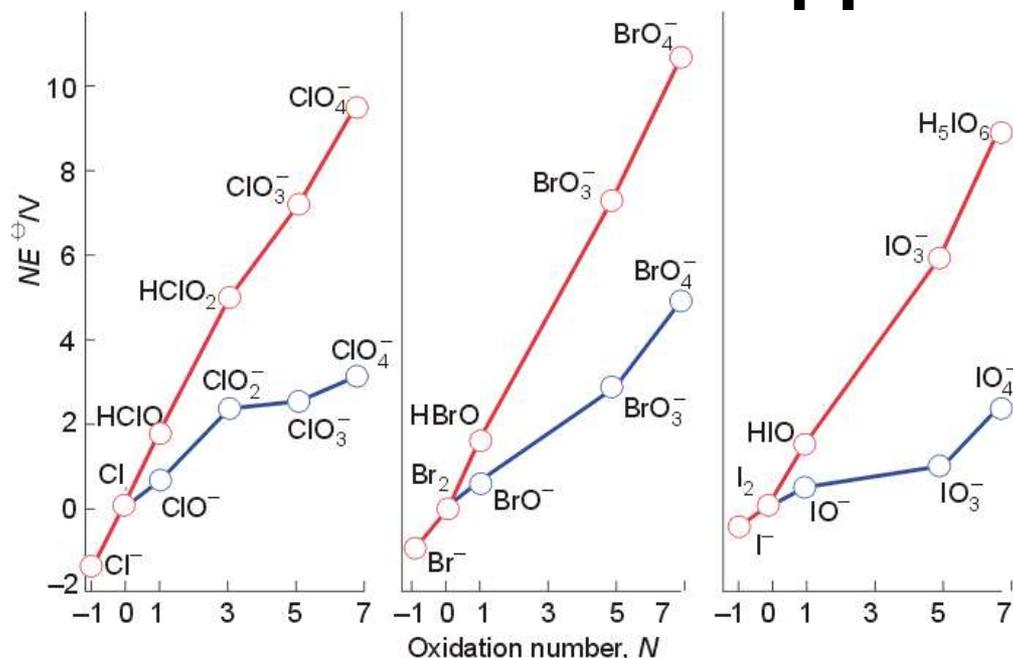
БРОМАТЫ



ИОДАТЫ



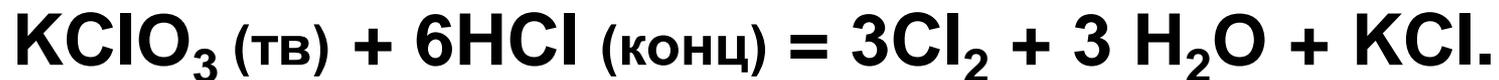
Оx/red свойства соединений X^{5+}



- 1) все X^{5+} – сильные окислители;
- 2) в кислой среде более сильные окислители, чем в щелочной $ClO_3^- \approx BrO_3^- > IO_3^-$;
- 3) BrO_3^- и IO_3^- термодинамически устойчивы к диспропорционированию на XO_4^- и X^- ;
- 4) ClO_3^- термодинамически неустойчив, склонен к диспропорционированию на XO_4^- и X^- , но реакция МЕДЛЕННАЯ в растворах

Оx/red свойства соединений X^{5+}

Все соединения X^{5+} – сильные окислители, как правило, восстанавливаются до X^- :



Скорости восстановления $\text{IO}_3^- \gg \text{BrO}_3^- > \text{ClO}_3^-$



Разложение твердых солей при нагревании



Соединения X^{7+}

HClO_4 получена безводная (взрывоопасно!),
сильная кислота;

HBrO_4 получена безводная (взрывоопасно!),
сильная кислота;

HIO_4 – метаиодная кислота, $K_a = 3 \cdot 10^{-2}$;

H_5IO_6 – ортоиодная кислота, $K_{a1} = 2 \cdot 10^{-2}$; $K_{a2} = 10^{-9}$.

Растворимые соли NaXO_4 , NaH_4IO_6 , $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$.

Нерастворимые соли KClO_4 , Ag_5IO_6 , $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$

Получение соединений X^{7+}

Электролиз:



Реакции в растворах:



В качестве окислителя используют XeF_2 .



Свойства соединений X^{7+} ПЕРХЛОРАТЫ ВЗРЫВАЮТСЯ!!!



Перхлораты по кинетическим причинам часто не проявляют способность быть окислителем. Реакция с Ti^{3+} в кислой среде (восстановление до Cl^-).

1968 г.: облучение нейтронами Rb_2SeO_4 :

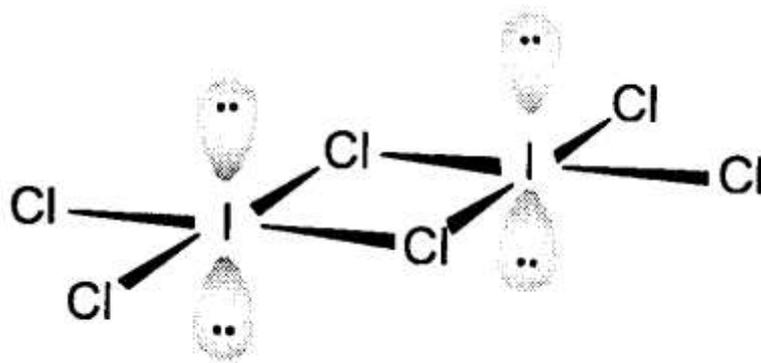
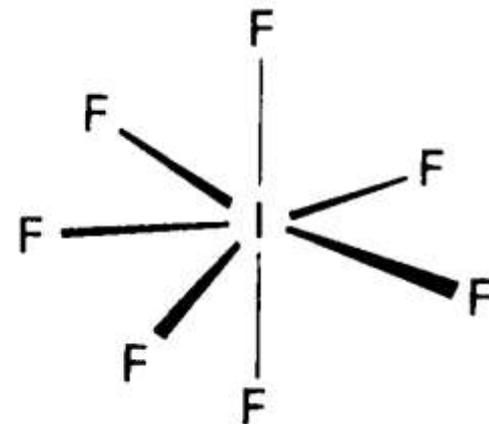
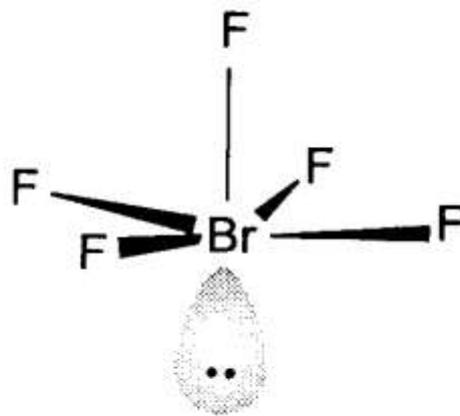
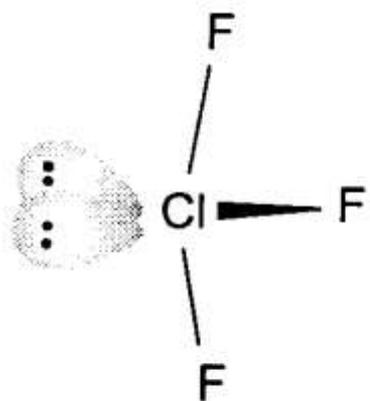


$RbBrO_4$ соосаждается с $RbClO_4$

Межгалогенные соединения

XY	XY₃	XY₅	XY₇
ClF	ClF₃	ClF₅	
BrF	BrF₃	BrF₅	
IF (неуст.)	(IF₃)_n	IF₅	IF₇
BrCl (неуст.)			
ICl	I₂Cl₆		
IBr			

Межгалогенные соединения



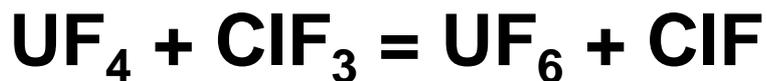
Межгалогенные соединения

Чаще всего используют ClF_3 и BrF_3 .

Окислители, бурно реагируют с органикой (взрыв), горит асбест, вытесняют кислород из оксидов:

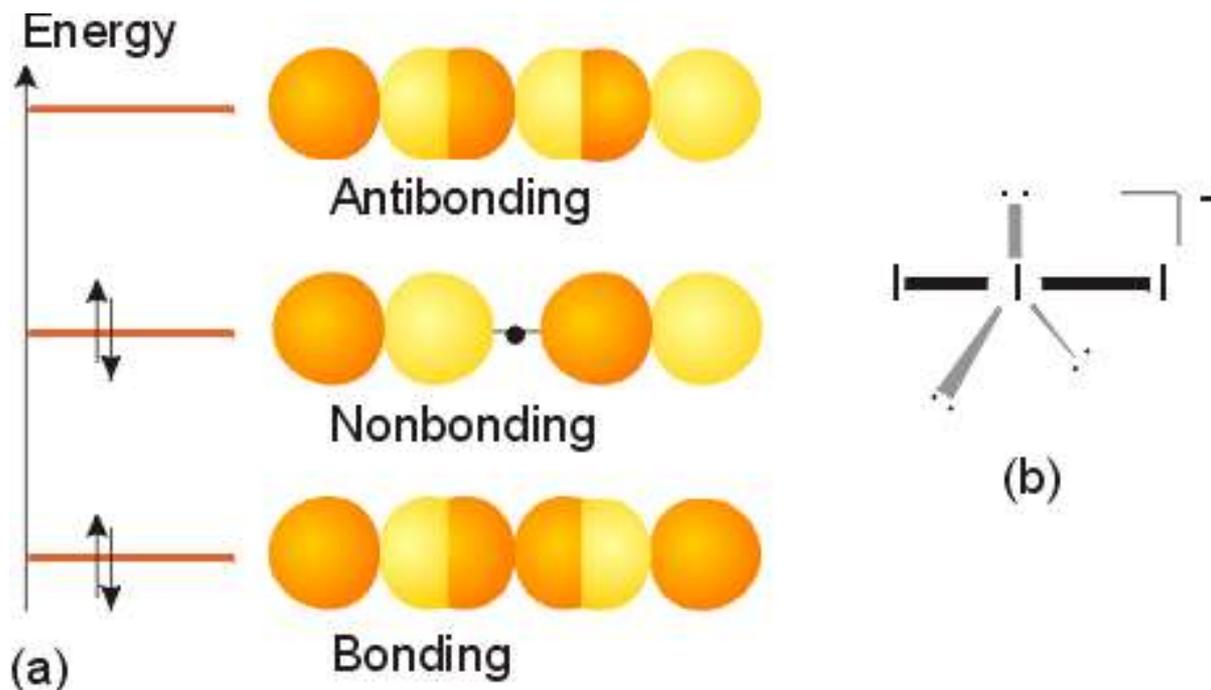


Используют в промышленности для получения UF_6 :

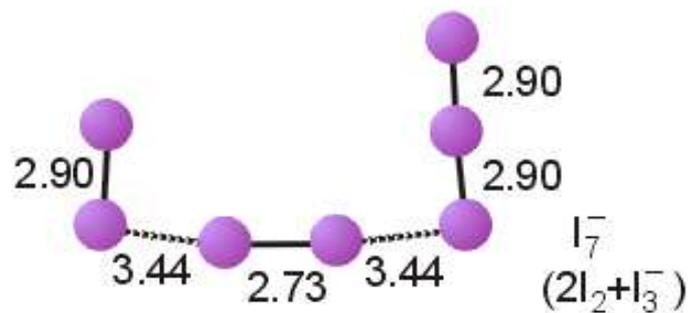
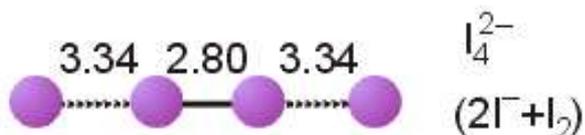
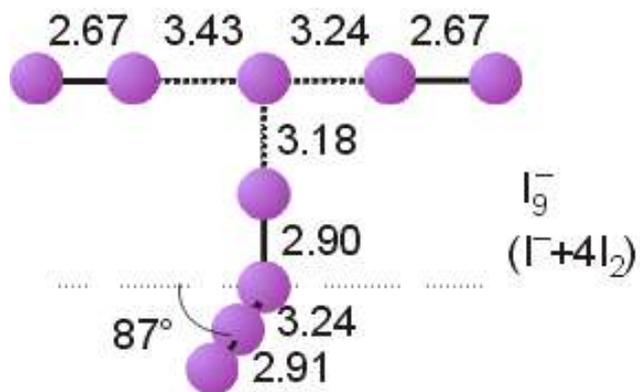
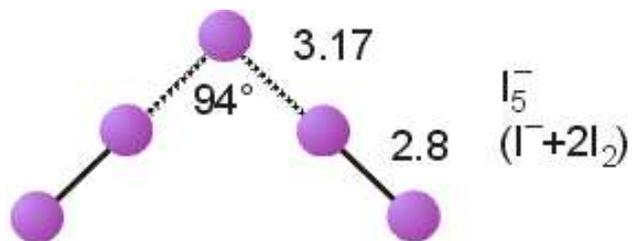


Полиiodиды

Тяжелые галогены (особенно иод) являются кислотами Льюиса, особенно по отношению к молекулам, донорам электронных пар:



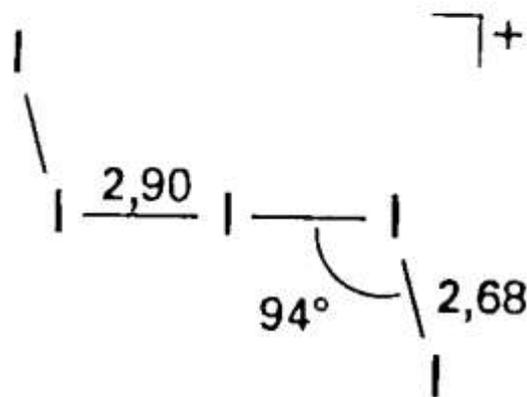
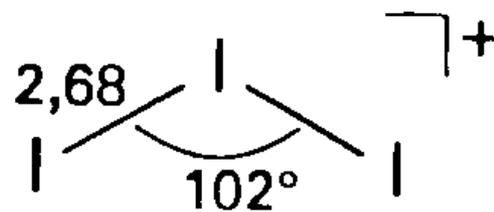
Полиiodиды



Полигалогенные катионы

I_2 в олеуме образует раствор синего цвета

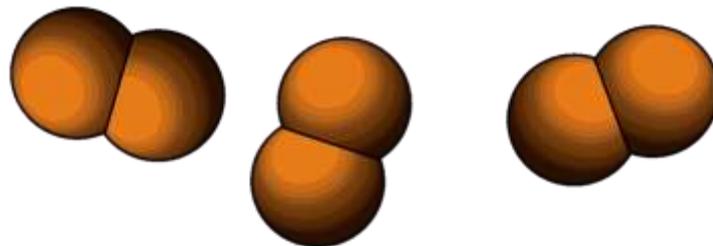
I_2^+ (парамагнитный), I_3^+ , I_5^+ , Br_5^+ :



Синяя реакция йода с крахмалом

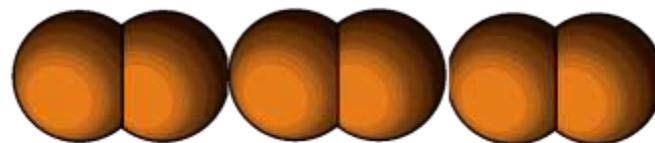
Расстояние между атомами в молекуле йода

I-I 2.7 А



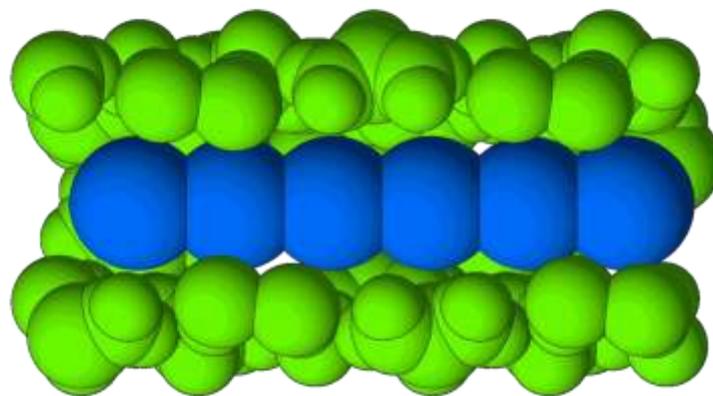
Расстояние между атомами соседних молекул

I...I 4.3 А



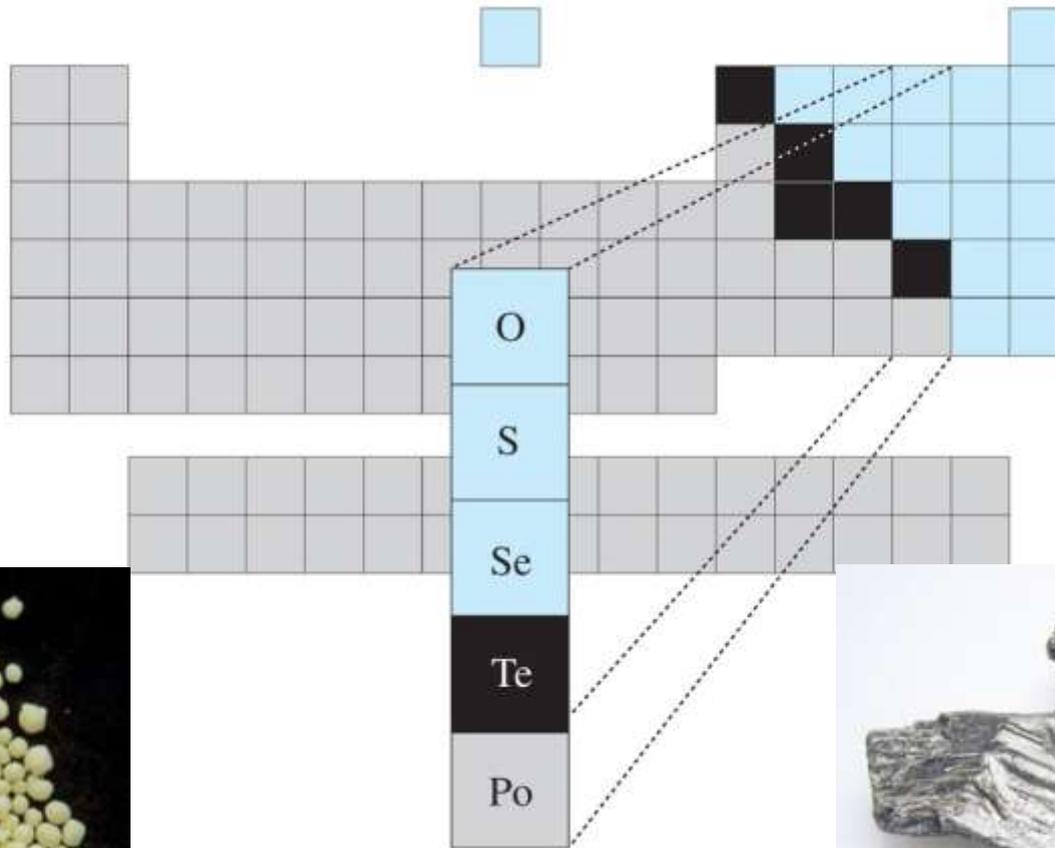
При включении в канал амилозы молекулы йода полимеризуются

I - I 3.1 А



Глава V

Элементы 16 группы



O, S, Se, Te, Po

	$r, \text{\AA}^0$ \AA	$r, \text{\AA}^{2-}$ \AA	$\chi_{\text{п}}$	Степени окисления
O	0,73	1,24	3,44	-2, -1, 0
S	1,02	1,70	2,44	-2, 0, +4, +6
Se	1,17	1,84	2,55	-2, 0, +4, +6
Te	1,35	2,07	2,10	-2, 0, +4, +6
Po	1,64	-	1,8	Плохо изучены

Содержание в земной коре и минералы

O – 1 место

S – 14 место; самородная сера, FeS_2 (пирит) –
рисунок, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс) и др.

Se – 62 место, рассеянный; сопутствует
сульфидам

Te – 79 место, рассеянный; сопутствует
сульфидам

Po – радиоактивен,
 ^{210}Po ($t_{1/2} = 138$ дней)

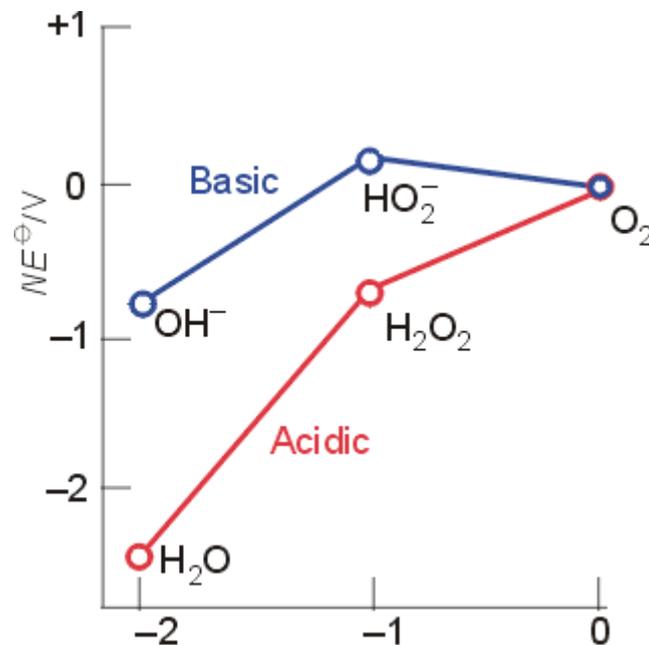
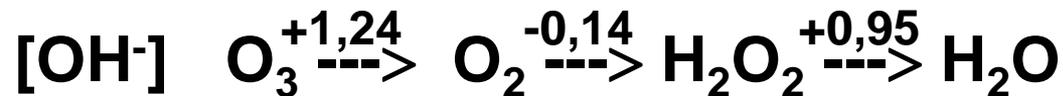


Открытие элементов

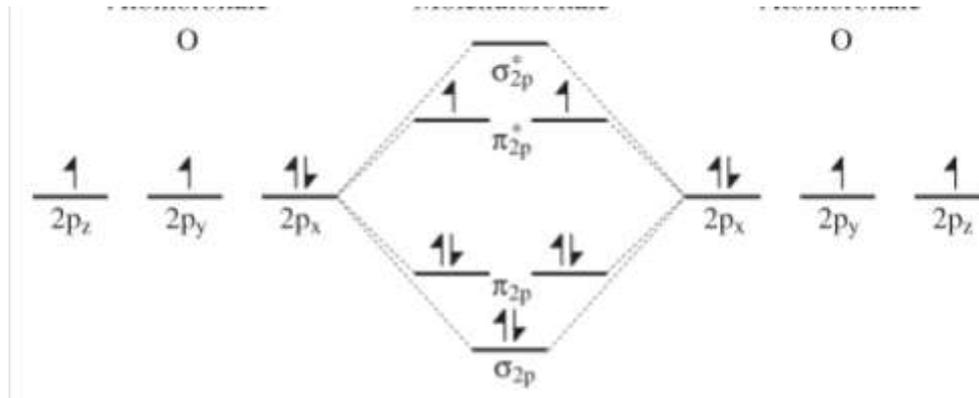
- **O** – 1774 г., англ. Пристли, 1772 г., швед Шееле, 1775 г., француз Лавуазье; от греч. *«рождающий кислоты»*.
- **S** – известна очень давно.
- **Se** – 1817 г., швед Берцелиус, от греч. *«Селена»* – Луна.
- **Te** – 1798 г., немец Клапрот, от греч. *«Теллус»* – Земля.
- **Po** – 1898 г., Склодовская-Кюри и Кюри, *«Полония»* – Польша

Кислород

Степень окис.	0	-1	-2	+2
Примеры	O_2, O_3	H_2O_2 и произв.	$H_2O,$ оксиды и произв.	OF_2



Аллотропные модификации О



O_2 – б/ц газ, $T_{\text{кип}} = -183^\circ\text{C}$, слабо-голубая жидкость

Триплетный и два синглетных дикислорода отличаются по реакционной способности. Синглетный O_2 – опасная примесь в фотохимическом смоге.

O_3 – озон, синий газ, $T_{\text{кип}} = -112^\circ\text{C}$, $\Delta_f G^0 = + 163$ кДж/моль, взрывоопасен, очень реакционноспособный.



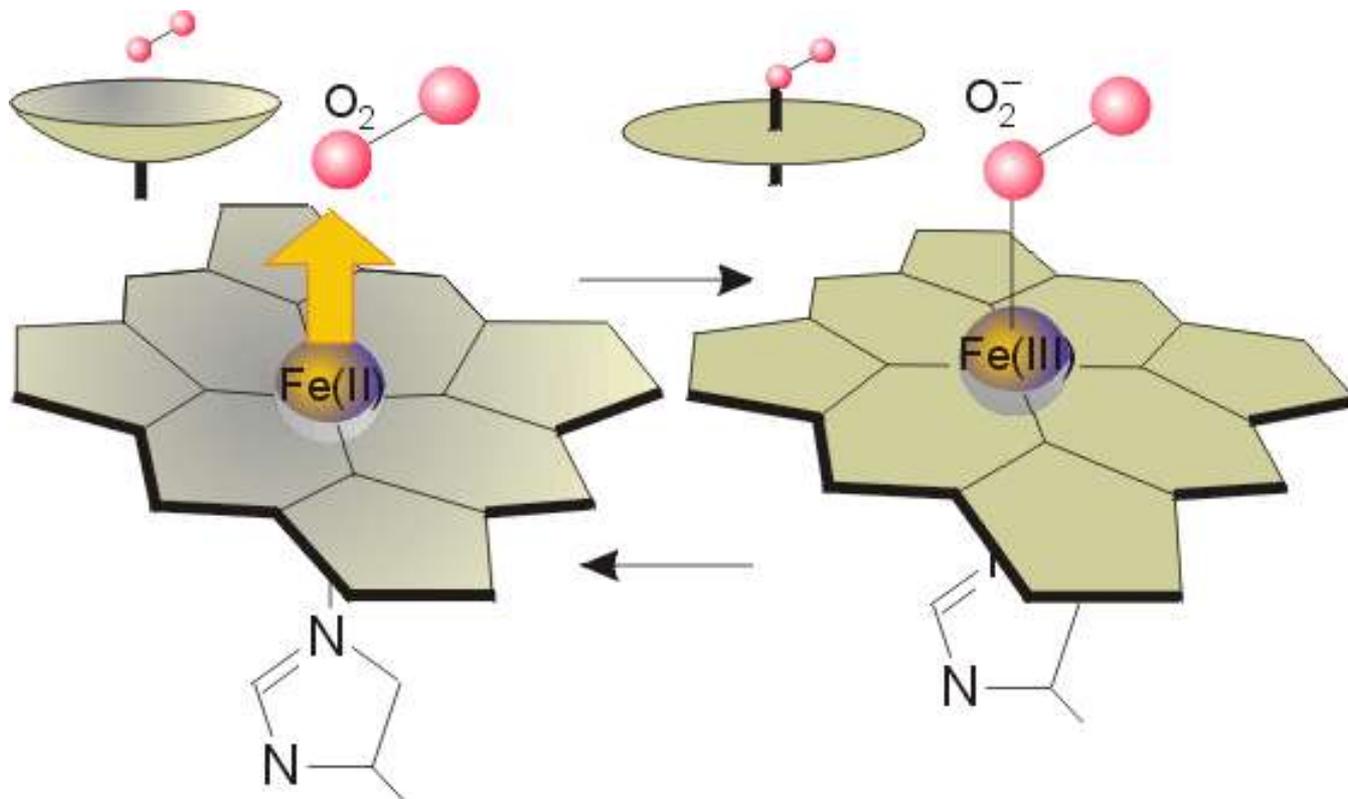
Получение O₂

- В промышленности:
 - 1) фракционная перегонка жидкого воздуха;
 - 2) электролиз воды.

- В лаборатории:

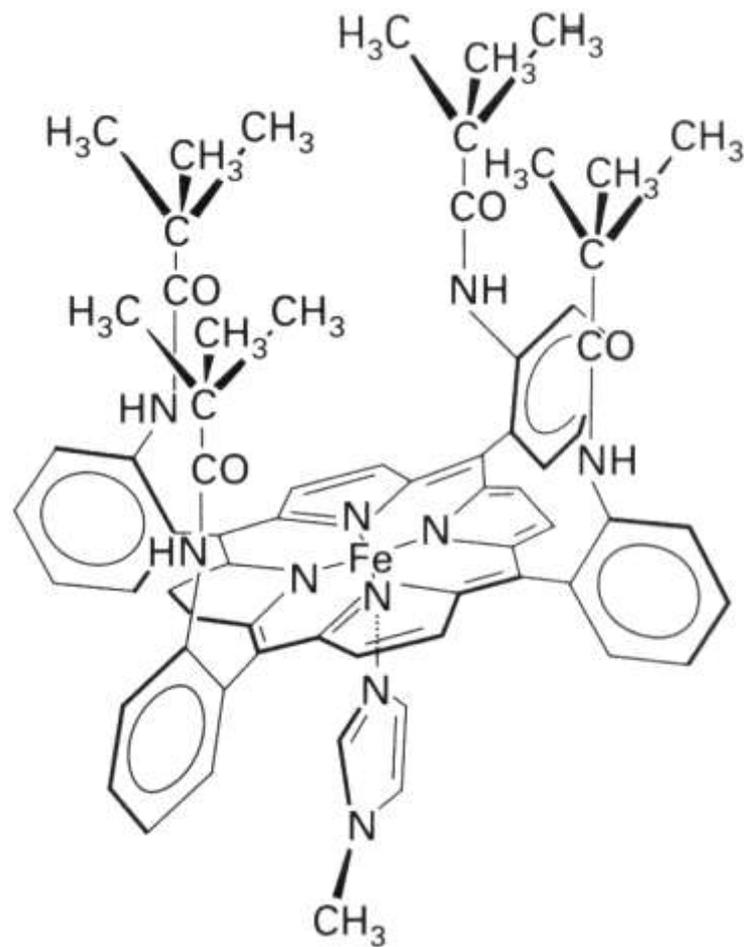
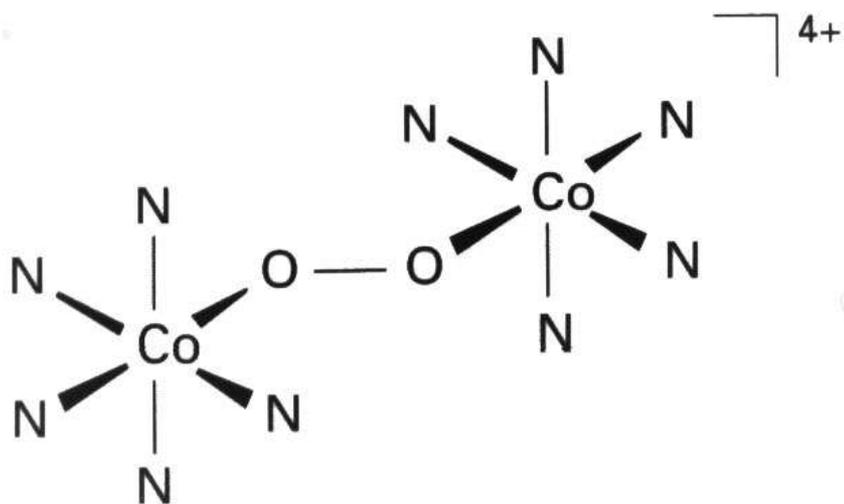


Транспорт и хранение O_2



гемоглобин и миоглобин

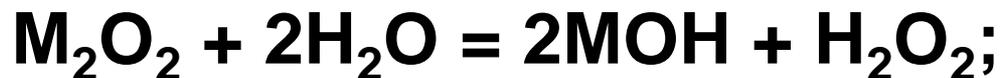
Комплексы с O₂



Пероксиды, надпероксиды, ОЗОНИДЫ



O_2^- – парамагнитен, O_2^{2-} – диамагнитен;

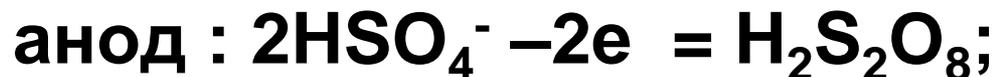


Пероксид водорода H_2O_2

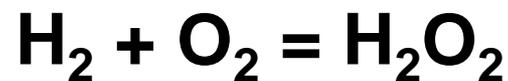
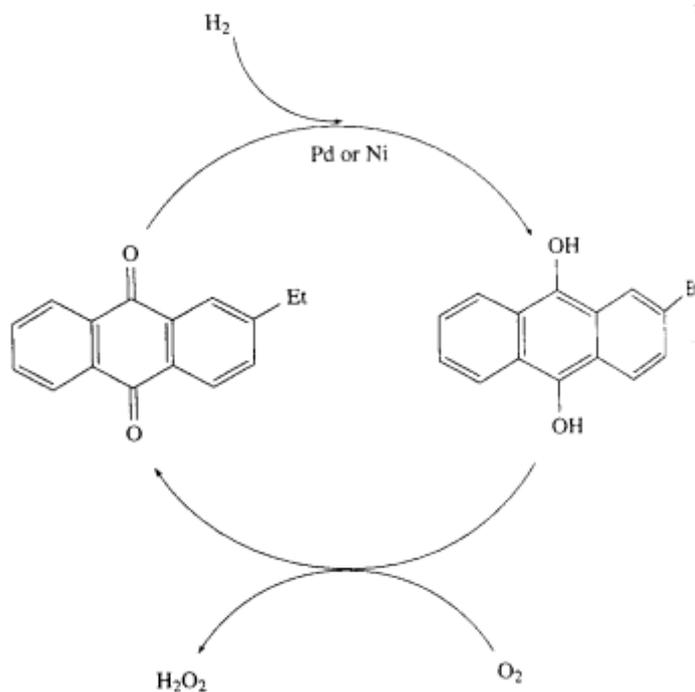
Б/ц вязкая жидкость, взрывает, продажный препарат – 30 % раствор.



2) электролиз 50 % H_2SO_4 :

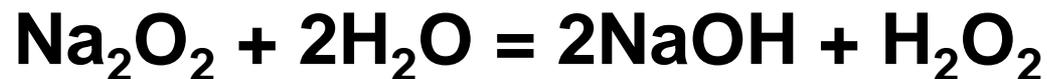


Пероксид водорода H_2O_2



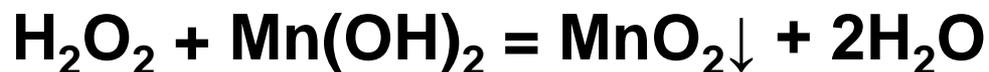
Очень слабая кислота (но более сильная, чем вода):

$$K_{a1} = 1,5 \cdot 10^{-12}:$$

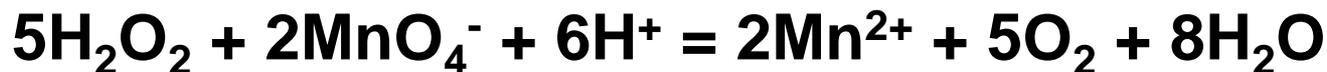


Пероксид водорода H_2O_2

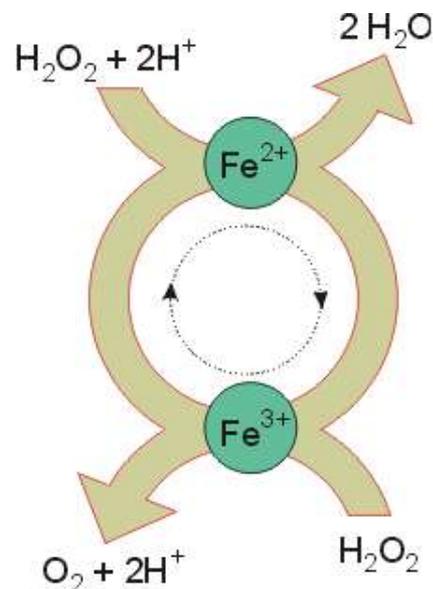
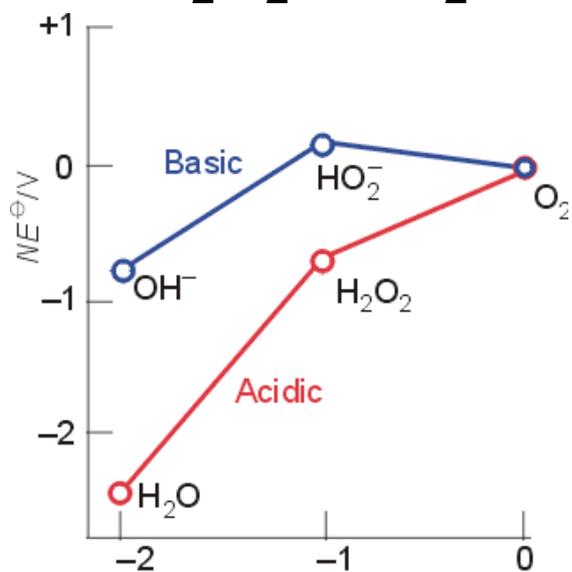
- Окислительные свойства:



- Восстановительные свойства:



- Диспропорционирование:

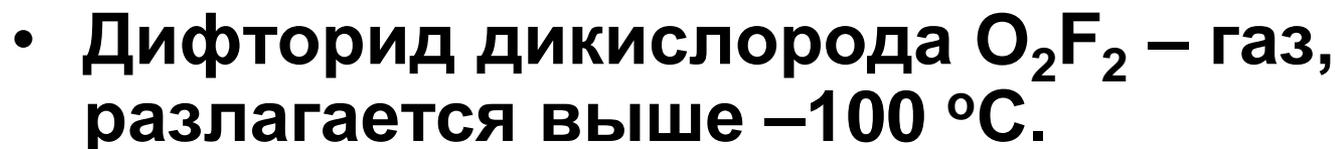


Положительные степени окисления O

OF_2 , O_2F_2 , соли диоксигенила $[\text{O}_2]^+$



OF_2 – б/ц газ, устойчив, сильный фторокислитель, но более слабый, чем F_2 .



