

## Периодическая система химических элементов.

Порядок заполнения электронами орбиталей элементов и определяет их расположение в Периодической таблице Менделеева Д.И. (1869 г) – иллюстрации периодического закона. В настоящее время существует три формы периодической таблицы:

**Короткая форма таблицы** официально отменена ИЮПАК 1989 г. Состояла из 8 групп типических элементов, подгрупп, рядов и периодов элементов.

**Длинная форма таблицы** утверждена и рекомендована к всеобщему использованию ИЮПАК в 1989 г. Состоит из 18 групп, обозначенных вместо римских арабскими цифрами и не содержит «типических» элементов, подгрупп и рядов.

Длинная форма таблицы содержит 18 групп и семь периодов. Отдельно имеется две группы по 14 элементов - лантаноиды и актиноиды. В данной форме таблицы четыре декады d-элементов относимые ранее к вставным декадам, подобной группе, в этой таблице стали полноправными членами новых 10 групп. С официальным принятием этой формы таблицы исчезли такие понятия как типические элементы, главная и побочная группы, триады, семейства. Таблицу характеризует двуязычность (трехязычность с наличием латинских названий), наличие сведений об электроотрицательности по двум шкалам, основных физических параметров простых веществ. Внесены исправления в названия элементов со 101 по 109. В таблице содержится 114 элементов.

**Сверхдлинная форма таблицы** официально не принята. Состояла бы из 32 групп, причем 18 из них содержали бы по 2 элемента.

Для получения полной информации об элементе из таблицы необходимо уметь пользоваться теми характеристиками, которые существуют для описания свойств элементов.

1. Радиус атома это расстояние от ядра до внешней орбитали атома. Хотя абсолютные размеры атомов точно определить невозможно, геометрию атомов можно получить пользуясь понятием эффективный радиус. Эффективный радиус – это межъядерное расстояние в молекулах и кристаллах. Изменение эффективного радиуса носит периодический характер. В периодах R убывает, в группах – возрастает. Это вызвано в периодах нарастанием сил электростатического взаимодействия, в группах увеличением числа энергетических уровней. У d и f-элементов наблюдается плавное уменьшение радиуса, так называемое d и f-сжатие.

2. Энергия ионизации – это энергия, которую необходимо затратить на отрыв 1 электрона, измеряется в Дж/моль. Изменение энергии ионизации носит периодический характер. В периодах возрастает, в группах – убывает. Это вызвано в периодах – с заполнением энергетического уровня устойчивость электронных конфигураций возрастает и на отрыв 1 электрона требуется больше энергии, в группах – с нарастание количества энергетических уровней увеличивается радиус и следовательно легче оторвать электрон. **Особенность** в том, что при переходе от конфигурации

$ns^2$  к  $s^2p^1$ , от  $s^2p^3$  к  $s^2p^4$  энергия ионизации резко падает, так как заполненные и полузаполненные орбитали обладают повышенной устойчивостью.

3. Энергия сродства к электрону – это энергия, которую необходимо затратить на принятие 1 электрона, измеряется в Дж/моль, или же, это энергия ионизации отрицательно заряженного иона находящегося в основном состоянии, с образованием нейтрального атома, также находящегося в основном состоянии. Положительный знак энергии сродства к электрону означает, что для ионизации аниона необходимо затратить энергию, т.е. данный анион устойчив в свободном состоянии. При отрицательном знаке энергии сродства к электрону процесс ионизации протекает самопроизвольно и данный анион не существует в свободном состоянии.

4. Изменение энергии сродства к электрону носит периодический характер. В периодах убывает, в группах – возрастает. Это вызвано в периодах – с заполнением энергетического уровня устойчивость электронных конфигураций возрастает и на принятие 1 электрона требуется меньше энергии, в группах – с нарастанием количества энергетических уровней увеличивается радиус и следовательно труднее принять электрон.

5. Электроотрицательность – способность атома в молекуле притягивать к себе пару электронов. Впервые понятие электроотрицательности ввел Полинг Л. в 1932 г. Изменение электроотрицательности носит периодический характер. В периодах возрастает с ростом количества электронов в атомах, в группах – убывает по мере накопления электронных слоев (возрастание радиуса атома). У d и f-элементов несколько падает по периоду. Это полусумма энергии ионизации и энергии сродства к электрону. Это определение ввел Малликен как определение абсолютной электроотрицательности. Электроотрицательность зависит от партнера: Li – H и F – H. Величина электроотрицательности делит таблицу на пополам по диагонали (величина электроотрицательности близка к 2 – это амфотерные элементы) и эта диагональ: бор, кремний, мышьяк, теллур, астат характеризуется проявлением амфотерных свойств. Уменьшение электроотрицательности в группе компенсируется увеличением в периоде энергии ионизации, вследствие этого возникает это диагональное сходство по химическим свойствам (литий – магний, бериллий – алюминий, бор – кремний, сера – бром).



экранирован от действия заряда ядра внутренними электронами. К тому же атом водорода мал, его радиус составляет 0.37 А.

С другой стороны, атом водорода способен присоединять электрон, поэтому указывают на его сходство с элементами VII группы. Однако в отличие от них водород не является р-элементом. Это различие проявляется в разнице энтальпий присоединения электрона галогенов и водорода (энергия сродства к электрону = -73 кДж/моль для водорода, -333 и -350 кДж/моль для фтора и хлора, соответственно). Таким образом, водород уникален по свойствам и занимает особое место в Периодической системе.

***Уникальность водорода проявляется:***

в образовании водородной связи, величина энергии которой обычно близка к 20 кДж/моль.

в образовании особого ряда соединений – гидридов  
единственный элемент, представляющий собой горючий газ.

