

ЗАВИСИМОСТ МЕЖДУ СТРУКТУРАТА И СВОЙСТВАТА НА СЪЕДИНЕНИЯТА ПРИ p-ЕЛЕМЕНТИТЕ

Е. Киркова

Резюме. Дадени са примери, които показват тетраедричната и октаедричната структури като един от кинетичните фактори за стабилността на съединения при p-елементите. Тетраедричната структура, която се определя от наличните 4 валентни орбитали на атомите, е характерна за елементите от втория период. Тази конфигурация се осъществява по различни начини: чрез приемане на електронни двойки ($[\text{BF}_4]^-$), използване на 4 единични електрона (CH_4), отдаване на електронни двойки (NH_4^+), образуване на водородни връзки (кислородни атоми в леда). За елементите от третия и следващите периоди, тетраедричната координация е характерна за оксиди, оксидни полимери, оксоаниони с обща формула AO_4^{n-} и за някои кислородсъдържащи киселини. В повечето случаи, обаче, тенденцията е за образуване на октаедрична конфигурация. При леките p-елементи тя се осъществява чрез sp^3d^2 -хибридизация ($[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$), а при по-тежките това става и чрез електростатично взаимодействие. Със структурата на SnS_2 е обяснено качествено ковалентния и електростатичния дял на връзките. Дадени са различни примери на съединения на p-елементи от големите периоди на периодичната система с октаедрично обкръжение, някои от които при образуване на адукти.

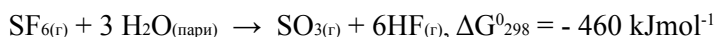
Keywords: tetrahedral and octahedral structures, p-elements, hybridization, electrostatic interactions, adducts

В термодинамичен аспект за стабилност на йонните съединения е меродавна енергията на кристалната решетка, а на ковалентните – енергията на Гибс за образуване на съединенията или енталпията на образуването на ковалентните връзки от газообразни йони (Кемпбел, 1975). Най-здрави връзки при p-елементите имат техните флуориди и оксиди, защото всички елементи са по-електроположителни от флуора и кислорода. Освен това, те имат малки атомни радиуси, създават по-малко струпване около централния атом и по-малки вандерваалсови сили на отблъскване (Shiver & Atkins, 2005). За стабилността на веществата обаче, освен термодинамични, имат значение и кинетични фактори. Един от тях при ковалентните съединения е симетричното структурно подреждане на градивните частички, което затруднява протичането на обменните процеси и определя недобър контакт с реагента. От всички възможни структури, най-висока степен на симетричност

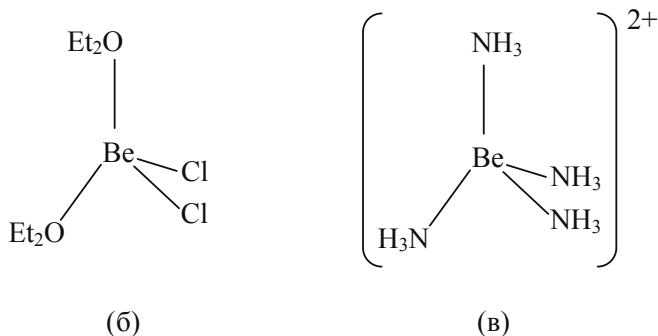
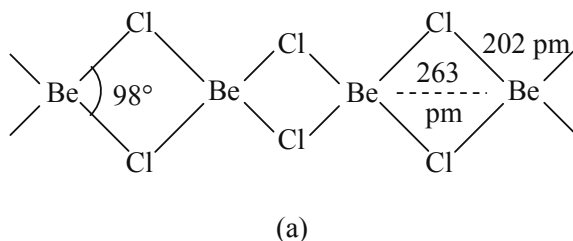
имат тетраедричната и октаедричната конфигурации (Картмел & Фоулс, 1979). За влиянието на структурата като кинетичен фактор, показателни са реакциите на тетраедрите на CF_4 и октаедрите на SF_6 с водата. Равновесната константа при първата система има много голяма стойност (Котон & Уилкинсон, 1979):



При втората пък, пресмятанията на изменението на енергията на Гибс показват отрицателна стойност (Киркова, 2007):



Разбира се, други съединения с такава структура не са обезателно стабилни. Например TeF_6 хидролизира при 25°C , което значи, че стабилността зависи и от

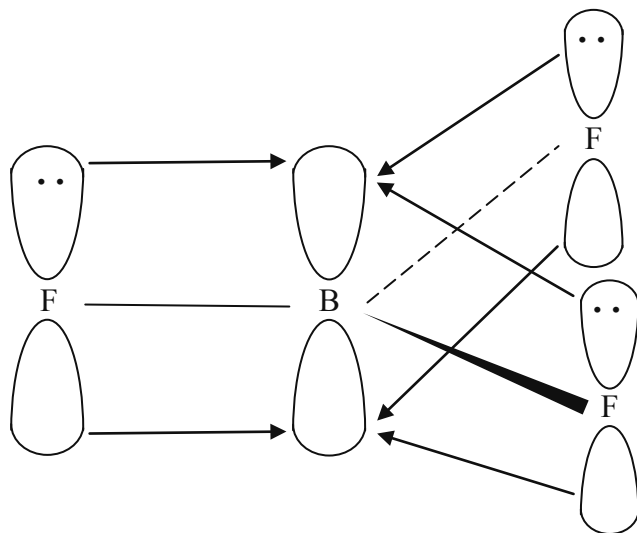


Фиг. 1. Образуване на тетраедрична конфигурация в полимер на BeCl_2 (а), тетраедричен молекулен комплекс (б) и тетраедричен катионен комплекс (в)

други фактори. Структурата може да влияе и на термодинамичната стабилност. Тетраедричната структура при елементите от втория период се определя от наличните четири валентни орбитали на атомите. При следващите р-елементи тя е характерна за много съединения заедно с октаедричната, макар че при тях има девет орбитали. Тетраедричаната конфигурация при нейните варианти – прости и деформирани тетраедри или триъгълни пирамиди с една неподелена електронна двойка, се осъществява на базата на sp^3 -хибридизация. При октаедричната това може да стане с участието и на d-орбитали - sp^3d^2 -хибридизация или с частично електростатично взаимодействие. С тетраедри и октаедри се изгражда най-вече твърдата фаза, защото на малките разстояния не може да се осъществят опаковки с по-ниско симетрични структури.