Соли диоксигенила $[\text{O}_2]^+$:

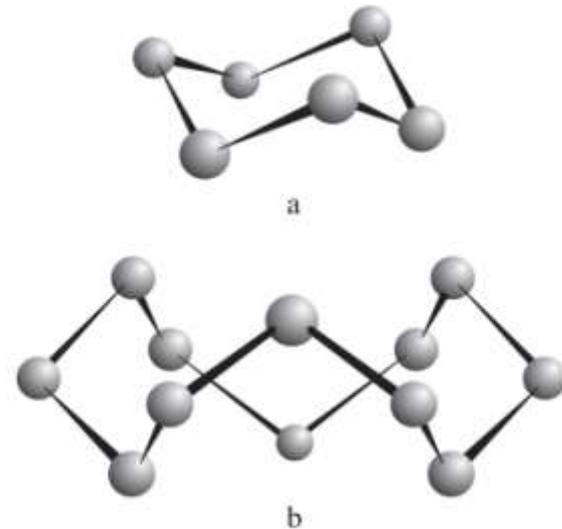
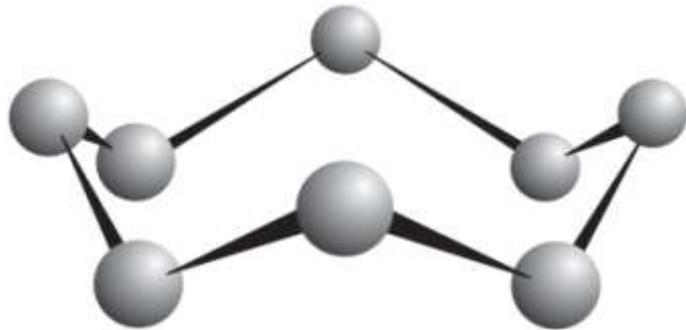


Простые вещества S, Se, Te

S – ромбическая (S_8), моноклинная (S_8), в расплаве спирали S_x

Se – Se_8 (неустойчив), серый селен (Se_x) – фотопроводимость

Te – Te_x



Свойства S, Se, Te

- Окисление:



- Восстановление:



- Диспропорционирование:



Se и Te не реагируют со щелочами ($\Delta E^0 < 0$)???

Т.2, С. 241.



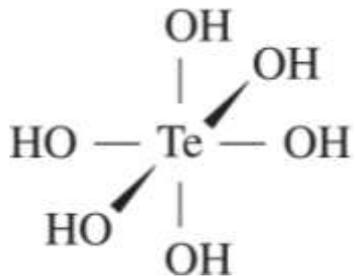
Реакции с кислотами

- Кислоты не окислители:

$\text{Э} + \text{HCl} = \text{нет реакции}$ ($\text{Э} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).

- Кислоты – окислители:





Кислотно-основные свойства

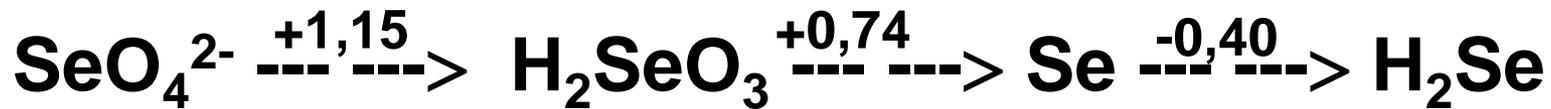
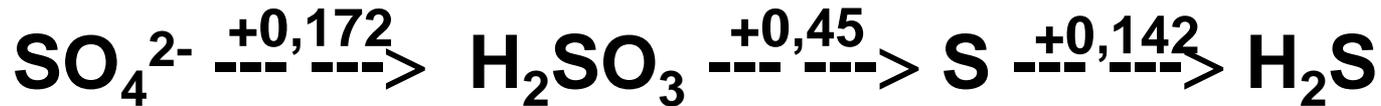
$H_2Э$	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
pK_{a1}	16	7	4	3

К-та	H_2SO_4	H_2SeO_4	H_6TeO_6 – орто
Св-ва	сильная	сильная	$pK_{a1} = 8, pK_{a2} = 11,$ $pK_{a3} = 15$

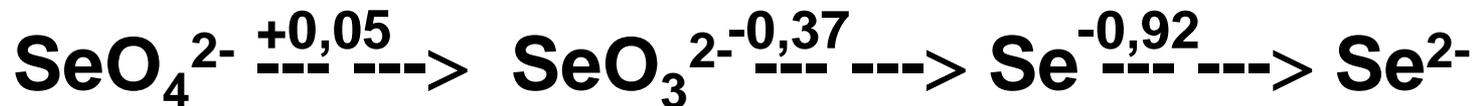
Кислота	H_2SO_3	H_2SeO_3	H_2TeO_3
Свойства	$pK_{a1} = 2$	$pK_{a1} = 3$	$pK_{a1} = 6$ $pK_b = 11$

Ох/red свойства

pH = 0

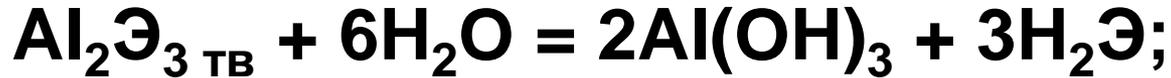


pH = 14



$\text{H}_2\text{Э}$

$\text{H}_2 + \text{S} = \text{H}_2\text{S}$ (300°C), H_2Te – не устойчив



Окисление в водных растворах:

до S или до SO_4^{2-} .

Соли гидролизуют, полностью Al_2S_3 , Cr_2S_3 .

Нерастворимые сульфиды часто окрашены:

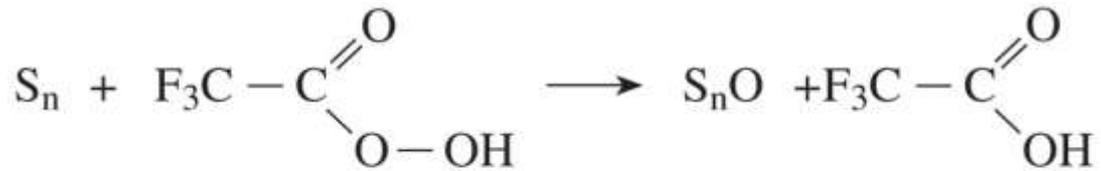
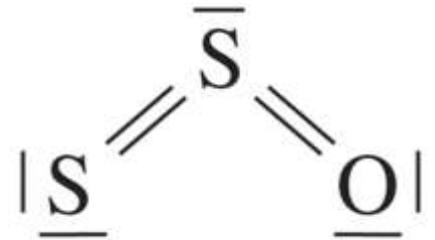
CdS – желтый, Sb_2S_3 – оранжевый,

PbS – черный

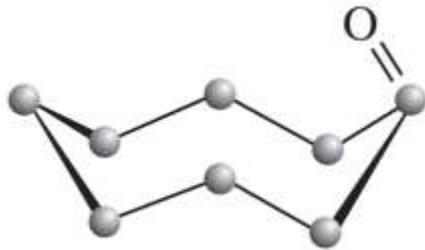
Полисульфиды, полисульфаны



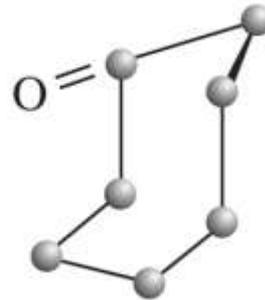
Оксиды S

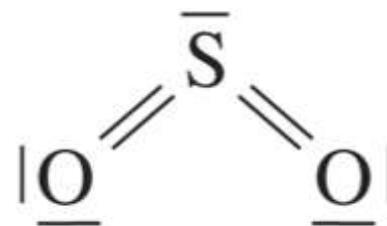


a



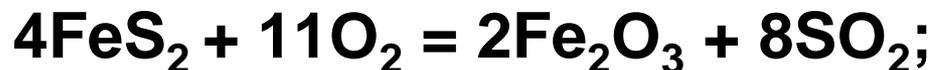
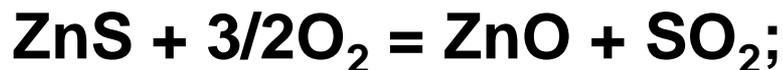
b





$T_{\text{кип}} = -10 \text{ }^\circ\text{C}$, хорошо растворим в воде.

Получение:



Равновесия в воде:



$\text{p}K_{a1} = 2$; $\text{p}K_{a2} = 6$.

Две таутомерные формы в разбавленных растворах.

SO₂·7H₂O (клатрат)

Кислородные соединения S⁴⁺



только в растворе (но выделены RbHSO₃, CsHSO₃);

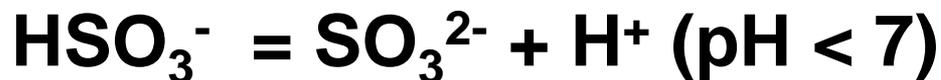


H₂SO₃ и H₂S₂O₅ не получены в индивид. виде.

Гидролиз сульфитов:



Диссоциация гидросульфитов:

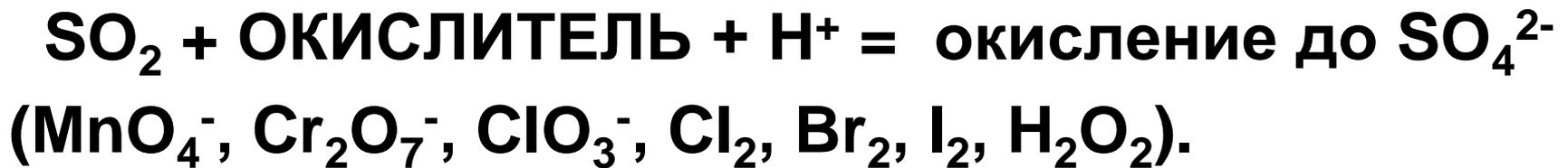


Кислородные соединения S⁴⁺

- Диспропорционирование:



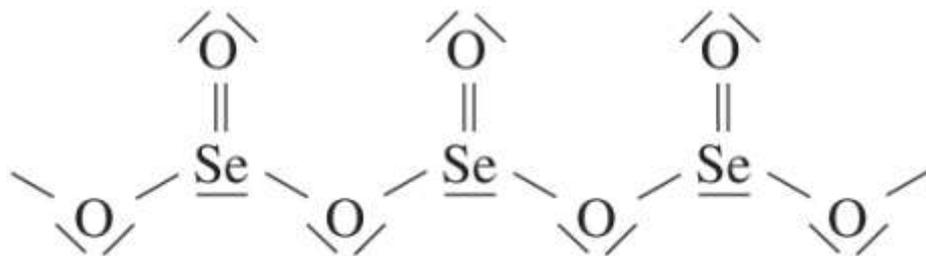
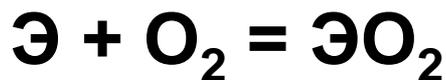
- Окисление:



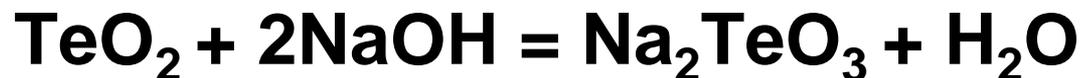
- Восстановление:



Кислородные соедин. Se^{4+} , Te^{4+}



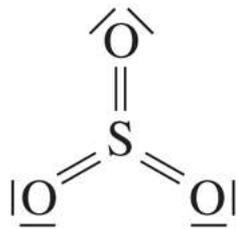
TeO_2 плохо растворяется в воде.



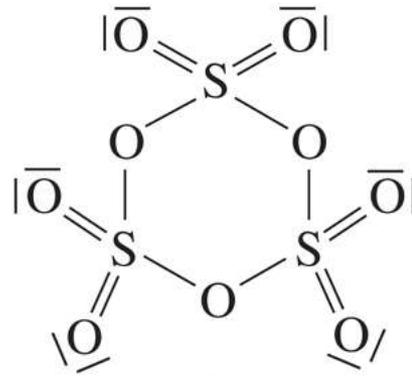
Кислородные соедин. Se^{4+} более сильные окислители, чем Te^{4+} или S^{4+} :



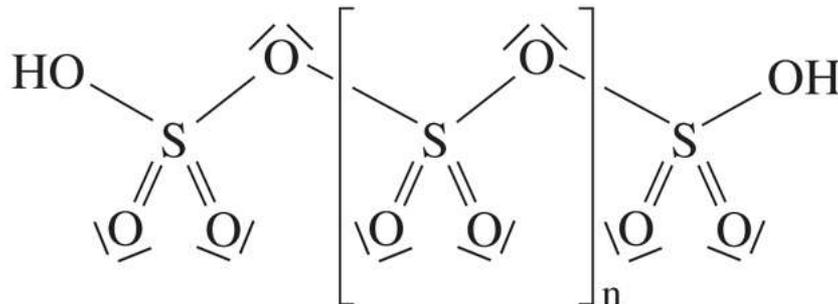
Кислородные соединения S⁶⁺



a
газ

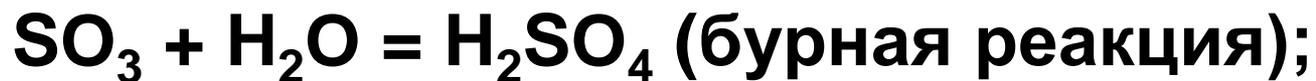


b
в жидкости или
твердый γ

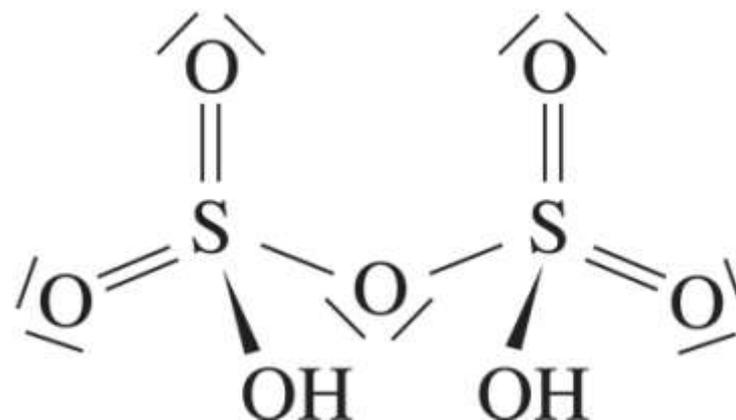
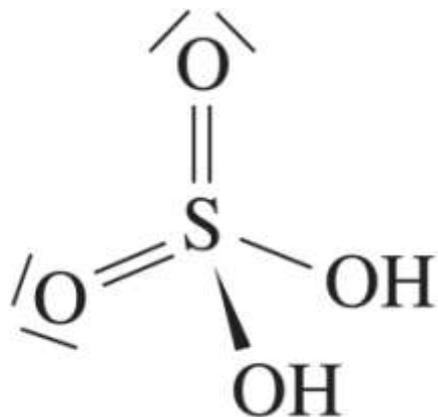


твердый (β)

Кислородные соединения S⁶⁺



$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ дисерная (пиросерная) кислота;



$\text{H}_2\text{SO}_4 - T_{\text{пл}} = 10 \text{ }^\circ\text{C}$; сильная кислота в воде;
дегидратирующие свойства, соли – сульфаты

H_2SO_4

Конц. кислота – ОКИСЛИТЕЛЬ, обычно
восстанавливается до SO_2 :



Окисляет H_2S , HBr , HI , но не HCl :



$E^0(\text{M}^{n+}/\text{M}^0)$	Разбавленная	Концентрированная
$E^0 < 0$	H_2	$\text{S}, \text{H}_2\text{S}$
$E^0 > 0$	нет	SO_2
Au, Pt	нет	нет

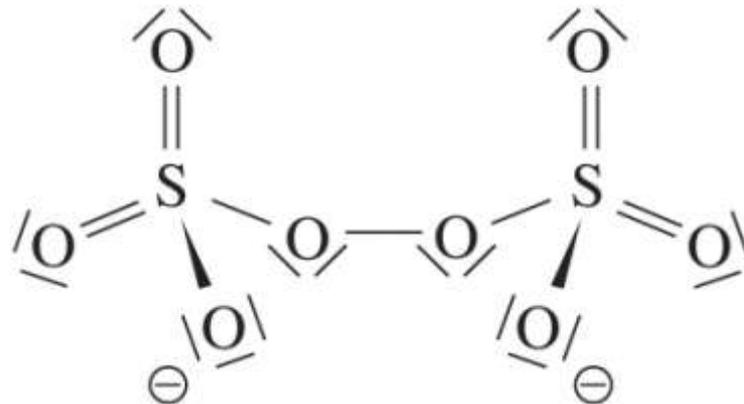
Пероксокислоты

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ – пероксодисерная кислота

H_2SO_5 – пероксосерная кислота (кислота Карро).

$E^0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}) = +2,01\text{В}$ (сильный окислитель);

$5\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} = 10\text{SO}_4^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+$
(медленно, ускоряется Ag^+)



Кислородные соединения Se^{6+} , Te^{6+}

SeO_3 – $(\text{SeO}_3)_4$, хорошо растворим в воде;

H_2SeO_4 – более сильный окислитель, чем
 H_2SO_4 ;

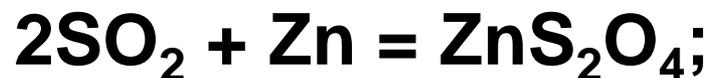
TeO_3 – разлагается при нагревании,
не растворим в воде;

H_6TeO_6 – слабая кислота

Соединения S³⁺

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ – дитионистая кислота;

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ – дитионит натрия;



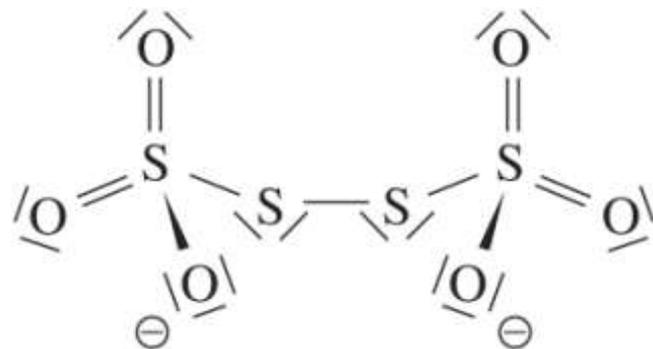
Сильный и удобный восстановитель.

Строение – связь S-S

Соединения S⁵⁺

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ – дитионовая кислота

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ – дитионат натрия



Не проявляют ок/ред свойства (кинетика).

Строение – связь S–S

Полиотионовые кислоты

$\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ – только в растворах:

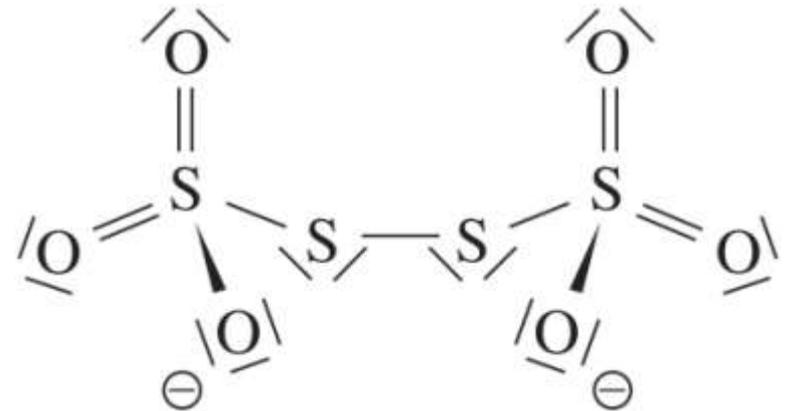


$\text{Na}_2\text{S}_x\text{O}_6$ – полиотионаты ($x = 3, 4, 5, 6$);

Получение:



Жидкость Вакенродера:



Тиосерная кислота

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – достаточно сильная
($K_{a1} = 2,5 \cdot 10^{-1}$, $K_{a2} = 1,9 \cdot 10^{-2}$).

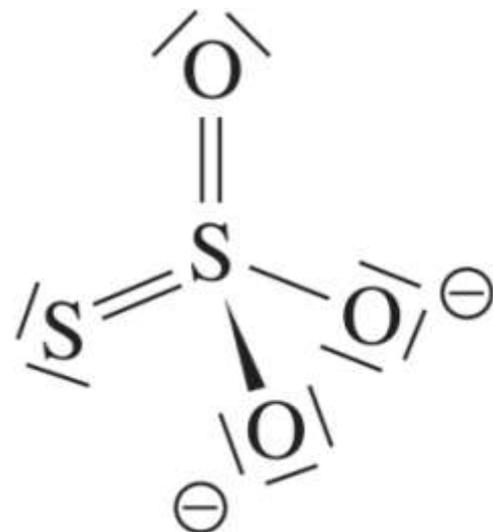
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – тиосульфат, не гидролизуется;



Получение:



длительное кипячение в воде



Тиосульфаты

Мягкий и удобный восстановитель:

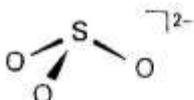
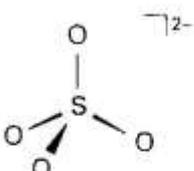
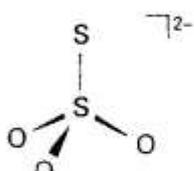
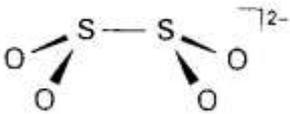
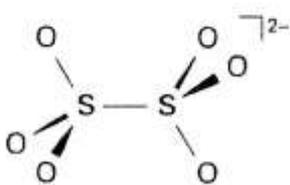
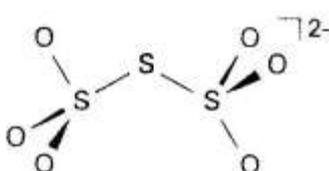


Комплексообразователь:



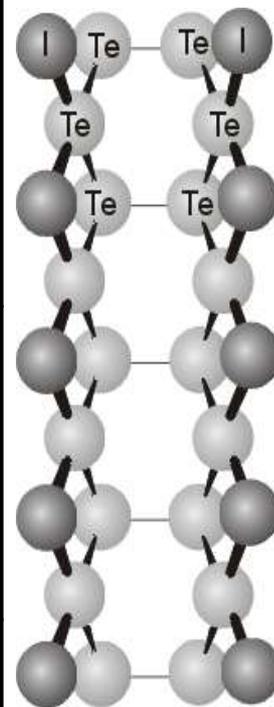
Донорный атом S в комплексах

Обзор свойств кислот и солей

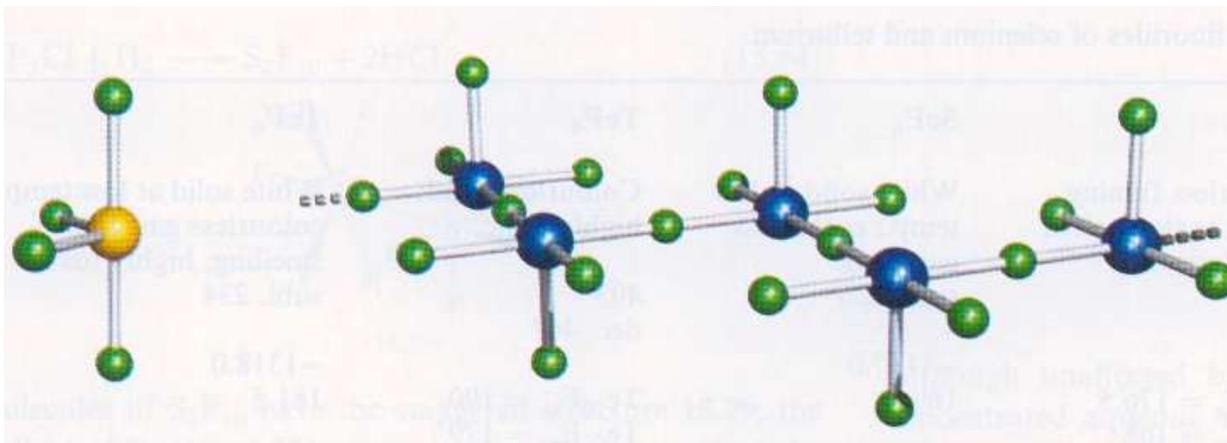
Степень окисления	Формула	Название	Строение	
<i>Один атом S</i>				
+4	SO_3^{2-}	Сульфит		Может быть и окислен и восстановлен. Кислота средней силы. Комплексы. $\text{pK}_{a1} = 1,82$; $\text{pK}_{a2} = 6,92$
+6	SO_4^{2-}	Сульфат		Окислитель только конц. кислота. Анион редко координируется. $\text{pK}_{a2} = 1,92$
<i>Два атома S</i>				
+2	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Тиосульфат		Мягкий восстановитель. Соли не гидролизуют. Комплексы. $\text{pK}_{a1} = 0,6$; $\text{pK}_{a2} = 1,74$
+3	$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	Дитионит		Сильный и удобный восстановитель. $\text{pK}_{a1} = 0,35$; $\text{pK}_{a2} = 2,45$
+5	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	Дитионат		Устойчив к окислению и восстановлению.
<i>Полисульфоксоанионы</i>				
Разные	$\text{S}_n\text{O}_6^{2-}$ $3 \leq n \leq 20$	Тритионат ($n = 3$)		

Галогениды S, Se, Te

	F	Cl	Br	I
S	FSSF, S=SF₂, SF₄, S₂F₁₀, SF₆	S₂Cl₂, SCl₂, SCl₄	S₂Br₂	S₂I₂
Se	Se₂F₂, SeF₂, SeF₄, SeF₆	Se₂Cl₂, SeCl₂, SeCl₄	Se₂Br₂, SeBr₂, SeBr₄	
Te	TeF₄, TeF₆	TeCl₂, TeCl₄	TeBr₂, TeBr₄	Te₂I, TeI, TeI₄

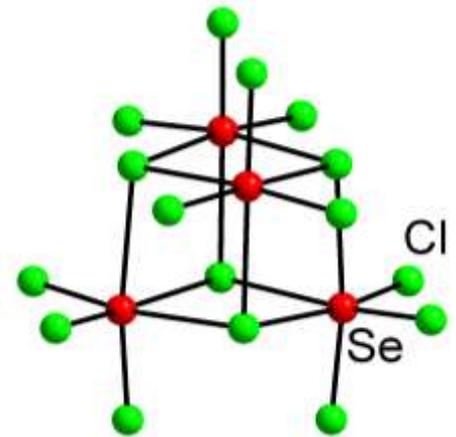


Галогениды S, Se, Te



SeF₄
(газ или
жидкий)

TeF₄ (твердый)

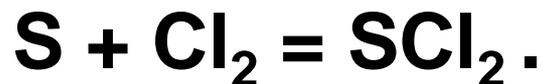
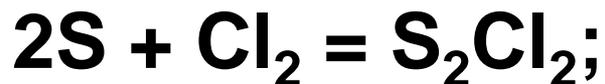


Se₄Cl₁₆
(твердый)

Галогениды S, Se, Te



SF_6 очень инертен.



Гидролиз протекает очень сложно:



Оксогалогениды

Хлорид тионила:



Хлорид сульфурила:



S–N соединения

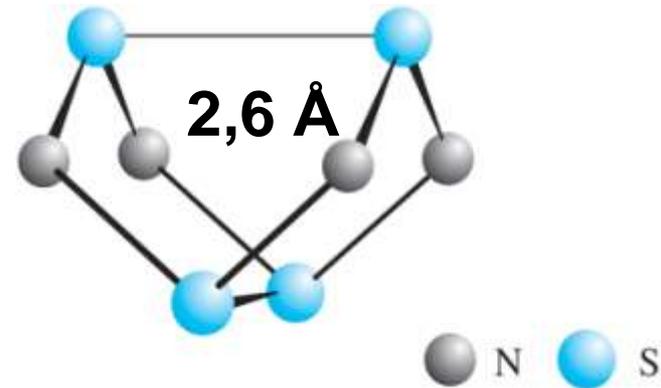
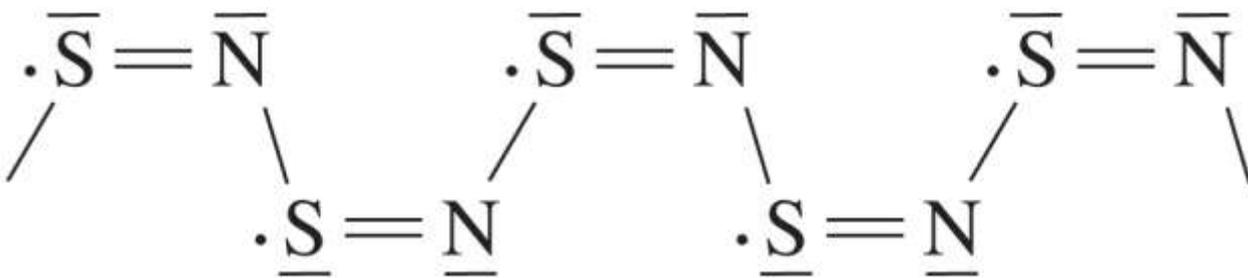
ВЗРЫВООПАСНЫЕ!



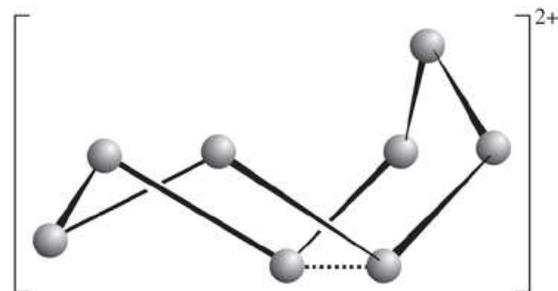
$\text{S}_4\text{N}_4 \Rightarrow \text{S}_2\text{N}_2$ (нагревание над Ag ватой);

$\text{S}_2\text{N}_2 \Rightarrow (\text{SN})_x$ – металлическая проводимость;

сверхпроводник $T_c = 0,3\text{K}$



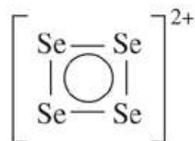
Поликатионы



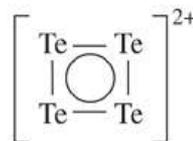
S_8^{2+} (blau)



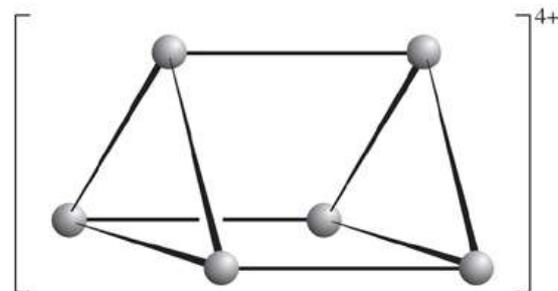
S_4^{2+} (gelb)



Se_4^{2+} (gelb)

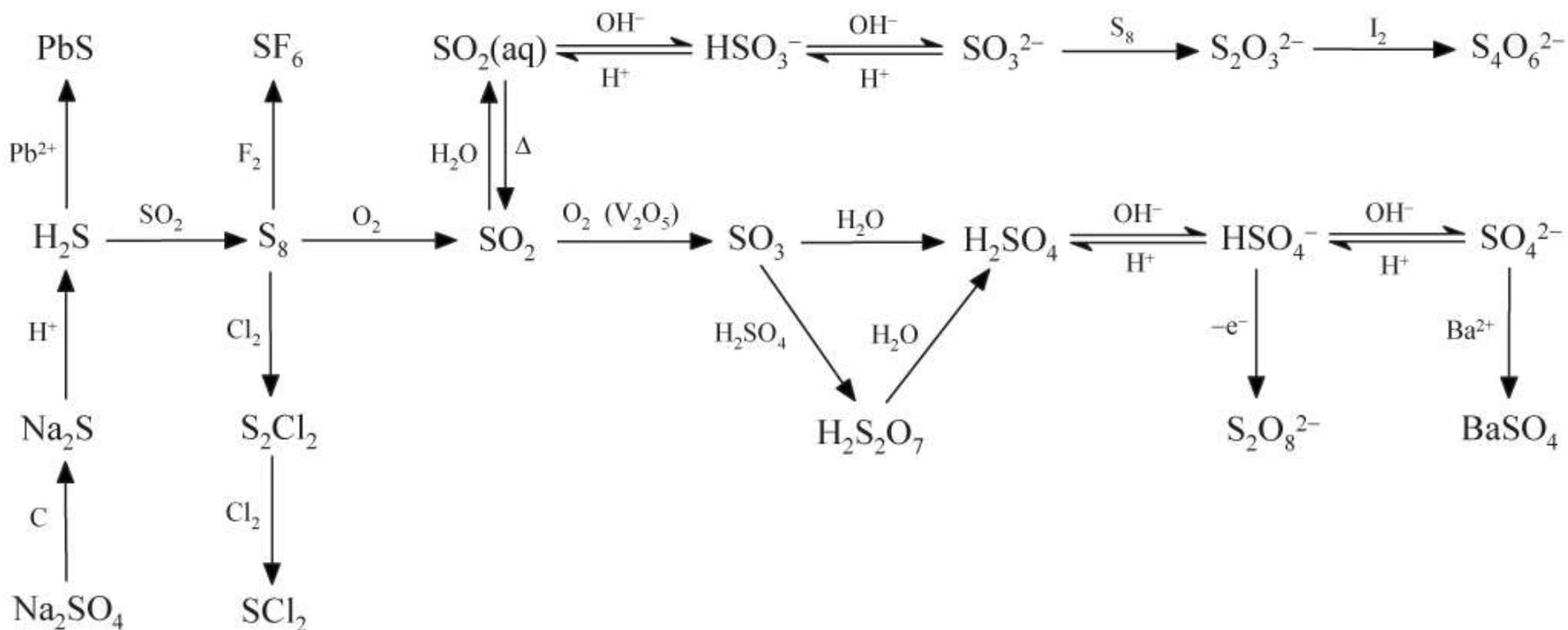


Te_4^{2+} (rot)



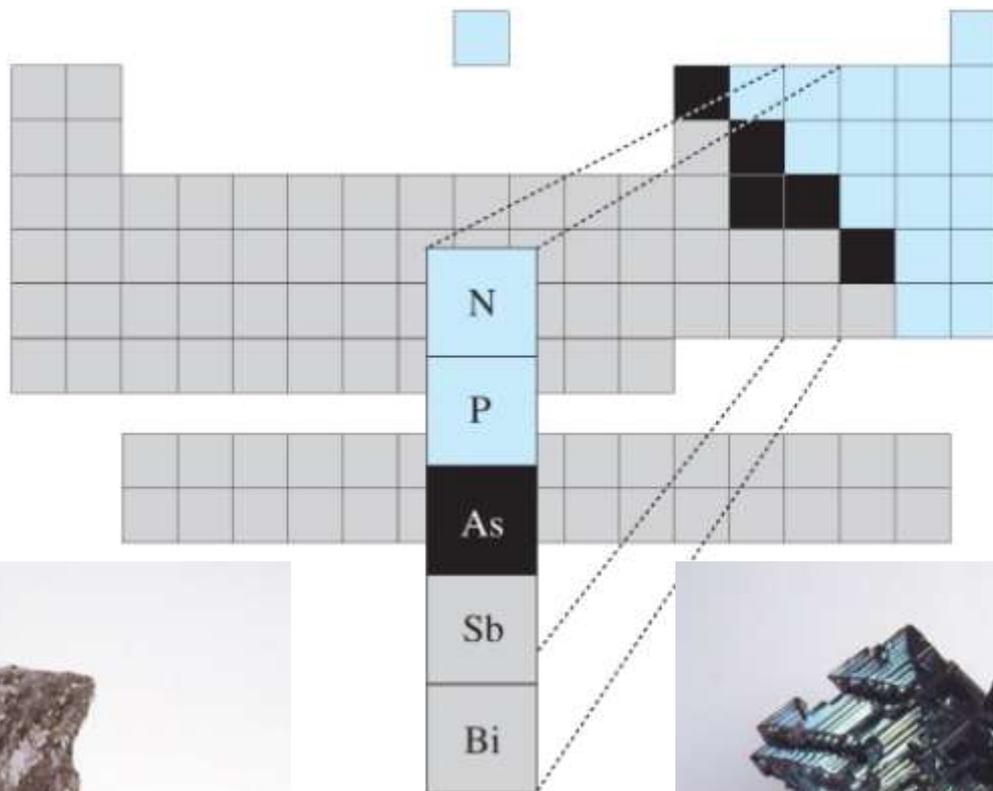
Te_6^{4+} (braun)

Основные превращения в химии S



Глава VI

Элементы 15 группы



N, P, As, Sb, Bi

	$r, \text{\AA}^0$	$r, \text{\AA}^{3+}$	$\chi_{\text{п}}$	Степени окисления
N	0,71	0,16	3,07	-3, (-2), (-1), 0, +1, +2, +3, +4, +5
P	1,10	0,44	2,06	-3,(-2), (-1), 0, +3, +5
As	1,40	0,58	2,20	-3, 0, +3, +5
Sb	1,61	0,76	1,82	(-3), 0, +3, +5
Bi	1,86	1,03	1,67	(-3), 0, +3, (+5)

Распространенность и минералы

N – 18 место, N_2 , $NaNO_3$ (селитра);

**P – 13 место; $Ca_3(PO_4)_2$ (фосфорит),
 $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH, F)_2$ (апатит);**

**As – 51 место, As_4S_4 (реальгар), $FeAsS$
(арсенопирит);**

Sb – 59 место, Sb_2S_3 (антимонит, на картинке);

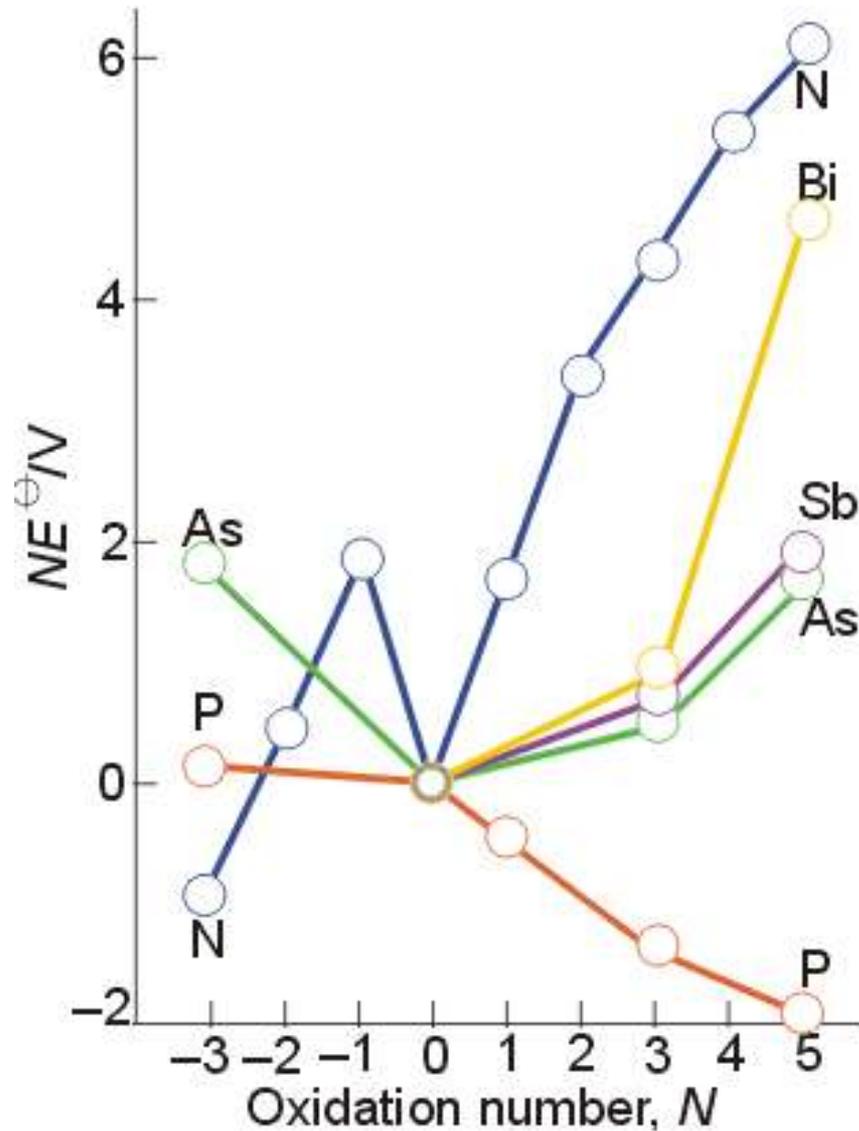
Bi – 60 место, Bi_2S_3 (висмутит)



Открытие элементов

- N – 1772 г., англичане Кавендиш, Резерфорд + Пристли, швед Шееле, француз Лавуазье; от греч. «отрицающий жизнь»;
- P – 1669 г., немец Бранд, от греч. «несущий огонь»;
- As – известен давно, от греч. «принадлежность к мужскому роду»;
- Sb – известен давно, от греч. «противник уединения»;
- Bi – 1739 г., Потт, от нем. «*Weise materia*»

Диаграммы Фроста



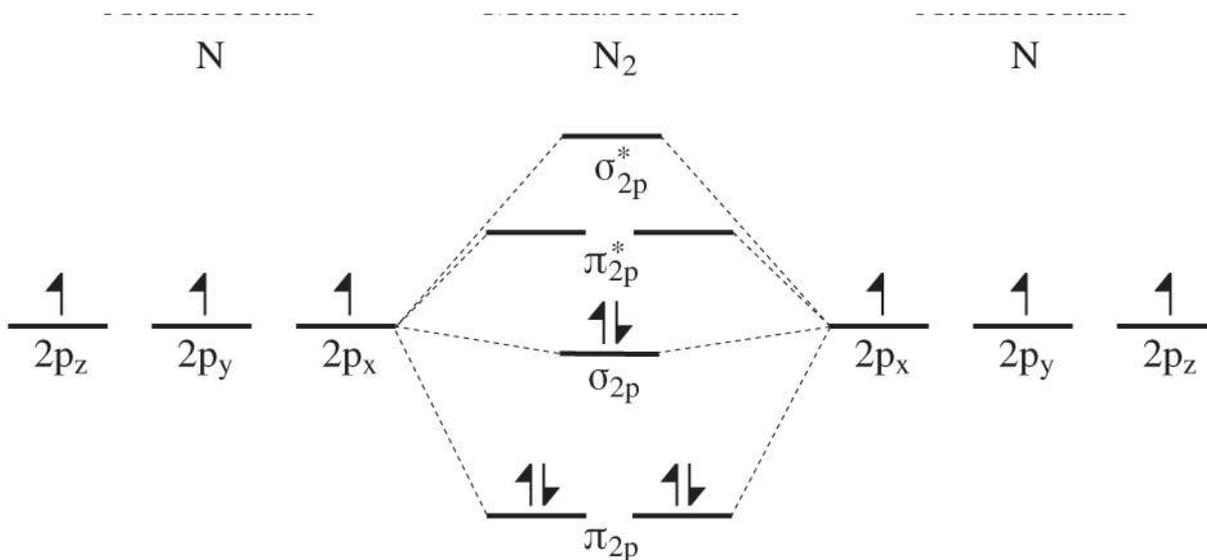
pH 0

Диазот N₂

$T_{\text{кип}} = -196^{\circ}\text{C}$, плохо растворим в воде.