атом водорода содержит 1 электрон

его электронной оболочке нужно потерять или приобрести 1 электрон и он достигнет устойчивой электронной конфигурации

т.к. он состоит лишь из 1 электрона и 1 протона, он имеет очень малые размеры.

Водород - самый распространенный элемент Вселенной. По количеству в составе земной коры он стоит на девятом месте. Основная часть его находится в виде воды, меньшее количество присутствует в нефти и в составе природного газа.

Существуют водородные бактерии, которые получают энергию, утилизируя водород. В то же время имеются и микроорганизмы, выделяющие водород при метаболизме.

***Физические свойства. Разновидности водорода.*** Существуют три изотопных разновидности водорода: протий 1Н, дейтерий D - 2Н и тритий Т - 3Н, отличающиеся количеством нейтронов. Содержание дейтерия в природном водороде составляет 0-015 %, а трития в земной коре находится не более 2 кг.

Различия в химических свойствах изотопов малы, однако они заметно различаются физическими свойствами. Так называемая тяжелая вода D<sub>2</sub>O кипит при 101,3° С, плавится при 3,813° С; сверхтяжелая вода Т<sub>2</sub>О плавится при 4.5° С.

Нетоксичный газ без цвета, вкуса и запаха. Плотность его самая наименьшая – 0,0899 г/см<sup>3</sup>. Молекула водорода неполярна. Следовательно, межмолекулярное притяжение мало. Это проявляется в низких значениях температур кипения и плавления. Он обладает небольшой растворимостью в воде.

В обычных условиях водород представляет собой двухатомную молекулу Н<sub>2</sub>. Энергия ковалентной связи в этой молекуле составляет 436 кДж/моль, а следовательно образование атомарного водорода из молекулы происходит лишь при высоких температурах.

Атомарный водород, так называемый водород *in situ*, то есть в момент выделения, чрезвычайно активен, как и большинство радикальных частиц, имеющих неспаренные электроны. Атомарный водород получают действием металлов на кислоты, а также растворением водорода в некоторых металлах (платине, палладии и др.).

Малые размеры водородных молекул позволяют им легко диффундировать внутрь металла и при этом переходить в атомарное состояние, включаясь в межатомные полости металлической кристаллической решетки. К примеру, в одном объеме палладия можно растворить 850 объемов водорода. Высокая активность и большая концентрация атомарного водорода в таких металлах делают последние эффективными катализаторами гидрогенизации, что широко применяется при гидрировании непредельных органических соединений, например, в случае жиров, что используется, в частности, при получении маргарина.

**Химические свойства.** Относительная электроотрицательность водорода равна 2,2, а это означает, что водород способен реагировать как с электроположительными, так и электроотрицательными элементами. Активность водорода высока, и он энергично взаимодействует со многими элементами Периодической системы. В реакциях с более электроположительными элементами - щелочными и щелочноземельными металлами - водород выступает в качестве окислителя, а по отношению к кислороду, галогенам, сере он проявляет свойства восстановителя. В результате образуются гидриды, строение которых определяется природой входящего в их состав элемента.

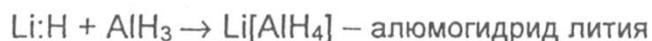
Так, с рядом переходных металлов водород дает; нестехиометрические соединения с переменным количеством водорода за счет встраивания атомов водорода в пространство между атомами металла в кристаллической решетке. Для одних металлов количество водорода не велико, например, в случае соединения  $VH_{0,6}$ . В некоторых же случаях, как уже отмечалось, количество водорода по отношению к металлу может достигать многих сотен объемов. Следовательно, такие гидриды напоминают сплавы с их переменным составом, а это в определенной мере роднит водород с металлами.

Солеобразные гидриды энергично реагируют с различными окислителями, восстанавливая их. В частности, они взаимодействуют с водой с выделением водорода, и эта реакция служит удобным методом получения водорода наряду, с другими, хорошо известными:



Гидрид кальция часто называют твердым источником водорода, поскольку 1 кг  $CaH_2$  образует с водой около 1000 л  $H_2$ .

Гидрид-ион обладает высокой донорной активностью, что вызывает образование комплексных гидридов в реакциях с электронодефицитными гидридами бора и алюминия:



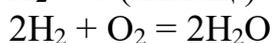
Эти гидриды как активные восстановители широко применяют в органической химии для гидрирования многих классов веществ, например, для восстановления спиртов в углеводороды:



Комплексные гидриды - потенциальные источники водорода при взаимодействии с водой, при этом на одну молекулу комплексного гидрида выделяется сразу же несколько молей водорода. Например, при действии воды на 1 кг борогидрида алюминия  $\text{Al[BH}_4\text{]}_3$  выделяется около 3800 литров газообразного водорода.

При образовании гидридов с элементами правой части Периодической системы водород выступает в роли более электроположительного партнера в образующейся ковалентной связи.

С электроотрицательными элементами, как фтор, кислород, хлор не образуются соединения ионного характера. Причина этого заключается в малой величине радиуса водородного атома, что приводит к достаточно сильному взаимодействию электронной пары химической связи с протоном-ядром атома водорода. Поэтому все гидриды этой группы, а следовательно и молекулы, содержащие в своем составе связи атома водорода с элементами-органогенами, представляют собой ковалентные соединения.



В свою очередь, степень полярности связи элемент-водород в ковалентных гидридах и ее способность к поляризации определяет свойства этих соединений. В частности, неполярная связь углерод-водород сообщает гидрофобный характер тем участкам органических молекул, в которых она находится. Таким образом, алкильные группы биомолекул, построенные посредством неполярных связей углерод-водород и углерод-углерод, ответственны за гидрофобные свойства водных растворов биосред.

Восстановление оксидов и ненасыщенных органических соединений.



$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$  при температурах = 180<sup>0</sup>С и наличии катализатора Ni, Pt.