При елементите от втория период, в техните 4 орбитали могат да се разположат 4 свързващи и несвързващи електронни двойки, които определят тетраедричната структура. Съединения на тези елементи с по-ниска симетрия се стремят да добият стабилното тетраедрично обкръжение, което може да стане по различни начини. Да започнем по реда на тези елементи, към които причисляваме и берилия, който по своите свойства прилича на р-елементите. Берилият и борът със своите валентни електрони образуват химични съединения с проста линейна (Be) и триъгълна (B) структури. За достигане на по-симетрична тетраедрична конфигурация те използват своите свободни р-орбитали, които приемат електронни двойки от други молекули или йони. Така те действат като Люисови киселини, а донорите – като Люисови основи. Например, при берилиевите халогениди (BeX_2) се получават комплексите $[BeX_4]^{2-}$ по донорно-акцепторен механизъм. Тетраедрична конфигурация се образува и в твърдата фаза на $BeCl_2$ чрез мостови връзки (Фиг. 1 (а)). В случая берилиевият атом приема електронни двойки от хлорни атоми на свои съседи и се осъществява sp^3 -хибридизация. Поради това редуващите се структурни единици лежат в различни плоскости. Ъгълът Cl-Be-Cl (98°) е по-малък от тетраедричния (109°), поради отблъскването на двата съседни берилиеви атома във веригата, към които са изтеглени електронните двойки на двата хлорни донорни атома. По-слаби донори на електрони (например етери) разкъсват частично веригата като образуват тетраедричен молекулен комплекс, а по-силните (NH_3 и H_2O) разкъсват всички връзки и образуват тетраедрични катионни комплекси (Фиг. 1 (б,в)) (Greenwood & Earnshaw, 1984). Борният хидрид BH_3 не съществува при обикновени условия. Борните халогениди, обаче, са стабилни мономери в газова, течна и твърда фаза. Това се обяснява пак със стремението да се използват четирите орбитали за тетраедрична конфигурация, като свободните p_z -орбитали при бора частично се запълват от делокализацията на електронната плътност на p_z -орбиталите на халогенните елементи (Фиг. 2) (Douglas & Alexander, 1994). При борния хидрид водородните

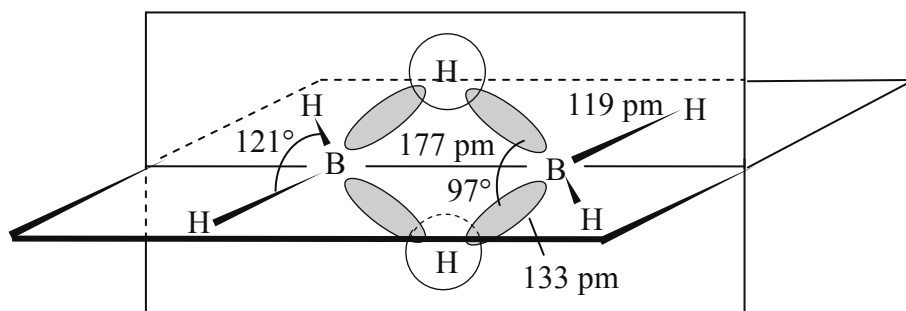
атоми няма с какво да задоволят ненаситеността на бора и затова BN_3 не съществува, а димеризира (Kirkova, 2011). При борните халогениди се осъществява тетраедрична конфигурация и по донорно-акцепторен механизъм в борхалогенидните комплекси $[\text{BX}_4]^-$, а също така и в тетра hidroгенборатния анион $[\text{BH}_4]^-$, който е изоелектронен на CH_4 и NH_4^+ . От борхалогенидните комплекси най-стабилен е $[\text{BF}_4]^-$, който участва в силната киселина водороден тетрафлуоридоборат $\text{H}[\text{BF}_4]$ (Дуков, 2007). Останалите $[\text{BCl}_4]^-$, $[\text{BBr}_4]^-$, $[\text{BI}_4]^-$ се получават в неводни разтвори. При BF_3 тетраедрична конфигурация се получава и при взаимодействие с NH_3 . При доближаване на двете молекули, между електронната двойка на NH_3 и трите електронни двойки на връзките B-F става отблъскване и плоската тригонална структура на BF_3 се деформира. След осъществяване на връзките се получава по-симетричната и по-стабилна тетраедрична структура на BF_3 в съединението $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ (Картмел & Фоулс, 1979). При донорно-акцепторния механизъм може да има пълно обобществяване на електронната двойка от акцептора. Тогава той добива отрицателен заряд, а донорът – положителен $\text{B}^{\delta-}:\text{N}^{\delta+}$. Ако електронната двойка остане отчасти собственост на донора, тогава има частични заряди на атомите $\text{B}^{\delta-}:\text{N}^{\delta+}$. Пълно или частично отдаване може да стане само с една електронна двойка. Участие на втора електронна двойка не е възможно, поради положителния заряд



Фиг. 2. Запълване на p_z -орбиталата на В с електронна плътност от p_z -орбиталите на F-ните атоми в BF_3

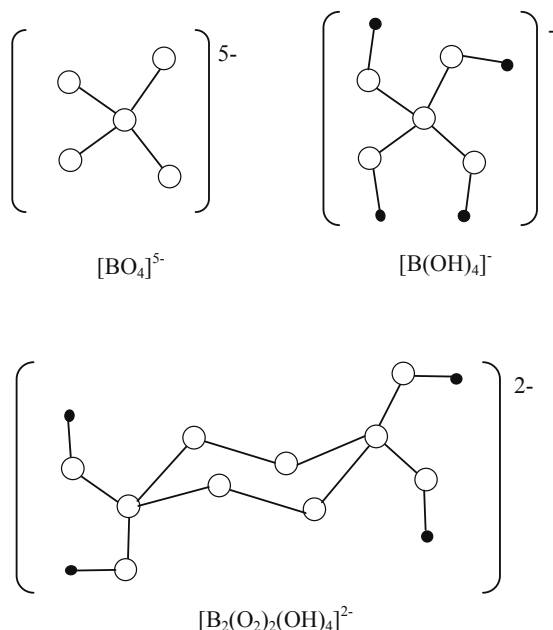
на донора след образуването на първата донорно-акцепторна връзка (Котон & Уилкинсон, 1979). Затова при съединенията на берилия, в атома на който има две свободни орбитали, запълването им става с два донорни лиганда.

При борните хидриди в диборана B_2H_6 и в по-сложните борани, тетраедричната конфигурация се осъществява чрез трицентрова двуелектронна връзка. На Фиг. 3 е представено образуването на такава връзка (Киркова, 2007). В процеса на реакцията двата борни атома образуват по три връзки с водородните атоми, които заедно със свободните орбитали се описват с sp^3 -хибридизация. Получените BeH_2 -групи лежат в една равнина. Останалите два водородни атома са разположени от двете страни на равнината. Всеки един от тях е свързан с двата борни атома чрез своята свързваща го електронна двойка с единия борен атом и със свободната орбитала на другия. Така се образува трицентровата В-Н-В връзка, обслужвана с една електронна двойка. Тетраедрична структура се наблюдава и при оксидни и хидроксидни аниони на бора (Фиг. 4), които се срещат при някои минерали. В борната киселина, обаче, боратните аниони BO_3^{3-} имат планарна триъгълна структура, подредени в слоеве, което определя нейните свойства – малка твърдост и плътност на кристалите и цепителност на тънки люспи.