Тройная связь $E = 940$ кДж/моль, низкая поляризуемость, большая разница ВЗМО и НВМО



Связывание диазота N₂



$\text{N}_2 + 6\text{Li} = 2\text{Li}_3\text{N}$ при комнатной T, нитриды;

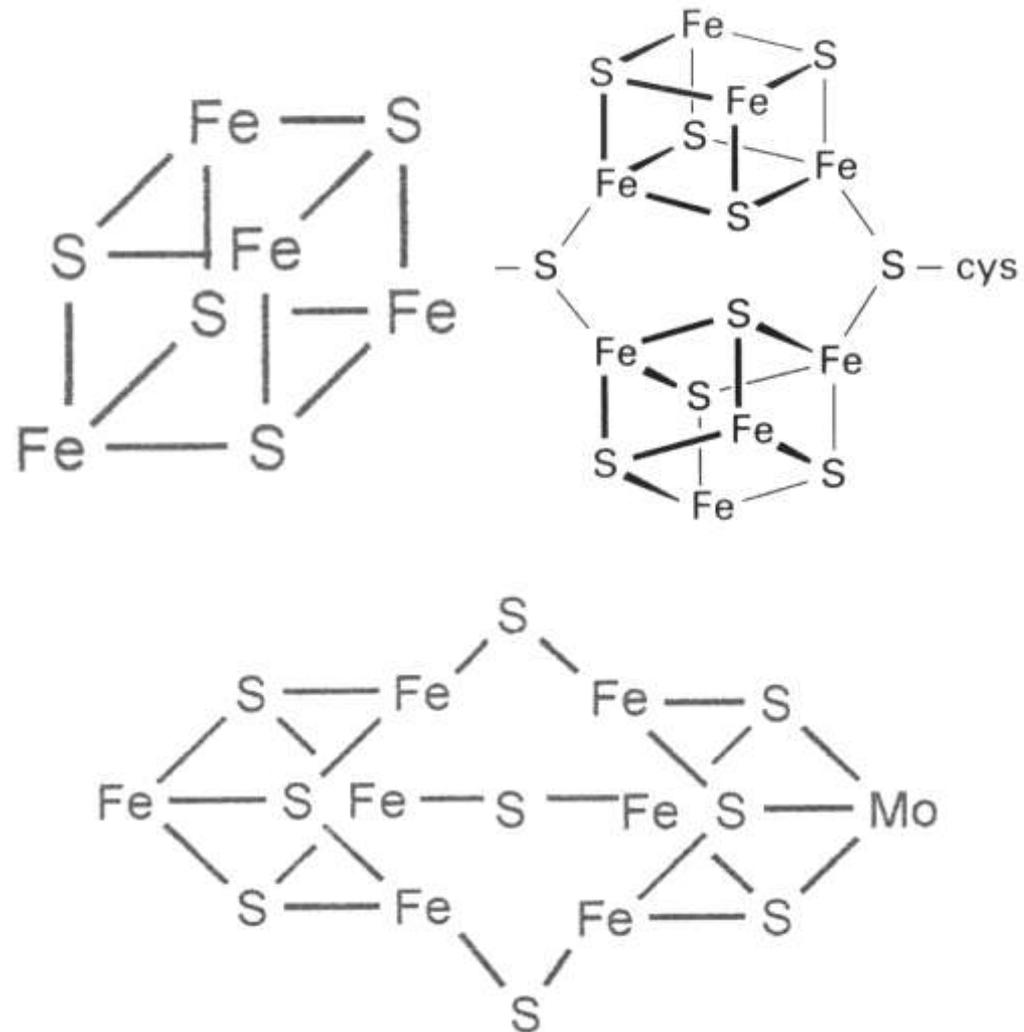
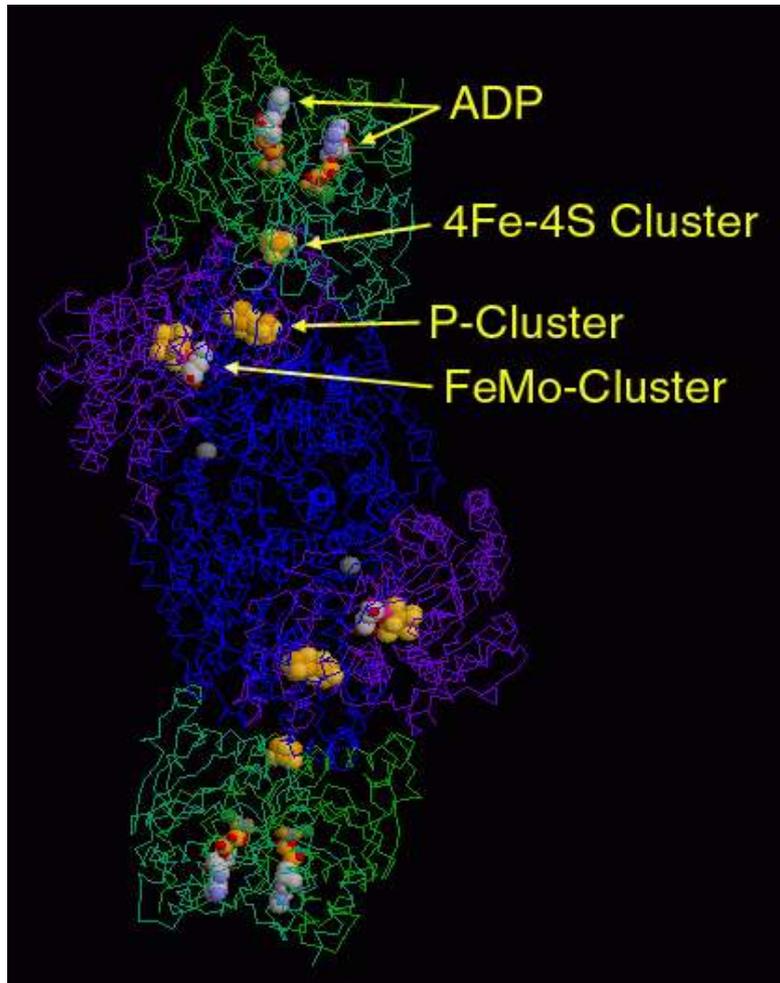
$\text{N}_2 + 3\text{Mg} = \text{Mg}_3\text{N}_2$ при нагревании;

$\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$ большие затраты энергии.

$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ процесс Габера: $\Delta_r H < 0$,
P, T, катализатор

В природе – фермент нитрогеназа

Фиксация азота (нитрогеназа)

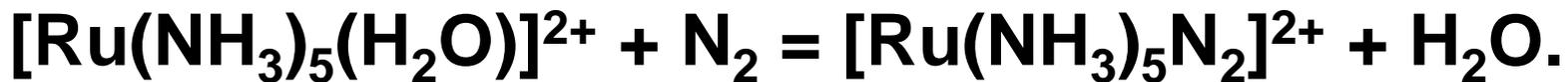


Химическая фиксация азота

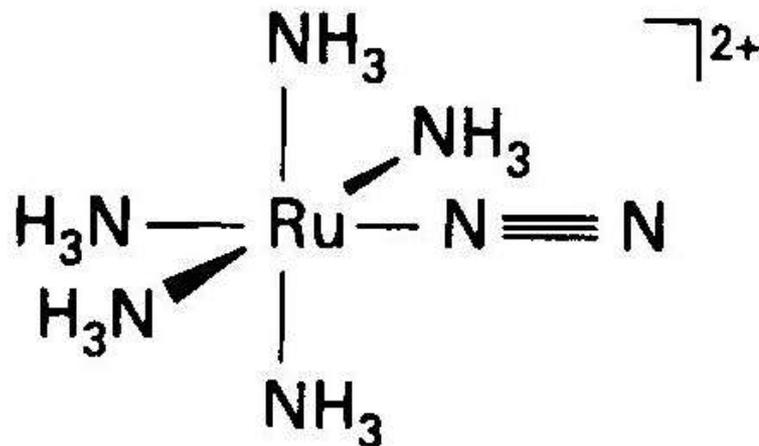
1964 г.:

М. Е. Вольпин: комплексы с Ti, Mo, Cr и др.;
после гидролиза получены NH₃ и N₂H₄.

1965 г.:

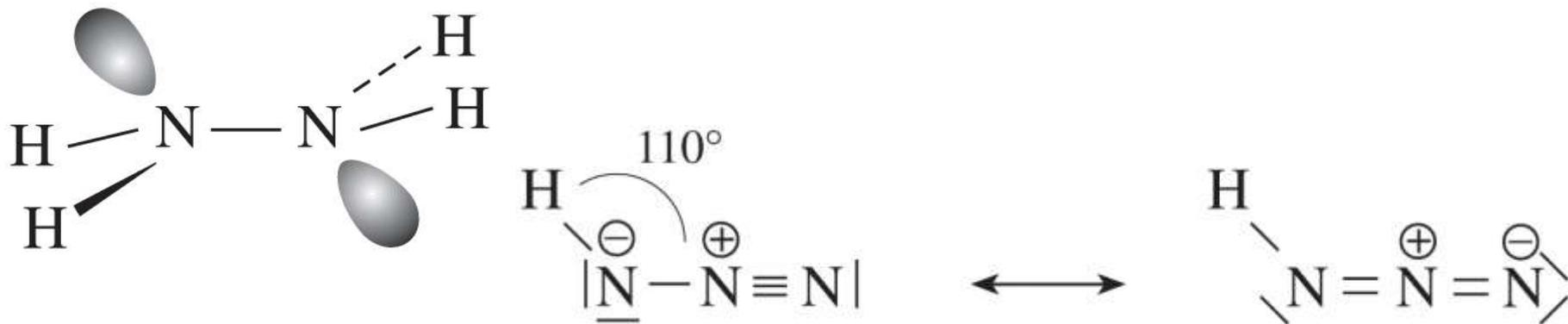


ПРОБЛЕМА: организовать катализ



Водородные соединения N

- -3: NH_3 – аммиак;
- -2: N_2H_4 – гидразин;
- -1: NH_2OH – гидроксилламин;
- -1/3: HN_3 – азотоводородная кислота



Получение

NH₃:

промышленность – процесс Габера.



N₂H₄:



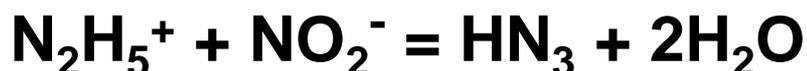
для получения безводного гидразина перегоняют над щелочью.

NH₂OH:

электрохимическое восстановление разб. растворов:

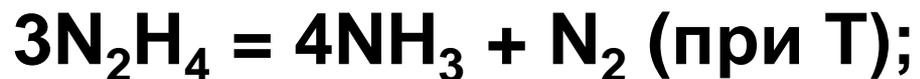


HN₃:



Свойства

	$T_{\text{пл}}$	$T_{\text{кип}}$	Растворимость	$\Delta_f G^0$
NH_3	-78 °C	-33 °C	Отл.	< 0
N_2H_4	+2 °C	+114 °C	Хор.	> 0
NH_2OH	+33 °C	Разл.	Хор.	> 0
HN_3	-80 °C	+37 °C	Хор.	> 0



Кислотно-основные свойства

- $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \quad K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$;
- $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{OH}^- \quad K_b = 10^{-6}$;
- $\text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{N}_2\text{H}_6^{2+} + \text{OH}^- \quad K_b = 10^{-15}$;
- $\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{OH}^- \quad K_b = 10^{-8}$;
- $\text{HN}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{N}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$

$[\text{NH}_4]\text{Cl}$ – хлорид аммония;

$[\text{N}_2\text{H}_5]\text{Cl}$ – хлорид гидразиния;

$[\text{N}_2\text{H}_6]\text{Cl}_2$ – дихлорид гидразиния;

$[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$ – хлорид гидроксиламиния

Гидролиз солей

Уравнение	K_h	pH
$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$	10^{-9}	< 7
$\text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_3\text{O}^+$	10^{-8}	< 7
$\text{N}_2\text{H}_6^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_3\text{O}^+$		< 7
$\text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_3\text{O}^+$	10^{-6}	< 7
$\text{N}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HN}_3 + \text{OH}^-$	10^{-9}	> 7

$[\text{NR}_4]\text{OH}$ – более сильные основания,
чем NH_4OH

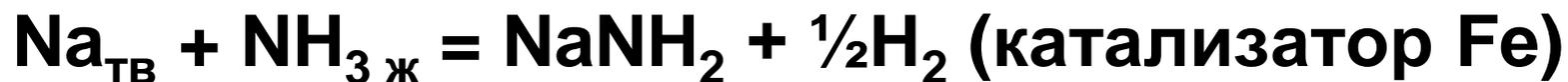
$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$ и т. д.

Самоионизация

- $2\text{NH}_3_{\text{ж}} = \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^- \quad K = 10^{-33};$
- $2\text{N}_2\text{H}_4_{\text{ж}} = \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{N}_2\text{H}_3^- \quad K = 10^{-25};$

Соли NaNH_2 (амид), NaN_2H_3 (гидразинид)
в воде полностью гидролизуются.

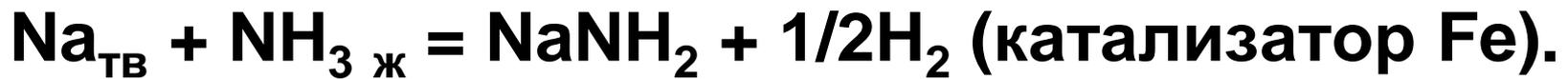
Аналогично для Li_2NH (имид), Li_3N (нитрид).



Нитриды

- Ионные Li_3N , Mg_2N_3 , Cu_3N , Zn_3N_2 .
Полностью гидролизуются водой.
- Ковалентные Si_3N_4 , Ge_3N_4 , в том числе со структурой алмаза AlN , GaN .
Инертные, термически стабильные.
- Металлоподобные TiN , CrN , Cr_2N , Fe_4N
Инертные, тугоплавкие, твердые.
Катализаторы, полупроводники,
конструкционные материалы

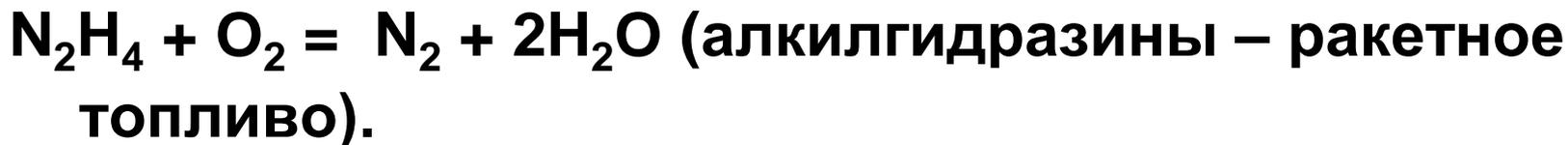
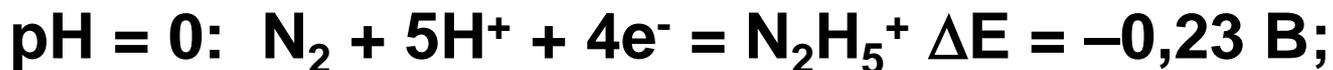
Получение



(две эти реакции при 180 °C)

Ox-red реакции

- $\text{N}_2\text{H}_4 - \Delta_f G^0 > 0$, стабилен, т.к. кинетически инертен; хороший восстановитель:



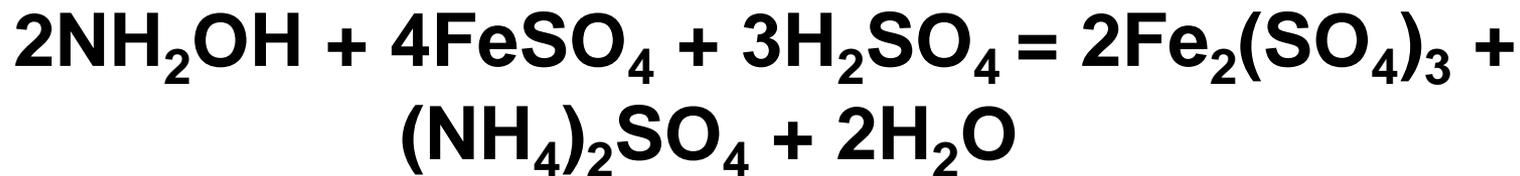
РЕДКО – ОКИСЛИТЕЛЬ (может быть восстановлен до NH_4^+ восстановителями Ti^{3+} , Sn^{2+}).

Ox-red реакции

- $\text{NH}_2\text{OH} - \Delta_f G^0 > 0$, легко разлагается, чаще всего восстановитель:



РЕДКО ОКИСЛИТЕЛЬ:



Ох-red реакции

- $\text{HN}_3 - \Delta_f G^0 > 0$, взрывается, $2\text{HN}_3 = \text{H}_2 + 3\text{N}_2$

ХАРАКТЕРНЫ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА



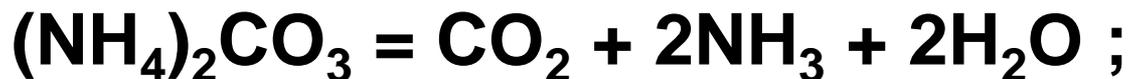
- NH_3 – слабый восстановитель:



Термолиз солей аммония

Соли кислот не окислителей:

HX , H_2CO_3 , H_3PO_4 ;



Соли кислот окислителей:

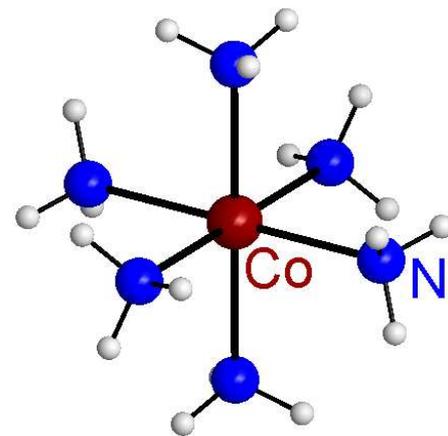


Комплексы

- Cr^{3+} , Al^{3+} , Sn^{4+} , Sn^{2+} большее сродство к O, чем к N:



- Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{3+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} большее сродство к N, чем к O:



Кислородные соединения N

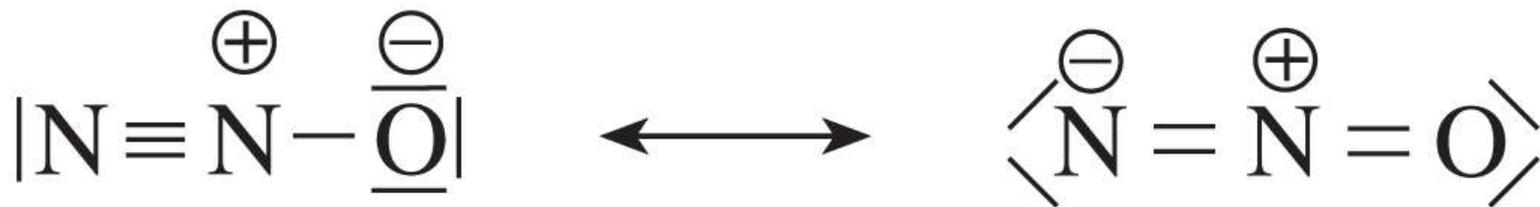
	+1	+2	+3	+4	+5
Оксид	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2 N_2O_4	N_2O_5
Кислота	Гипоазотистая $H_2N_2O_2$	нет	HNO_2	нет	HNO_3
Соли	Гипонитрит $Na_2N_2O_2$	Нитроксилат $Na_4N_2O_4$	$NaNO_2$	нет	$NaNO_3$

Кислородные соединения N⁺

N₂O – б/ц газ, мало реакц. способен, н/р в воде.



Должен быть сильным окислителем, но инертен
(кинетика)



Кислородные соединения N²⁺

NO – б/ц газ, н/р в воде, парамагнитный.



в присутствии следов воды или T – взрыв!)

А) БИОЛОГИЧЕСКАЯ ФУНКЦИЯ:

Образуется *in vivo*, снижение давления, передача нервных импульсов, разрушение микробов.

Б) ЭКОЛОГИЯ:



Кислородные соединения N³⁺

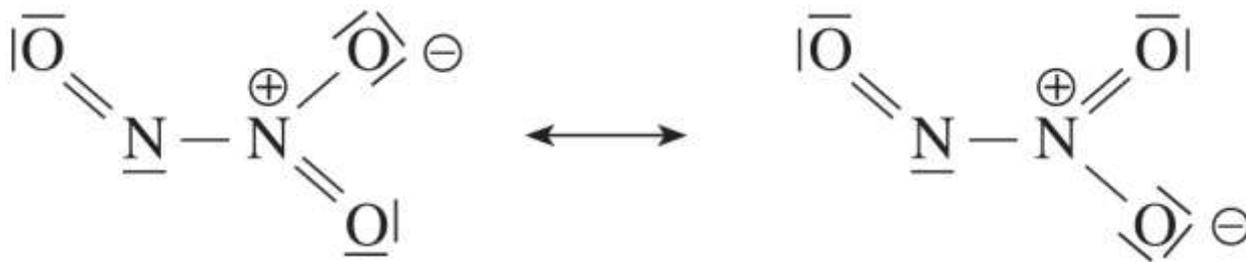
N₂O₃ – образует синюю жидкость (T_{пл} = -100 °C),
в газе диссоциирует на NO и NO₂;



HNO₂ – сильный (и быстрый) окислитель:



Окисляется MnO₄⁻, Cr₂O₇²⁻ до NO₃⁻

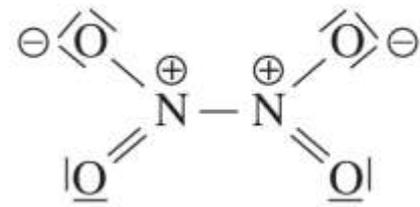
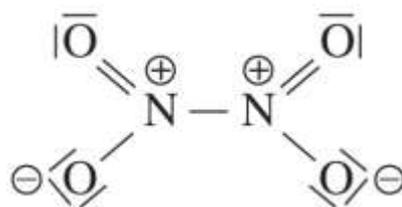
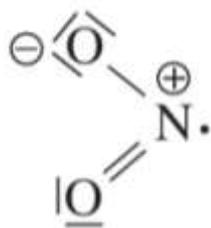
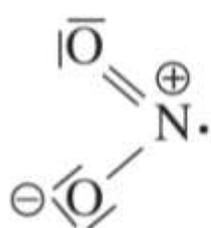


Кислородные соединения N⁴⁺

NO₂ – бурый, реакционноспособный, парамагнитный газ, ядовит.

N₂O₄ – бесцветный, диамагнитный, T_{пл} = -11 °C;

2NO₂ = N₂O₄ (K = 0,115 при 25 °C).



Кислородные соединения N⁴⁺

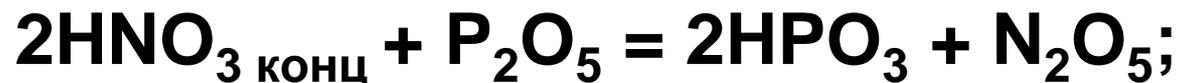
Диспропорционирование:



Азотистая кислота слабая и существует только в растворах (синий цвет) при низкой T

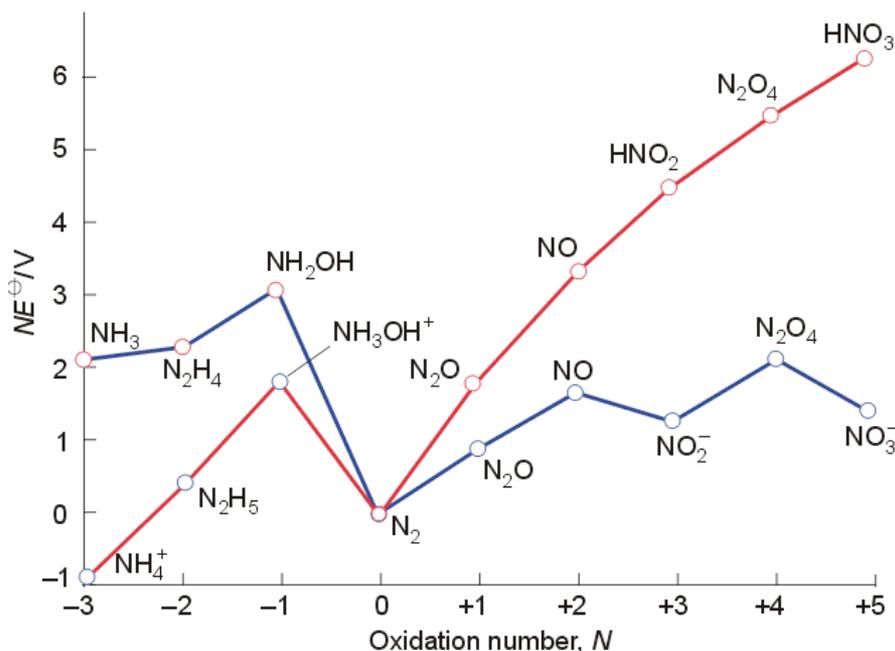
Кислородные соединения N⁵⁺

N_2O_5 – б/ц тв., неустойчив, $[NO_2]^+[NO_3]^-$;
в газе $O_2N-O-NO_2$, окислитель сильный;



HNO_3 – сильный окислитель;

Нитраты – сильные окислители
в расплавах



HNO_3

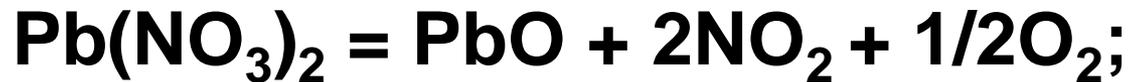


Конц. HNO_3 окисляет S, P, C, I_2 с образованием NO_2 и H_2SO_4 , H_3PO_4 , CO_2 , HIO_3 .

Продукты восстановления HNO_3 зависят от концентрации, T, восстановителя (почти всегда смесь продуктов восстановления).



Разложение нитратов при T



Галогениды N

NF_3 – УСТОЙЧИВ, $\Delta_f G < 0$

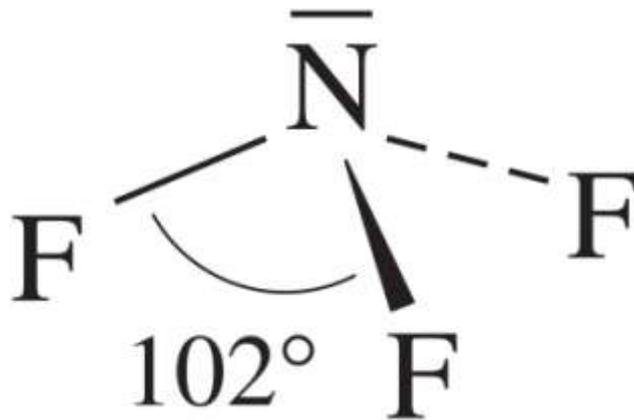
Сравнение $\delta^+ \text{NF}^{\delta-}_3$ и $\delta^- \text{NH}^{\delta+}_3$:



NCl_3 – взрывчатая, летучая жидкость;

NBr_3 – очень неустойчив;

$\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$ – ЧРЕЗВЫЧАЙНО ВЗРЫВООПАСЕН!



Н и Р

- **Химия N и P резко различаются.**
- **Соединения N в высших степенях окисления – сильные окислители, P – нет.**
- **N – 4-ковалентный (октет),
P – 5-ковалентный.**
- **Простые вещества:**
 N_2 – тройная связь, P_4 – одинарные связи

Э = P, As, Sb, Bi

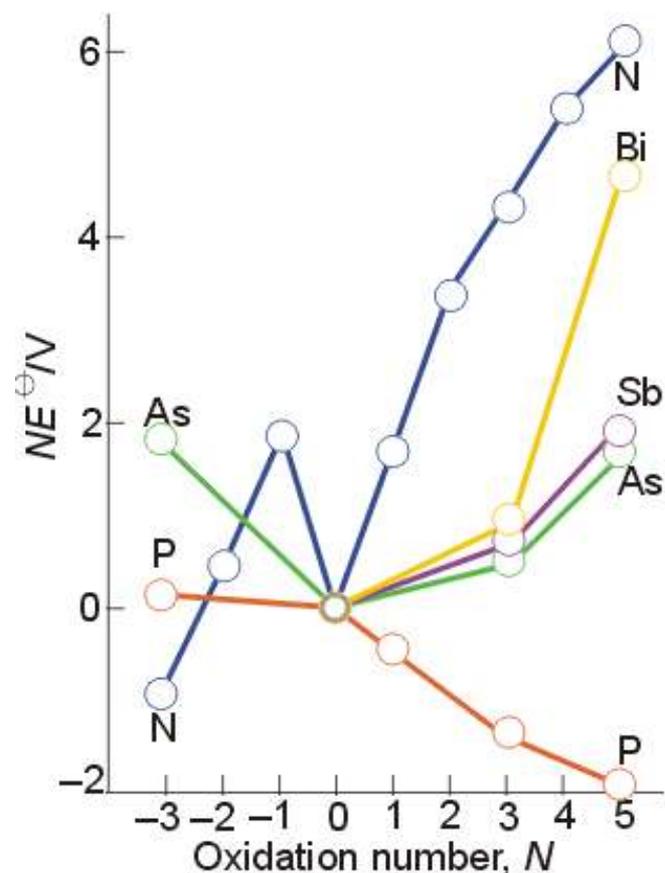
- **Возрастание металлических свойств.**
- **Увеличение окислительных свойств:**



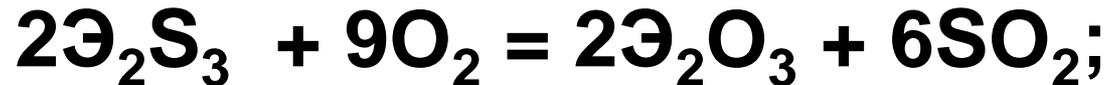
соединения Bi^{5+} —

сильные окислители

- **Увеличение восстановительных свойств $\text{N}^{3-} \rightarrow \text{Bi}^{3-}$**

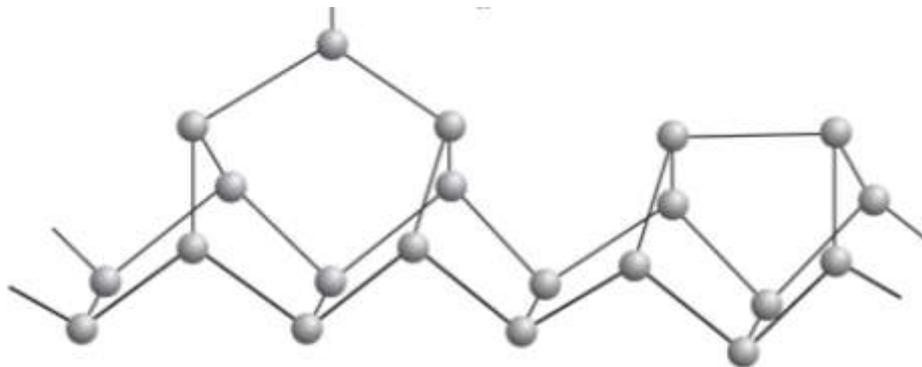
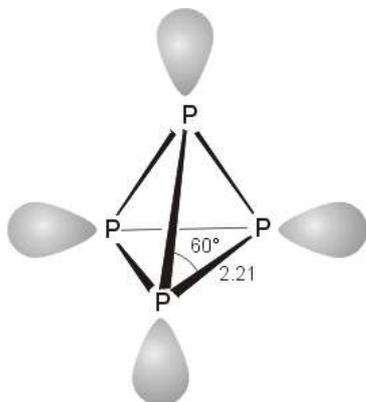


Получение P, As, Sb, Bi



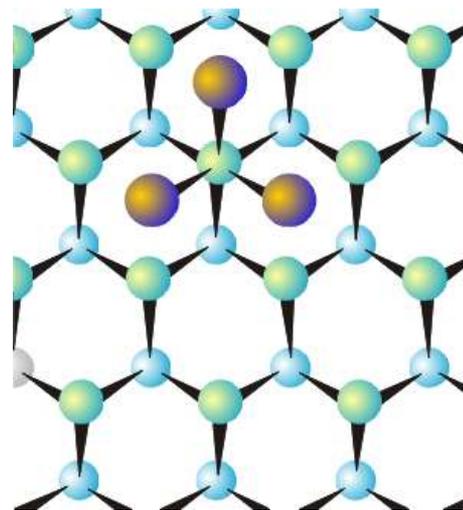
Аллотропные модификации Р

- 11 модификаций!
- Белый P_4 – молекулярная структура, очень активен, ядовит, растворим в CS_2 .
- Красный Р – полимер, менее активен, не ядовит.
- Черный Р – полимер, наименее активен, не ядовит



Аллотропные модификации As, Sb, Bi

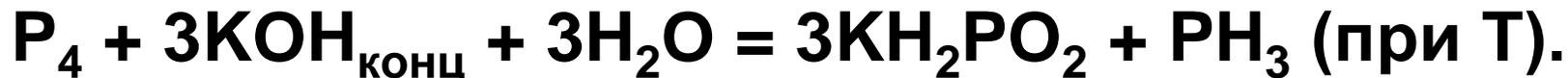
- Желтый As_4 – молекулярная структура, очень активен, ядовит, растворим в CS_2 ; Серый As.
- Металлическая модификация Sb; в парах Sb_4 ; известны желтая, черная.
- Металлическая модификация Bi: рисунки



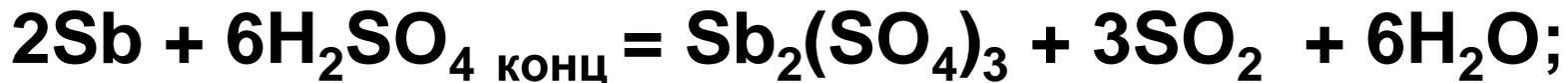
Свойства P, As, Sb, Bi

- Реакции с кислородом: P образует P_4O_6 и P_4O_{10} , остальные Э_2O_3 (As_4O_6 и Sb_4O_6 в газе).
- Реакции с хлором: P, As, Sb образует ЭCl_3 и ЭCl_5 , Bi – $BiCl_3$. $AsCl_5$ и $SbCl_5$ при нагревании разлагаются.

- Реакции с щелочами (только P):



- Реакции с кислотами окислителями:



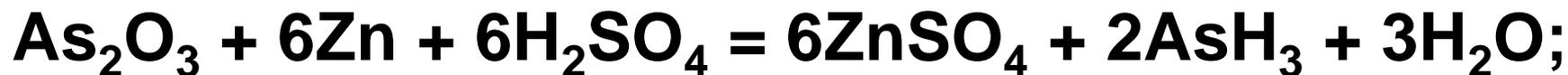
Соединения с водородом

- Названия: PH_3 – фосфин, Ca_3P_2 – фосфид



Устойчивость в ряду $\text{PH}_3 \rightarrow \text{BiH}_3$ резко уменьшается, резко возрастают восстановительные свойства.