**Катион водорода.** В водном растворе не существуют свободные ионы  $\text{H}^+$ . поскольку они находятся полностью в гидратированном состоянии. В первую зону гидратации попадает одна молекула воды и образуется катион оксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  (с тремя равноценными ковалентными связями Н-О). Во второй зоне гидратации этот катион окружается (при комнатной температуре) еще тремя молекулами воды, за счет водородных связей, и образуется тригидрат катиона оксония  $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (иногда пишут  $\text{H}_9\text{O}$ , что представляется не вполне корректным). Свободные катионы водорода

(фактически протоны - ядра атома протия) на ~ 80 % составляют первичное космическое излучение (остальные 20 % - это  $\alpha$ -частицы  $\sim$ He).

**Вода.** Наиболее значимым гидридом является вода. Ее количество на земле достигает  $10^{18}$  т. Это единственное соединение, существующее в природных условиях в виде трех агрегатных состояний.

Лишь в 1860г. Станиславо Канницаро установил формулу воды  $H_2O$ ; при обычных условиях вода ассоциирована за счет водородных связей, т. е. молекулы связаны в ассоциаты (1-120) (при 20 °С степень ассоциации составляет  $\sim$ 4).

Природные воды содержат различные примеси. Дождевая вода и снег несут в себе пыль растворенные газы - кислород, азот и диоксид углерода, а часто и следы нитрата аммония; ключевая (родниковая), речная и грунтовая воды содержат до 0.01-0,2 % растворенных веществ, например солей кальция и магния. В морской воде содержание растворенных веществ обычно составляет 3.5 % (в Балтийском море 1 %, в Мертвом море 30 %). Большие водные поверхности влияют на климат Земли, так как вода при нагревании на 1К поглощает и при охлаждении на 1 К выделяет больше теплоты, чем любое другое вещество. Почти 71 % поверхности Земли покрыто водой или льдом. Из всех запасов природной воды 97,2 % приходится на мировой океан, 2,15 % - на ледники и ледовые покрытия и только 0.63 % воды содержится в зонах вечной мерзлоты. Человеческий организм на 60-70 % состоит из воды. Питьевая вода вырабатывается из природных вод. Она должна быть прозрачной и бесцветной, не иметь запаха, содержать растворенный кислород и не содержать болезнетворных бактерий. Обезвреживание (стерилизация) питьевой воды проводят, либо хлорированием (старый способ), либо озонированием (современный. пока еще дорогой способ) с предварительной биоочисткой. Если в воде имеется примесь железа, то ее удаляют продуванием воздуха (иногда с добавлением известкового молока). Образующийся метагидроксид железа  $FeO(OH)$  отделяется на гравийном фильтре; аналогично выделяют из воды примесь ионов  $Mn^{2+}$ . Избыточный диоксид углерода  $CO_2$ , также необходимо удалять (при повышенной кислотности разрушается материал водопроводной системы). Для этого воду пропускают через слой негашеной извести  $CaO$  или слой смеси  $MgO+CaCO_3$ . Для удаления неприятных запахов воду фильтруют через слой активного угля.

Кристаллизационная вода входит в состав кристаллогидратов солей, например  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ . Природа химической связи между основным веществом и водой изменяется от ковалентной связи в аквакомплексах (лигандом являются молекулы  $H_2O$ ) до водородной связи и межмолекулярного взаимодействия в аддуктах - гидратах, таких как гидрат сульфата тетрааквамеди(II)  $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$ . Один из методов обнаружения воды основан на переходе под действием воды белого  $CuSO_4$  в медный купорос, окрашенный в синий цвет.

**Физические свойства.** Чистая вода не имеет цвета, вкуса и запаха, в толстых (более 5 м) слоях вода окрашена в голубой цвет. Вода – ковалентное

молекулярное соединение, в каждой молекуле атом кислорода имеет две неподеленных пары электронов. Это объясняет изогнутую структуру молекулы воды с тетраэдрическим углом м/у связями. Вода прозрачная жидкость без цвета. Она обладает целым рядом аномальных свойств:

1. его совершенно невозможно получить в чистом виде. Чистая вода всегда является смесью легкой воды и малых количество тяжелой и сверхтяжелой воды.

2. при нагревании от 0 до 4°C объем воды не увеличивается, а уменьшается и, максимальная плотность достигается не точке замерзания, а при 4°C.

3. При замерзании вода расширяется, а не сжимается как все другие тела, плотность ее уменьшается.

4. Температура замерзания воды с увеличением давления понижается, а не повышается.

5. Удельная теплоемкость воды чрезвычайно велика по сравнению с удельной теплоемкостью других веществ.

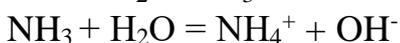
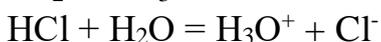
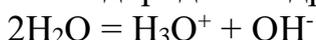
6. Вследствие большой диэлектрической постоянной вода обладает большей растворяющей и диссоциирующей способностью в сравнении с другими жидкостями.

7. У воды самое большое поверхностное натяжение из всех жидкостей:  $75 \times 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>.

Одной из причин аномалий – являются особенности строения молекулы воды и способности к сильному взаимодействию. Именно благодаря аномальным свойствам воды обеспечивается сохранность жизни на земле. Вода может существовать в трех агрегатных состояниях. В жидком состоянии она существует именно в тех температурных интервалах, которые подходят для жизненных процессов. При замерзании вода превращается в лед и ее объем увеличивается на 10%. Замерзание идет сверху вниз, т.к. лед легче воды. Эта особенность имеет большое значение для жизни обитающих в водоемах организмов. Если бы лед был тяжелее воды, водоемы бы промерзли до дна, и жизнь бы в них прекращалась.