Фиг. 3. Образуване на двуелектронна трицентрова връзка в молекулата на диборана B_2H_6

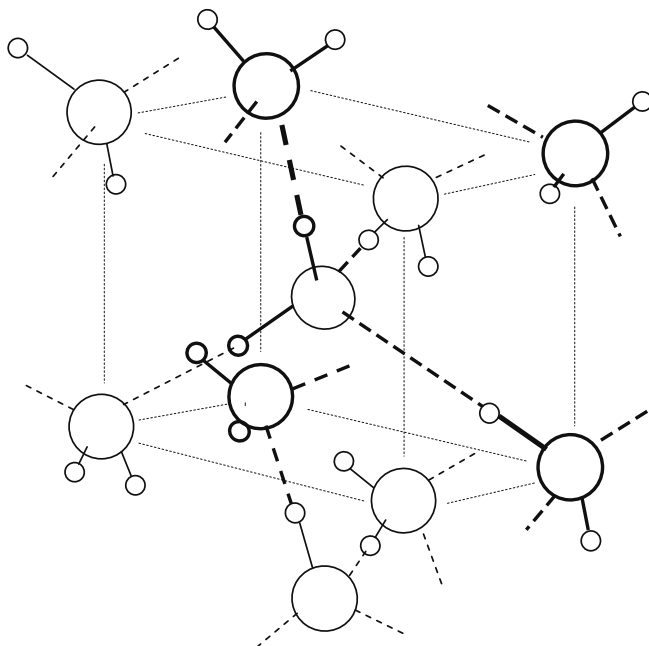
При въглерода няма проблем за образуване на тетраедри в почти всички негови съединения, поради запълнените му 4 орбитали с по един електрон след промотирането на един електрон от s- на p-орбитала. От халогенопроизводните на CH_4 най-стабилен е въглеродният тетрафлуорид CF_4 (Дуков, 2007). Флуорът засилва стабилността и на смесените халогениди, известни с общото търговско



Фиг. 4. Тетраедрична структура на някои оксидни (а) и хидроксидни аниони на бора (б, в), които се срещат в някои минерали

название фреони, защото и при тях се запазва тетраедричната структура. Стабилно съединение е и трихлорометанът $CHCl_3$ – хлороформът, поради същите причини. Може да се очаква, че наличието на кислородни атоми в тези съединения също ще действа стабилизиращо, поради здравата $C=O$ връзка. Опитът показва, че всичките карбонилхалогениди COX_3 ($X = F, Cl, Br$) са нестабилни, поради понижение на симетрията – от тетраедрична в плоска триъгълна (Kirkova, 2011).

При азотния атом, след образуването на три двуцентрови двуелектронни връзки, остава една орбитала с неподелена електронна двойка. При химични взаимодействия, всички заедно се описват с sp^3 -хибридизация, но структурата на получените съединения е тригонална пирамида, като на върха се намира неподелената електронна двойка, например амоняк NH_3 и хидроксиламин NH_2OH . Бидейки донори при някои реакции, те добиват по-стабилната тетраедрична структура NH_4^+ , NH_3OH^+ . Тригонална пирамида с една неподелена електронна двойка е структурата и на азотните трихалогениди NX_3 ($X = F, Cl, Br, I$). Независимо обаче от тетраедричното обкръжение, само NF_3 е стабилен със сравнително малък диполен момент μ

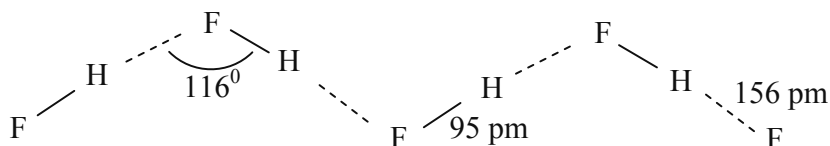


Фиг. 5. Тетраедрично обкръжение на кислорода в леда с помощта на две водородни връзки

= 0,2 D. При оксидите и оксокиселините на азота, обаче, основната структура е триъгълна. Всички тези съединения са нестабилни.

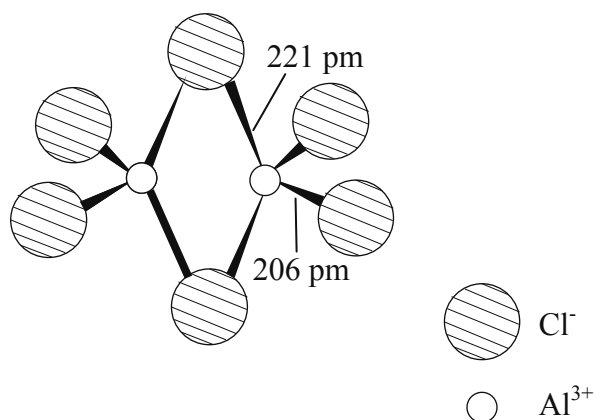
Кислородът в леда има тетраедрично обкръжение, благодарение на водородни връзки (Фиг. 5.) В молекулата на водата, в две от sp^3 -хибридните орбитали има неподелени електронни двойки, което ѝ придава ъглова структура (Киркова, 2011). В леда здрави водородни връзки се получават именно по посока на тези орбитали и ъгловата структура минава в тетраедрична (Картмел & Фоулс, 1979).

В молекулата на HF флуорният атом има само една връзка и три неподелени електронни двойки. Известно е, че в твърдо състояние HF има линейно-зигзагообразен строеж,



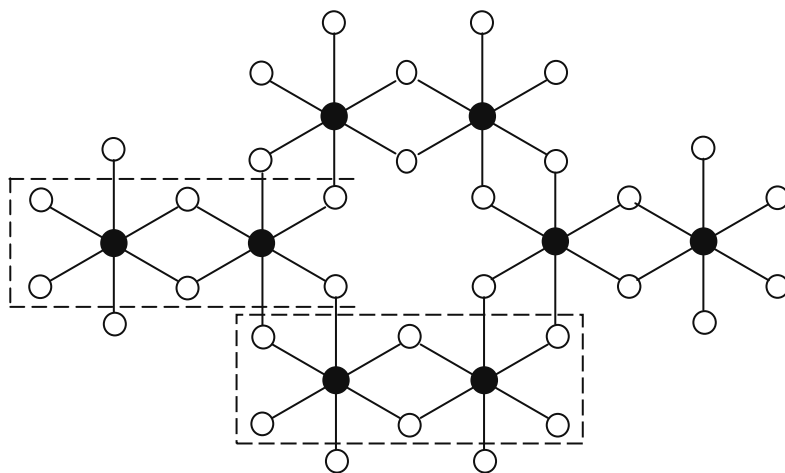
образуван с водородни връзки. Това става при взаимодействие на водороден атом от една молекула HF с неподелена електронна двойка на най-близкия флуорен атом. Тук, обаче, не се образува тримерна мрежа, както при водата.

Както беше казано, за елементите от третия и следващите периоди, освен тетраедричната структура, най-предпочитана е и октаедричната насоченост на връзките. При тях биха могли да се получат и съединения с по-голяма координация. Проблемът е може би стеричен, защото при по-тежките р-елементи с по-големи атомни радиуси, наистина се получават съединения и комплекси с по-голям брой лиганди, например: IF_7 , $[\text{TeF}_7]^-$, $[\text{TeF}_8]^{2-}$, $[\text{XeF}_8]^{2-}$. За тези елементи от големите периоди, тетраедричната конфигурация във вид на тетраедри или триъгълни пирамиди с една неподелена електронна двойка е характерна за оксиди, оксидни полимери, оксоаниони с обща формула AO_4^{n-} и за някои кислородсъдържащи киселини (Киркова, 2007). При много други съединения, обаче, се наблюдава тенденция за октаедрична конфигурация. За нейното осъществяване са необходими достатъчен положителен заряд на ядрото и достатъчно пространство за координиране на даден вид лиганди. За по-леките р-елементи, допълнителен заряд на ядрото трябва да се индуцира от силноотрицателни лиганди, за да се привлекат d-орбитали, защото атомите на тези елементи имат малък атомен радиус и не могат да координират голям брой лиганди. Безспорен е случаят с привличане на d-орбитали от допълнителния ядрен заряд, индуциран от флуоридните йони при AlF_3 и SiF_4 и образуването на комплексите $[\text{AlF}_6]^{3-}$ и $[\text{SiF}_6]^{2-}$.