Криминалистика:



Соединения с водородом

Отсутствие донорных свойств в водных растворах:



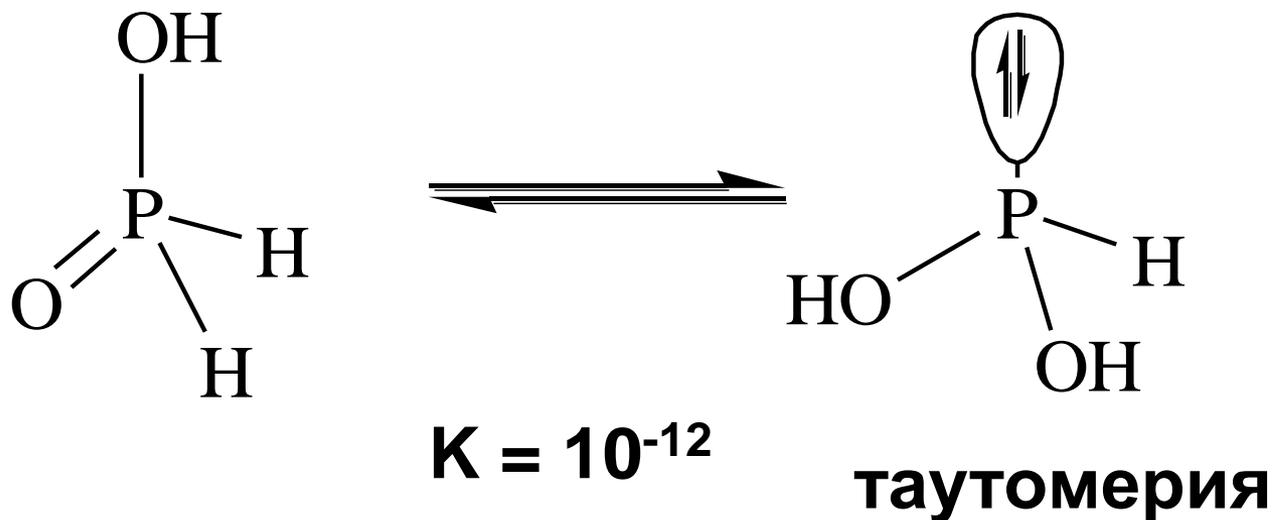
Но $\text{R}_3\text{Э}$ ($\text{Э} = \text{P, As, Sb}$; R – алкилы или арилы) – являются «хорошими» лигандами.



Стабилизируют низкие степени окисления

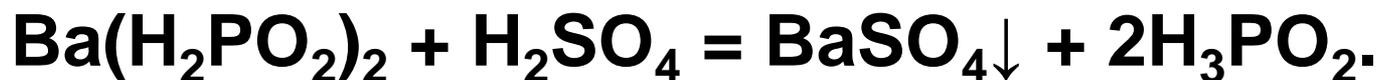
Кислородные соединения Э⁺

- Известны кислота и соли только для Р.
- H_3PO_2 – гипофосфористая (фосфорноватистая) кислота, одноосновная, $\text{pK}_a = 1$.
- Соли (гипофосфиты) практически не гидролизуются:



Кислородные соединения Э⁺

- Получение:



- УДОБНЫЕ ВОССТАНОВИТЕЛИ:



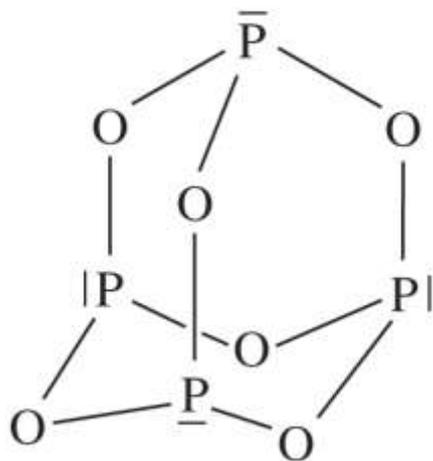
Получение $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ (см. химию Re)

- Хорошо изучены $(\text{RO})_2\text{PH}$

Кислородные соединения Э³⁺

Реакции с кислородом:

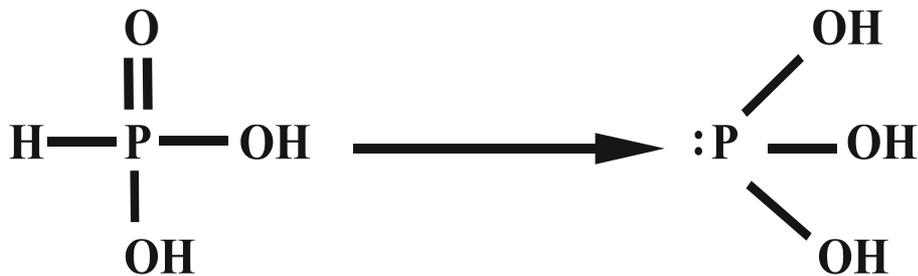
P образует P₄O₆ и P₄O₁₀; остальные – Э₂O₃
(As₄O₆ и Sb₄O₆ в газе)



Кислородные соединения Э³⁺

	P_4O_6	As_2O_3	Sb_2O_3	Bi_2O_3
Св-ва	р-м, кисл.	м/р, амф.	н/р, амф.	н/р, осн.
К-ты	H_3PO_3	$HAsO_2$, H_3AsO_3	$Sb(OH)_3 =$ $Sb_2O_3 \cdot xH_2O$	$Bi(OH)_3$
Соли	Na_2HPO_3 фосфит	$AsCl_3$ $NaAsO_2$ арсенит	$SbCl_3$, $Na_3[Sb(OH)_6]$	$BiCl_3$

Кислородные соединения Э³⁺



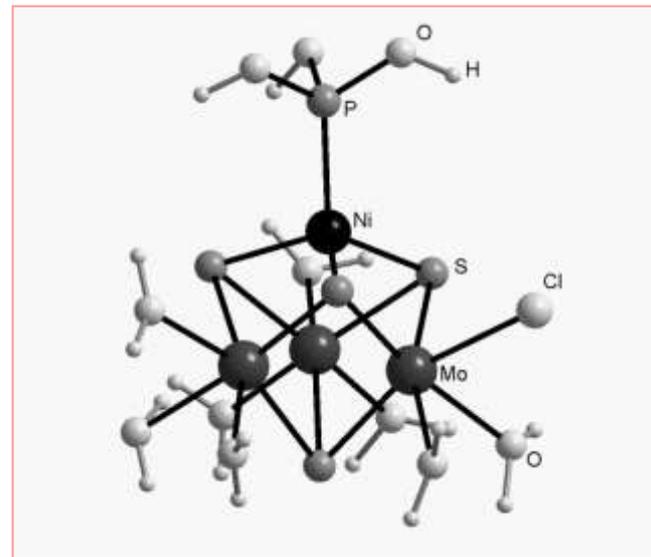
H_3PO_3 – фосфористая кислота,
ДВУХОСНОВНАЯ,

$\text{p}K_{\text{a}1} = 2, \text{p}K_{\text{a}2} = 7.$

Хорошо изучены как $\text{P}(\text{OR})_3$, так и $\text{HPO}(\text{OR})_2$.

H_3AsO_3 – ортомышьяковистая кислота,
ТРЕХОСНОВНАЯ,

$\text{p}K_{\text{a}1} = 10, \text{p}K_{\text{a}2} = 14$



Ох/red свойства кислородных соединений Э³⁺

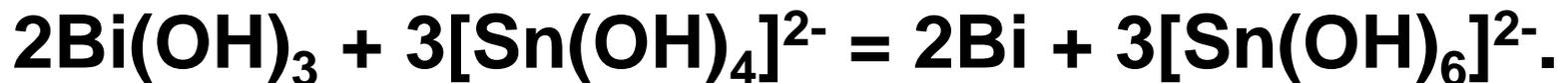
- Диспропорционирование H₃PO₃:



- В кислой среде H₃PO₃ – восстановитель:



- В щелочной среде Вi³⁺ может быть окислен или восстановлен:



- В кислой среде Вi³⁺ может быть восстановлен (но не окислен!):



Кислородные соединения Э⁵⁺

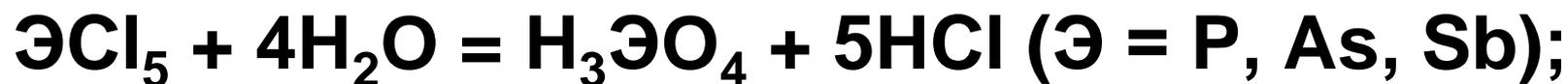
	P_4O_{10}	As_2O_5	Sb_2O_5	Bi_2O_5 (?)
Св-ва	Р-м	Р-м	н/р	н/р
К-ты	H_3PO_4 + другие	$HAsO_3$ H_3AsO_4	$Sb_2O_5 \cdot xH_2O$	нет
Соли	Na_3PO_4 $NaPO_3$	Na_3AsO_4 $NaAsO_3$	Na_3SbO_4 – орто $Na_2Sb_2O_7$ – пиро $NaSbO_3$ – мета	$NaBiO_3$



Висмутовые кислоты $HBiO_3$ или H_3BiO_4 очень неустойчивы и не изучены.

Висмутаты – двойные оксиды

Получение кислот Э⁵⁺



Окислительные свойства Э⁵⁺

- Висмутаты можно получить только в сильнощелочной среде, в кислой среде они **ОЧЕНЬ СИЛЬНЫЕ ОКИСЛИТЕЛИ**:



- Соединения P⁵⁺ не являются окислителями.
- As⁵⁺ и Sb⁵⁺ слабые окислители и только в кислой среде:



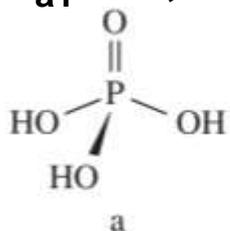
но в щелочной среде:



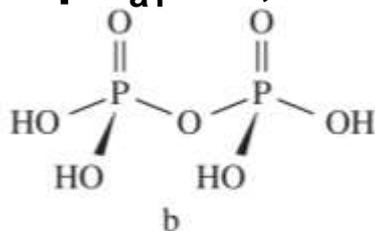
Фосфорные кислоты



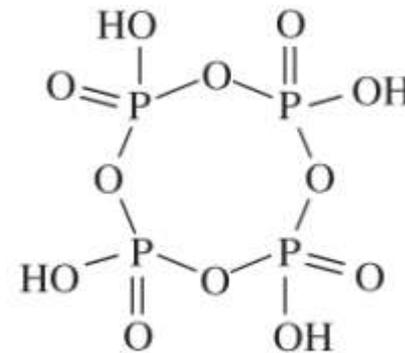
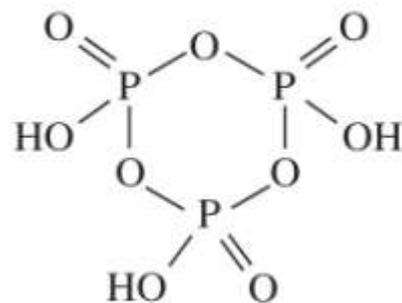
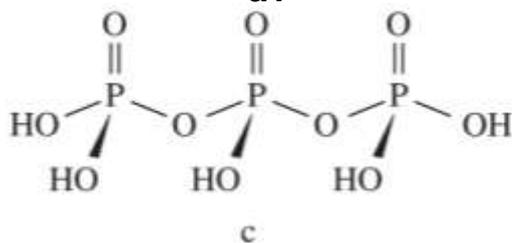
$\text{pK}_{\text{a}1} = 2,21$



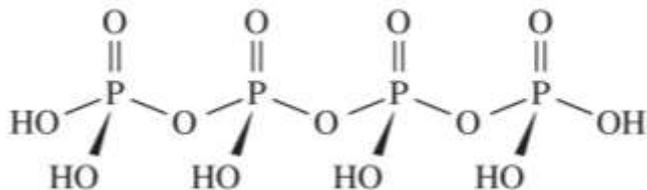
$\text{pK}_{\text{a}1} = 0,85$



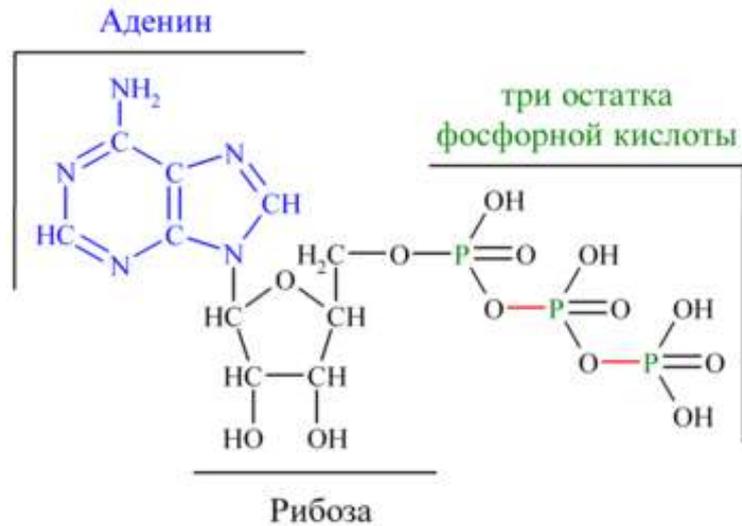
$\text{pK}_{\text{a}1} < 0$



$(\text{HPO}_3)_3$ – триметафосфорная кислота



АДФ/АТФ

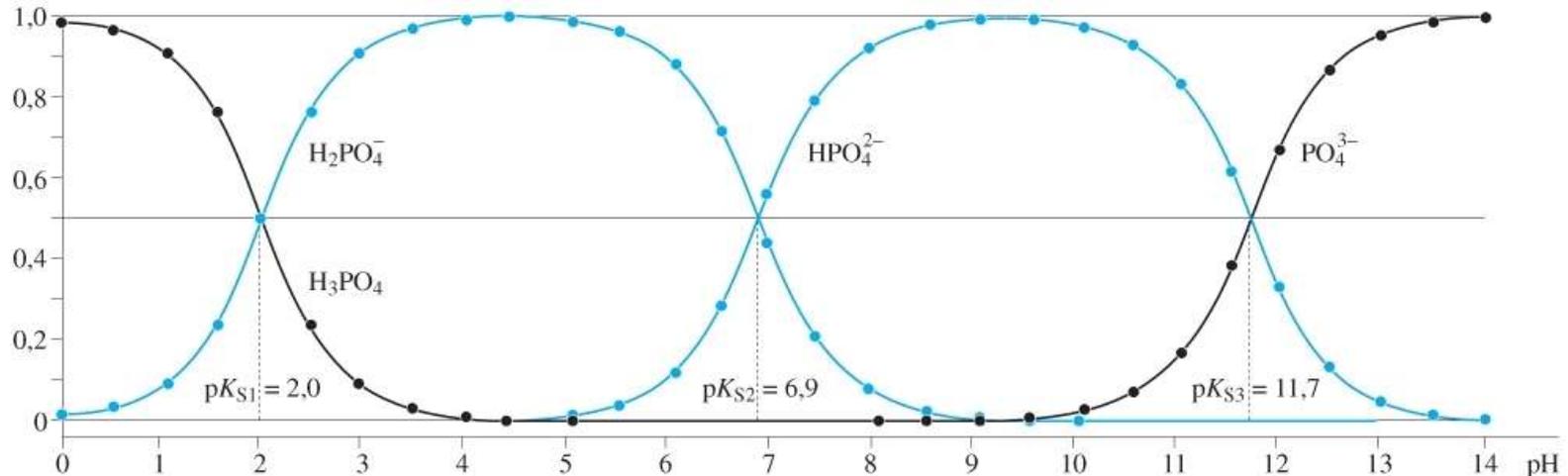


Огромная роль в биологии

Ортофосфорная кислота

100 % H_3PO_4 , $T_{\text{пл}} = 42 \text{ }^\circ\text{C}$

$\text{p}K_{\text{a}1} = 2$; $\text{p}K_{\text{a}2} = 6$, $\text{p}K_{\text{a}3} = 12$



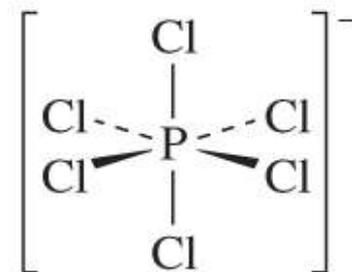
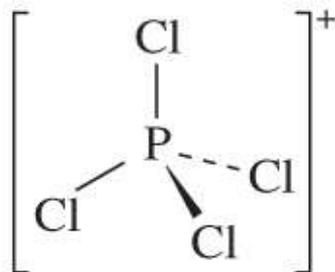
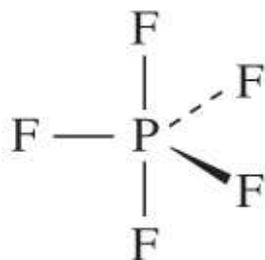
1 % р-р Na_3PO_4 : pH = 12,1;

1 % р-р Na_2HPO_4 : pH = 8,9;

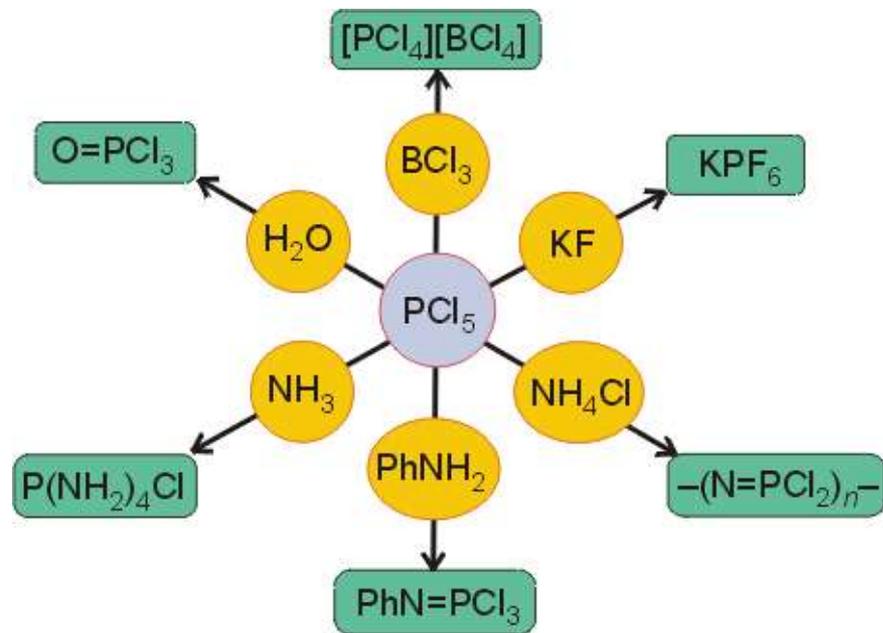
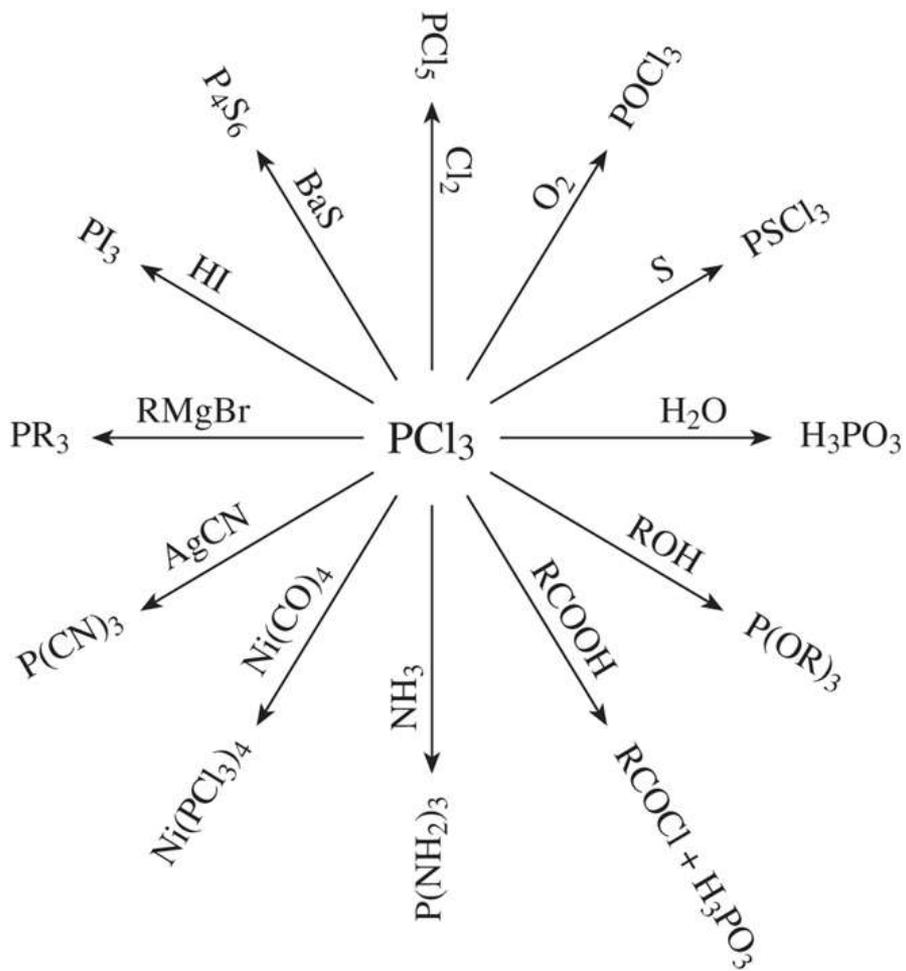
1 % р-р NaH_2PO_4 : pH = 4,6

Галогениды Р, As, Sb, Bi

P³⁺	PF₃ (лиганд), PCl₃, PBr₃, PI₃
P⁵⁺	PF₅, PCl₅ = [PCl₄][PCl₆]_{ТВ}, PBr₅, PI₅(?)
As³⁺	AsF₃, AsCl₃, AsBr₃, AsI₃
As⁵⁺	AsF₅, AsCl₅ = AsCl₃ + Cl₂ (-50 °C)
Sb³⁺	SbF₃, SbCl₃, SbBr₃, SbI₃
Sb⁵⁺	(SbF₅)₄, SbCl₅ (жидкий) разлагается
Bi³⁺	BiF₃, BiCl₃, BiBr₃, BiI₃
Bi⁵⁺	Только BiF₅



Реакции PCl_3 и PCl_5

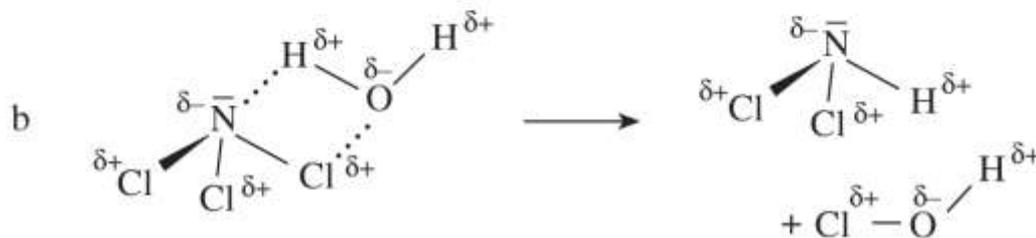
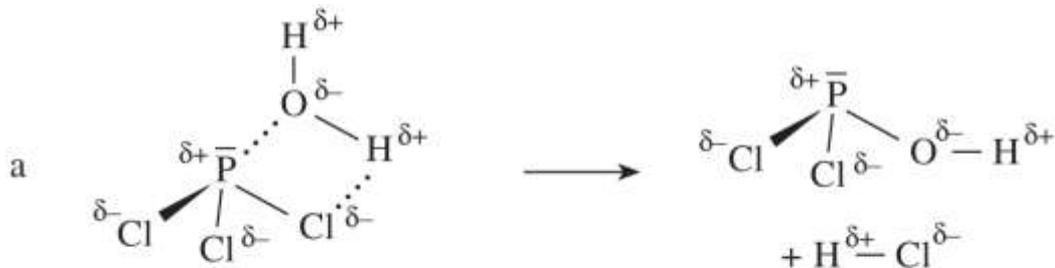


Гидролиз ЭХ₃

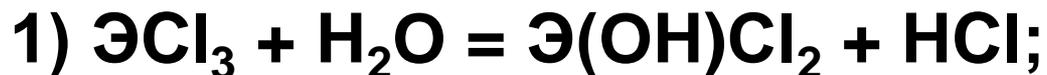
$\text{ЭCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{ЭO}_3 + 3\text{HCl}$ (Э = P, As) –
необратимо для P, обратимо для As.

$\text{PCl}_3 + 5\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{HPO}_3 + 3\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$;

$\text{AsCl}_3 + 6\text{NaOH} = \text{Na}_3\text{AsO}_3 + 3\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$



Гидролиз ЭХ₃



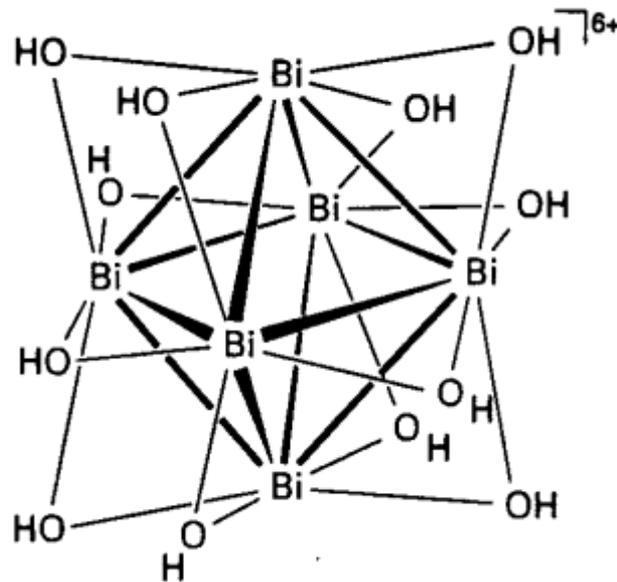
$\text{Э(ОН)}_2\text{Cl} = \text{H}_2\text{O} + (\text{ЭО})\text{Cl}$ – соли стибила
и висмутила;



Гидролиз BiX_3



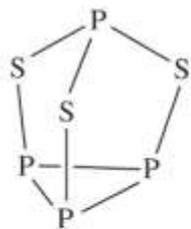
Bi(III) в кислых растворах образует $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$



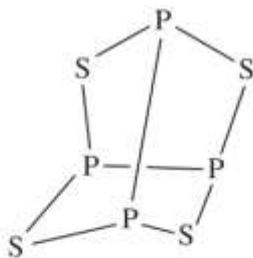
Сульфиды



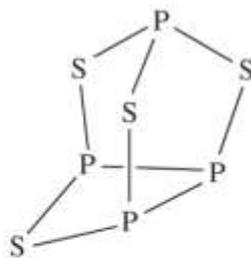
Молекулярная клеточная структура,
растворимы в CS_2



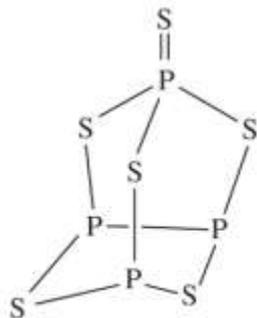
P_4S_3



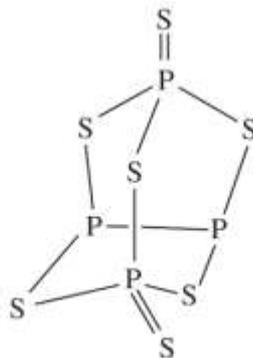
$\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$



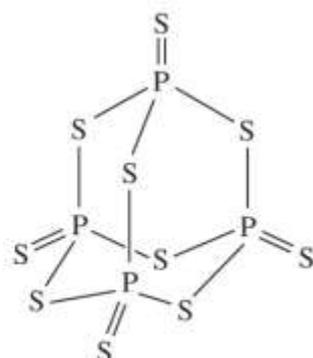
$\beta\text{-P}_4\text{S}_4$



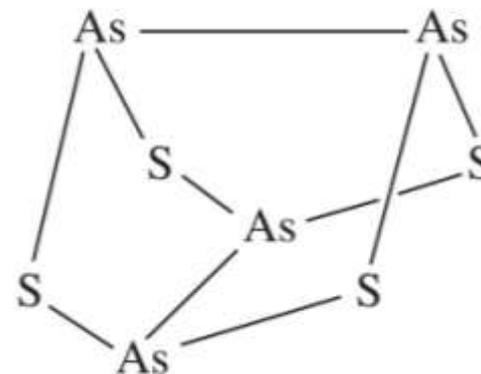
P_4S_6



P_4S_7



P_4S_{10}



Сульфиды

- $2ЭCl_3 + 3H_2S = Э_2S_3↓ + 6HCl$ (в р-ре HCl)
Э = As, Sb, Bi;
- $2ЭCl_5 + 5H_2S = Э_2S_5↓ + 10HCl$ (в р-ре HCl)
Э = As, Sb (Bi_2S_5 не существует).

As_2S_3 , As_2S_5 – желтые;

Sb_2S_3 , Sb_2S_5 – оранжевые;

Bi_2S_3 – черный

Сульфиды и оксиды

Основной	Bi_2O_3
Основной	Bi_2S_3
Кислотный	P_2O_5 , As_2O_3 , As_2O_5 , Sb_2O_5
Кислотный	P_2S_5 , As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_5
Амфотерный	Sb_2O_3
Амфотерный	Sb_2S_3

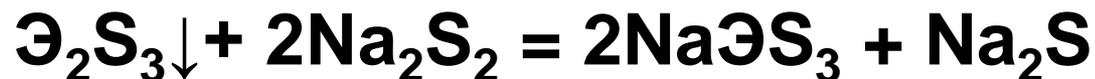


Тиосоли

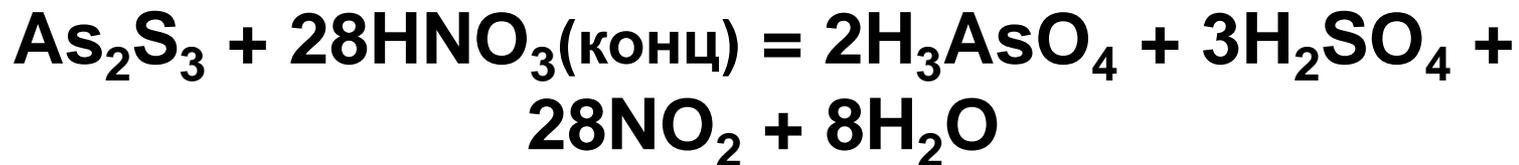
- Э^{3+} ($\text{Э} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$): NaЭS_2 и $\text{Na}_3\text{ЭS}_3$;
- Э^{5+} ($\text{Э} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$): NaЭS_3 и $\text{Na}_3\text{ЭS}_4$.
- Получение сплавлением:
$$3\text{Na} + \text{P} + 3\text{S} = \text{Na}_3\text{PS}_3;$$
$$3\text{Na} + \text{P} + 4\text{S} = \text{Na}_3\text{PS}_4$$

Тиосоли

Получение в растворе:

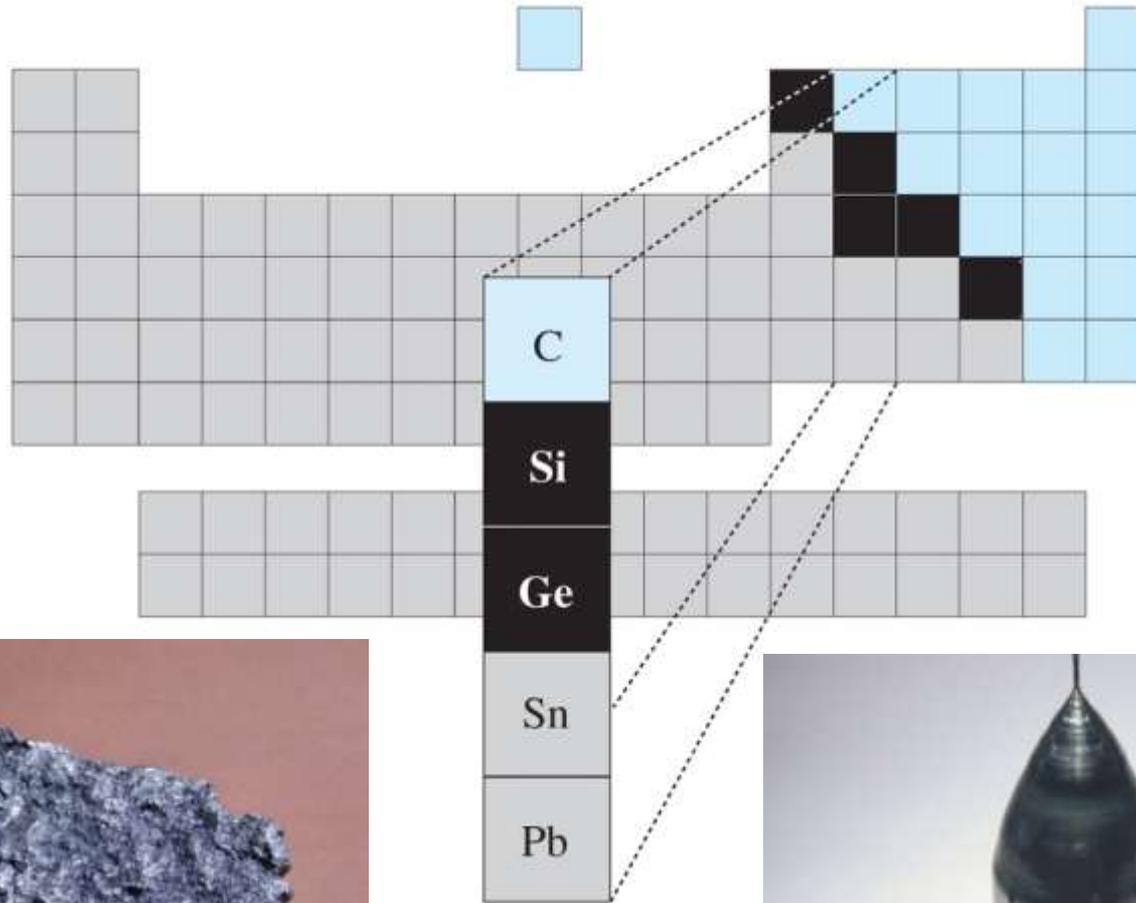


Реакции с кислотами:



Глава VII

Элементы 14 группы



C, Si, Ge, Sn, Pb

	$r_{\text{КОВ}}, \text{\AA}^0$	$r, \text{\AA}^{4+}(\text{КЧ}=6)$	$\chi_{\text{п}}$	Степени окисления
C	0,77	0,16	2,50	-4, 0, +2, +4
Si	1,17	0,40	1,74	-4, 0, (+2), +4
Ge	1,22	0,53	2,02	0, (+2), +4
Sn	1,40	0,69	1,72	0, +2, +4
Pb	1,46	0,77	1,55	0, +2, (+4)

Распространенность и минералы

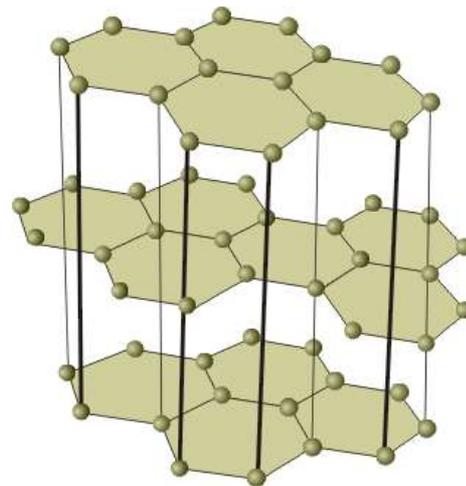
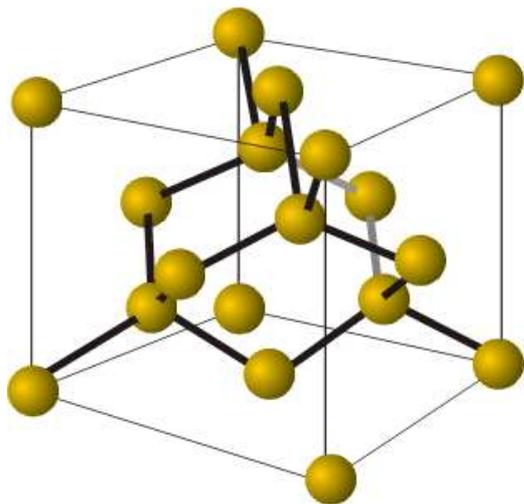
- **C** – 11 место, CO_2 , CaCO_3 (известняк, кальцит, мрамор), уголь, нефть, прир-й газ;
- **Si** – 2 место; SiO_2 (кремнезем, кварц), силикаты, алюмосиликаты;
- **Ge** – 54 место, Cu_3GeS_4 (германит);
- **Sn** – 27 место, SnO_2 (касситерит);
- **Pb** – 60 место, PbS (галенит), PbSO_4 , PbCO_3



Открытие элементов

- **C** – известен с древнейших времен; от лат. *«карбон»* – уголь;
- **Si** – 1883 г., швед Берцелиус; от лат. *«силекс»* – кремень;
- **Ge** – предсказан Менделеевым в 1871 г., открыт нем. Винклер в 1885 г., в честь Германии;
- **Sn** – известен давно, от лат. *«станнум»* – стойкий;
- **Pb** – известен давно, происхождение названия не ясно

Аллотропные модификации С



Алмаз, $d(\text{C} - \text{C}) = 1,54 \text{ \AA}$, Графит, $d(\text{C}-\text{C}) = 1,42 \text{ \AA}$,

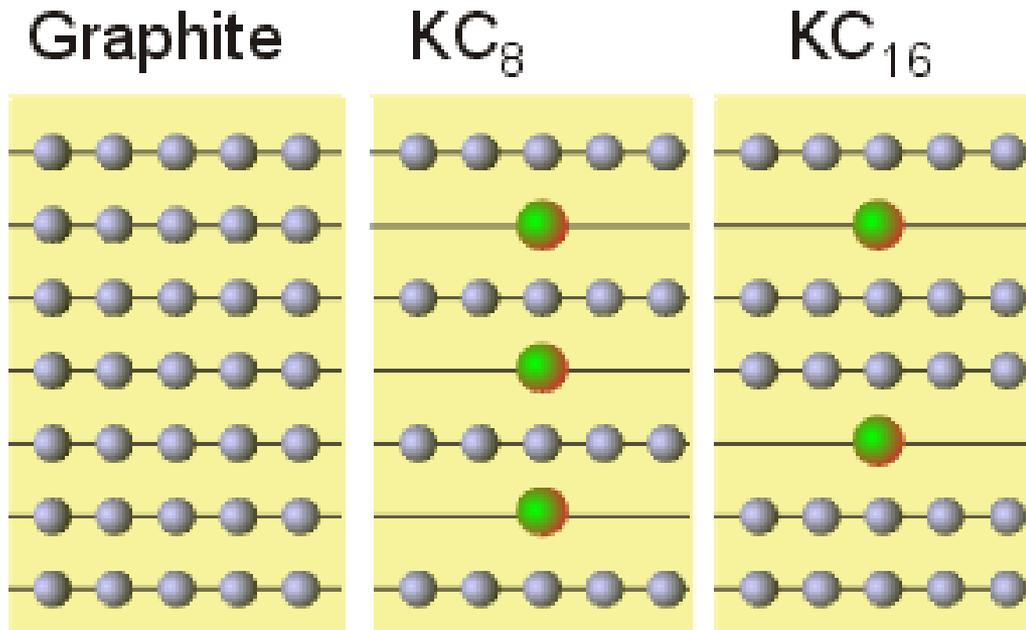
sp^3 -гибридизация

sp^2 -гибридизация

$\text{C}(\text{графит}) = \text{C}(\text{алмаз}); (\text{T}, \text{P}, \text{катализатор})$

$\Delta_r G^\circ = +2,9 \text{ кДж/моль}$

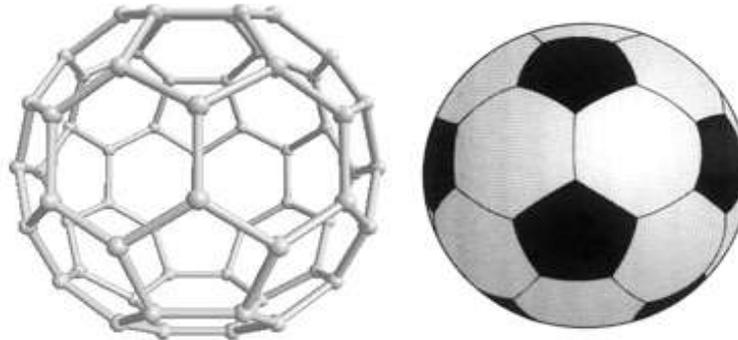
Интеркалаты графита



Окислители и восстановители проникают между слоями графита, происходит перенос электронов и меняются свойства

Фуллерены

C₆₀



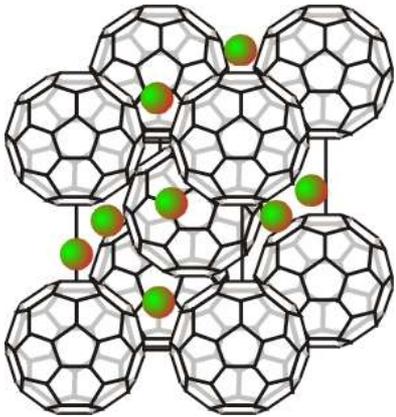
Открыты в 1980 г., Нобелевская премия по химии.