Высокая удельная теплоемкость воды, медленное нагревание и охлаждение наряду с другими факторами определяет суточные, годовые и часовые колебания температуры океанов и озер. Эти колебания определяют различия в температурном режиме почв, оказывают сильное влияние на жизнь водных и почвенных организмов. Присутствующий в атмосфере водяной пар играет роль фильтра для солнечной радиации, а поверхностные воды - буферной системой, смягчающей действие экстремальных температур. Вода является главным фактором определяющим климат на поверхности Земли. Главная роль воды состоит в том, что она является средой и источником водорода для жизненных процессов. Вода - единственный источник, выделяемый в атмосферу при фотосинтезе. Вода составляет 89-90% массы растений и 75% массы животных, 65% массы человеческого тела.

**Химические свойства.** Прежде всего, она важна как универсальный растворитель, необходимый для протекания биохимических реакций. Вода прекрасно растворяет многие ионные и полярные ковалентные соединения. Кроме того, сама вода способна выполнять каталитические функции, на что уже давно обратили внимание. Например, сухой хлористый водород не реагирует с аммиаком и металлами. Металлический натрий не горит в сухом хлоре, а алюминий не взаимодействует с иодом, однако добавление воды вызывает бурную реакцию между ними. Таких примеров известно множество, и это позволяет считать воду самым универсальным катализатором. Далее, вода, с точки зрения кислотно-основных свойств, представляет собой истинный амфолит, так как содержит равное количество катионов водорода и гидроксильных анионов.



Вода вступает в химическое взаимодействие со многими простыми и сложными веществами. В частности, следует отметить реакции гидролиза, идущие без изменения степеней окисления.

Среди реакций гидролиза значимыми для биосистем являются гидролитические процессы с солями, входящими в состав биосред, а также гидролиз полипептидов, липидов, нуклеотидов. Обратимый гидролиз молекулы аденозинтрифосфата (АТФ) является ключевой реакцией биоэнергетики.

Еще одно важное свойство воды - ее донорная активность, вызванная присутствием у атома кислорода неподеленных электронных пар. Окислительно-восстановительные превращения воды определяются двумя полуреакциями:

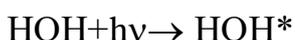


Вода окисляет металлы расположенные до олова с образованием оксидов (щелочно-земельные и другие металлы до олова) и гидроксидов (щелочные металлы).

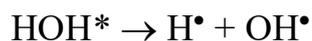
Вода является важным восстановителем в биохимических реакциях.

**Радиолиз воды.** Помимо гетеролитической диссоциации воды возможно и ее гомолитическое разложение, которое не идет при обычных условиях, так как стандартная энтальпия разложения воды на кислород и водород составляет +575 кДж/моль, то есть молекула воды обладает высокой термодинамической стабильностью. Однако воздействие сильных источников энергии ультрафиолетового и  $\gamma$ -излучения может вызвать распад воды при обычных температурах. Распад воды под действием радиации лежит в основе химизма лучевого поражения. При этом будут параллельно происходить два процесса: возбуждение молекул воды и выброс электрона:

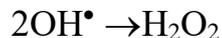
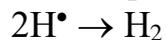
1. Поглощение  $\gamma$ -кванта молекулой воды и ее переход в возбужденное состояние:



2. Далее возможен гемолитический распад возбужденной молекулы воды:



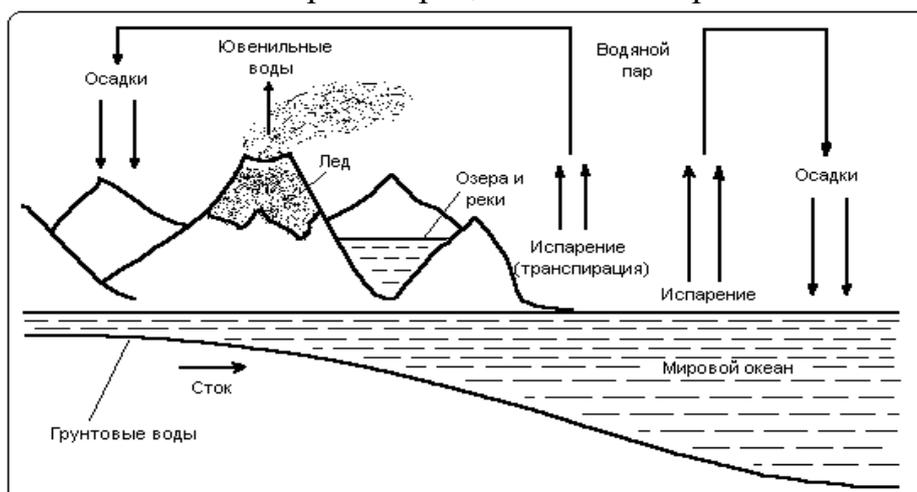
3. Образовавшиеся свободные радикалы могут претерпевать следующие превращения:



Из их числа последняя реакция - рекомбинация с образованием - не вызывает каких-либо нежелательных эффектов. Две же первые приводят к появлению в плазме или тканях активного восстановителя - водорода и сильного окислителя - перекиси водорода, могут атаковать молекулы биосубстрата (ферментов, нуклеиновых кислот, липидов клеточных мембран и др.) и приводить их к чтимым трансформациям. Однако не следует забывать, что атомарный водород и гидроксильный радикал - еще более активные восстановитель и окислитель, соответственно.

Таким образом, нарушаются кислотно-основной и окислительно-восстановительный баланс биосред. Надо помнить, что один  $\gamma$ -квант может вызвать разложение более одной молекулы воды. В частности, при его энергии 100 эВ при комнатной температуре распадается от шести до восьми молекул воды. При этом и соотношение продуктов радиолиза будет изменяться так как они возникают в результате серии превращений.