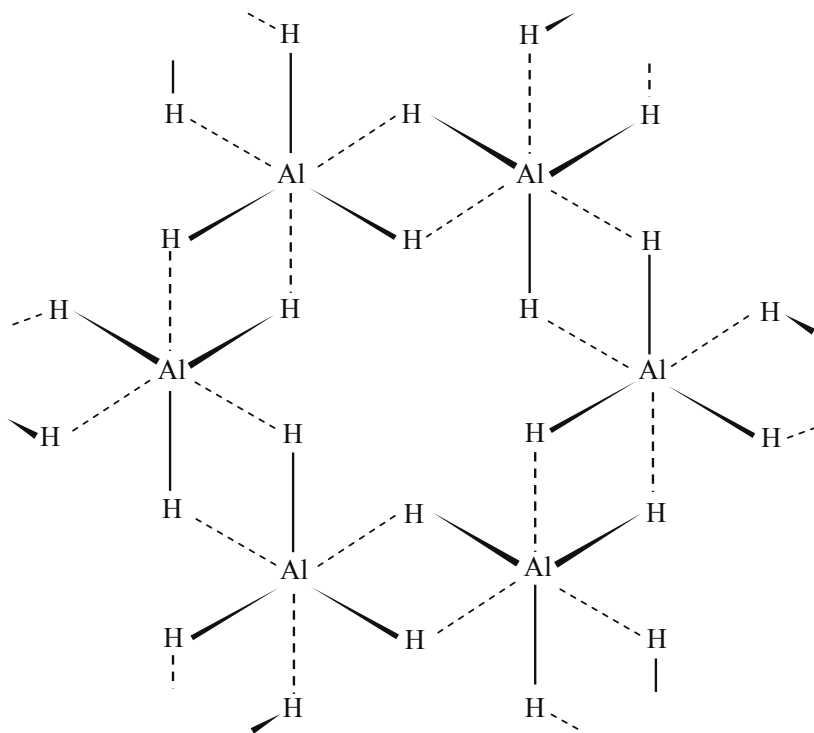


Фиг. 6. Пространствена структура на димера Al_2Cl_6

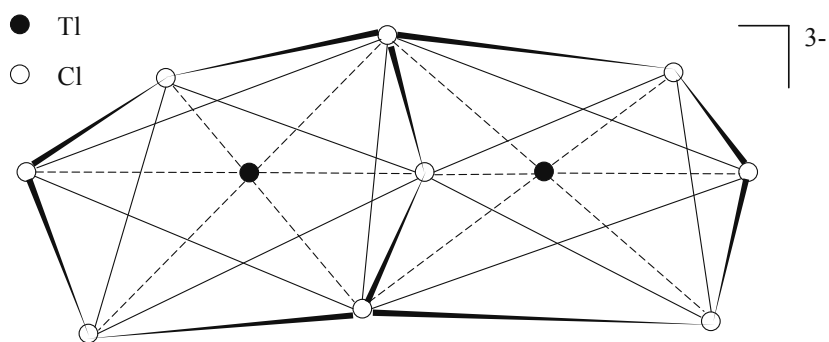
При алуминия тетраедрична конфигурация се наблюдава при неговите димерни халогениди (Фиг. 6), устойчиви до 700°C. С електроннографичен метод е показано, че връзката между двете молекули е мостова с дължина 221 pm, при което се образува ромб с ъгъл Cl-Al-Cl около 80°C, като донорните атоми са разположени перпендикулярно на плоскостта на ромба (Рипан & Четяну, 1971). Мостовите връзки между двата метални атома са еднакви по размери, малко по-дълги от преките връзки. Те представляват 4-електронни трицентрови хипервалентни връзки (Котон & Уилкинсон, 1979; Киркова, 2007), които се осъществяват по донорноакцепторен механизъм. В твърдата фаза димерите се подреждат в слоеста структура с октаедрично обкръжение на алуминиевите атоми (Фиг. 7), което се обяснява с отчасти йонния характер на връзката. Октаедрична е и структурата на полимерния хидрид $(\text{AlH}_3)_n$, която се осъществява чрез двуелектронни трицентрови връзки (Фиг. 8). От фигурата се вижда, че всеки алуминиев атом образува три такива връзки с водородни атоми от един съсед и два лежащи в горния и долния слой на полимера. В $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, изграден от хексагонално плътно подредени кислородни атоми, Al заема октаедрични празнини. В друга форма на Al_2O_3 , както и в алумосиликатите, той заема и тетраедрични празнини. При останалите елементи от IIIA група, стабилна е октаедричната конфигурация на комплекса $[\text{Tl}_2\text{Cl}_6]^{3-}$, при който две октаедрични единици имат обща тетраедрична стена (Фиг. 9). Мономерът TlH_3 не е стабилен. Ако се получи съединение с такъв състав, той всъщност представлява Tl^{I} в първа степен на окисление, свързан с комплексния йодиден анион I_3^- . Третата степен на окисление на Tl^{III} се стабилизира в тетраедричния комплекс $[\text{TlH}_4]^+$.



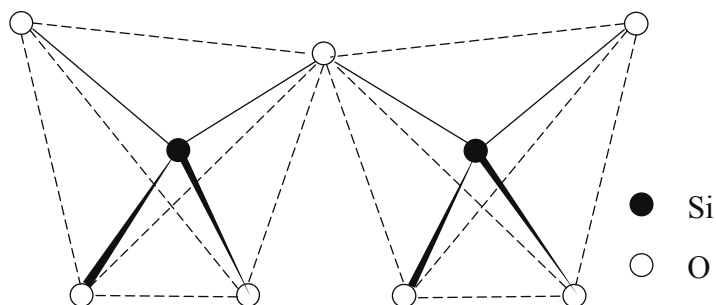
Фиг. 7. Структура на Al_2Cl_6 в твърдата фаза



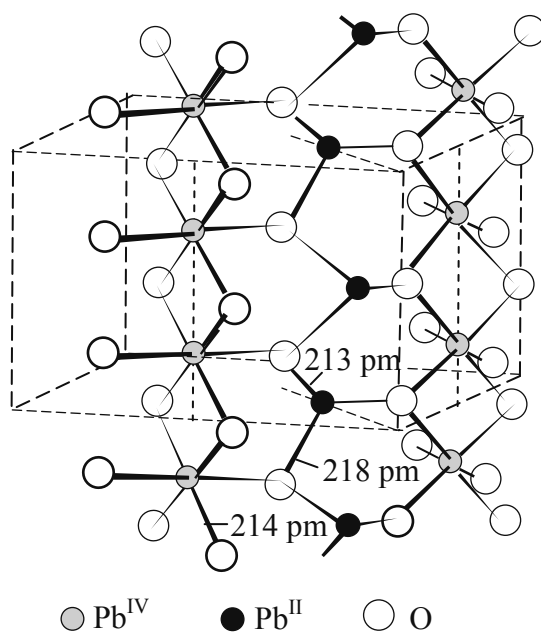
Фиг. 8. Октаедрична конфигурация на Al в полимерния хидрид $(\text{AlH}_3)_n$



Фиг. 9. Структура на диядрения талиев комплекс $[\text{Tl}_2\text{Cl}_9]^{3-}$



Фиг. 10. Два тетраедъра в силикатни структури, обобществени с един кислороден атом