Получение: электрическая дуга между угольными электродами, далее сложная очистка.

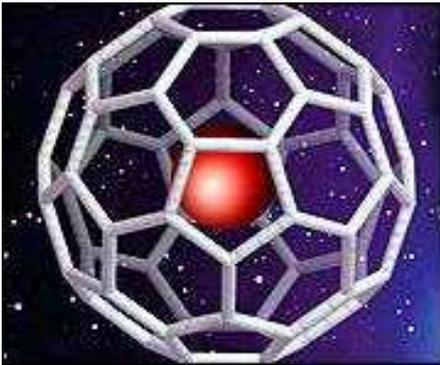
Молекулярная структура, растворимы в органических растворителях.

Сочетание 5-ти и 6-ти членных циклов

Фуллерены



K_3C_{60} – сверхпроводник при
 $T_c = 18K$

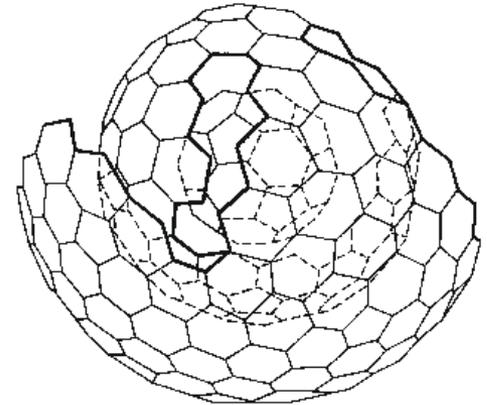
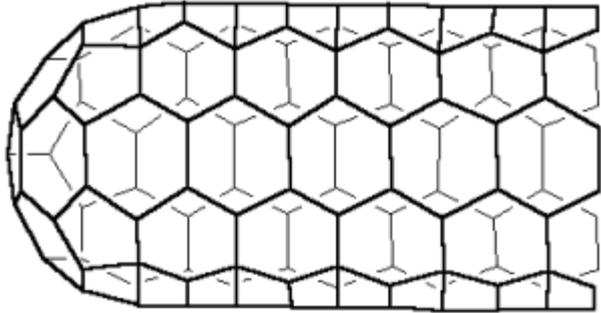


$Gd@C_{60}$



Полиеновая молекула?

Углеродные нанотрубки и луковицы



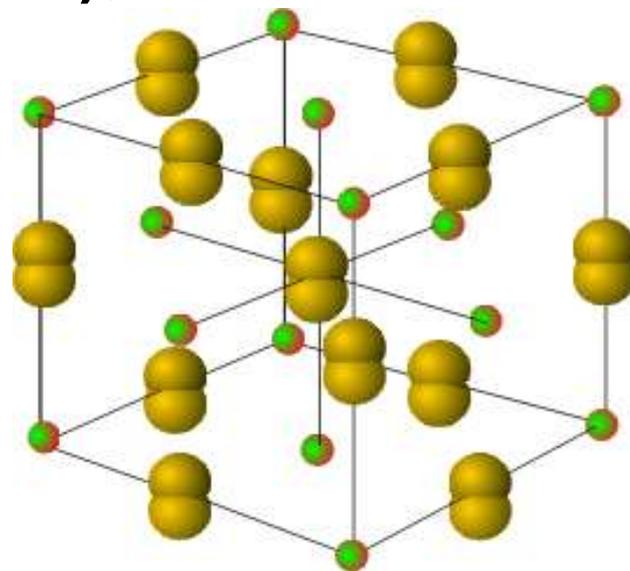
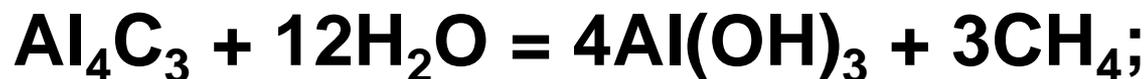
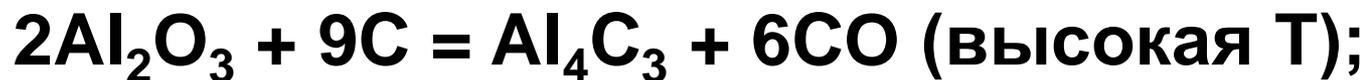
Углеродные нанотрубки – однослойные и многослойные; открытые и закрытые; модификация поверхности и интеркалирование

Карбиды

- **Ионные – щелочные и щелочноземельные металлы + Al.**
- **Металлоподобные – d- и f-металлы, металлический блеск, проводимость, очень твердые. WC – режущие инструменты, аппаратура высокого давления. Fe₃C – составная часть чугуна и стали.**
- **Ковалентные – B₄C (правильнее B₁₂C₃) и SiC (карборунд, структура алмаза, но хрупкий), очень твердые**

Карбиды

Ионные карбиды – метаниды (Be_2C , Al_3C_4),
ацетилениды ($\text{M}^{\text{II}}\text{C}_2$, $\text{M}^{\text{I}}_2\text{C}_2$).



CO

Получение в промышленности:



Получение в лаборатории:



Каталитические синтезы

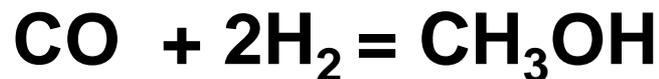
1) Синтез уксусной кислоты (процесс Monsanto) – катализатор $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$:



2) Синтез альдегидов – катализатор $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$:



3) Синтез метанола:

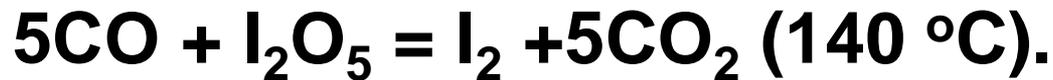


Свойства СО

Солеобр. оксид:



Окисление:

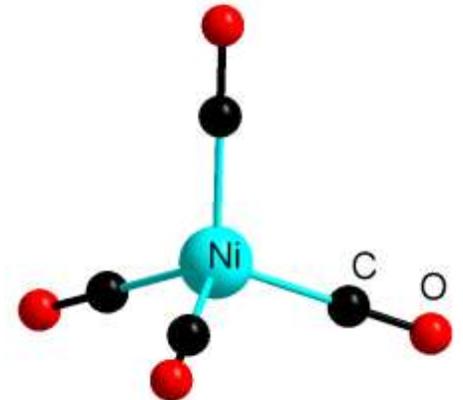
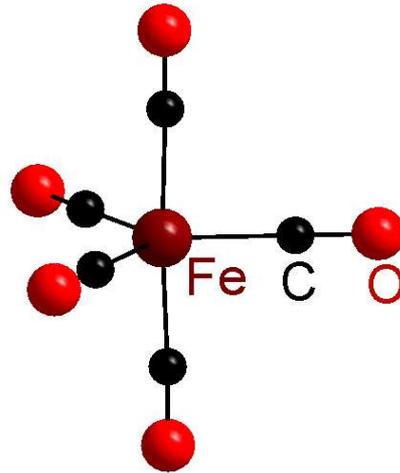
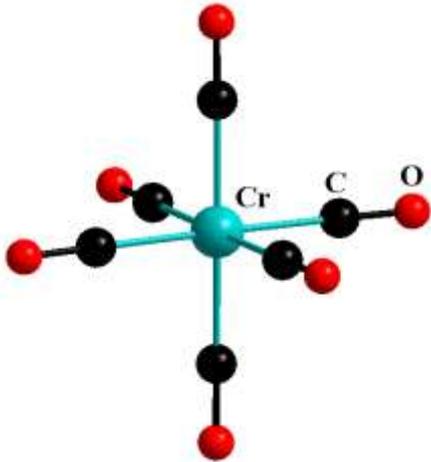


Комплексы (карбонилы):



Карбонилы $\text{M}_x(\text{CO})_y$ известны для всех d-металлов, кроме Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Pd, Pt

Карбонилы металлов



Правило 18 электронов: $s^2p^6d^{10} \Rightarrow 2 + 6 + 10 = 18$

CO₂

Получение в промышленности:



Получение в лаборатории:



Свойства:

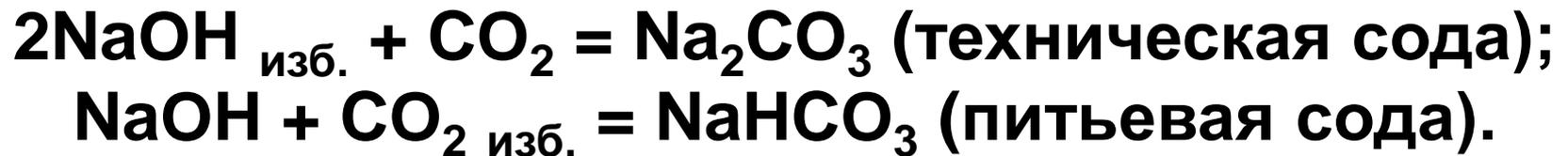
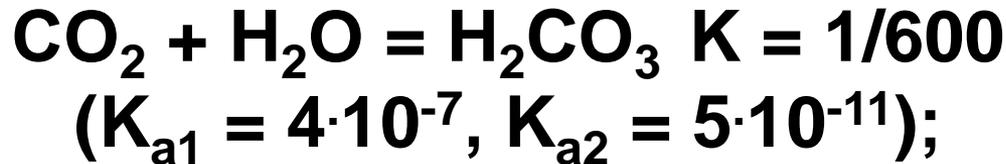
окислитель: активные металлы (Mg, Na, K);

горят в CO₂:



Карбонаты и гидрокарбонаты

Кислотные свойства:



Соли гидролизуются.

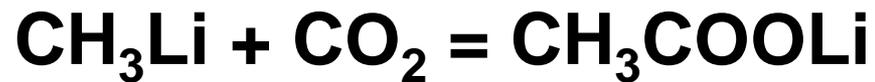
Растворимые соли: Na^+ , K^+ , NH_4^+ .

Нерастворимые соли MCO_3 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Pb}, \text{Ba}$).

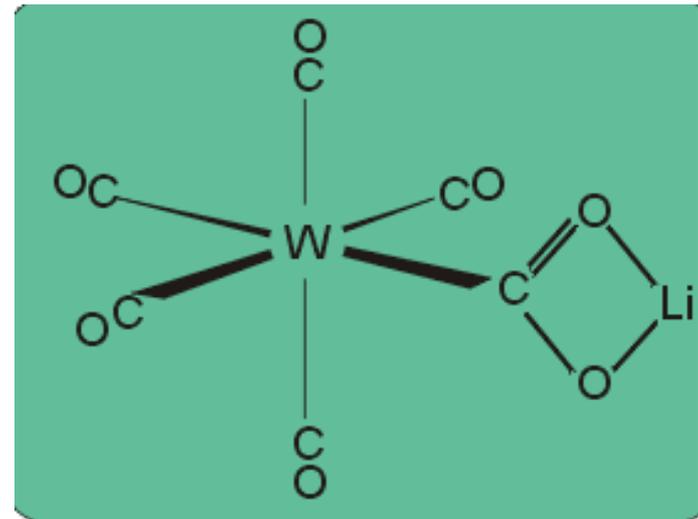
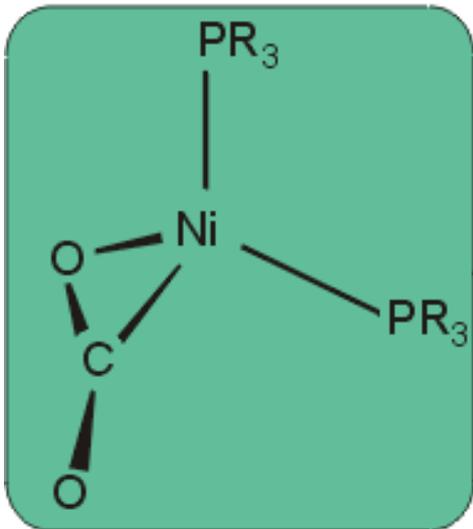


«Активация» CO₂

1) Реакции с МОС магния и лития:

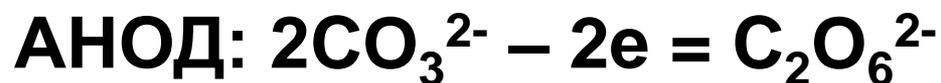


2) Комплексы с CO₂:



Пероксокарбонаты

Электролиз конц. раствора K_2CO_3 :



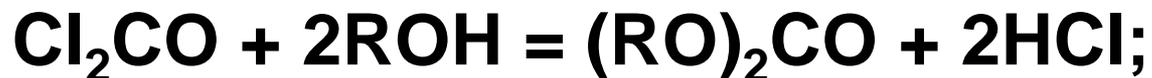
Известны соли K_2CO_4 и $K_2C_2O_6$

Пероксокислоты неустойчивы:



Галогениды и оксогалогениды

CX_4 , $X = F, Cl, Br, I$ (газ \rightarrow твердое),
не реагируют с водой (хотя по термодинамике
реакции должны идти).



Субоксиды С

$\text{НСООНСН}_2\text{СООН} = \text{Н}_2\text{О} + \text{О}=\text{С}=\text{С}=\text{С}=\text{О}$ (нагревание
малоновой кислоты с P_2O_5).

Известен линейный C_5O_2 : $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$.

Ангидрид меллитовой кислоты $\text{C}_6(\text{COOH})_6$: C_{12}O_9 .

$12\text{C}_{\text{графит}} + 18\text{HNO}_3_{\text{конц.}} = \text{C}_6(\text{COOH})_6 + 18\text{NO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

Соединения с S

CS – очень неустойчив, но известны комплексы (аналоги карбониллов);

CS₂ – T_{кип} = 44 °C, запах, легко возгорается, растворитель P₄, S₈, I₂

C + 2S = CS₂ (пары S и раскаленный C);

CS₂ + 2Cl₂ = CCl₄ + 2S (Fe, 60 °C);

CS₂ + K₂S = K₂CS₃ тиокарбонат;

K₂CS₃ + 2HCl = 2KCl + H₂CS₃ тиоугольная к-та;

K_{a1} = 2·10⁻³, K_{a2} = 7·10⁻⁹ ;

H₂CS₃ = H₂S + CS₂ (медленно при T)

Соединения с N

HСN – циановодород, $T_{\text{кип}} = 26 \text{ }^\circ\text{C}$, ядовит, растворим в воде.

Таутомерия: $\text{H-C}\equiv\text{N} = \text{H-N}=\text{C}$ (равновесие в воде смещено сильно влево);

$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$ – нитрилы; $\text{CH}_3\text{-N}=\text{C}$ – изонитрилы

Получение:



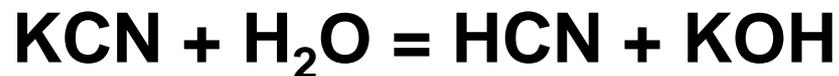
$\text{CaC}_2 + \text{N}_2 = \text{Ca}(\text{CN}_2)$ 1100 °С, цианамид кальция (производное цианамиды $\text{NH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$):



Соединения с N

1) синильная кислота HCN слабая, $pK_a = 9$.

Соли цианиды гидролизуются,
но не полностью:



2) CN^- образует многочисленные комплексы:

$K_4[Fe(CN)_6]$ – желтая кровавая соль; $K_3[Fe(CN)_6]$ –
красная кровавая соль:

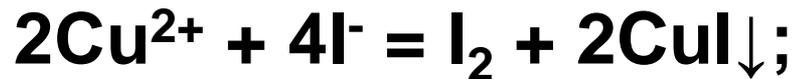


Соединения с N

3) восстановительные свойства:



CN радикал называют псевдогалогеном



4) таутомерия: $\text{H-O-C}\equiv\text{N} = \text{H-N=C=O}$

(равновесие сдвинуто вправо)

Циановая кислота неустойчива, соли – KNCO , AgNCO .

Изомер H-O-N=C – гремучая кислота и ее соли взрывают

Соединения с N и S

HSCN – родановодородная (тиоциановая) кислота, сильная ($K_a = 0,5$).

Таутомерия: $\text{H-S-C}\equiv\text{N} = \text{H-N=C=S}$.

$\text{KCN}_{\text{ТВ}} + \text{S} = \text{KSCN}$ – роданид, не гидролизуется.

Качественная реакция на Fe^{3+} :



Pt^{2+} , Ag^+ – донорный атом S (тиоцианаты);

Cr^{3+} , Co^{2+} – донорный атом N (изотиоцианаты);

«Фараонова змея»:



Кремний

Аморфный и кристаллический – одна структура (алмаза).

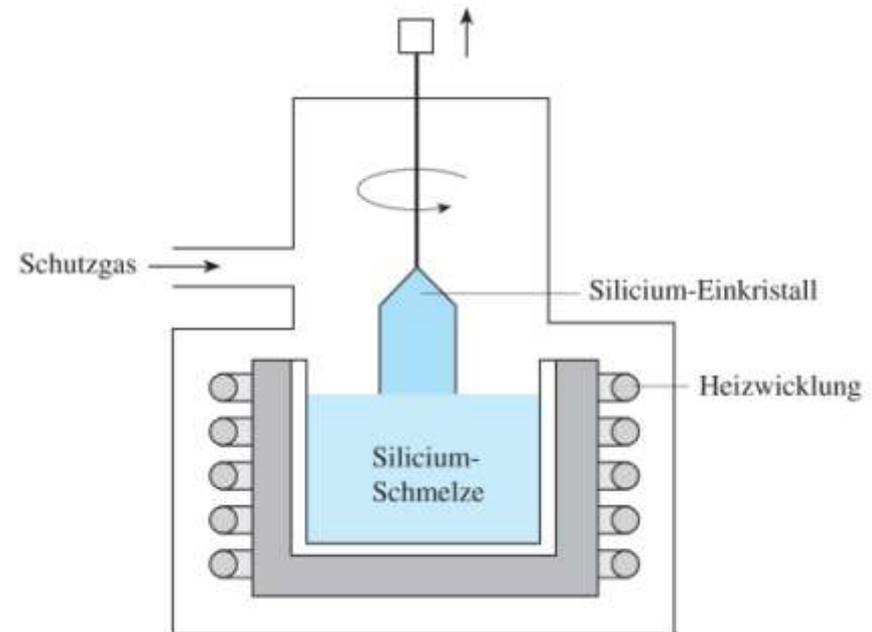
Полупроводник, материал 20 века.



Получение
монокристаллического Si:

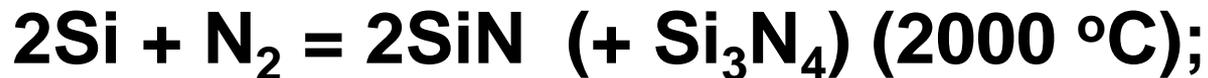
метод Чохральского

99,9999 %



Кремний

Аморфный кремний более реакционноспособен, чем кристаллический:



Силаны

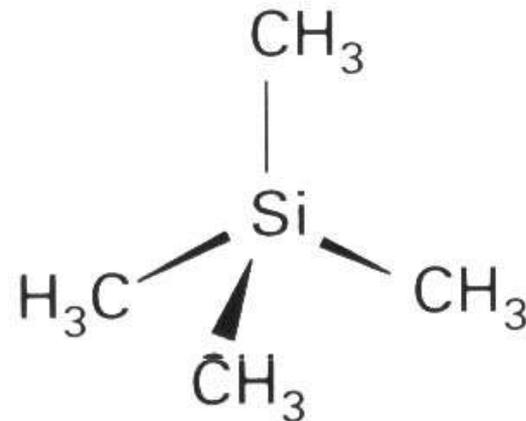


$\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ – известны до $n = 8$.

- 1) менее устойчивы, чем алканы;
- 2) загораются на воздухе;
- 3) разлагаются водой:

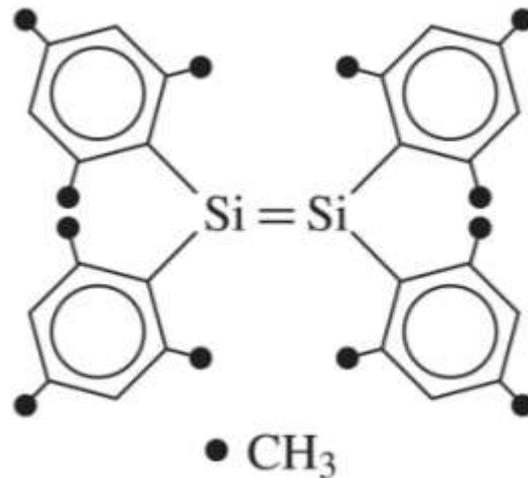


TMS – стандарт в ПМР спектроскопии



Кратные связи Si-Si

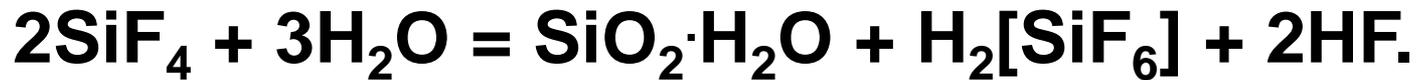
Не характерно образование связей $\text{Si}=\text{Si}$ и $\text{Si}\equiv\text{Si}$



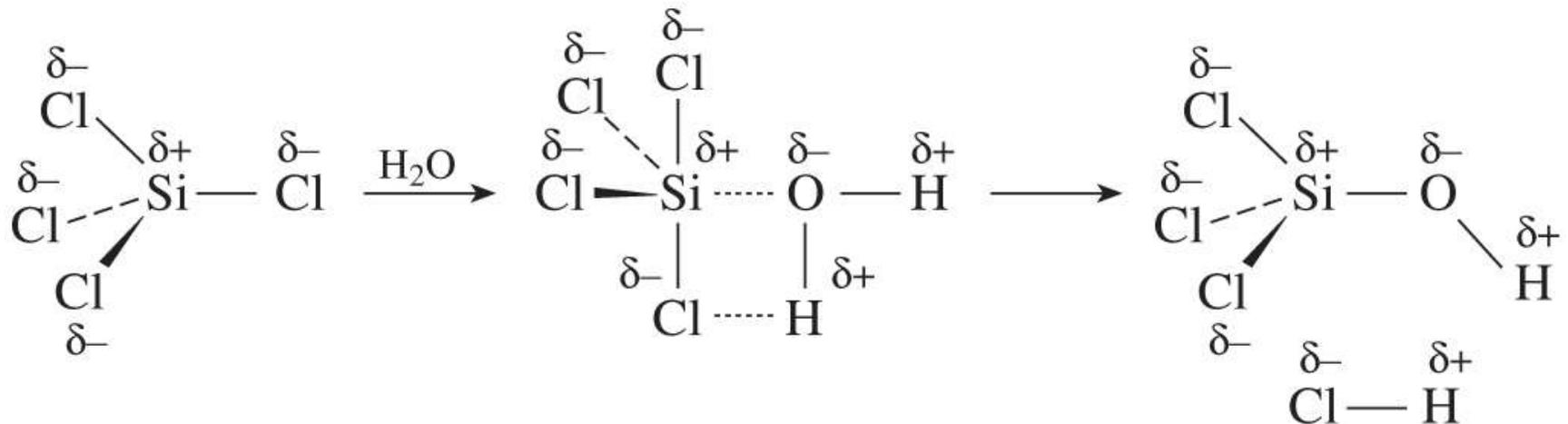
Известны примеры соединений $\text{C}=\text{Si}$

Галогениды кремния

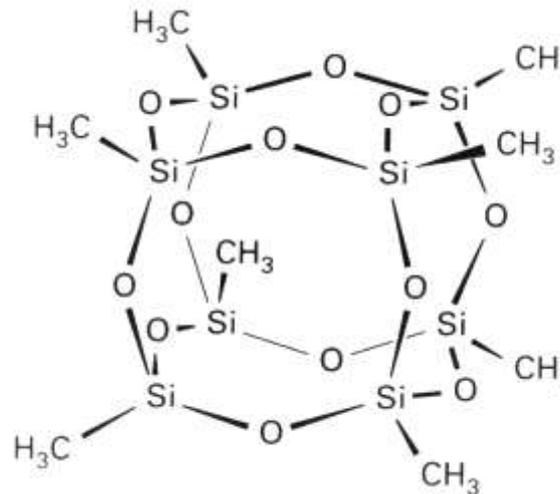
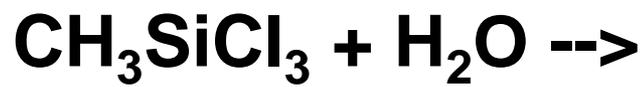
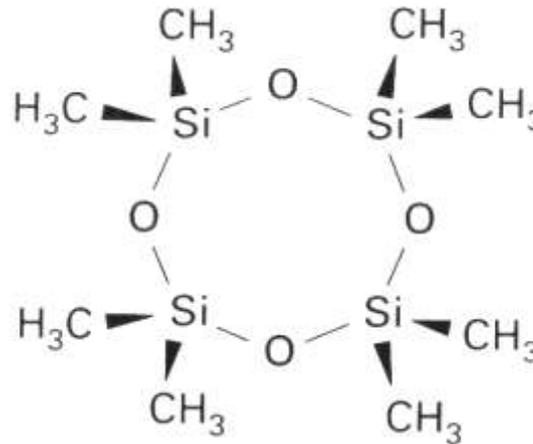
SiX_4 (X = F, Cl, Br, I);



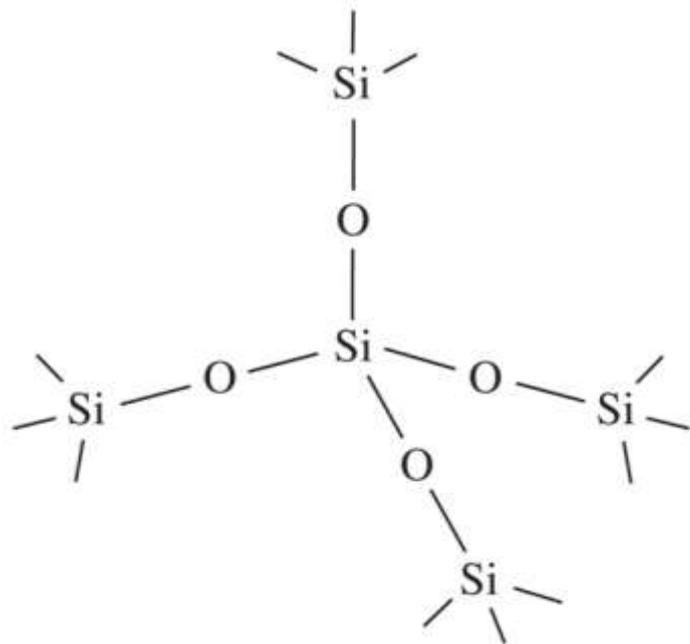
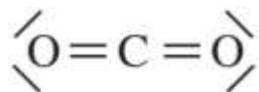
Кремнефтороводородная кислота – сильная:



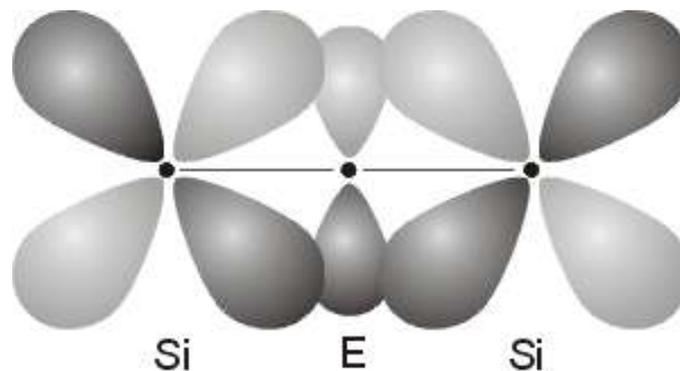
Силоксаны



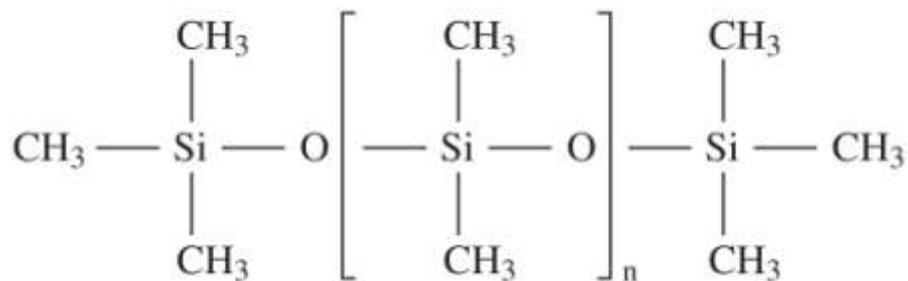
СВЯЗИ Si-O-Si



SiO_2

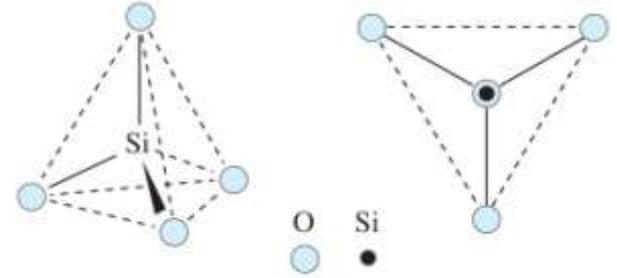


$\text{E} = \text{O}, \text{NH}$



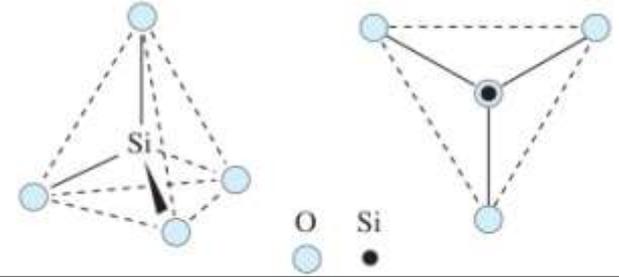
силиконовые полимеры

Силикаты



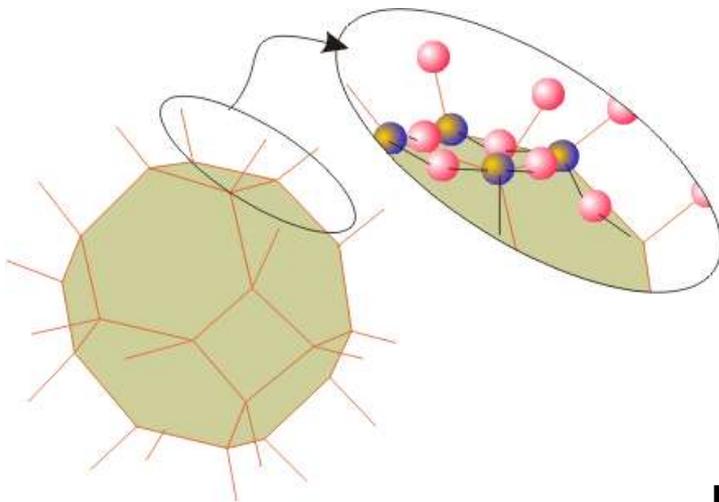
<p>$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ дисиликат</p>		<p>$\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ thortveitit</p>
<p>$(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ цепи</p>		<p>CaSiO_3 wollastonit</p>

Силикаты

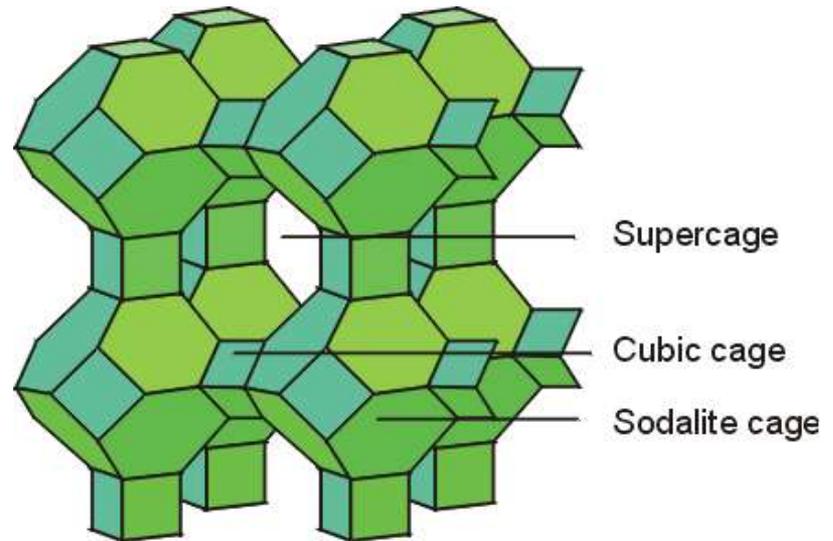


Алюмосиликаты

Al или замещает Si (тетраэдр), или имеет октаэдрическое окружение



усеченный октаэдр



цеолит А



диаметр входа 4Å

Алюмосиликаты

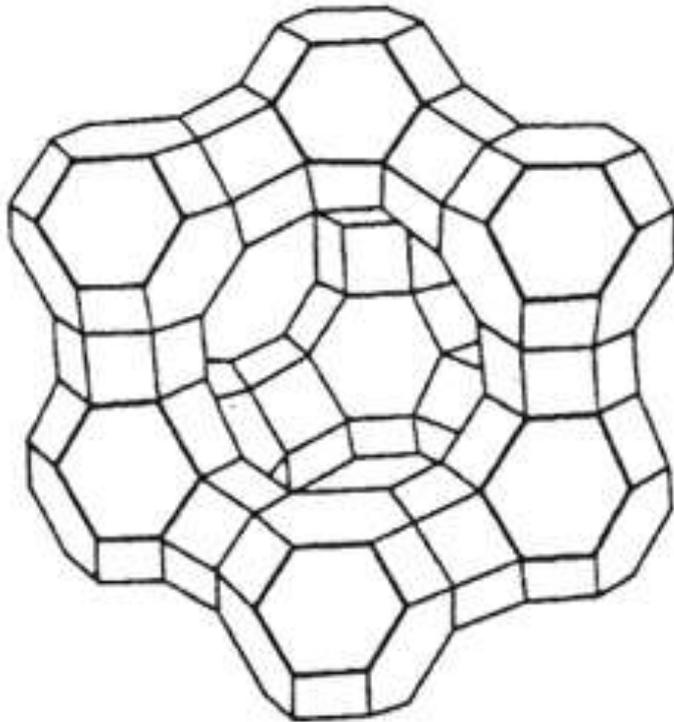
Цеолит X



Диаметр входа 8Å

Применение:

- 1) ионный обмен;
- 2) разделение молекул;
- 3) катализ;
- 4) «Ship in a Bottle»



Оксиды SiO и SiO₂



SiO₂:

1) н/р в воде, минеральных кислотах, растворах щелочей;



Кремниевые кислоты: мета- H₂SiO₃, орто- H₄SiO₄

слабее угольной: pK_{a1} = 10, pK_{a2} = 13.

Получение: действие минеральных кислот на растворы силикатов; гидролиз галогенидов, алкоголятов

Ge, Sn, Pb

**Увеличение металлических свойств в ряду
Ge-Sn-Pb**

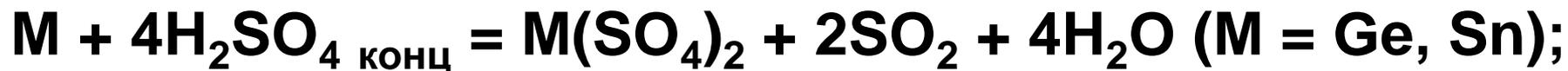
- 1) Ge – структура алмаза, по свойствам похож на Si, полупроводник;**
- 2) Sn - α , β , γ . «Оловянная чума»;**
- 3) Pb – кубическая гранецентрированная**

Ge, Sn, Pb

1) с кислотами: Ge, Pb нет реакций с растворами HCl и H₂SO₄;



2) с кислотами-окислителями:



4) с щелочами: Ge – нет реакции, Sn --> [Sn^{II}(OH)₃]⁻,
Pb --> [Pb^{II}(OH)₄]²⁻

Соединения Ge, Sn, Pb с H

(Германид) $\text{Mg}_2\text{Ge} + 4\text{HCl} = 2\text{MgCl}_2 + \text{GeH}_4$ – герман

Германоводороды $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n < 10$).