**Круговорот воды.** Заключается преимущественно в испарении воды с поверхности суши и моря, ее переносе с воздушными массами, конденсации паров и выпадении осадков. Кроме того, в этом процессе участвуют ювенильные воды недр, извергающиеся на поверхность суши, воды поверхностного стока и транспирационная влага растений.



На Земле выделяют два основных круговорота: большой (геологический) и малый (биотический). Большой круговорот длится сотни тысяч или миллионы лет. Он заключается в том, что горные породы подвергаются разрушению, выветриванию, а продукты выветривания, в том числе растворимые в воде питательные вещества, сносятся потоками воды в Мировой океан. Здесь они образуют морские напластования и лишь частично

возвращаются на сушу с осадками, с извлеченными человеком из воды организмами. Крупные медленные геотектонические изменения, процессы опускания материков и поднятия морского дна, перемещения морей и океанов в течение длительного времени приводят к тому, что эти напластования возвращаются на сушу, и процесс начинается вновь.

Малый круговорот, являясь частью большого, происходит на уровне биогеоценоза и заключается в том, что питательные вещества почвы, вода, углерод аккумулируются в веществе растений, расходуются на построение тела и жизненные процессы как их самих, так и организмов-консументов. Продукты распада органического вещества почвенной микрофлорой и езофауной (бактерии, грибы, черви, моллюски, насекомые, простейшие и др.) вновь разлагаются до минеральных компонентов, опять-таки доступных растениям и вновь вовлекаемых ими в поток вещества.

Круговорот химических веществ из неорганической среды через растительные и животные организмы обратно в неорганическую среду с использованием солнечной энергии химических реакций носит название биогеохимического цикла, все она протекают в природе на уровне биогеоценоза. От того, насколько регулярно осуществляется круговорот любого элемента, зависит продуктивность биогеоценоза, что имеет особое значение для сельскохозяйственного производства и выращивания лесов. Так, в кислых средах, характерных для торфяных почв, фосфор связывается в комплексы с алюминием, железом, марганцем и становится недоступным для растений. В этом состоит причина низкой продуктивности торфяных почв. В сельском хозяйстве применяется известкование почв с целью снижения их кислотности, повышения доступности фосфора растениям.

Вмешательство человека так или иначе нарушает процессы круговорота. Например, вырубка лесов или повреждение ассимиляционного аппарата растений промышленными выбросами приводит к снижению интенсивности усвоения углерода. Избыток органических элементов в воде вследствие поступления в нее промышленных стоков приводит к эвтрофикации водоемов и перерасходу растворенного в воде кислорода, что исключает возможность существования здесь аэробных организмов. Сжигая ископаемое топливо, фиксируя атмосферный азот в продуктах производства, связывая фосфор в детергентах, человек как бы замыкает на себя круговорот элементов, что нередко вынуждает его полностью управлять химией окружающей среды.

В отличие от скорости большого (геологического) круговорота скорость круговоротов (или время переноса) биогенных элементов значительно меньше. Считается, что время переноса атмосферного углерода составляет около 8 лет, так как ежегодно в наземных экосистемах в круговорот вовлекается примерно 12% содержащегося в воздухе диоксида углерода. Общее время круговорота азота оценивается более чем в 110 лет, кислорода - в 2500 лет.

**Пероксид водорода.** Формула и строение. Молекула пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  содержит пероксогруппу  $-\text{O}-\text{O}-$ ; степени окисления элементов:  $\text{H}^{+1} \text{O}^{-1}$ .

**Свойства.** В чистом (свободном от воды) виде пероксид водорода представляет собой светло-голубую жидкость. Очень взрывоопасен. В продажу поступает обычно 30 %-ый водный раствор, называемый пергидролем, или 3 %-ый раствор. На свету и под действием катализаторов (пыль, кровь, платина) пероксид водорода легко разлагается  $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ . Проявляет сильные окислительные свойства в кислотной среде, в виде чистого вещества или ~ концентрированного раствора пероксид водорода опасен в обращении, так как вызывает ожоги кожи (белые пятна, которые через некоторое время исчезают).

**Дейтерий.** Символ D или  $^2\text{H}$  (тяжелый водород). Относительная атомная масса 2,0141. В свободном состоянии дейтерий существует в виде молекул  $\text{D}_2$  которые вдвое тяжелее молекул протия; химические свойства дейтерия и протия схожи, хотя дейтерий реагирует медленнее.

Тяжелая вода (оксид дейтерия)  $\text{D}_2\text{O}$ . Это изотопная разновидность воды. В природных водах массовое отношение между  $\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  равно 1:5500 (указанное соотношение предполагает, что весь дейтерий находится в виде тяжелой воды  $\text{D}_2\text{O}$ , хотя в действительности имеется смесь  $\text{D}_2\text{O}$  и полутяжелой воды  $\text{HDO}$ ). Т. пл.  $3,813^\circ\text{C}$ , т. кип.  $101,43^\circ\text{C}$ , плотность  $1,105 \text{ г/см}^3$ . Ядовита, вследствие худших (по сравнению с обычной водой) растворяющих свойств. Используется как теплоноситель и замедлитель нейтронов в ядерных реакторах.

**Тритий.** Символ T или  $^3\text{H}$  (сверхтяжелый водород). Радиоактивный элемент, получается в ядерных реакциях. В природе образуется в верхних слоях атмосферы при соударении нейтронов высокоэнергетического (космического) излучения и атомов, например азота. При радиоактивном распаде тритий испускает  $\beta$ -частицы и переходит в  $^3\text{He}$  (период полураспада 12,34 года). Известна и сверхтяжелая вода  $\text{T}_2\text{O}$  с Т. пл.  $4,5^\circ\text{C}$ .