Фиг. 11. Фрагмент от структурата на Pb_2O_4 ; Pb^{IV} с октаедрично обкръжение и Pb^{II} с тетраедрично с една неподелена електронна двойка

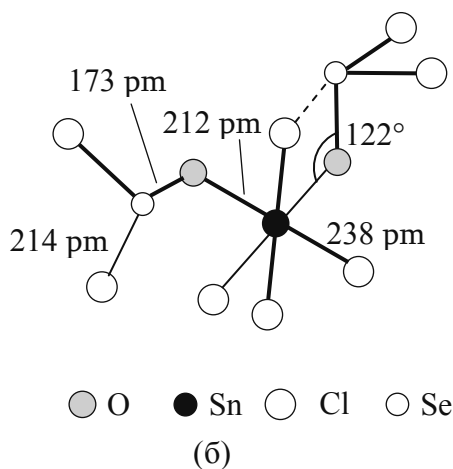
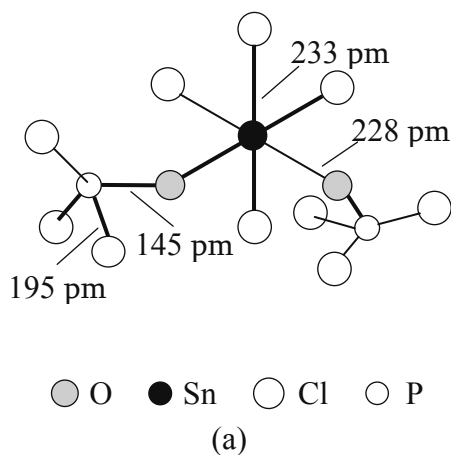
За силиция в SiO_2 и многобройните му съединения е характерна тетраедрична конфигурация, като в силикатите тетраедрите са обобществени с един (Фиг. 10), два, три и четири върха чрез кислородни атоми (Сиенко et al., 1968). От оксидите на другите елементи от IVA група (Ge, Sn, Pb), структура, аналогична на SiO_2 има само GeO_2 . Калаеният диоксид кристализира в кубична сингония тип рутил, при който всеки атом Sn е ограден с 6 кислородни атома, разположени във вид на октаедър, а всеки кислороден атом контактува с три калаени атома. Октаедрична конфигурация има и оловото в PbO_2 , който, освен като познатото съединение, участва и в смесения оксид $\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{PbO}_2 \cdot 2\text{PbO})$. На Фиг. 11 е даден фрагмент от структурата на този оксид. На нея се виждат октаедричните вериги с общи ребра на PbO_2 и тетрагоналното обкръжение на Pb и PbO, което се определя от трите връзки и една неподелена електронна двойка (Ахметов, 1988). При Ge, Sn и Pb са известни октаедрични хидроксидни комплекси, например $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$, които не се получават при Si, вероятно поради стерични причини. При тетрахалогенидите на оловото, стабилен е само PbF_4 . PbCl_4 и PbBr_4 са много нестабилни, а PbI_4 въобще не е получен. Висшата степен на окисление се стабилизира в комплекс $[\text{PbX}_6]^{2-}$, който е получен и за тетрайодида $[\text{PbI}_6]^{2-}$. Аналогични комплекси са получени и при тетрахалогенидите на Ge и Sn. Октаедрична конфигурация при калая се осъществява и при кристализация на SnCl_4 в присъствие на POCl_3 или SeOCl_2 . Получават се адукти (Фиг. 12). Адукт е съединение от два компонента, единият от които доокомплектова структурата на другия, но запазва своето обкръжение (Уелс, 1987). В случая два кислородни атома от по две молекули POCl_3 и SeOCl_2 доокомплектоват октаедричната конфигурация на калая. Това става на основа на електростатично взаимодействие, поради засиления метален характер на Sn и по-големият му атомен радиус. Всъщност това е причината и за образуването на $[\text{MX}_6]^{2-}$ комплекси при Ge, Sn и Pb. Адукт може да се получи и по донорно-акцепторен механизъм между молекули на две съединения, както е случаят при взаимодействието на BF_3 и NH_3 . Трябва да се каже, че за първия случай досега няма точен метод за разграничаване на частично ковалентния, частично йонния характер на връзката в дадено съединение (Уелс, 1987). Известна е само една формула на Полинг за определяне степента на йонност (Douglas & Alexander, 1994):

$$\text{Част на йонния характер на връзката} = 1 - \exp [-0,25 (\chi_A - \chi_B)^2],$$

където χ е електроотрицателността на елементите. Калаеният дисулфид е стабилно съединение, използвано в практиката. С неговата структура може да бъде обяснено, макар и качествено, как се осъществява ковалентният и електростатичният дял на връзките му, както и при други подобни съединения и комплекси. Калаеният

дисулфид има слоеста структура тип CdI_2 (Фиг. 13 (а)) (Гиллесли, 1975). Всеки калаен атом е ограден с шест серни атома, разположени по три в две плоскости под и над калаените атоми (Фиг. 13 (б)) (Гиллесли, 1975). Калаят използва четирите си електрона и образува с единичните електрони на двата серни атома четири връзки. Така се осъществява ковалентният дял на връзките Sn-S , като при двата серни атома остават по две неподелени електронни двойки. По-нататъшното 6-координационно обкръжение около Sn не може да стане чрез привличане на d -орбитали, както при $[\text{SiF}_6]^{2-}$, поради по-малката електроотрицателност на S -атоми от тази на флуорните. Тук обаче оказва влияние електроположителният характер на калая и атомното ядро привлича електронните двойки от двата серни атома. Това се благоприятства от по-големия му радиус, който може да ги координира. Така се осъществява йонният дял на връзката между калая и сярата. При комплексите на Ge , Sn и Pb от типа $[\text{MX}_6]^{2-}$, каквито са известни и за много други елементи, ковалентното взаимодействие е съществено и ефективният заряд на централния атом е много по-малък от M^{4+} . В литературата са известни данни за ефективния заряд на Ce^{IV} (Мартыненко & Спыцин, 1986) в хексахлоридоцерат (2-) $[\text{CeCl}_6]^{2-}$ (Дуков, 2007). Полуемпирични квантовохимични пресмятания, направени на базата на спектрални изследвания, показват, че ефективният заряд на Ce^{IV} в този комплекс не превишава +1,8. Или в този вид комплекси йоните M^{4+} и Cl^- , като такива, не съществуват. В процеса на взаимодействие те видоизменят своите електронни обвивки и макар, че необратим пренос на електрони от Cl^- към M^{4+} не става, осъществява се окислително-редукционен процес. В случая октаедричната конфигурация осигурява по-голяма термодинамична стабилност, поради по-малкото разстояние между 6-те лиганда и централния атом, отколкото 4-те в мономерите MX_4 . По-детайлното разглеждане на този проблем изисква да се вземе под внимание освен енергията на връзките, също така и енергията на промотиране на един s -електрон на p -орбитала, както и енергията на образуване на твърдата фаза. Доколкото обаче в нея не е доказано съществуването на M^{4+} , този параметър не може да се определи и използва. В случая с $[\text{PbI}_6]^{2-}$, по всяка вероятност, енергията на връзките в комплекса е достатъчна, за да компенсира енергията за промотирането на електрон от s - на p -ниво, докато в хипотетичния PbI_4 енергията на връзките Pb-I не е достатъчна за това (Котон & Уилкинсон, 1979).