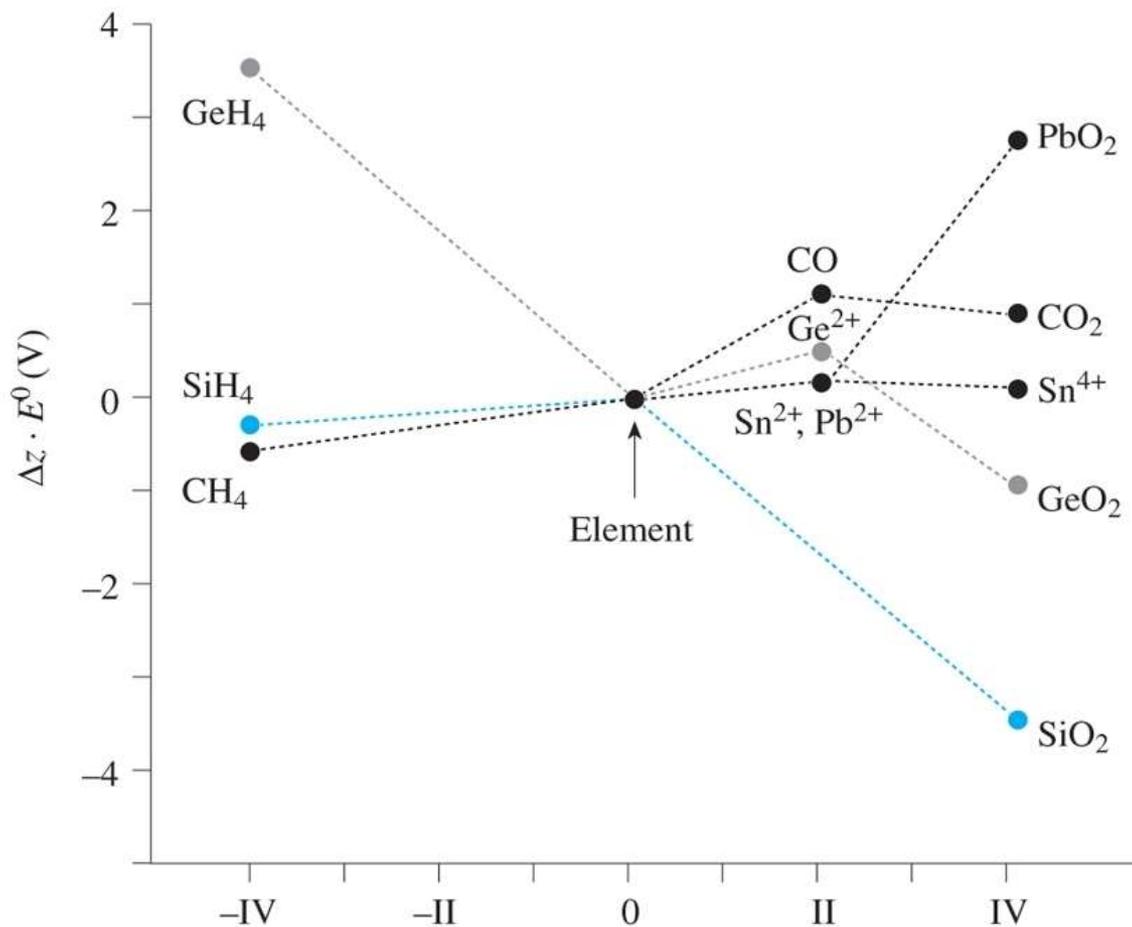
Sn_2H_6 – крайне неустойчив.

PbH_4 – плюмбан, крайне неустойчив, получают небольшие количества при действии HCl на сплав Pb и Mg.

Устойчивость ЭH_4 уменьшается в ряду C, Si, Ge, Sn, Pb:



Ох-red свойства

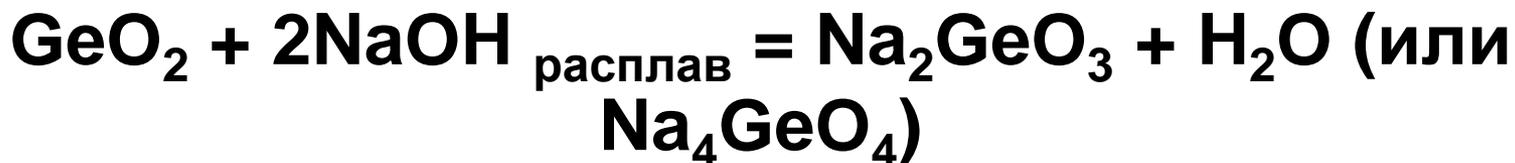


Pb⁴⁺ – сильный окислитель (Mn²⁺ --> MnO₄⁻),

Ge²⁺ – более сильный восстановитель, чем Sn²⁺

ЭО₂ (Э = Ge, Sn, Pb)

	Цвет	Раств. в воде	Свойства
GeO ₂	Белый	Слабо рН < 7	Амфотерный Не окислит.
SnO ₂	Белый	нет	Амфотерный Не окислит.
PbO ₂	Коричневый	нет	Амфотерный окислитель

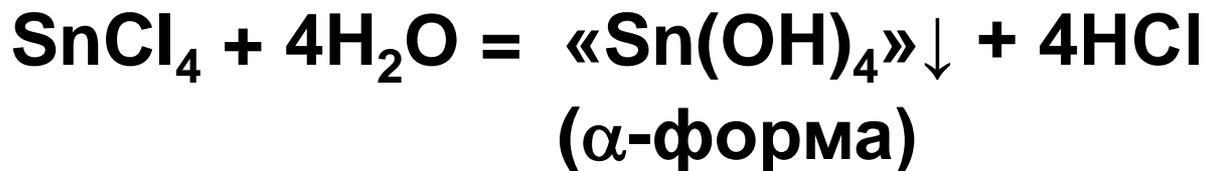
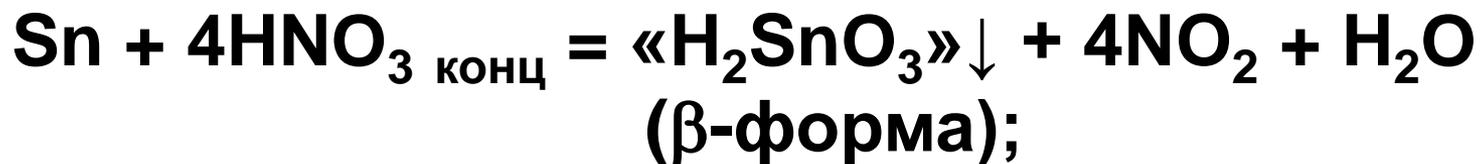
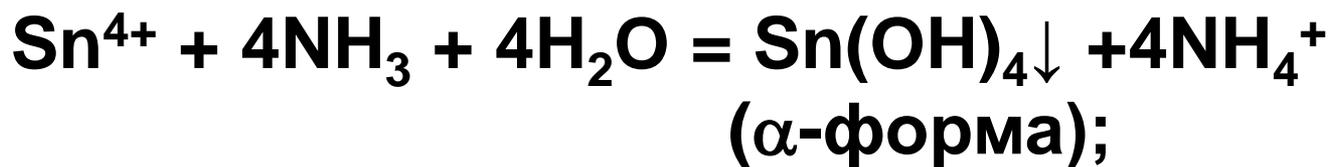


Кислоты Э⁴⁺ (Э = Ge, Sn)

$x\text{ЭO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ – неопределенный состав.

Растворы GeO_2 в воде, очень слабая $\text{pK}_a = 10$.

Оловянные кислоты α - и β - формы:



Оловянные кислоты



α : $y > x$, растворима в кислотах и щелочах;

β : $y < x$, НЕ растворима в кислотах и щелочах



Старение оловянных кислот: $\alpha \dashrightarrow \beta$

Соединения Pb⁴⁺



Плюмбаты:



В растворах $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$.

Галогениды: только PbCl_4 , желтая жидкость.

$[\text{PbX}_6]^{2-}$ – гексагалогеноплюмбаты (X = Cl, Br, I).

Комплексообразование стабилизирует высшие степени окисления

СВИНЦОВЫЙ СУРИК

$6\text{PbO} + \text{O}_2 = 2\text{Pb}_3\text{O}_4$ (400–500°C) – красно-оранжевый;

$2\text{Pb}_3\text{O}_4 = \text{O}_2 + 6\text{PbO}$ желтый (> 500 °C);

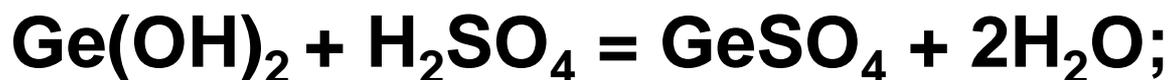


$\text{Pb}_3\text{O}_4 + 4\text{HNO}_3 \text{ p-p} = \text{PbO}_2\downarrow + 2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Соединения Э^{2+} ($\text{Э} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$)

- уменьшение восстановительных свойств в ряду Ge-Sn-Pb ;
- соединения Sn^{2+} – удобные мягкие восстановители;
- ЭO и Э(OH)_2 – амфотерные, но с преобладанием основных свойств;
- для ЭO и Э(OH)_2 основные свойства в ряду Ge-Sn-Pb увеличиваются

Соединения Ge^{2+}

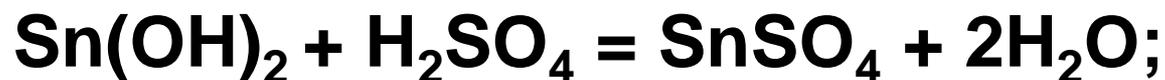


Диспропорционирование при нагревании:



Соединения Sn²⁺

$\text{Sn(OH)}_2 = \text{SnO} + \text{H}_2\text{O}$ (при T), сине-черный;



известны $[\text{Sn(OH)}_n]^{(n-2)-}$ n = 3–6

Диспропорционирование при нагревании:



Соединения Sn^{2+}

Растворимые соли SnX_2 : $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3, 1/2\text{SO}_4$.

Гидролиз: $\text{Sn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Sn}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$.

Комплексообразование: $\text{SnCl}_2 + \text{Cl}^- = [\text{SnCl}_3]^-$

Пирамидальное строение, донор электронной пары.

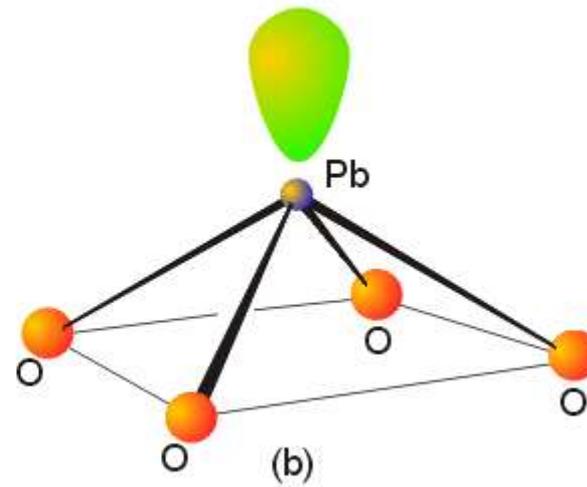
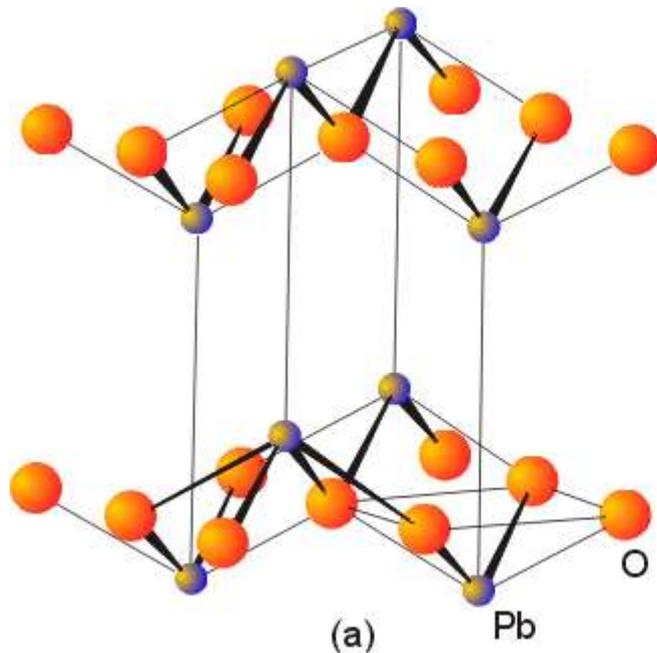
$[\text{PtCl}_3(\text{SnCl}_3)]^{2-}$, $[\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$ и др.

Соединения Pb^{2+}

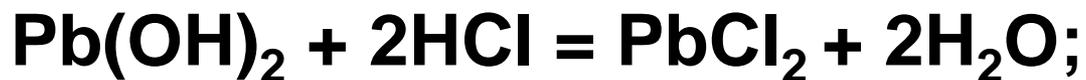
PbO – желтый и красный;

$2\text{Pb} + \text{O}_2 = 2\text{PbO}$ (горение);

$\text{PbO}_2 = \text{PbO} + 1/2\text{O}_2$ (при T)



Соединения Pb^{2+}

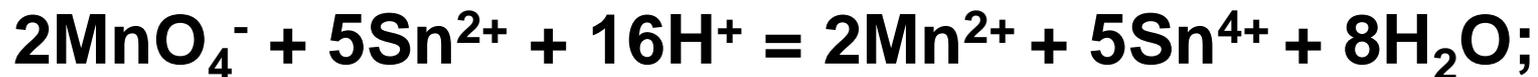


$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ свинцовый сахар – растворимы в воде.

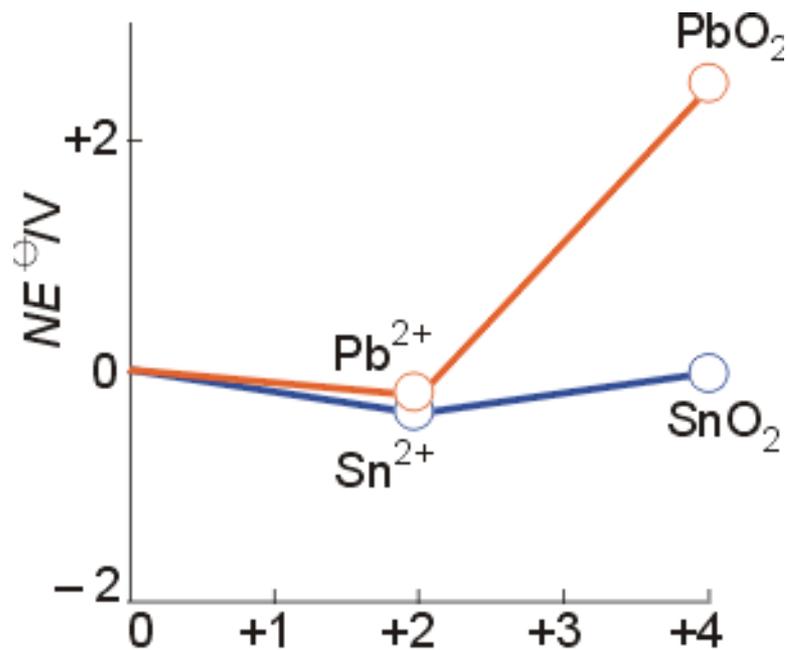
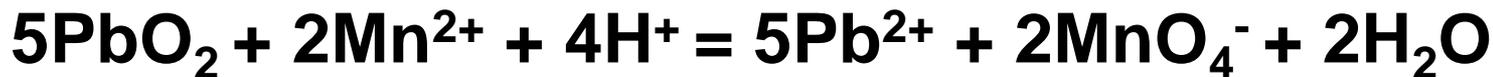
Не растворимые соли PbX_2 : ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, 1/2\text{SO}_4$)

Примеры Ox-red реакций

Sn^{2+} – удобный мягкий восстановитель:



PbO_2 – сильный окислитель, особенно в кислой среде:



Сульфиды и тиосоли

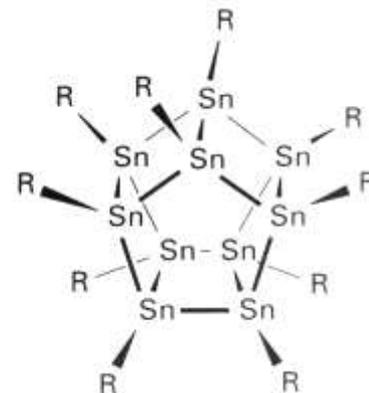
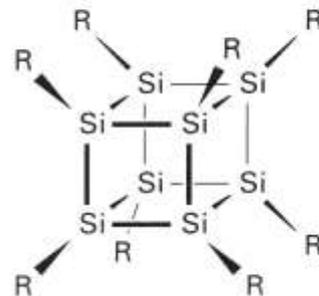
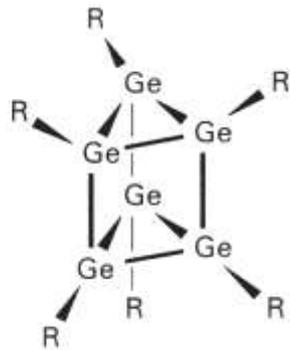
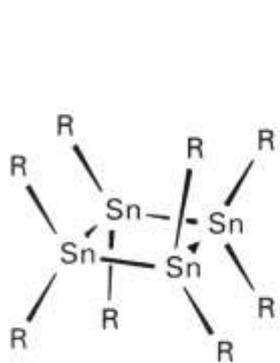
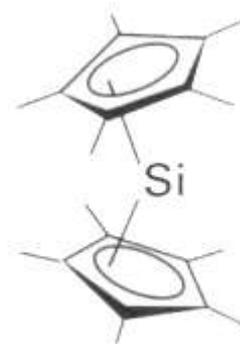
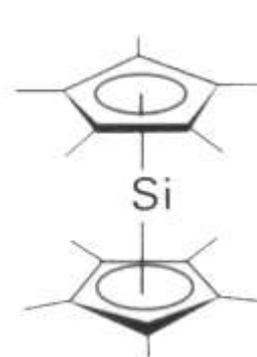
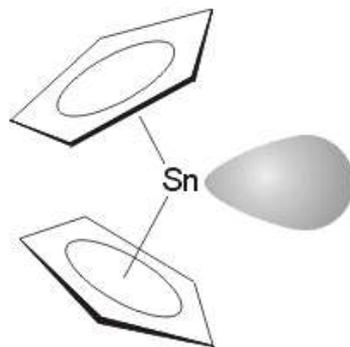
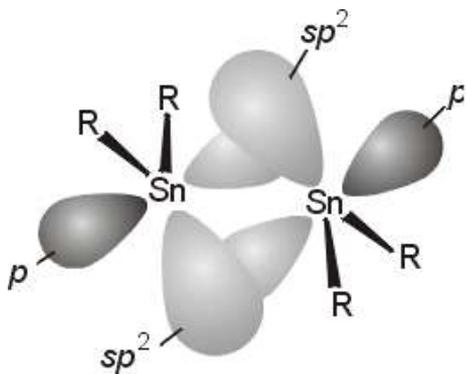
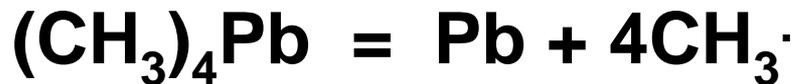
GeS, SnS, PbS не обладают кислотными свойствами и не реагируют с Na_2S :



GeS₂, SnS₂ обладают кислотными свойствами:



МОС (ЭОС) соединения Ge, Sn, Pb



B, Al, Ga, In, Tl

	$r_{\text{КОВ}}, \text{Э}$	$r, \text{Э}^{3+}(\text{КЧ}=6)$	$\chi_{\text{п}}$	Степени окисления
B	0,85		2,04	0, +3
Al	1,43	0,54	1,61	0, (+1), +3
Ga	1,53	0,62	1,81	0, (+1), +3
In	1,67	0,80	1,49	0, (+1), +3
Tl	1,71	0,89	1,44	0, +1, (+3)

Диагональное родство B и Si

Распространенность в земной коре и минералы

- В – 28 место, H_3BO_3 (сассолит), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура);
- Al – 3 место; $x\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot y\text{AlO}(\text{OH})$ (боксит), $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (каолинит), алюмосиликаты;
- Ga – редкий и рассеянный, примерно 60–70 место, CuGaS_2 (галлит);
- In – редкий и рассеянный, примерно 70–75 место, примесь к сульфидным рудам;
- Tl – редкий и рассеянный, примерно 75–80 место, примесь к сульфидным рудам

Открытие элементов

- В – 1808 г., фр. Гей -Люссак и Тенар.
- Al – 1825 г., дат. Эрстед; от лат. «*алюмен*»;
- Ga – предсказан Менделеевым в 1871 г., открыт фр. Лекок де Буабодран в 1875 г., в честь Франции, от лат. *Gallia*;
- In – 1863 г., нем. Рейх и Рихтез, от синей краски индиго (две синие линии в спектре);
- Tl – 1861 г., анг. Крукс, от греч. «*таллос*» – молодая зеленая ветвь (зеленая линия в спектре)

Бор

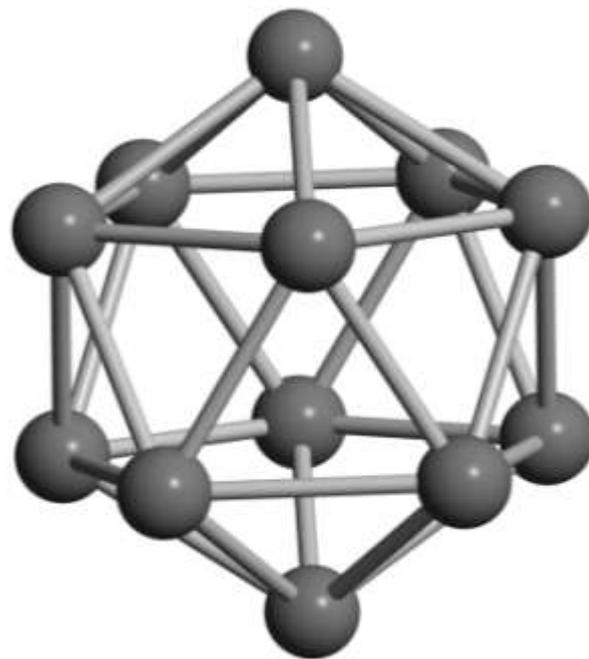
Коричневый, полупроводник, аномально высокая $T_{пл} = 2075 \text{ } ^\circ\text{C}$

Получение: $2\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (при T);

$\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg} = 3\text{MgO} + 2\text{B}$ (далее обр. HCl).

Бор химически инертен.

икосаэдр B_{12}



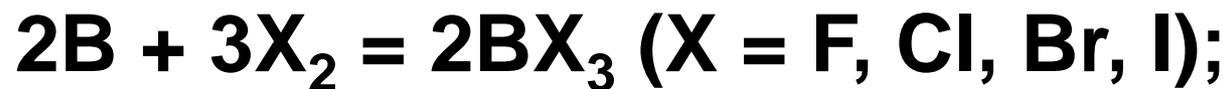
Бор



Кинетические затруднения для реакций бора:



Химические свойства В



бор не реагирует с H_2

Бориды металлов

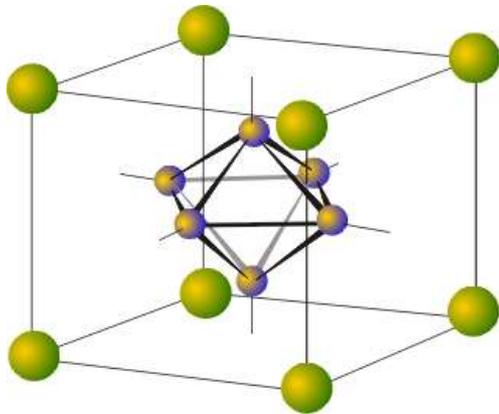


M_2B : изолированные B^{3-} , $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$;

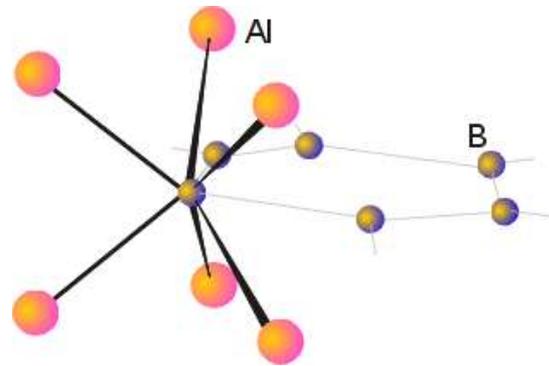
MB_2 : $\text{M} = \text{Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn}$;

MB_6 : $\text{M} = \text{Na, K, Ca, Ba, Sr, Eu, Yb}$;

MB_{12} : $\text{M} = \text{f-элементы}$



CaB_6



AlB_2

Бораны

1) бориды магния + HCl --> B_nH_m (бораны).

2) 3Li[ЭН₄] + 4BF₃ = 2B₂H₆ + 3Li[ЭF₄] Э = B, Al.

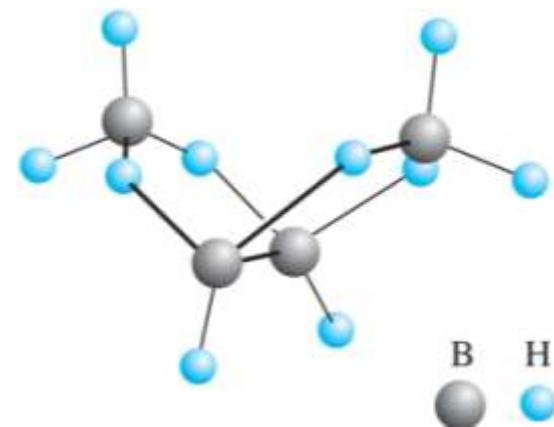
Реакция обмена в эфире!



3) Контролируемый пиролиз B₂H₆ дает высшие бораны.

B_nH_{n+4} и B_nH_{n+6}.

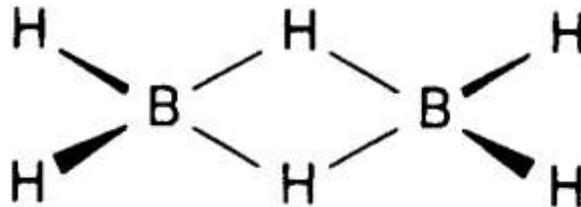
Пример B₄H₁₀ – тетраборан (10)



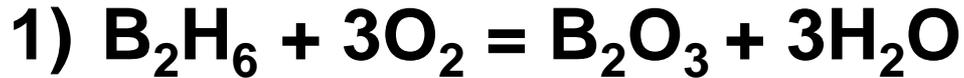
Диборан

Электронодефицитные молекулярные соединения. (3с -2ē)-связи. Характерны для 13 группы (В и Al)

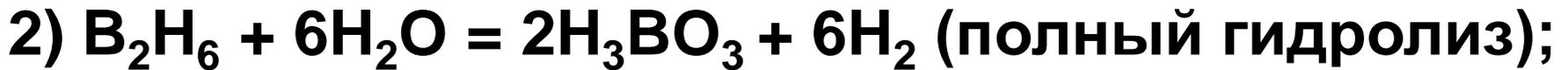
B_2H_6 – диборан (3 x 2 + 6 = 12 валентных электронов, а связей 8)



Химические свойства диборана



($\Delta_r H^0 = 2000$ кДж/моль);

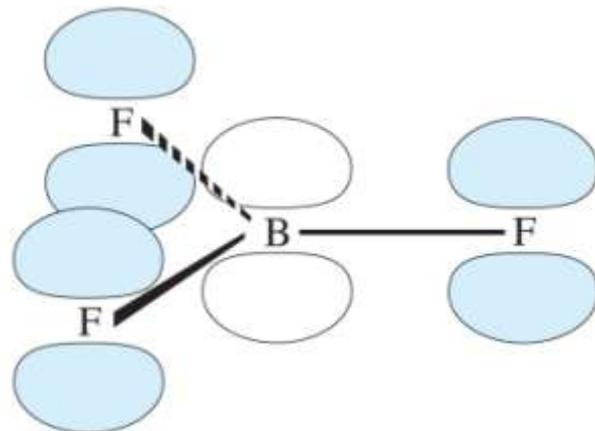


Галогениды бора

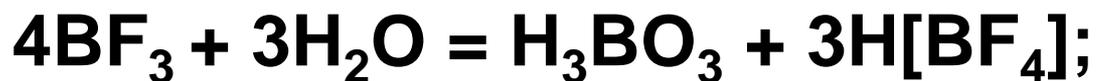
BF_3 ($\Delta_f G^0 = -1112$ кДж/моль), BCl_3 – газы,
 BBr_3 – жидкий, BI_3 – твердый ($\Delta_f G^0 = +21$ кДж/моль);



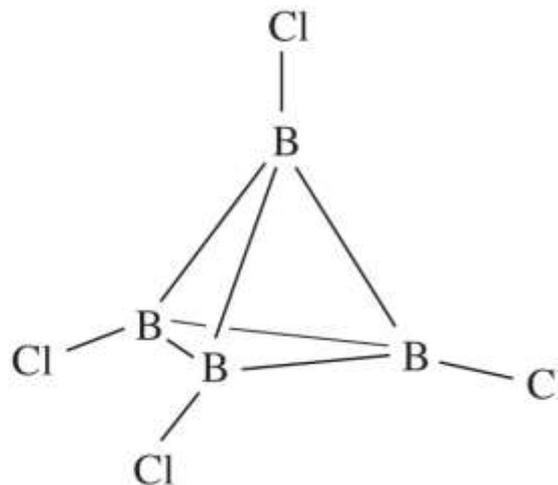
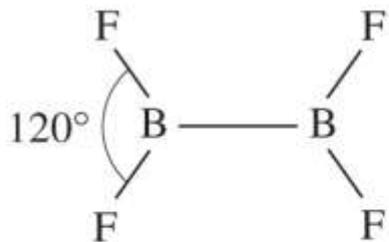
Кислотность по Льюису:



Галогениды бора



Известны B_2X_4 и B_4Cl_4 :



Соединения В с кислородом

$\text{B}_2\text{O}_3 - \Delta_f G^0 = -1194$ кДж/моль, б/цв, $T_{\text{пл}} = 577$ °С,
растворим в воде:



Одноосновная и слабая $\text{p}K_a = 9,2$



Нагревание ортоборной кислоты при 100 °С дает $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6$ (триметаборная кислота),
при 140 °С образуется $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (тетраборная кислота), 500 °С – B_2O_3 .

$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ по силе как уксусная: $K_{a1} = 2 \cdot 10^{-4}$;
 $K_{a2} = 2 \cdot 10^{-5}$

Соединения В с кислородом

«Основная соль» Na_3BO_3 – ортоборат;

NaBO_2 – метаборат;

«Кислая соль» $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ – тетраборат.

Ортобораты получают сплавлением:



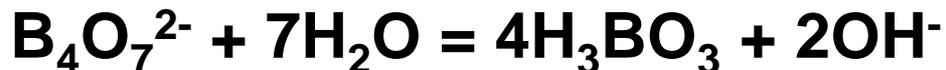
Тетрабораты получают в растворе:



Гидролиз солей:

ортобораты → тетрабораты → борная кислота.

Гидролиз тетраборатов ($\text{pH} > 7$):



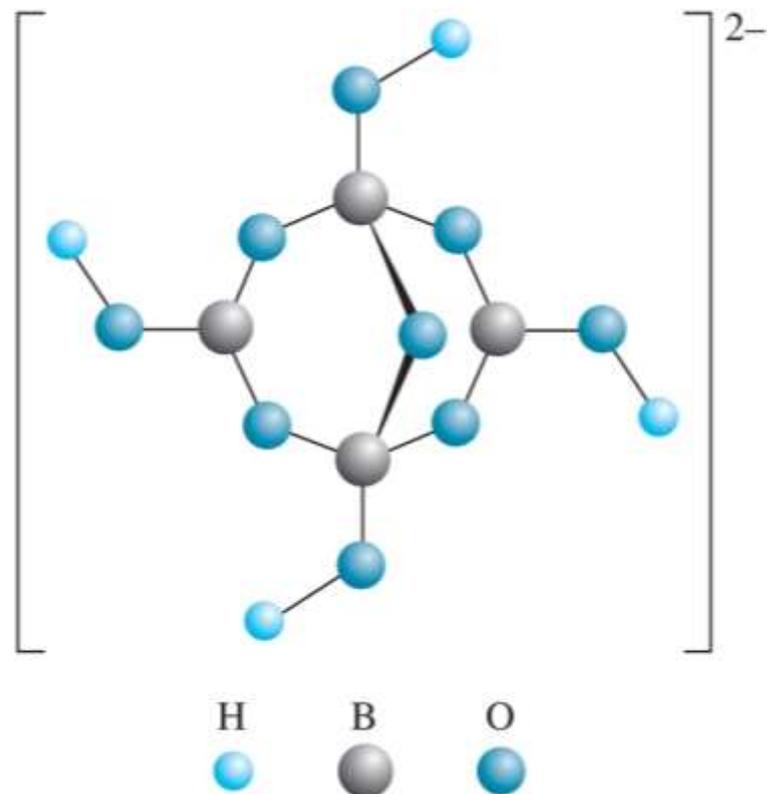
Соединения В с кислородом

$(\text{NaVO}_2)_3$ – в узлах крист. решетки Na^+ и $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$;

$[\text{Ca}(\text{VO}_2)_2]_n$ – полимер;

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – бура;

$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ или $[\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$

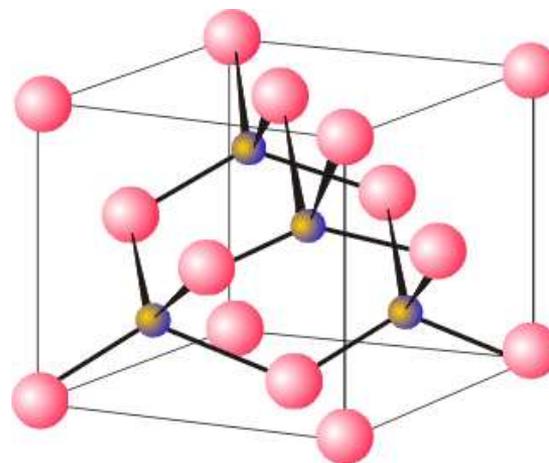
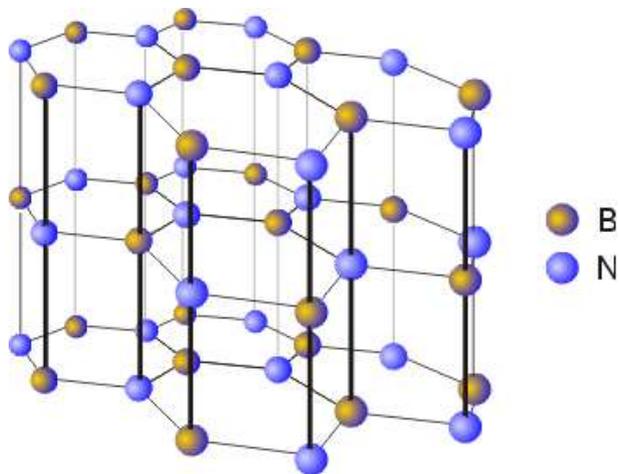


Соединения В с азотом

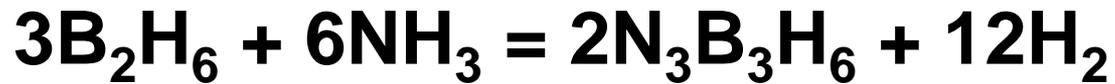


Слоистый BN не окрашен, смазка, изолятор.

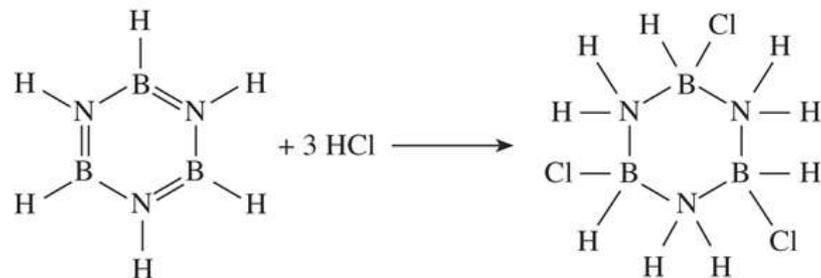
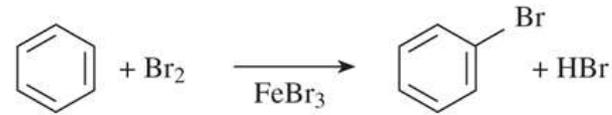
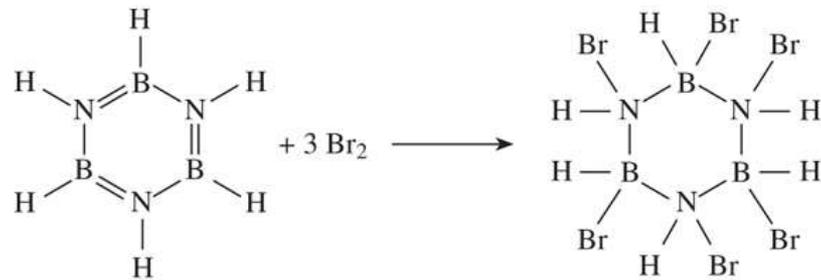
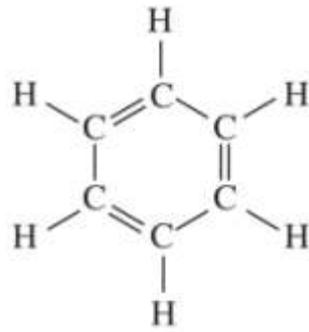
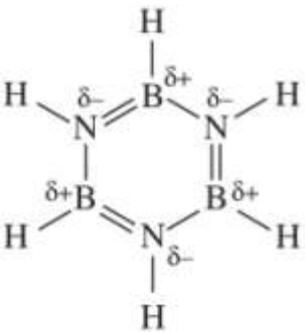
Кубическая фаза (60 кбар и 2000 °С) – абразив при высоких Т



Соединения В с азотом



Боразол, бесцветная жидкость, $T_{\text{кип}} = 60\text{ }^\circ\text{C}$



Получение алюминия

Электролиз раствора Al_2O_3 в расплаве (962 °С) криолита $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$: на катоде – Al, на аноде – O_2 .