## **s-Металлы.**

### ***Структура и свойства s-металлов.***

S-элементами называются элементы первой и второй групп, а также гелий, который находится в 8 группе периодической таблицы. Все они кроме водорода и гелия являются металлами. Металлы первой группы называются щелочными, металлы второй группы, за исключением бериллия, называются щелочноземельными. Франций, завершающий первую группу и радий завершающий вторую группу являются радиоактивными элементами.

*Структура.* Все s-металлы имеют на внешнем валентном электронном уровне по 1 или 2 электрона. Они обладают способностью легко отдавать эти электроны, образуя устойчивые ионы, с устойчивой электронной конфигурацией благородных газов. Поскольку s-металлы высоко электроположительны, т.е. легко отдают свои электроны, они не встречаются в природе в свободном виде. Однако их ионы широко распространены в природе.

Таблица. 1.

Содержание s-металлов в земной коре.

<b>Металлов и катионов металлов</b>	<b>Содержание земной коре в 10<sup>4</sup>%</b>
Литий	20
Натрий	23000
Калий	21000
Рубидий	90
Цезий	3
Франций	Отсутствует
Бериллий	2,6
Магний	23000
Кальций	41000
Стронций	370
Барий	500
Радий	6x10 <sup>-7</sup>

***Физические свойства.*** Так как в периоде нарастает значение энергии ионизации и электроотрицательности, то металлы первой группы намного легче отдают свой электрон, образуя ион, чем металлы второй группы. В обеих группах происходит убывание значения энергии ионизации и электроотрицательности при перемещении от лития к цезию, от бериллия к барию, так как увеличивается размер атом и внешние электроны становятся все более экранированными от ядра. Вследствие этого, нарастают металлические свойства. Все s-металлы при комнатной температуре и нормальном давлении находятся в твердом состоянии и имеют металлическую кристаллическую решетку. Так как на внешнем электронном уровне s-металлов находятся по 1 или 2 электрона, то плотность «электронного газа» в кристаллической решетке достаточно мала. Вследствие этого, металлы первой группы очень мягкие и имеют малое

значение плотности по сравнению с другими металлами. Литий, натрий, калий легче воды и плавают на ее поверхности, реагируя с ней. Металлы второй группы тверже, чем металлы первой группы. Они имеют сравнительно более высокие значения плотности, хотя гораздо меньшую, чем у d-металлов. Низкие температуры кипения и плавления также непосредственно связаны с особенностями их кристаллической решетки.

**Таблица. 2**

Физические свойства s-металлов.

Металл	T кип., °C	T пл., °C	Плотность, кг/м <sup>3</sup>
Литий	1347	180	534
Натрий	883	97	971
Калий	774	63,8	862
Рубидий	688	39	1532
Цезий	678	28	1873
Франций	677	27	-
Бериллий	2970 (повыш. давлении.)	1278	1847,7
Магний	1090	649	1738
Кальций	1484	839	1550
Стронций	1384	769	2540
Барий	1637	729	3594
<b>Радий</b>	1140	700	5000

***Реакционная способность s-металлов. Химические свойства.***

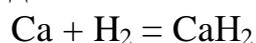
Металлы первой и второй группы существуют в соединениях во вполне определенных состояниях окисления +1 и +2, металлы легко окисляются, образуя одно- и двухзарядные ионы. Легкость окисления характеризует их как сильных восстановителей, вследствие этого наиболее характерными являются реакции с сильными окислителями (галогенами).

Однако их нельзя использовать в качестве восстановителей в водных растворах, т.к. они бурно реагируют в первую очередь с водой, образуя щелочи или оксиды металлов. В неводных средах они восстанавливают неметаллы и некоторые соединения, например, аммиак.

1. Реагируя кислородом образуют смесь оксидов различного состава (оксиды и пероксиды). Например,  $\text{Na} + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O} (180^\circ\text{C}) + \text{Na}_2\text{O}_2(300^\circ\text{C}) + \text{NaO}_2 (300^\circ\text{C})$

***Вследствие этого, необходим контроль по температуре для получения оксидов нормального строения.***

2. Реагируя с водородом, за исключением бериллия, образуя гидриды.



3. Реагирует с галогенами.  $2\text{Na} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl}$

4. Реагируя с азотом металлы второй группы и литий, образуют нитриды.  $6\text{Li} + \text{N}_2 = 2\text{Li}_3\text{N}$

5. Реагируя с серой, образуют сульфиды.  $2\text{Na} + \text{S} = \text{Na}_2\text{S}$

6. Реагируя с углеродом, образуют карбиды (ацетилениды).

Ион  $[C\equiv C]^{2-}$ .  $2Na + 2C = Na_2C_2$

7. Реагируя с кислотами, образуют соли. Металлы первой группы реагируют со взрывом, у металлов второй группы реакционная способность нарастает с ростом порядкового номера.

8. Органические соединения. Металлы первой группы замещают водород, в органических кислотах образуя соли ( $CH_3COONa$ ). Магний образует металлоорганические соединения типа  $CH_3MgBr$  (реактив Гриньяра).

9. Растворимость солей металлов первой и второй группы:

1) все соли металлов первой группы растворимы (исключение фторид лития),

2) соли металлов второй группы имеющие анион с зарядом  $-1$  (хлориды, бромиды, иодиды, нитраты) растворимы, за исключением фторидов и гидроксидов,

3) соли металлов второй группы, имеющие анион с зарядом  $-2$ , как правило нерастворимы (сульфаты, карбонаты, хроматы  $CrO_4^{2-}$ ), исключение некоторые соли магния и кальция.

4) Нитраты металлов первой группы и соли металлов второй группы имеют тем большую растворимость, чем ниже в группе расположен металл. Исключением являются металлы обеих групп, карбонаты металлов первой группы и гидроксиды металлов второй группы.

**Качественный анализ на s-металлы по окрашиванию пламени.**

Металлы первой группы и некоторые металлы второй группы имеют характерную реакцию окрашивания пламени.