От пентахалогенидите на елементите от VA група са известни всички за фосфора, а за останалите елементи – само AlF_5 , SbF_5 , BiF_5 , AsCl_5 и SbCl_5 , като AsCl_5 е много нестабилен. Всички имат структура тригонална бипирамида (Киркова, 2011) с тенденция за получаване на октаедрична конфигурация. Това става с образуване на комплекси, с мостови връзки или чрез получаване на адукти. Всички пентафлуориди са мощни акцептори на F^- , като се получават октаедрични комплекси



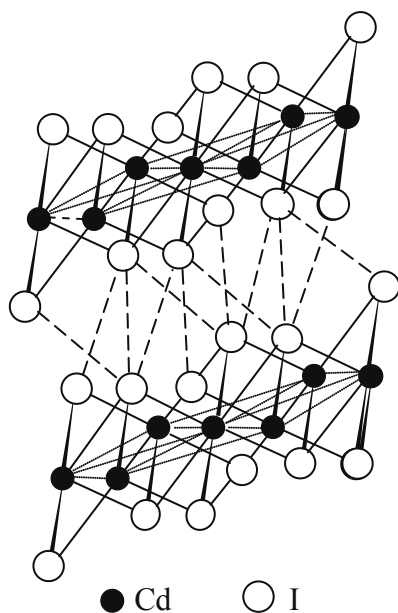
Фиг. 12. Стереохимия на Sn^{IV} в адуктите $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ (a) и $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{SeOCl}_2$ (б)

$[\text{MF}_6]^-$ (Котон & Уилкинсон, 1979). Такъв комплекс се получава и в твърдата фаза на PCl_5 , $[\text{PCl}_6]^-$. В течната фаза на SbF_5 се образуват тетрамери (Фиг. 14), които й придават голям вискозитет. В твърдата фаза на SbCl_5 антимонът си осигурява октаедрична конфигурация в присъствието на фосфорилхлорид POCl_3 , SO_2 или тетрасерен тетранитрид (S_4N_4), като се получават адуктите $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$, $\text{SbCl}_5 \cdot \text{SO}_2$ и $\text{SbCl}_5 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$. Със своите електронни двойки, кислородни или азотни атоми на тези съединения създават шестата връзка в SbCl_5 , (вж. пример на Фиг. 15) (Уелс, 1987). Свободна електронна двойка в молекулата също може да играе ролята на фактор

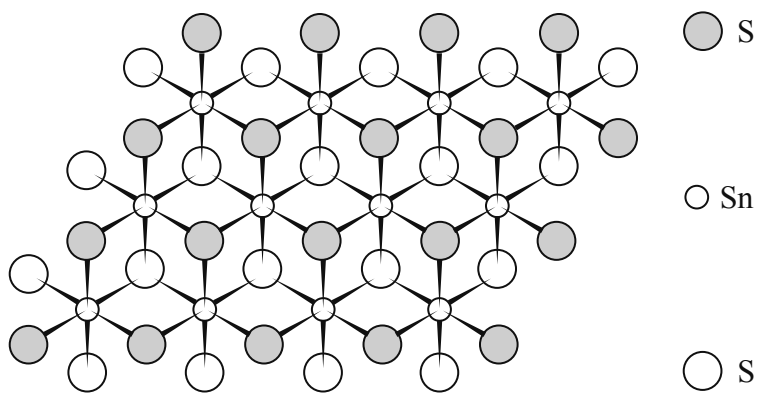
за достигане на стабилната октаедрична конфигурация. Затова молекули и йони като ClF_5 , XeO_4 , $[\text{TeF}_5]^-$ и др. имат структура квадратна пирамида, за разлика от простите пентахалогениди на елементите от VA група (Kirkova, 2011).

При елементите от VIA група SO_3 е мономер с плоска триъгълна структура, който съществува само в газова фаза (Фиг. 16 (а)). В кондензираните фази се получават тримери и полимери (Фиг. 16 (б) и (в)), изградени от по-стабилната тетраедрична конфигурация. Серният диоксид е газ с ъглова структура, която е причина за голямата му реактивоспособност, а SeO_2 е твърдо вещество, по-стабилно и с по-симетрична структура (Фиг. 17). Тя е полимерна, тъй като всеки атом Se е свързан с три кислородни атома, два от които са поделени с два съседни селенови атома. Трите кислородни атома лежат в основата на тригонална пирамида, на върха на която се намира неподелената електронна двойка при Se атом. Или селенът се намира в тетраедрична координация, която се описва с sp^3 -хибридизация (Greenwood & Earnshaw, 1984; Kirkova, 2011). Тетрахалогенидите на S, Se и Te (полониевите тетрахалогениди не са изучени), имат структура на тригонална бипирамида с една неподелена електронна двойка (Kirkova, 2011). Тя придава деформираност на структурата и определя голяма реактивоспособност на флуоридите като флуориращи агенти. С изключение на TeI_4 , останалите тетрахалогениди на S, Se и Te образуват тетрамери с октаедрично обкръжение. На Фиг. 18 е дадена за пример структурата на $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$. Тя представлява деформиран куб, изграден от четири катиона $[\text{TeCl}_3]^+$ ($\text{Te}-\text{Cl}$ 231 pm) и 4 Cl^- -аниона ($\text{Te}-\text{Cl}$ 293 pm), разположени съответно на противоположните върхове на куба. Връзките между Te и Cl имат отчасти йонен характер. От хексахалогенидите са познати само SF_6 , SeF_6 и TeF_6 . С останалите халогенни елементи хексахалогениди не се получават. При S^{VI} са известни сулфурилхалогениди (SO_2X_2), при които се стабилизира шестата степен на окисление на сярата с тези елементи. Те, обаче, са нестабилни като карбонилхалогенидите, поради новополучената по-ниско симетрична деформирана тетраедрична конфигурация (Kirkova, 2011). Сулфорилхлоридът SO_2Cl_2 , например, лесна хидролизира.

При халогенните елементи във висша степен на окисление, стабилни съединения отново са флуоридите. Известни са ClF_5 , BrF_5 , IF_5 и единственото за р-елементите съединение IF_7 . При хлора не се получава ClF_7 поради стерични причини, а при брома – поради това, че неговите съединения във висшата степен на окисление са много нестабилни (Киркова, 2007). При хлора, хлорният пентафлуорид ClF_5 и оксофлуоридите в V и VII степен на окисление (ClO_2F , ClO_3F , ClO_2F_3) са със структури, по-нискосиметрични от тетраедричната и октаедричната и са нестабилни, силно флуориращи агенти. Аналогични съединения има и при брома и йода. Изключение правят триоксидфлуоридите – AO_3F ($\text{A} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) със симетрично тетраедрично обкръжение във форма на триъгълна пирамида, в основата на която са трите