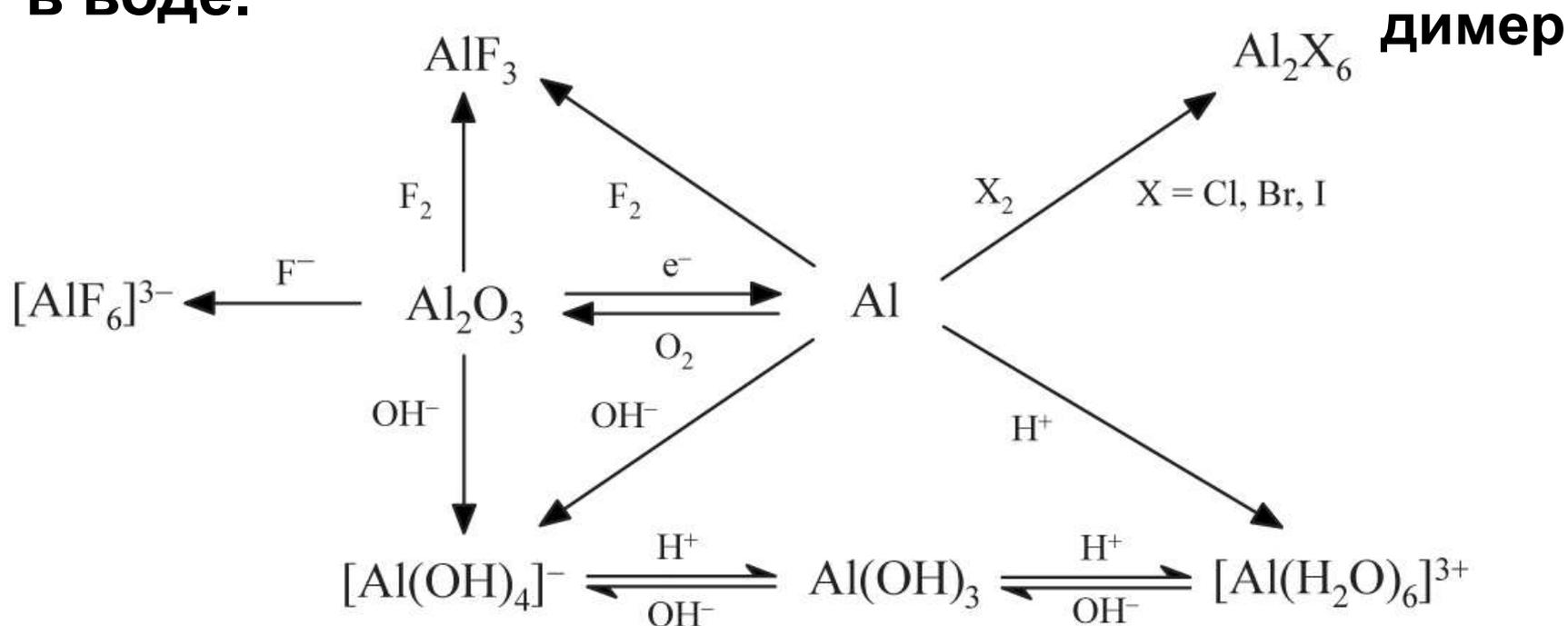
Бокситы – основной источник Al.

Криолит – минерал в Гренландии.



Химические свойства Al, Ga, In

AlF_3 структура ReO_3 , тугоплавкий и не растворим в воде.



Конц. H_2SO_4 и HNO_3 пассивируют М (на холоду!).

Индат $[\text{In}(\text{OH})_4]^-$ только в конц. щелочи

Химические свойства Al, Ga, In, Tl

Al, Ga, In – характерна степень окисления +3,
для Tl – степень окисления +1:



Диспропорционирование $T > 0^\circ\text{C}$: $3ЭX = 2Э + ЭX_3$.

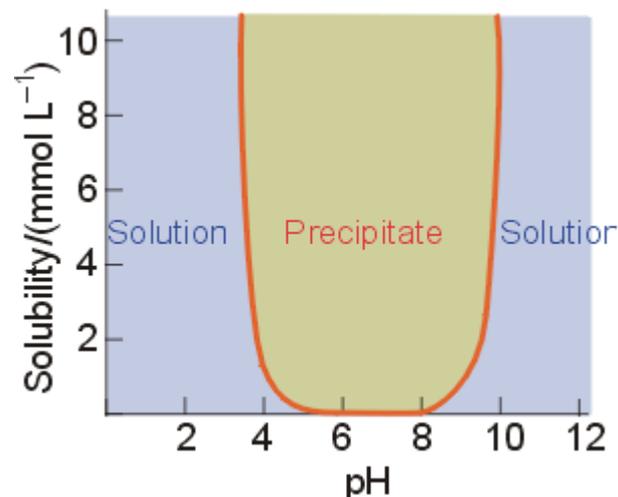
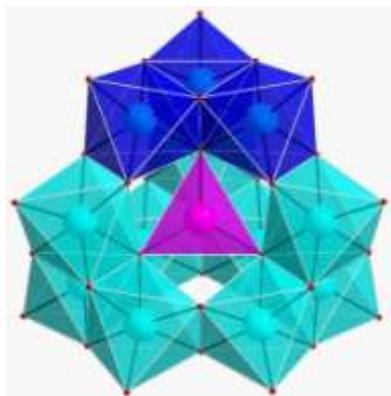
AlCl–GaCl–InCl–TlCl увеличение устойчивости:



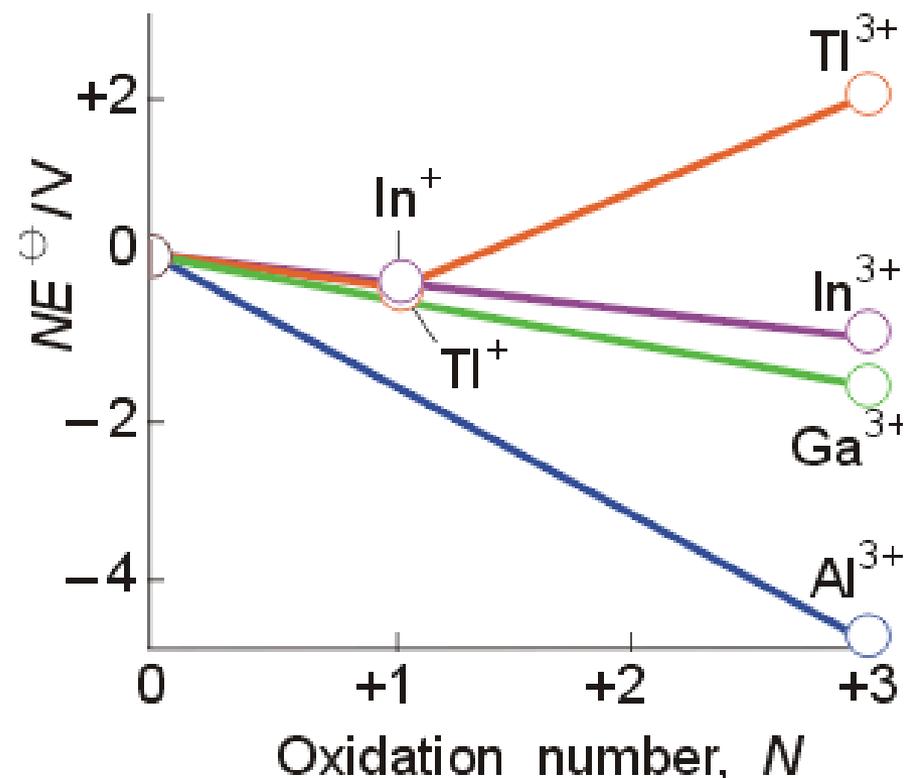
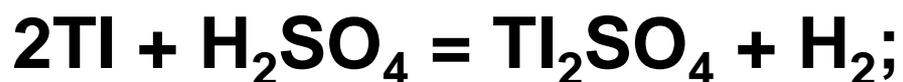
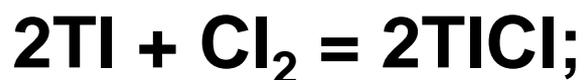
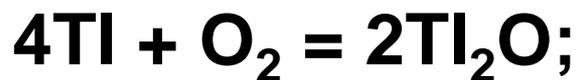
Химические свойства Al, Ga, In, Tl

$\text{Al}(\text{OH})_3 - \text{Ga}(\text{OH})_3 - \text{In}(\text{OH})_3 - \text{Tl}(\text{OH})_3 -$
увеличение основных свойств,
 $\text{Tl}(\text{OH})_3 -$ только основные

$\text{Al}(\text{OH})_3$ не растворим в р-рах аммиака:



Химические свойства Tl



Химические свойства Tl^+

Сходство с Na^+ :

MOH – хорошо растворимы, сильные основания.

M_2SO_4 , MNO_3 , M_2CO_3 – хорошо растворимы.

$KM(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – образуют квасцы.

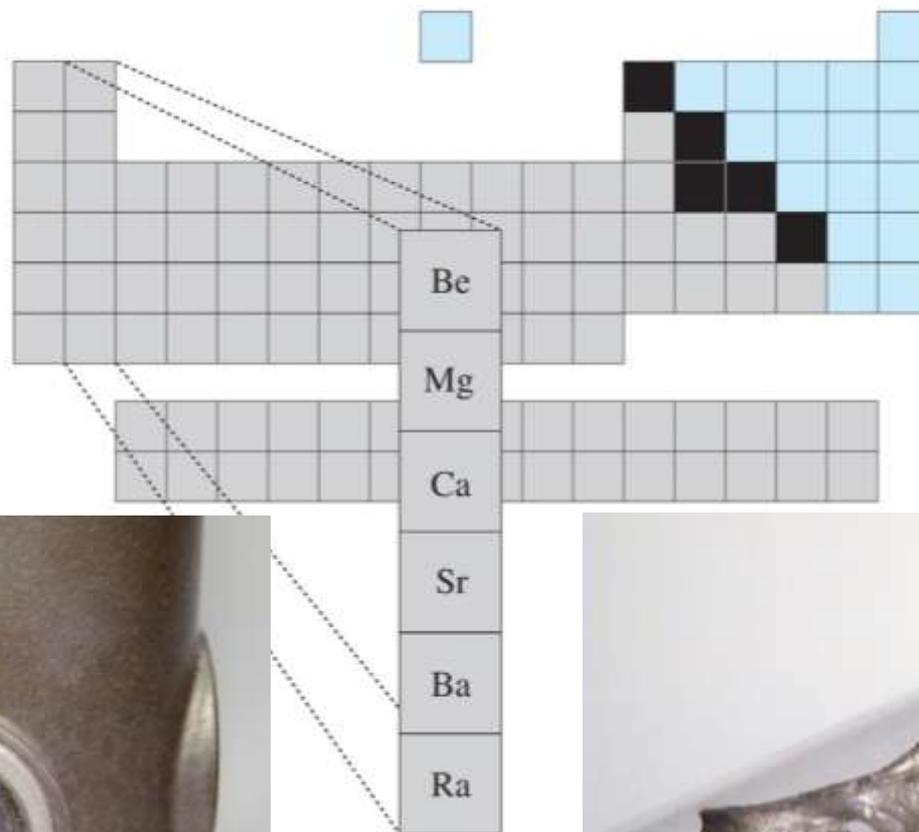
Сходство с Ag^+ :

MX ($X = Cl, Br, I$), M_2S – нерастворимы.

MX – разлагаются на свету

Глава IX

Элементы 2 группы



Be, Mg, Ca, Sr, Ba (ns^2)

	$r, \text{\AA}^0$	$r, \text{\AA}^{2+}(\text{КЧ}=6)$	$\chi_{\text{п}}$	Степени окисления
Be	1,12	0,45	1,47	0, +2
Mg	1,60	0,72	1,23	0, +2
Ca	1,97	1,00	1,04	0, +2
Sr	2,15	1,18	0,98	0, +2
Ba	2,22	1,35	0,97	0, +2

Распространенность и минералы

- **Be** – 48 место; $3\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ (берилл);
- **Mg** – 7 место; $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (карналлит), $\text{MgCO}_3\cdot\text{CaCO}_3$ (доломит);
- **Ca** – 3 место; CaCO_3 (кальцит), CaF_2 (флюорит), $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс);
- **Sr** – 19 место; SrCO_3 (стронцианит);
- **Ba** – 17 место; BaCO_3 (витерит), BaSO_4 (барит);
- **Ra** – радиоактивен; в урановых рудах



Dr. Helmut and Angelika Cramer (Helmholtz, Jülich, Aachen, Mainz, Karlsruhe) arbeiten bei Springer
Naturwissenschaften Verlag, Heidelberg © 2004 Elsevier GmbH München, Jülich, Jülich



Dr. Helmut and Angelika Cramer (Helmholtz, Jülich, Aachen, Mainz, Karlsruhe) arbeiten bei Springer
Naturwissenschaften Verlag, Heidelberg © 2004 Elsevier GmbH München, Jülich, Jülich



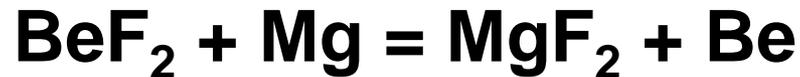
Dr. Helmut and Angelika Cramer (Helmholtz, Jülich, Aachen, Mainz, Karlsruhe) arbeiten bei Springer
Naturwissenschaften Verlag, Heidelberg © 2004 Elsevier GmbH München, Jülich, Jülich

Открытие элементов

- Be – 1798 г.; фр. Воклен, от минерала берилл;
- Mg – 1808 г., анг. Дэви;
- Ca – 1808 г., анг. Дэви, от лат. *calx* – известь;
- Sr – 1808 г., анг. Дэви;
- Ba – 1808 г., анг. Дэви, от греч. «барис» – тяжелый;
- Ra – 1898 г., супруги Кюри, от лат. «радиус» – луч

Получение

Be – электролиз расплава $\text{Ba}[\text{BeF}_4]$:

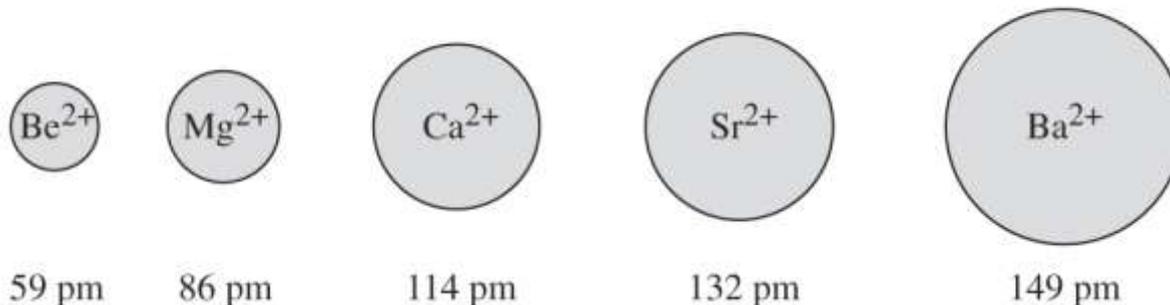


Mg – электролиз расплава MgCl_2 .

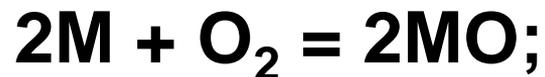
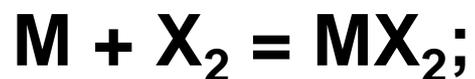
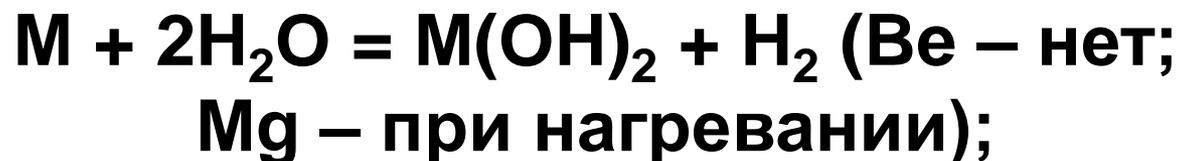
Sr, Ba – электролиз расплава MCl_2 или BaO

Основные свойства

- 1) степень окисления ТОЛЬКО +2;
- 2) очень маленький радиус катиона бериллия и магния;
Ca, Sr, Ba – щелочно-земельные металлы;
- 3) диагональное сходство: Be и Al;
Be – ковалентные соединения;
- 4) увеличение основных свойств $M(OH)_2$:
 $Be(OH)_2$ – амфотерное, $Ca(OH)_2$ – средней силы

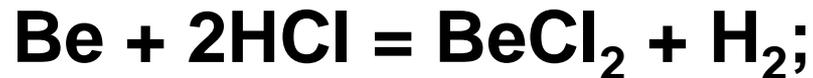


Свойства простых веществ



Свойства простых веществ

Be – амфотерные свойства:



$M(OH)_2$

$Be(OH)_2$ – амфотерный, полимер с мостиками OH, подвержен старению.

$Mg(OH)_2$ – основание средней силы, $K_{b2} = 3 \cdot 10^{-3}$.

$Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ – сильные основания (щелочи) – мало растворимы в воде.



Равновесие сдвинуто влево при изб. NH_4^+

Гидриды

$\text{Be} + \text{H}_2 = \text{нет реакции};$

$\text{MCl}_2 + 2\text{LiH} = 2\text{LiCl} + \text{MH}_2 \text{ (M = Be, Mg)};$

$\text{Mg} + \text{H}_2 = \text{MgH}_2 \text{ (при P)};$

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg} = \text{MgH}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_4 \text{ (пиролиз)};$

BeH_2 и MgH_2 – ковалентные гидриды
(полимеры с мостиками H).

MH_2 (M = Ca, Sr, Ba) – ионные гидриды;

$\text{M} + \text{H}_2 = \text{MH}_2 \text{ (при T)};$

$\text{MH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{M(OH)}_2 + 2\text{H}_2$

Соединения с С

$M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ – ионные ацетилениды MC_2 ;

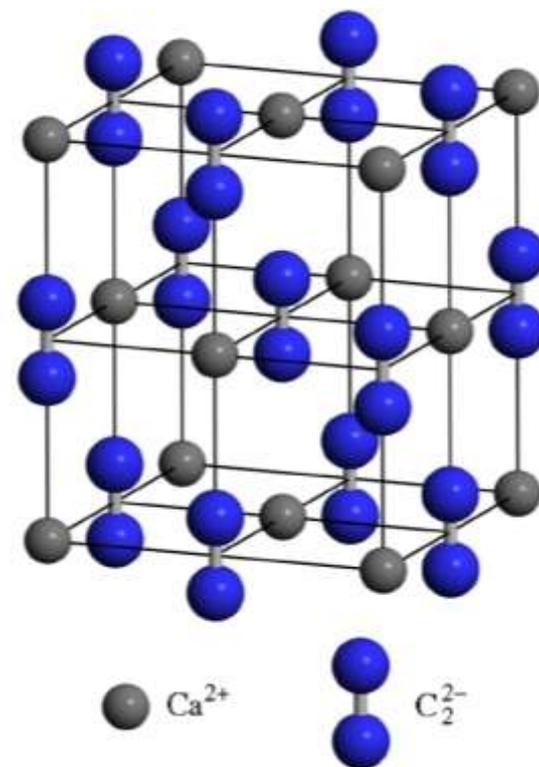
$M + 2\text{C} = \text{MC}_2$ (при T);

$\text{MO} + 3\text{C} = \text{MC}_2 + \text{CO}$ (при T);

$\text{MC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{M}(\text{OH})_2 + \text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$;

$2\text{BeO} + 3\text{C} = 2\text{CO} + \text{Be}_2\text{C}$ (при T);

Be_2C – ковалентные связи



Соединения с N

M = Mg, Ca, Sr, Ba образуют M_3N_2 ионные нитриды.

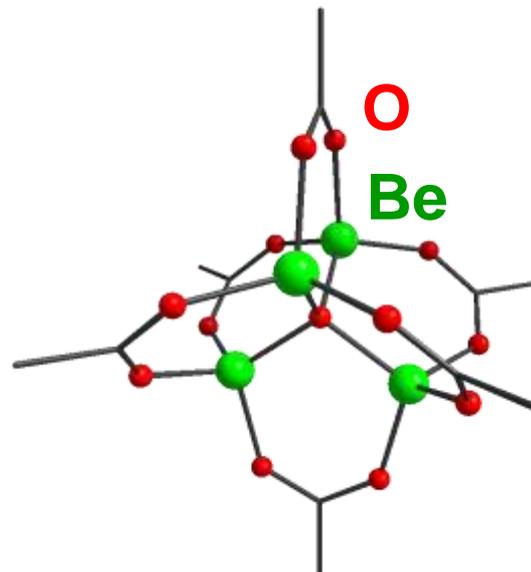
Be_3N_2 – ковалентное соединение.



Комплексы

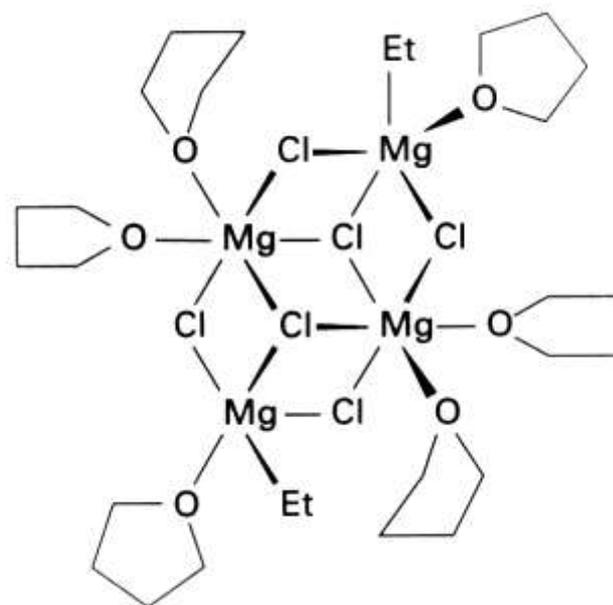
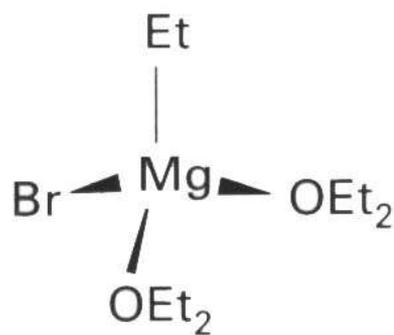
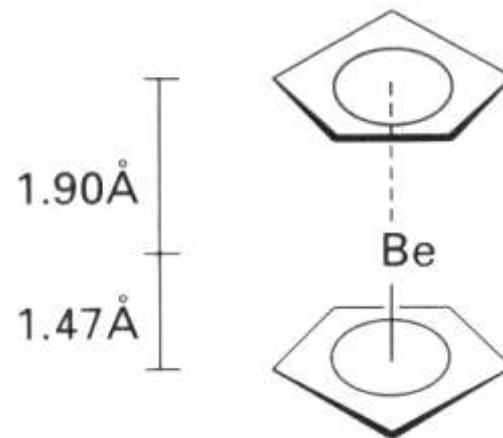
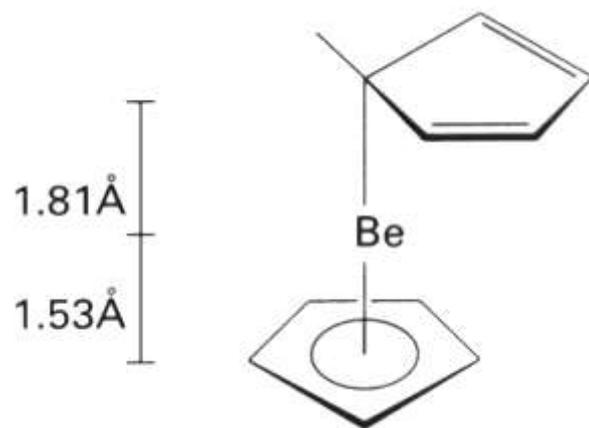
Be – очень хороший комплексообразователь, особенно с O-лигандами, КЧ = 4

$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{BeF}_4]^{2-}$.

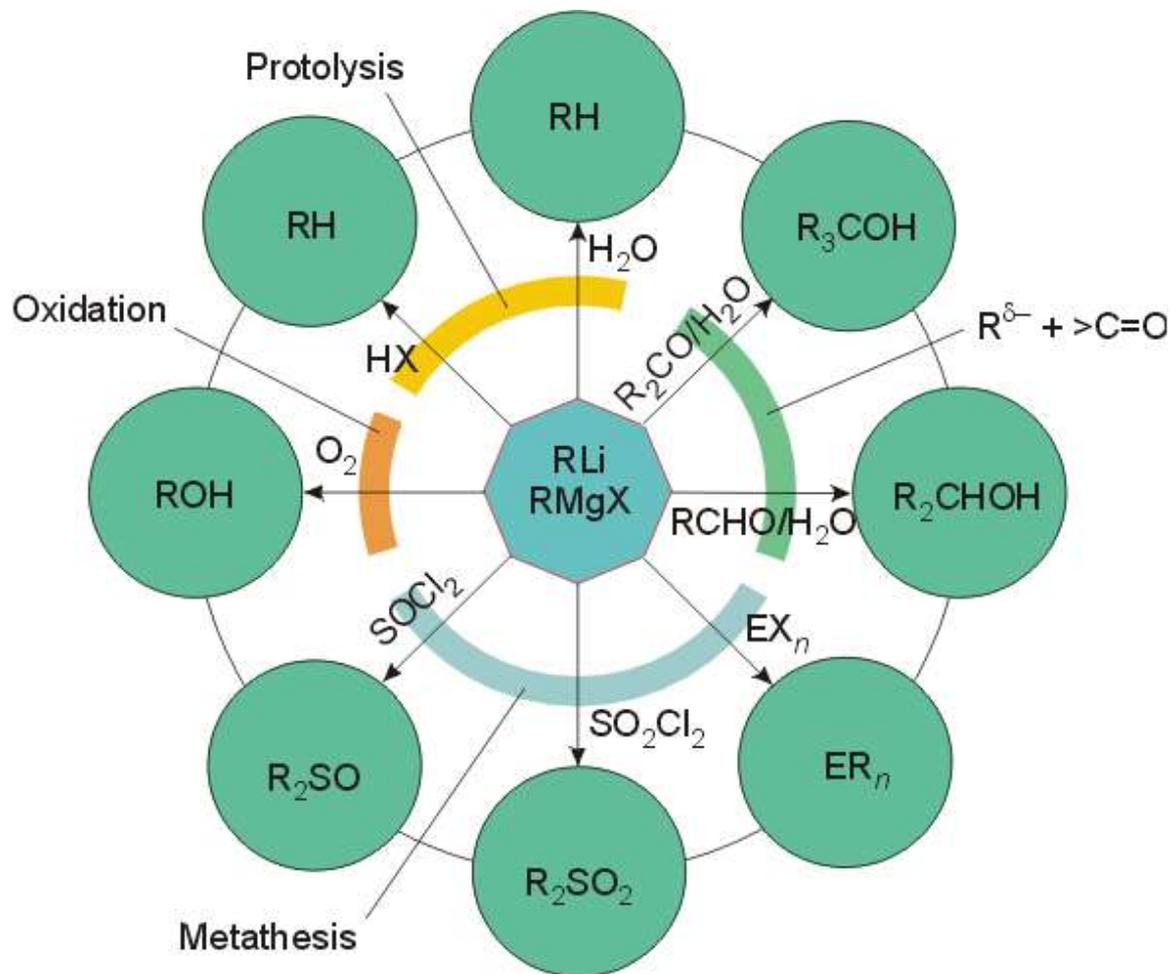
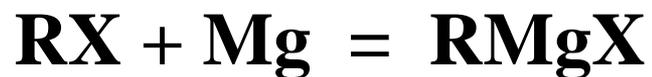


$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})(\text{edta})]^{2-}$ (КЧ = 7)

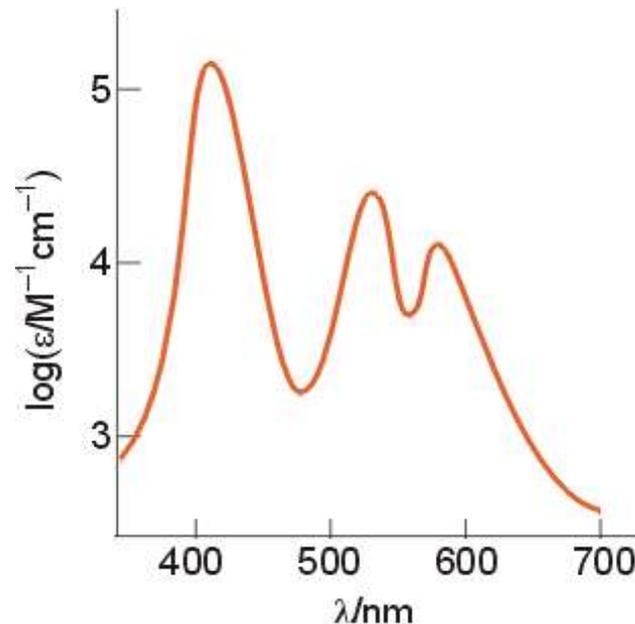
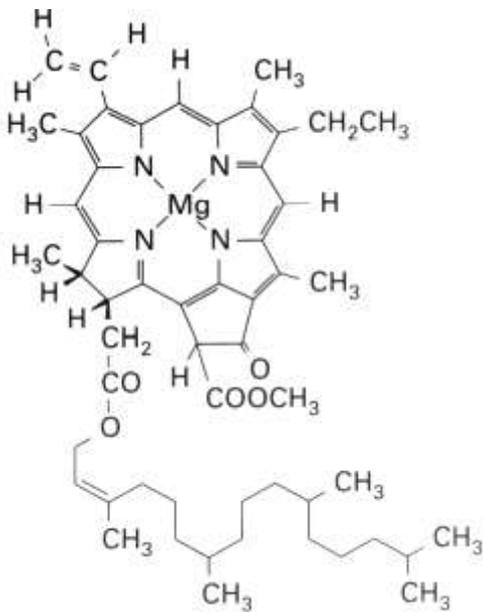
MOC



Реактив Гриньяра



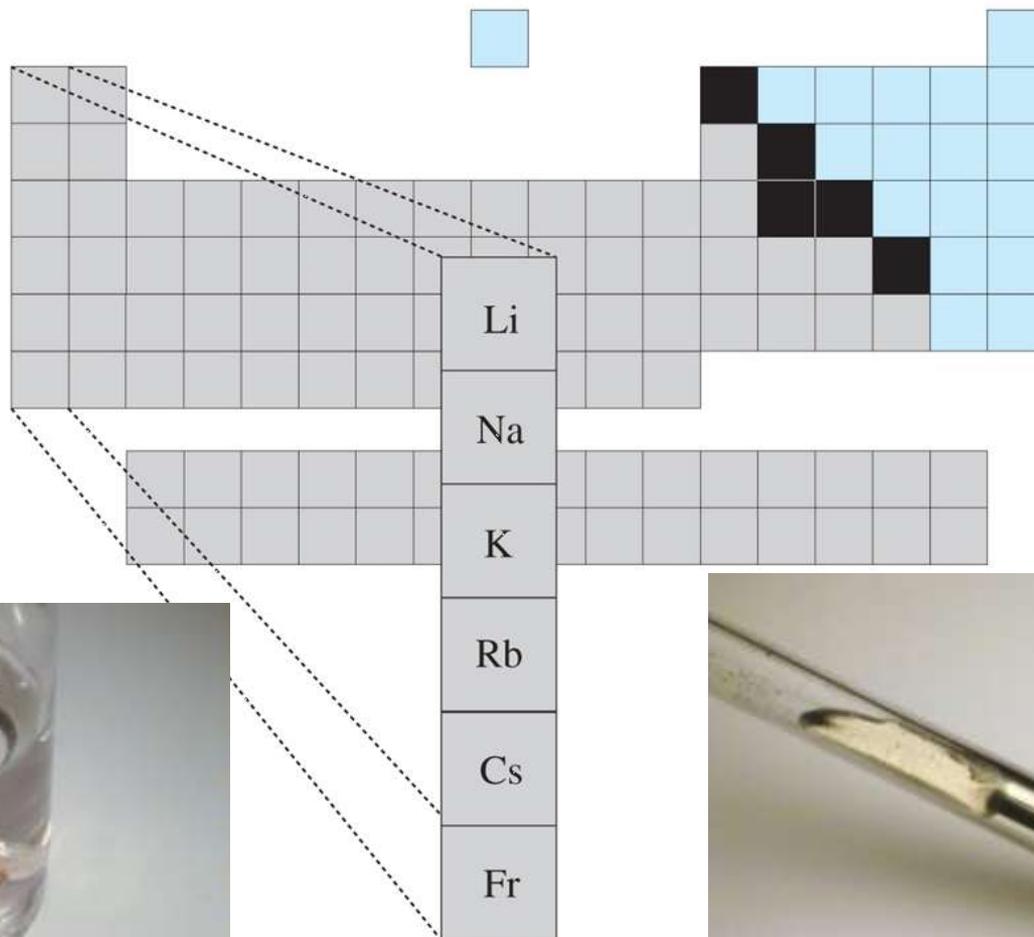
Биологическая роль. Фотосистема II



**⁹⁰Sr – очень опасный радиоактивный изотоп;
Be – наиболее токсичный элемент среди
нерадиоактивных элементов**

Глава X

Элементы 1 группы



Li, Na, K, Rb, Cs (ns^1)

	$r, \text{\AA}^0$	$r, \text{\AA}^+(\text{KЧ}=6)$	$\chi_{\text{п}}$	Степени окисления
Li	1,57	0,76	0,97	0, +1
Na	1,92	1,02	1,01	0, +1
K	2,36	1,38	0,91	0, +1
Rb	2,53	1,52	0,89	0, +1
Cs	2,74	1,67	0,86	0, +1

Распространенность и минералы

- Li – 29 место; $\text{Li}_2[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ (сподумен);
- Na – 6 место; NaCl (галит, каменная соль);
- K – 8 место; $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (карналлит), KCl (сильвин);
- Rb и Cs – 26 и 38 место;
- Fr – радиоактивен



Каменная соль

Открытие элементов

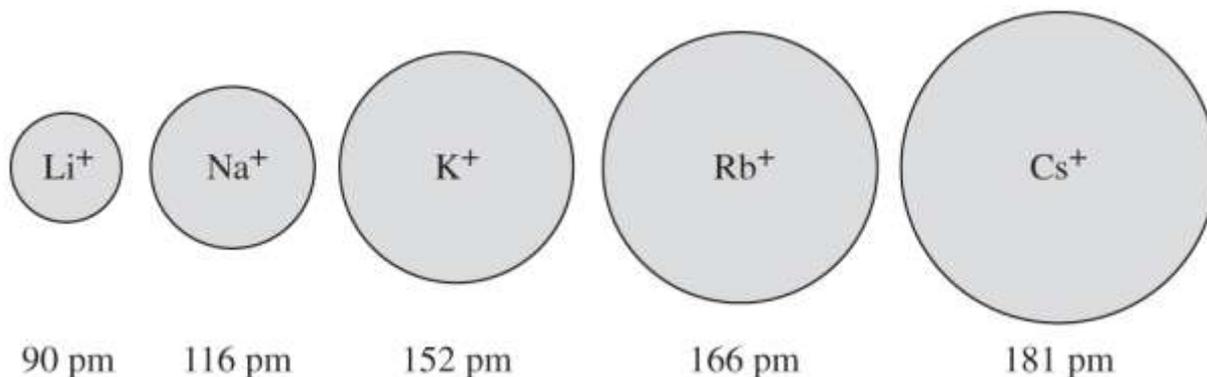
- Li – 1817 г., Берцелиус; от греч. «литос» – камень;
- Na – 1807 г., анг. Дэви;
- K – 1807 г., анг. Дэви, от араб. «алкали» – щелочное вещество;
- Rb – 1861 г., нем. Бунзен и Кирхгоф; от лат. «рубидос» – красный;
- Cs – 1861 г., нем. Бунзен и Кирхгоф; от лат. «цесиус» – небесно-голубой;
- Fr – 1939 г., фр. Перей (ж), в честь Франции



Получение

- Электролиз расплавов MCl или MOH ($M = Li, Na, K$):
 - катод: $M^+ + e = M$
 - анод: $2OH^- - 2e = H_2O + 1/2O_2$ (или Cl_2).
- $2MCl + Ca = 2M + CaCl_2$ ($M = Rb, Cs$) $700\text{ }^\circ\text{C}$, вакуум

Особенности Li



Li отличается от остальных M, похож на Mg (диагональное сходство).

Ковалентный характер связей.



Остальные M реагируют с N₂ только в электрическом разряде и выход M₃N низкий.