### Таблица 3

Цвет пламени при качественном анализе на наличие s-металлов.

Металл	Цвет пламени
Литий	Алая
Натрий	Золотисто-желтая
Калий	Сиреневая (фиолетовая)
Рубидий	Красная
Цезий	Голубая
Кальций	Кирпично-красная
Стронций	Малиновая
Барий	Яблочно-зеленая

### D – элементы. Переходные элементы.

Понятие переходные элементы обычно используются в упрощенном смысле для обозначения любого из d – или f – элементов. Эти элементы действительно занимают промежуточное положение между электроположительными s-элементами и электроотрицательными p-элементами. Переходными элементами называются элементы с частично заполненными d – и f – орбиталями. Это определение исключает медь и цинк, но данные элементы обладают свойствами характерными для переходных элементов.

d-элементы образуют в таблице Менделеева три переходных ряда в 4, 5, 6 периодах.

*Первый ряд.* Он включает в себя 10 элементов от скандия до цинка, характеризующихся застройкой внутренней d-орбитали. Заполнение электронами электронных подуровней данных элементов протекает в следующей последовательности:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^n 3d^n$ . Заполнение подуровня  $4s^n$  раньше  $3d^n$  объясняется меньшим значением энергии данного уровня. Следует отметить две аномалии: Cr и Cu имеют всего по 1 электрону на  $4s^n$ . Это связано с наибольшей устойчивостью полузаполненных и полностью заполненных орбиталей, по сравнению с частично заполненными.

**Физические свойства.** Все d-элементы являются металлами. Большинство из них имеет характерный металлический блеск. Прочность их по сравнению с s-элементами значительно выше. Они прочны, тягучи, ковки. В целом характеризуются высокими температурами кипения и плавления.

*Таблица 5*

Физические свойства некоторых d-металлов.

Элемент	T кип., °C	T пл., °C
Титан	3260	1670
Железо	3000	1540
Ванадий	3450	1900

Это объясняется прочностью металлической связи, т.к. d-элементы могут поставлять не только внешние, но и предвнешние электроны в «электронный газ». D-элементы характеризуются более высокими значениями плотности по сравнению с другими металлами, т.к. атомные радиусы не велики и в ряду практически не изменяются. Эти элементы – это хорошие проводники электрического тока, особенно хром, молибден и ванадий, имеющие электронную конфигурацию  $d^5 s^1$ , чем имеющие электронную конфигурацию  $d^5 s^2$ .

**Химические свойства.** Электроотрицательность и энергия ионизации металлов первого переходного ряда увеличиваются направлении от скандия до цинка. Это означает, что металлические свойства постепенно ослабевают в указанном направлении. Такое изменение свойств проявляется и в дальнейшем: возрастает окислительно-восстановительный потенциал от отрицательных к положительным значениям. Для всех за исключением меди значения отрицательны, поэтому они вытесняют водород из кислот и образуют водные растворы, содержащие ионы этих металлов. Однако некоторые из них медленно реагируют с минеральными кислотами, по причине образования оксидной защитной пленки на поверхности металла (титан, хром, ванадий).

d-элементы и их соединения обладают рядом свойств:

- **Образование соединений внедрения.** D-элементы образуют соединения внедрения с неметаллами имеющими небольшие атомные радиусы водород, углерод, азот. Своё название они получили по тому, что считается, что неметаллические атомы проникают в междоузлья

металлической решетки. Однако в настоящее время установлено, что структура данных соединений отличается от структуры исходных металлов. Соединения внедрения обычно имеют нестехиометрический состав и металлы находятся в них в своих степенях окисления.  $TiH_{1,7}$ ,  $PdH_{0,6}$ ,  $VH_{0,5}$ ,  $TiC$ ,  $TiN$ ,  $VN$ . Эти соединения имеют большую твердость, высокую температуру плавления и являются хорошими проводниками.

- Переменные состояния окисления. Для d-элементов характерно наличие несколько состояний окисления. Число их нарастает при переходе от скандия до цинка и достигнув максимума у марганца и вновь убывает.

Таблица 6.

Формы устойчивых оксидов d-металлов первого ряда.

Элемент / степень окисления	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Sc			$Sc_2O_3$				
Ti			$Ti_2O_3$	$TiO_2$			
V			$V_2O_3$		$V_2O_5$		
Cr			$Cr_2O_3$			$CrO_3$	
Mn		$MnO$		$MnO_2$			$Mn_2O_7$
Fe		$FeO$	$Fe_2O_3$				
Co		$CoO$	$Co_2O_3$				
Ni		$NiO$					
Cu	$Cu_2O$	$CuO$					
Zn		$ZnO$					

В таблице приведены устойчивые оксиды, но данные элементы могут образовывать и неустойчивые оксиды. Например, марганец в степенях +1, +3, +5, +6.

- Парамагнетизм. Катионы и соединения d-элементов обычно парамагнитны. Это значит, что ионы и соединения, будучи помещены в магнитное поле, втягиваются им, т.е. перемещаются по направлению возрастания напряженности магнитного поля. Неспаренные электроны, вращаясь вокруг ядра создают собственный магнитный момент и он тем больше, чем больше количество неспаренных электронов. Поэтому в первом ряду марганец двухвалентный, железо трехвалентное имеющие по 5 неспаренных электронов обладают самыми большими магнитными свойствами. В том же ряду Co, Ni, Fe обнаруживают свойство ферромагнетизма – разновидность парамагнетизма при которой металл сохраняет намагниченность после устранения внешнего магнитного поля. Диамагнетики – вещества выталкиваемые магнитным полем, перемещающиеся по направлению ослабления напряженности магнитного поля. Они не содержат неспаренных электронов. Это ионы s-элементов.