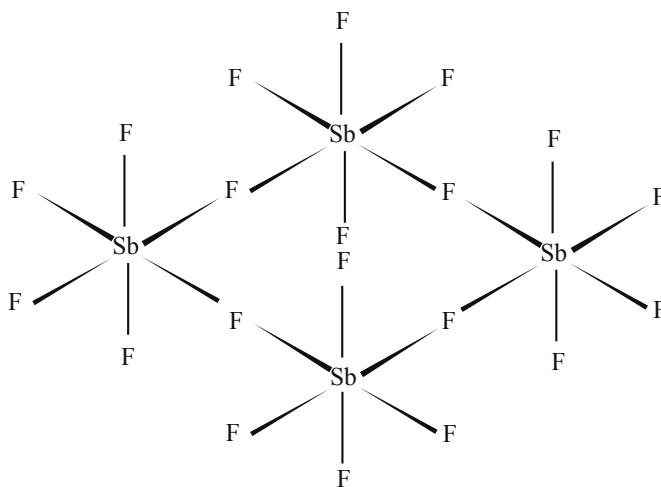
(a)



(б)

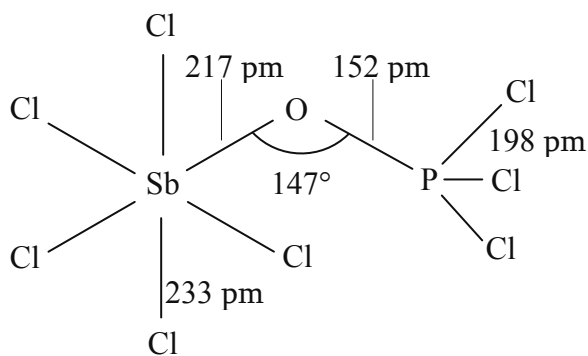
Фиг. 13. Хексагонална слоеста структура на SnS_2 тип CdI_2 (a); фрагмент от структурата на SnS_2 (б) – белите кръгчета показват атомите на сярата под плоскостта на калаените атоми, а сивите – над тази плоскост.

кислородни атома, а на върха – флуорният. При тези съединения се стабилизира седмата степен на окисление на хлора, брома и йода. Добре е изучен хлорният триоксидфлуорид (ClO_3F) (Дуков, 2007). Той е термично стабилен при 400°C , химически инертен, с незначителен диполен момент $\mu = 0,023 \text{ D}$. Изменението на енергията на Гибс при получаването му, обаче, е положителна величина ($\Delta G^\circ_{298} = 48,1 \text{ kJmol}^{-1}$), което показва термодинамична нестабилност. Или неговата стабилност се определя единствено от кинетичния фактор на симетричното подреждане на атомите. При йода е получен и йодилпентафлуорид IOF_5 , който също е стабилен с октаедрична структура (Фиг. 19). Трябва да се отбележи и характерната особеност на перйодната HIO_4 , телуровата H_2TeO_4 и антимонената H_3SbO_4 киселини. При тях, поради по-големия радиус на централния атом, допълнително се координират по две молекули вода и се получават ортоперйодна H_3IO_6 , ортотелурова H_6TeO_6 и хексахидроксоантимонена $[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ киселини. Както се вижда, при тях йодът, телурът и антимонът достигат стабилната октаедрична конфигурация.

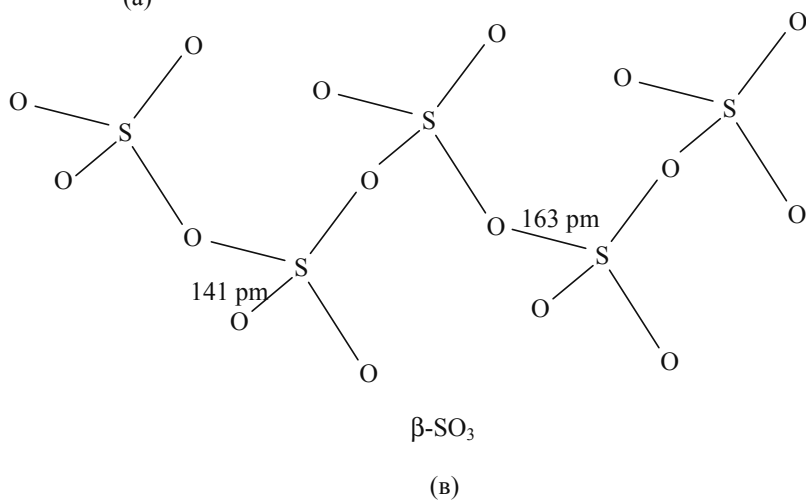
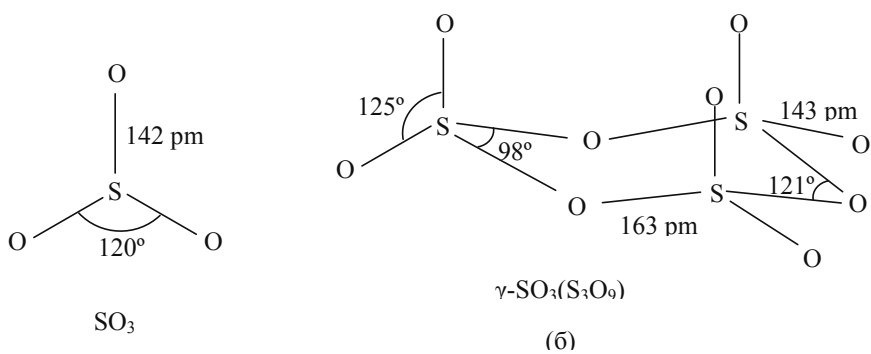


Фиг. 14. Тетрамери в течната фаза на SbF_5

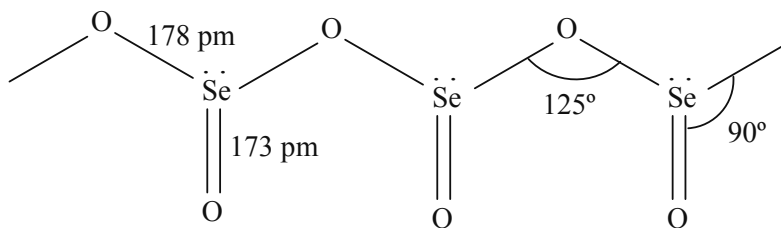
При благородните газове са характерни съединенията на ксенона, който достига шеста степен на окисление при XeF_6 , XeO_3 и H_2XeO_4 и осма степен на окисление при XeO_4 и перксеноновата киселина H_4XeO_6 . Структурата на XeO_3 е тригонална пирамида с една неподелена електронна двойка, на XeF_6 – деформиран октаедър, на XeO_4 и XeO_4^{2-} – тетраедрична, а в перксенатния анион ксенонът има правилна октаедрична структура.