Н/р в воде: LiF, Li₂CO₃, Li₃PO₄ (как и соли Mg²⁺)

Основные свойства

- 1) степень окисления ТОЛЬКО +1;
- 2) щелочные металлы,
очень реакционноспособные;
- 3) диагональное сродство: Li и Mg;
- 4) МОН – растворимы в воде, щелочи

Свойства простых веществ

- 1) реакции с водой (K, Rb, Cs – взрываются, иногда Na);
- 2) $M + H_2 = 2M^+H^-$ (солеобразные гидриды)
 $NaH + H_2O = NaOH + 1/2H_2$;
- 3) $2M + X_2 = 2MX$ (некоторые очень бурно);
- 4) $2M + S = M_2S$

Горение М

	Li	Na	K	Rb	Cs
Оксид	Li_2O	Na_2O мало			
Пероксид	Li_2O_2 мало	Na_2O_2	K_2O_2 мало		
Надпероксид			KO_2	RbO_2	CsO_2

M-O соединения



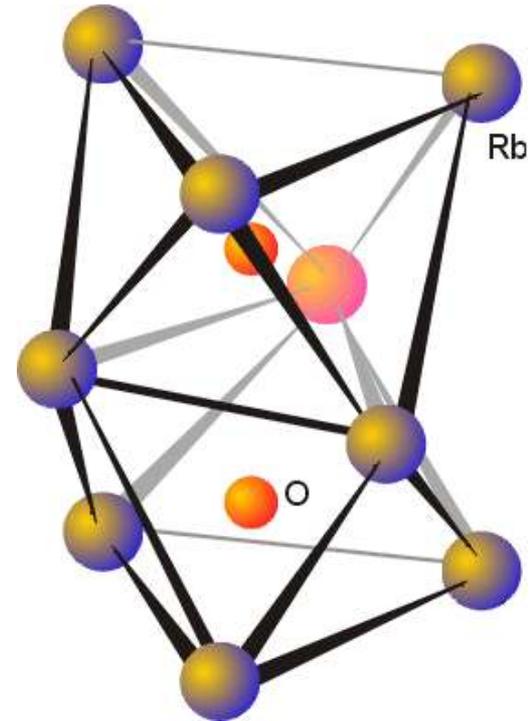
Реакции с водой:



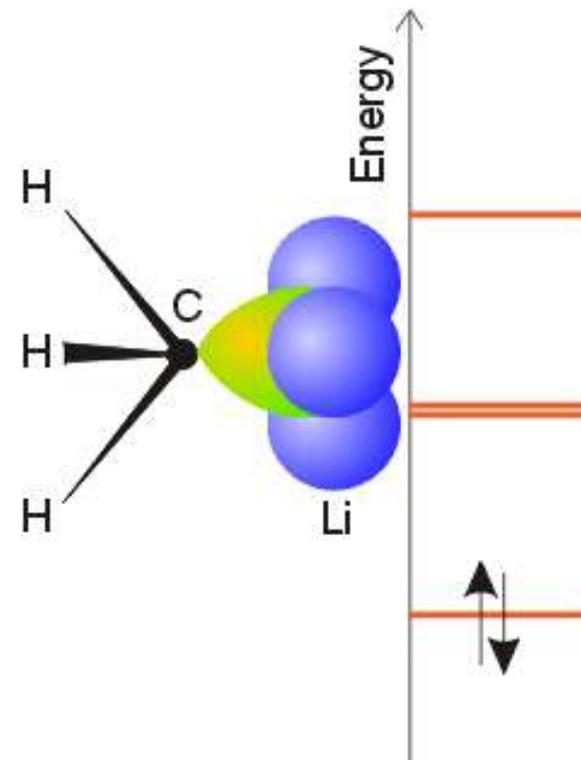
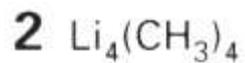
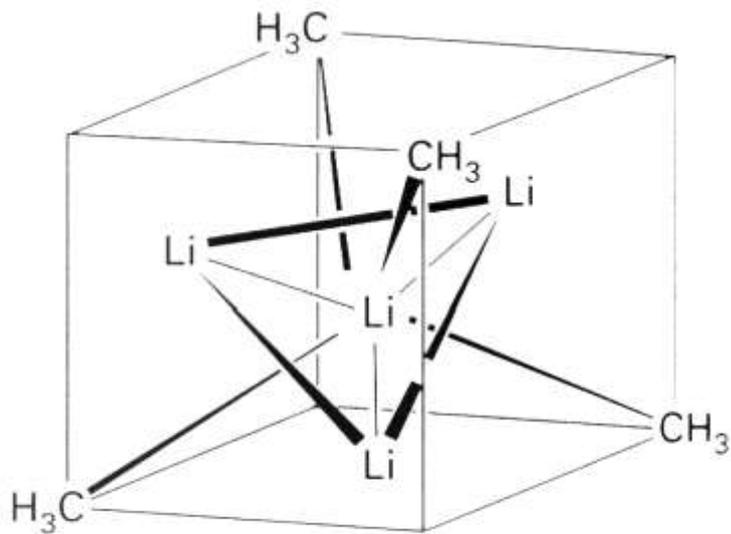
Низшие оксиды

Получаются при взаимодействии М
с дозируемым количеством кислорода

Rb_6O , Rb_9O_2 , Cs_4O_4 и др.



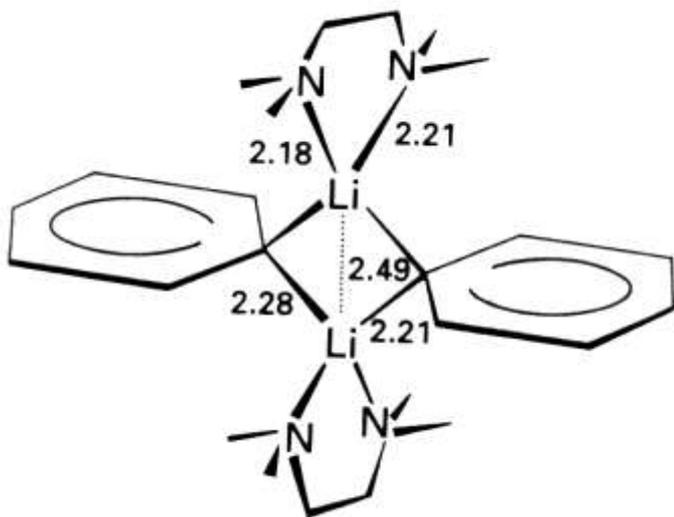
MOC



Методы работы в инертной атмосфере

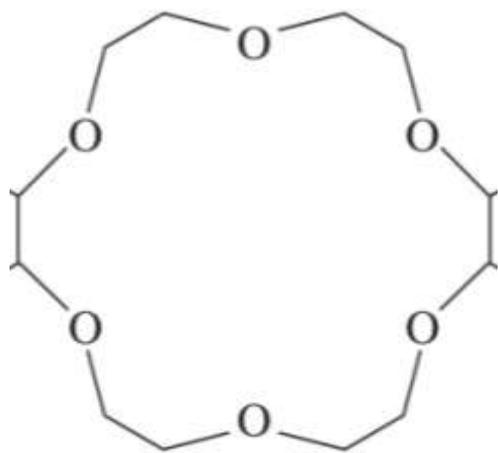


МОС щелочных металлов

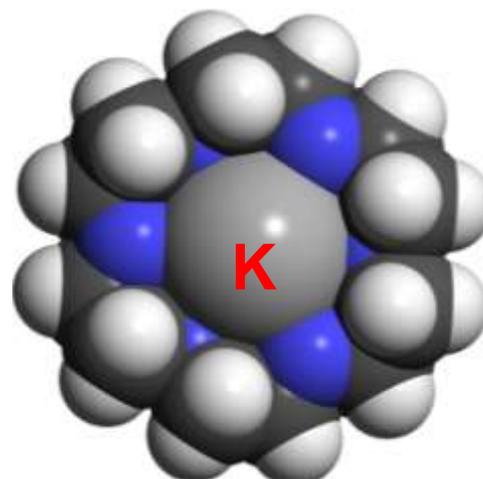


Комплексы

Отсутствие склонности к образованию ковалентных связей, поэтому комплексы с монодентатными лигандами очень непрочные



18-краун-6



[K⁺@(18-краун-6)]

Электриды и алкалиды

$\text{Na}_{\text{ТВ.}} = \text{Na}^+(\text{solv}) + \text{e}^-(\text{solv})$ в жидком NH_3

Растворы синего цвета, стабильные, хорошие гомогенные восстановители:



РСА: $[\text{Cs}(18\text{-краун-6})_2]^+\text{e}^-$.

Раствор в этилендиаминае $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$:



	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
I_1, эВ	24.6	21.6	15.8	14.0	12.1	10.8

Значения I_1 слишком велики, чтобы затраты энергии на образование катиона Э^+ были компенсированы энергией, выделяющейся при образовании ионной химической связи.

Следовательно, образование ионных соединений проблематично!

Образование катионных частиц возможно в ускорителях, ядерных реакциях.

Примеры: α -частица, спектрально подтверждено существование частиц HeH^+ , He_2^+ , Xe^{2+}

Вывод

**Для благородных газов
следует ожидать
образование
преимущественно
ковалентных соединений**

Благородные газы присутствуют в атмосфере.

Содержание в атмосфере и земной коре низкое:

Ar и Ne сравнимы с As и Bi.

Самые редкие – Xe, Rn.

Высокое содержание гелия в природном газе.

Гелий на Земле: продукт альфа-распада + солнечный ветер

Соединения включения – клатраты

(*clatratus* – от греч. закрытый решеткой)

Построены по принципу гость – хозяин.

Хозяин (вода тв., фенол, гидрохинон и др.) – соединение, в кристаллической решетки которого имеются полости, подходящие по размеру для "гостей" – атомов инертных газов.

При кристаллизации "хозяина" в атмосфере "гостя" последний занимает эти полости, образуя соединение включения, т.е. атомы гостя связаны с хозяином чисто ван-дер-ваальсовыми связями

Первые клатраты были получены в 1896 г. французским ученым Вийяром. Замораживая воду в присутствии Ar, он получил соединения состава $Ar \cdot 6H_2O$.

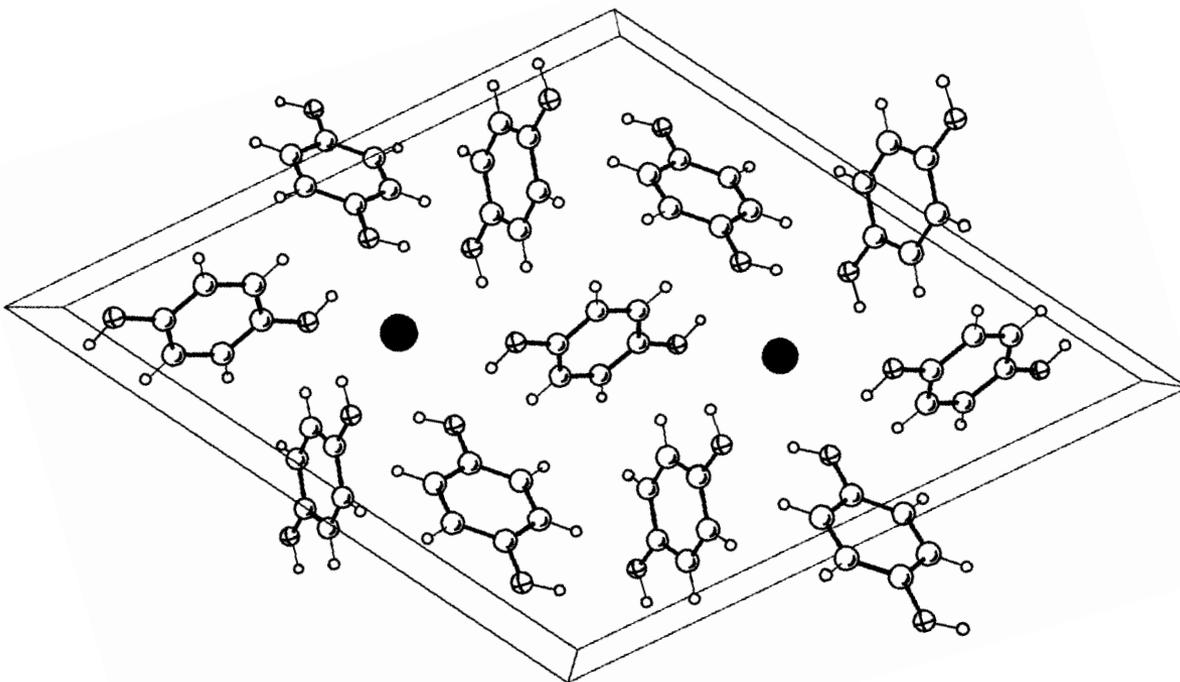
Позднее Б. А. Никитиным были получены:

$\text{Э} \cdot 6H_2O$ для $\text{Э} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ и Rn .

А также: $Ar(\text{Kr}) \cdot 3C_6H_5OH$ и $Xe \cdot 6C_6H_5OH$

Состав клатратов обусловлен количеством молекул хозяина, образующим полость, и степенью заполнения этих полостей. Т.е. есть некоторый предельный идеальный состав, который достигается при полном заполнении всех полостей, но он может отклоняться в меньшую сторону при неполном заполнении. В тех случаях, когда полость по размеру оказывается достаточно большой, в нее может внедряться, например, два атома инертного газа

Клатрат гидрохинона с ксеноном



Соединения с ковалентными связями

Способность инертных газов к образованию химических соединений открыта сравнительно недавно.

В настоящее время лучше изучена химия ксенона, хуже – криптона и радона.

Kr более инертен по сравнению с Xe, Rn радиоактивен, поэтому химические свойства изучены плохо; наиболее долгоживущий изотоп ^{222}Rn имеет период полураспада 3.825 дней.

Соединения ксенона

Ксенон первый разрушил миф о химической инертности благородных газов.

Первые соединения получены канадцем Нилом Бартлеттом (Nil Bartlett) в 1962 г.



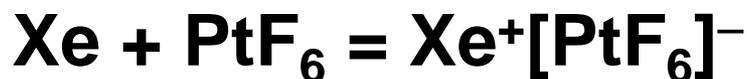
диоксигенилгексафтороплатинат (V)

Бартлетт обратил внимание на то, что потенциал ионизации дикислорода и ксенона очень близки по значению:

$$I(\text{O}_2) = 12.2 \text{ эВ};$$

$$I(\text{Xe}) = 12.1 \text{ эВ}$$

Вместо кислорода в реакцию был введен ксенон:



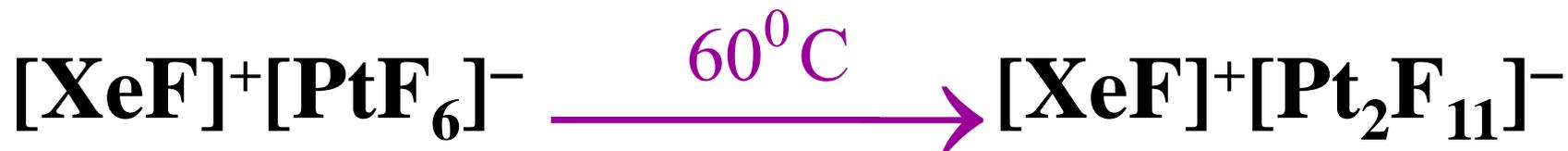
Xe – бесцветный газ;

PtF₆ – темно-красный газ;

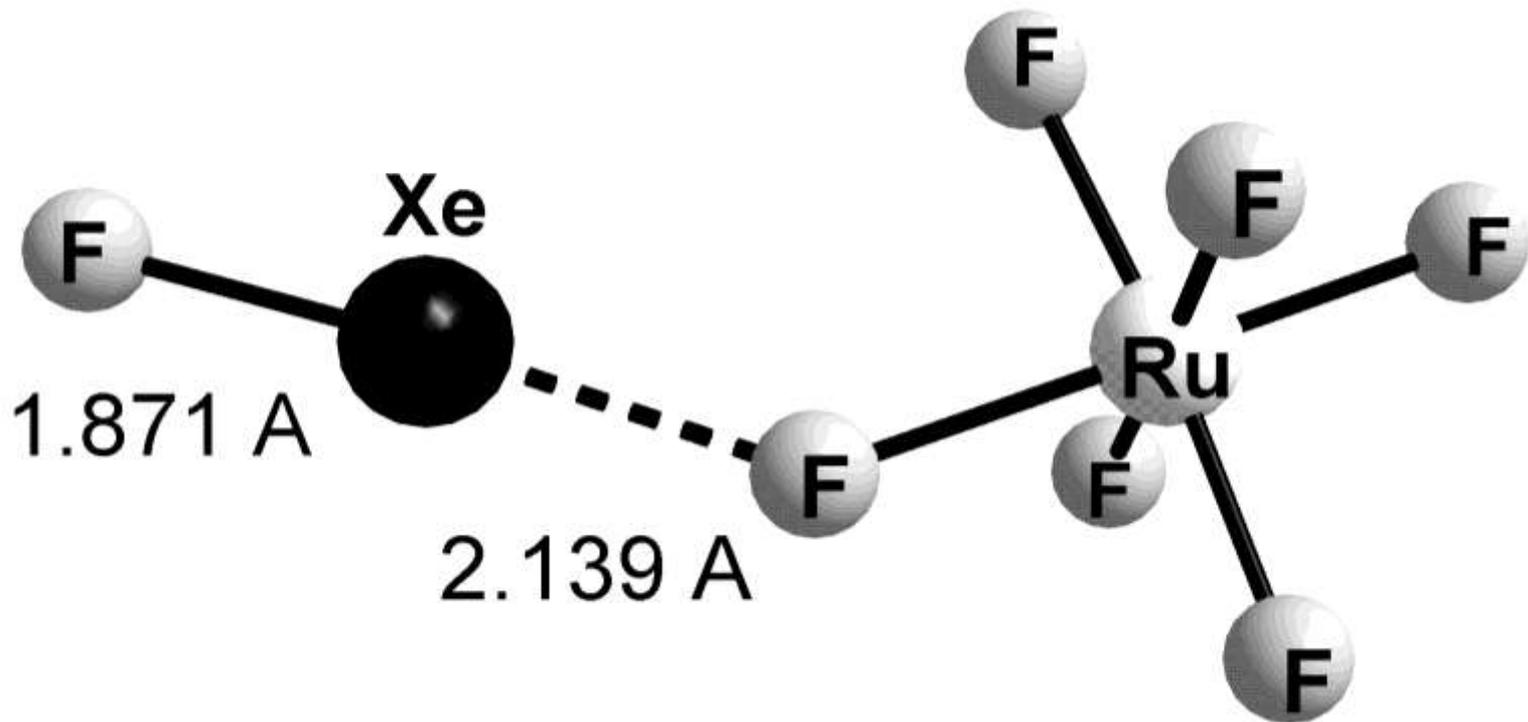
Xe[PtF₆] – желтый порошок

Это было первое сенсационное сообщение о соединениях ксенона

Позднее были уточнены строение и состав этой соли. На самом деле (в соответствии с нашим начальным выводом о предпочтительности ковалентных соединений), в ней имеется катион с ковалентной связью Xe–F:



Приведены схемы реакций

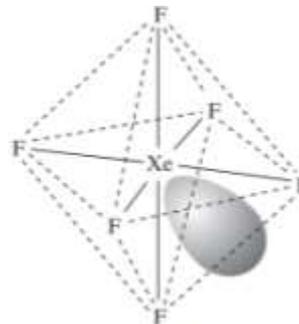
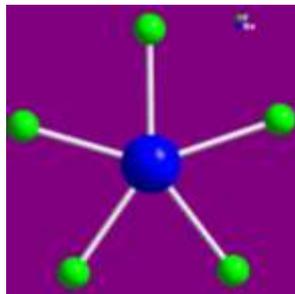
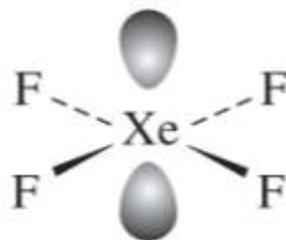
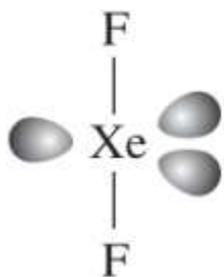


Аналогичные соединения получены для ряда переходных металлов и элементов главных подгрупп. Например: $[\text{XeF}]^+[\text{RuF}_6]^-$. Кроме $[\text{XeF}]^+$, существуют и другие катионы типа $[\text{Xe}_x\text{F}_y]^+$

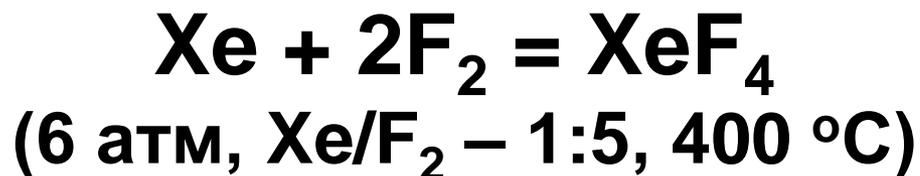
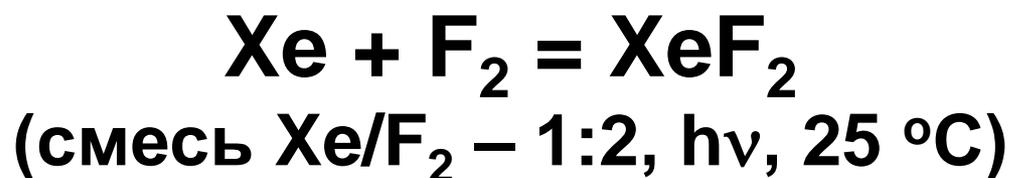
Фториды ксенона

На сегодняшний день известны:

XeF_2	XeF_4	XeF_6	XeF_8	Xe_2F_{10}
бесцветные кристаллы			только упоминается о существовании	
$T_{\text{пл}} = 129$	117	49.6 °C		
линейная	квадрат	XeF_5^+F^-		

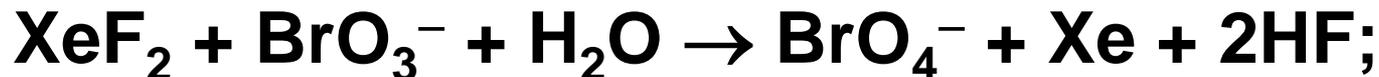


Методы синтеза фторидов ксенона



Химические свойства фторидов ксенона

Сильные окислители:



Все реакции идут при комнатной температуре

Взаимодействие с водой XeF_2

Растворимость в воде при 0 °С – 0.15 М.

Медленно гидролизуется в воде и кислой среде.

В щелочной среде быстро реагирует:



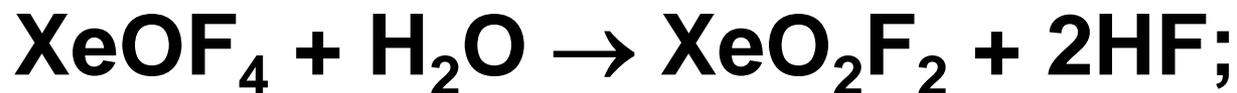
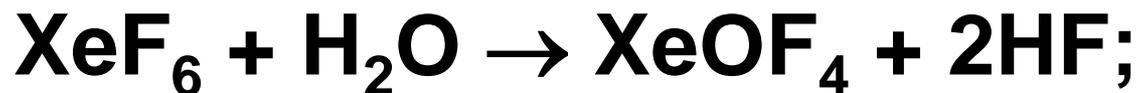
Взаимодействие с водой XeF₄

Чрезвычайно чувствителен даже к следам воды (например, в воздухе), гидролиз сопровождается диспропорционированием:



Взаимодействие с водой XeF_6

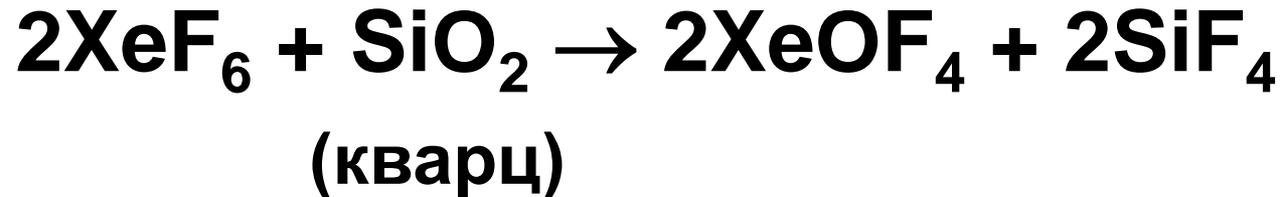
Также очень чувствителен к влаге,
но гидролизуется ступенчато без изменения
степени окисления:



Взаимодействие XeF_6 с SiO_2

Это метод получения кислородсодержащих соединений.

Используется высокое сродство кремния к фтору:



Взаимодействие с фторидами других элементов, образование ксенон-фтор катионов



Комплексообразование

$\text{XeF}_6 + \text{CsF} \rightarrow \text{Cs}[\text{XeF}_7]$ – б/ц. кристаллы,
разлагаются при $\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$;

$\text{XeF}_6 + 2\text{CsF} \rightarrow \text{Cs}_2[\text{XeF}_8]$ – желтые кристаллы,
устойчивы при температуре выше $400\text{ }^\circ\text{C}$.



Реакция в CH_3CN

Кислородные соединения ксенона



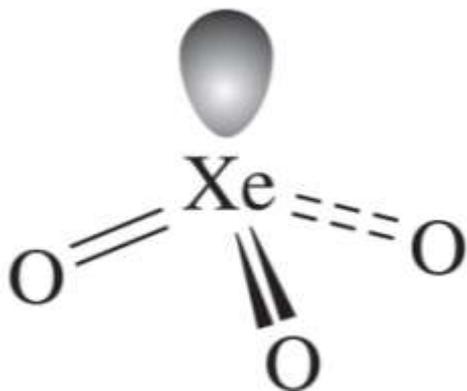
ксенат (VIII) или
перксенат



медленно
диспропорционирует



перксенат

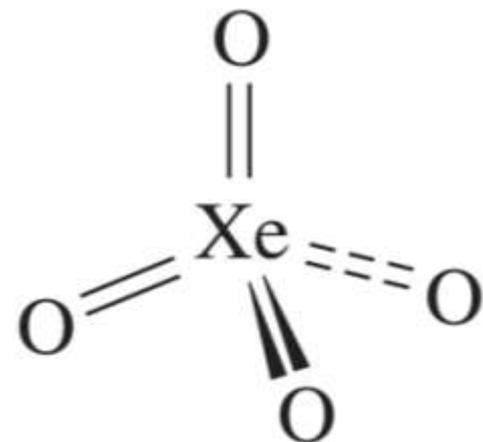


Соли, содержащие Хе



перксенат конц.

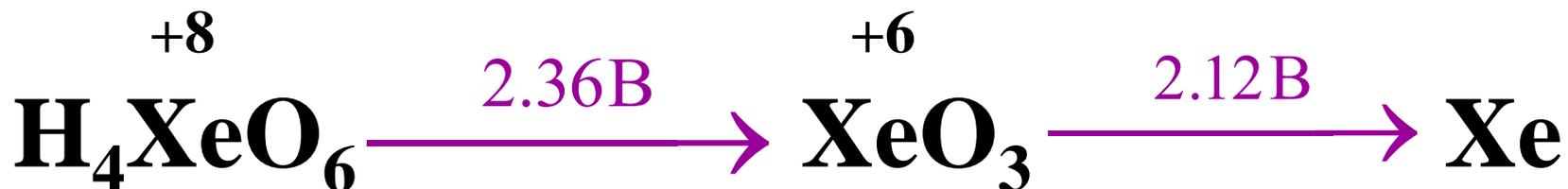
XeO_4 – летучий, неустойчивый,
взрывчатый



Соединения ксенона с кислородом являются сильными окислителями

Диаграмма ст. электродных потенциалов:

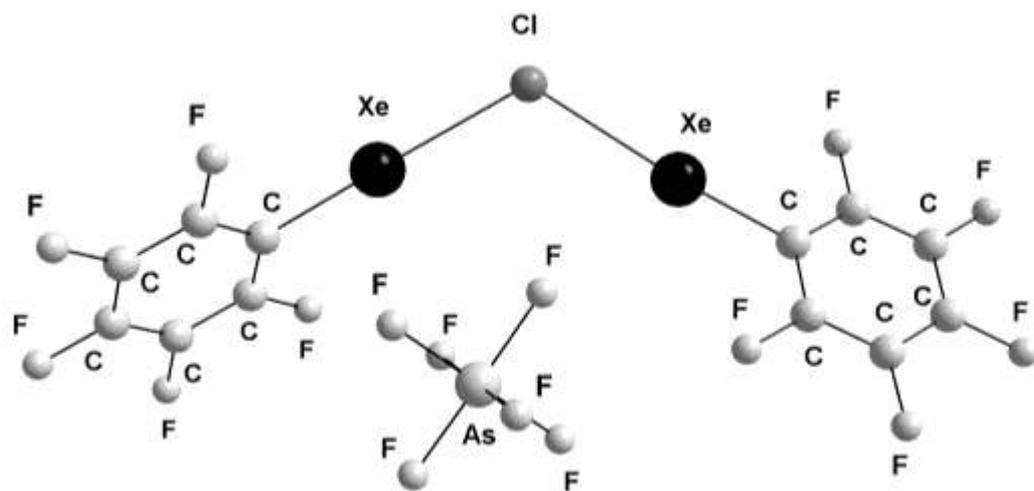
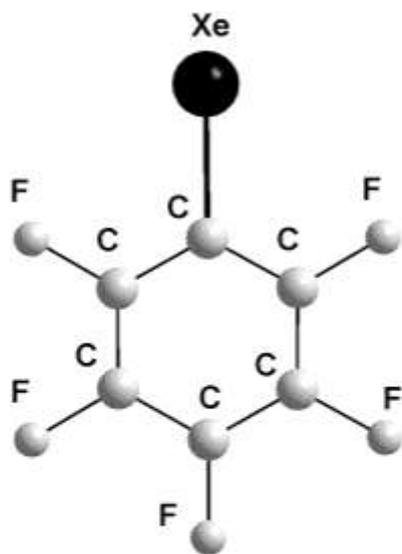
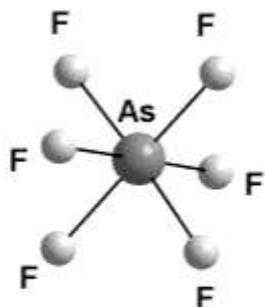
кислые растворы:



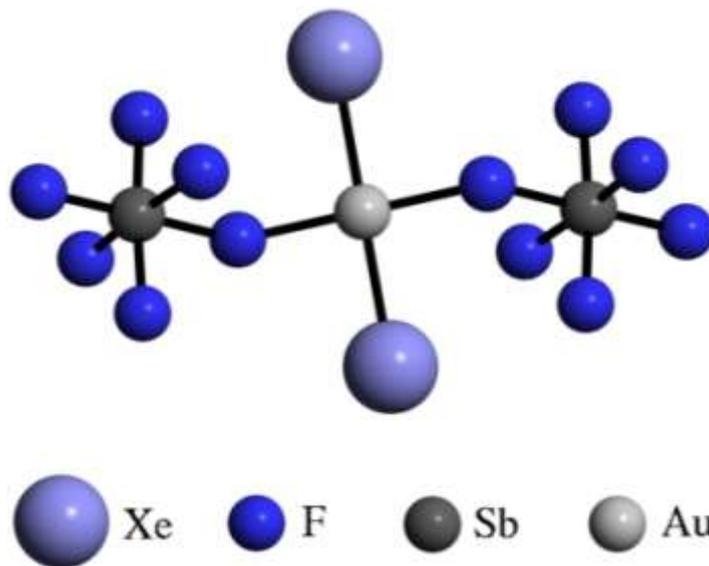
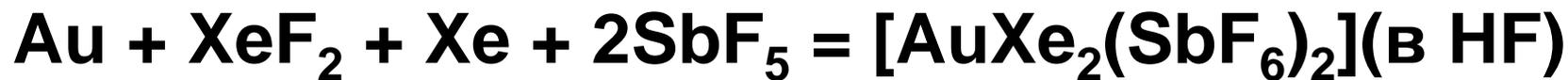
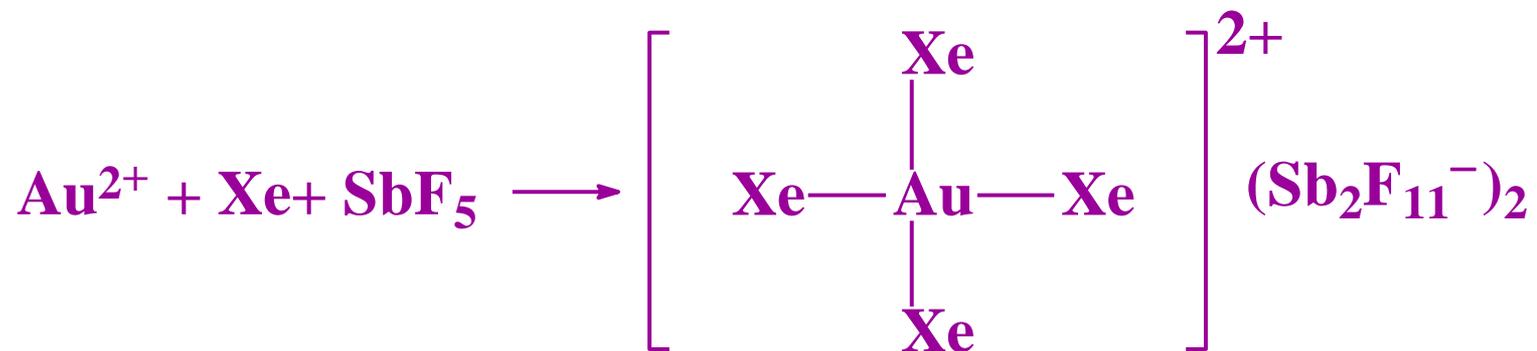
щелочные растворы:



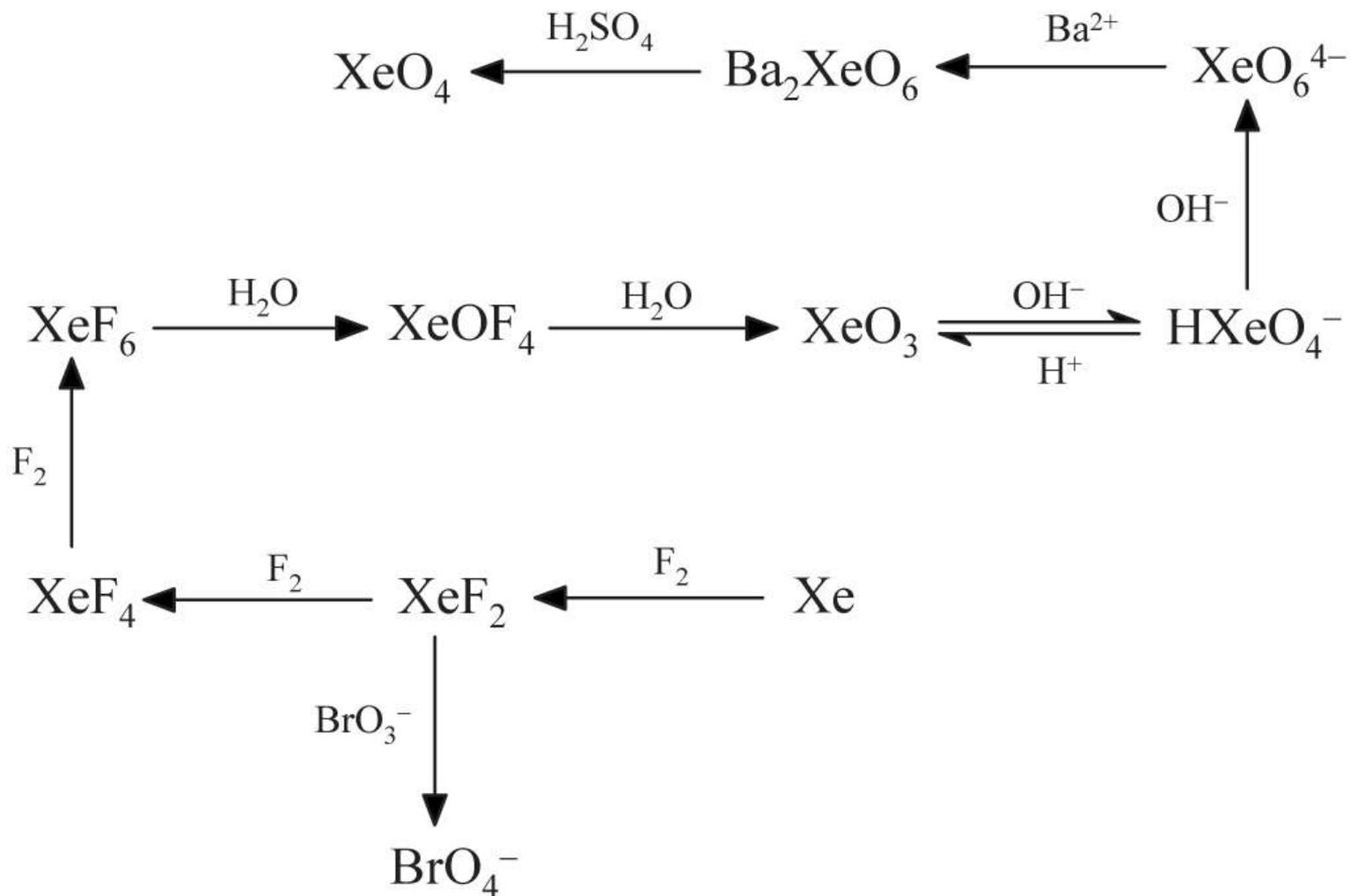
Соединения ксенона со связями Xe–Cl и Xe–C



Хе как лиганд



Основные реакции в химии Хе



Соединения аргона и криптона

ArF⁺ по расчётам должен быть стабилен.

**В 2001 г в аргоновой матрице получен
H-Ar-F!**

**Соединения криптона менее устойчивы,
чем ксенона, например:**

XeF₂ – термически стабилен;

KrF₂ – термически нестабилен

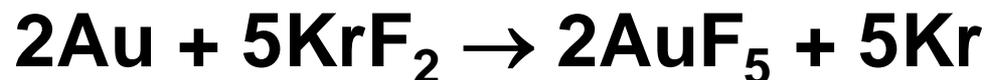
Соединения криптона

KrF_2 медленно разлагается при комнатной температуре.

Это требует особого, нетрадиционного, подхода к синтезу!

Для получения KrF_2 используют реакцию Kr и F_2 при $-183\text{ }^\circ\text{C}$ (жидкий азот), но инициируемую электрическим разрядом.

KrF_2 является сильным окислителем:



Соединения криптона

Другие фториды криптона не получены.

Получен ряд солей с катионами $[\text{Kr}_x\text{F}_y]^+$,
например:



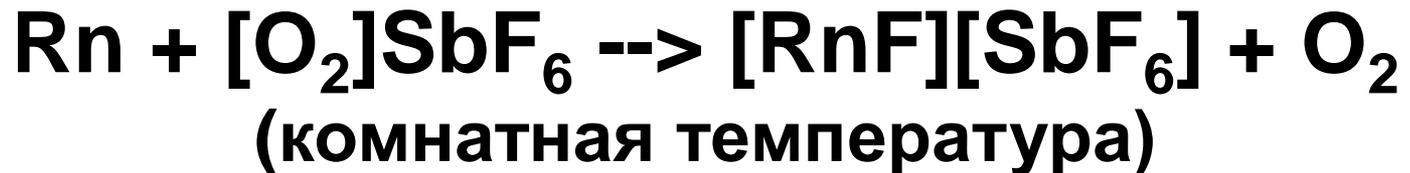
Интересно, что взаимодействие солей катиона KrF^+ с NF_3 приводит к образованию необычного катиона $[\text{NF}_4]^+$

Химия радона

Период полураспада наиболее долгоживущего изотопа Rn – 3.825 дня.



(соосаждается с XeF_2 , но не с XeF_4 из растворов в HF)



Применение: *удаление радона из воздуха*
твёрдыми солями диоскигенила

Применение инертных газов

Фториды ксенона используются как мягкие фторирующие агенты в неорганическом и органическом синтезе.

Фторирование алкинов:



Гелий-кислородные дыхательные смеси для подводников (гелий в отличие от азота практически не растворяется в плазме крови и не дает кессонной болезни).

Гелий имеет самую низкую температуру кипения среди всех веществ (ЯМР, томографы, физ. установки). Твердый гелий получен только при давлении.

Воздушные шары и дирижабли



Создание инертной атмосферы при проведении химических реакций и технических процессов, требующих отсутствия кислорода (литье из легкоокисляющихся металлов, сварка, лампы накаливания)

Газоразрядные лампы, лазеры

Цвета:

Ne – желтый;

Ne – красный;

Ar – голубой;

Kr – лиловато-зеленый;

Xe – фиолетовый