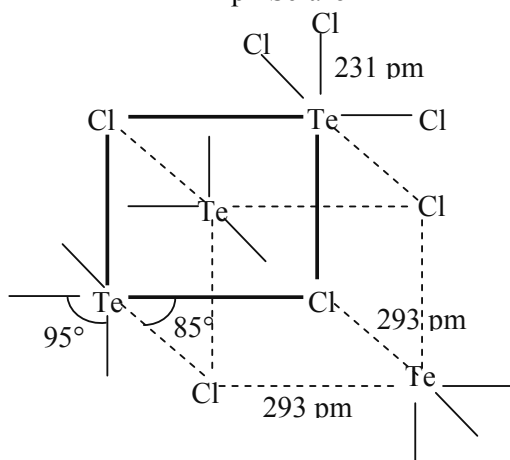
Фиг. 15. Октаедрично обкръжение на антимона в адукта $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$



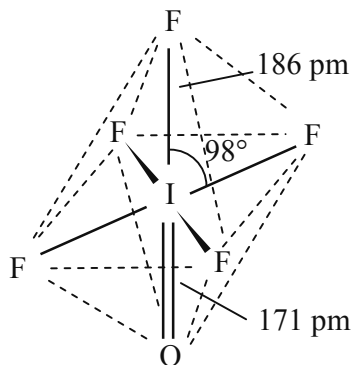
Фиг. 16. Структура на мономера SO_3 (а), тримера γSO_3 (б) и полимера βSO_3 (в)



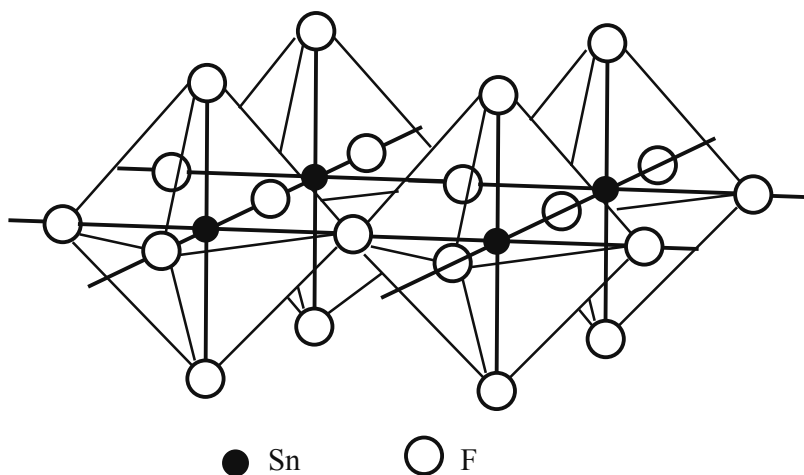
Фиг. 17. Верижна непланарна структура на $(\text{SeO}_2)_n$. Кислородните атоми са в основата на тригонални пирамиди с върхове неподелените електронни двойки при Se-атоми



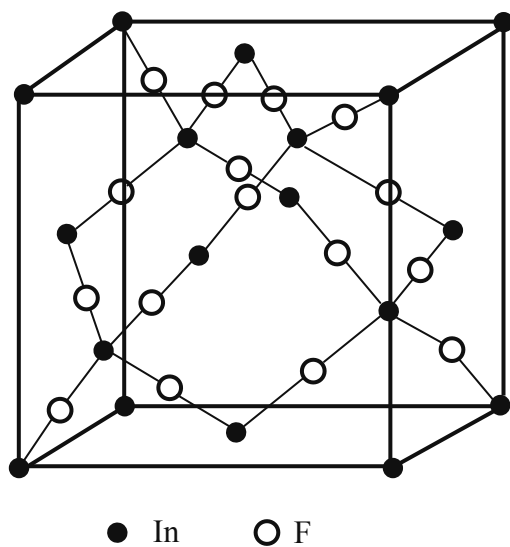
Фиг. 18. Структура на тетрамера $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$



Фиг. 19. Октаедрична структура на йодилпентафлуорида (IOF_5)



Фиг. 20. Слоести октаедрични полимери в структурата на калаения тетрафлуорид (SnF_4)



Фиг. 21. Тримерна тетраедрично полимерна структура на индиев трифлуорид (InF_3)

Общо, за много елементи след втория период е налице тенденцията за достигане на възможно най-симетричната и стабилна октаедрична структура. Това става по различен начин, което се отразява на свойствата на съединенията. Например флуоридите на Te, Sb и Sn – TeF_6 , SbF_5 и SnF_4 са изградени с октаедрични структурни единици (Ахметов, 1988). При телура това се осъществява с неговите 6 валентни електрона в октаедричната молекула TeF_6 . При SbF_5 пет електрона не стигат, затова молекулите се подреждат в тетрамери с мостови връзки (Фиг. 14). При SnF_4 това подреждане на молекулите е в слоести полимери (Фиг. 20). Към тези съединения може да се прибави и InF_3 , изграден от тетраедрични тримерни полимери (Фиг. 21). В съответствие с усложняването на структурата, свойствата на веществата се изменят съществено: TeF_6 при обикновени условия е газ, SbF_5 – вискозна течност, SnF_4 и InF_3 са кристални вещества, като SnF_4 сублимира при 700°C , а InF_3 се топи при 1170°C . Усложняването на структурата се отразява също на намаляване на разтворимостта във вода, както и на химическата им активност.

ЛИТЕРАТУРА

- Ахметов, Н. С. (1988). *Общая и неорганическая химия*. Москва: Высшая школа.
- Гиллеспи, Р. (1975). *Геометрия молекул*. Москва: Мир.
- Дуков, И. Л. (2007). *Неорганична химия*. София: Ес Принт.
- Картмелл, Э. & Фоулс, В.А. (1979). *Валентность и строение молекул*. Москва: Химия
- Кемпбел, Д. (1975). *Современная общая химия III*. Москва: Мир.
- Киркова, Е. (2007). *Химия на елементите и техните съединения*. София: Унив. изд. „Св. Климент Охридски“.
- Котон, Ф. & Уилкинсон, Д. (1979). *Основы неорганической химии*. Москва: Мир.
- Рипан, Р. & Четяну, И. (1971). *Неорганическая химия*. Москва: Мир.
- Мартыненко, Л. И. & Спицын, В. И. (1986). *Избранные главы неорганической химии*. Москва: Московский университет им. М.В. Ломоносова.
- Сиенко, М., Плейн, Р. & Хестер, Р. (1968). *Структурная неорганическая химия*. Москва: Мир.
- Уелс, А. (1987). *Структурная неорганическая химия I, II, III*. Москва: Мир.
- Хьюи, Д. (1987). *Неорганическая химия*. Москва: Химия.
- Douglas, B., McDaniel, D. & Alexander, J. (1994). *Concepts and models of inorganic chemistry*. New York: John Wiley.
- Greenwood, N.N. & Earnshaw, A. (1984). *Chemistry of the elements*. Oxford: Pergamon Press.
- Kirkova, E. (2011). Stereochemistry of some molecules and ions of the p-elements. *Chemistry*, 20, 96-129 [In Bulgarian].
- Shriver, D.F. & Atkins, P.W. (2001). *Chimie inorganique*. Bruxelles: De Boeck Université.

DEPENDENCE BETWEEN STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPOUNDS OF P-ELEMENTS

Abstract. In this paper, some examples of tetrahedral and octahedral structures are given as one of the kinetic factors that affect the stability of compounds of p-elements. The tetrahedral structure is typical for second period elements whose atoms have four valence orbitals. This configuration could be realized by different ways: acceptance of electron pairs ($[\text{BF}_4]^-$), use of 4 single electrons (CH_4), donation of electron pairs (NH_4^+), formation of hydrogen bonds (the oxygen atoms in ice). Oxides, oxide polymers, oxyanions with the general formula AO_4^{n-} and some oxyacids of the third and next periods elements also typically have a tetrahedral coordination. However, in most cases an octahedral configuration is formed. For light p-elements it is realized by sp^3d^2 -hybridization ($[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$) but for heavier elements it is formed by electrostatic interactions. The covalent and electrostatic part of bonding is explained qualitatively by the SnS_2 structure. A number of compounds of the p-block elements from the long periods, some of which form adducts, exemplify the octahedral structure.

✉ **Professor E. Kirkova,**

Department of General and Inorganic Chemistry,
University of Sofia
1 James Bourchier Blvd.
1164 Sofia, BULGARIA