- Образование комплексов. Это одно из важнейших свойств d-элементов. Комплексный ион образуется в том случае, когда одна или

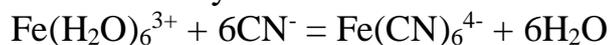
несколько молекул или ионов отрицательно заряженных, присоединяются к центральному атому в результате, образуя координационные связи.

$K_3[Fe(CN)_6]$  – гексацианоферрат калия

$[Fe(H_2O)_6]Cl_3$  – хлорид гексаакважелезо (III)

Центральный атом – d-элемент; лиганды – циано, аква; внутренняя сфера -  $[Fe(H_2O)_6]$ ; внешняя сфера -  $K_3$ ; координационное число равно числу лигандов.

Комплексные ионы могут быть электронейтральными, положительно- и отрицательно-заряженными. Заряд этот делокализован по всему иону и равен сумме зарядов лигандов и центрального атома. Простые лиганды ( $H_2O$ ,  $CN^-$ ,  $NH_3$ ) или монодентантные. Существуют бидентантные и тридентантные лиганды. Геометрическая форма комплекса зависит от координационного числа центрального атома. Комплексы с к.ч.=2 – линейны, с к.ч.=4 – тетраэдр или плоский квадрат, к.ч.=6 – октаэдр. Мерой устойчивости комплекса служит константа устойчивости:



$$K_{уст.} = [Fe(CN)_6]^{4-} / [Fe(H_2O)_6]^{3+}[CN^-]^6$$

$$K_{нестойкости} = 1/K_{уст.}$$

- Образование окрашенных соединений. Соединения d-элементов имеют различные окраску. Например титан (III) – (пурпурная), ванадий (III) – (зеленая), хром (III) – (фиолетовая). Это объясняется тем, что различные вещества отражают определенные длины волн.

- Способность катализировать реакции. Выступают в роли катализаторов во многих химических реакциях, благодаря наличию в структуре d-электронов.

### **Тяжелые переходные металлы.**

Это элементы 5 и 6 периодов, 2 и 3 ряд переходных элементов. Они имеют много общего с элементами первого ряда. Они все металлы, все склонны к комплексообразованию. В тоже время тяжелые металлы более тугоплавки, проявляют в соединениях более высокие степени окисления.

**В природе.** Из 20 тяжелых металлов – Ag, Au, Hg – относятся к 7 металлам древности. Золото встречается в природе в самой своей устойчивой форме – самородной, серебро и ртуть - в виде сульфидов. Серебро и золото относятся к благородным металлам, туда же относятся и рутений, платина, родий, палладий, осмий, иридий. Это наиболее редкие металлы, содержание которых в земной коре не превышает  $10^{-7}$  –  $10^{-8}$  %. В относительно больших количествах  $10^{-2}$  –  $10^{-4}$  % в земной коре содержится иттрий, лантан, цирконий, гафний, ниобий, тантал, молибден, вольфрам (виде смешанных оксидов, солей кислородсодержащих кислот).

**Строение.** При переходе от первого ко второму ряду d-элементов заряды ядер элементов увеличиваются на 18 единиц и появляются две заполненные орбитали  $4p^65s^2$ , а главное квантовое число d-оболочки увеличивается на единицу. Следовательно, растут размеры атомов, и уменьшается их электроотрицательность. Энергия ионизации в целом

уменьшается. У переходных элементов 2 и 3 рядов снижение значения энергии ионизации свидетельствует об относительной доступности d-электронов. Поэтому для них характерны более высокие значения степеней окисления, не менее +3 с максимальным значением +8 у рутения и осмия.

**Физические свойства.** За исключением ртути, которая является единственным жидким металлом при комнатной температуре (температура замерзания =  $-38,9^{\circ}\text{C}$ ) все тяжелые металлы довольно тугоплавки и малолетучи. Плотность, температуры кипения и плавления данных элементов, как и у первого ряда закономерно изменяется по периоду. Достигнув максимума на рутении – радию во втором ряду, на осмии – иридии в третьем ряду к концу каждого ряда падает.

**Химические свойства.** По химической активности тяжелые d-элементы несколько уступают первому ряду металлов, в пределах же самих рядов их реакционная способность различна.

Наиболее активные первые элементы рядов иттрий и лантан: окисляются на воздухе, реагируют с водой с выделением водорода, легко растворяются в разбавленных кислотах, при температуре  $200^{\circ}\text{C}$  реагируют с галогенами и многими другими металлами. **Далее по ряду их химическая активность снижается и повышается их устойчивость к окислению.**

Однако следующие три элемента каждого ряда могут быть легко переведены в раствор горячей серной кислотой, а иногда и азотной, несмотря на наличие защитной оксидной пленки на поверхности (цирконий, ниобий, молибден, гафний, тантал, вольфрам). Они образуют катионы (в кислых растворах со степенью окисления +3 и +4). При умеренном нагревании ( $300 - 400^{\circ}\text{C}$ ) перечисленные металлы взаимодействуют с большинством неметаллов: галогенами, кислородом, фосфором, серой, селеном.

Технеций и рений занимают промежуточное положение между химически активными и химически пассивными (благородными) металлами. Они не взаимодействуют с большинством обычных кислот и реагируют лишь с кислотами – окислителями - азотной, серной концентрированной, с царской водкой ( $\text{HNO}_3 + \text{HCl} 1:5$ ). При этом они переходят в анионные формы:

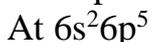
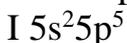
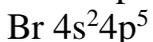
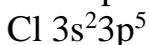
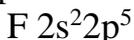
$\text{Tc} + 6\text{H}^+ + 7\text{NO}_3^- = \text{TcO}_4^- + 7\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Также могут быть переведены в раствор перекисью водорода ( $\text{TcO}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ). Оба металла при температуре взаимодействуют с кислородом, галогенами, серой, причем степень их активности зависит от степени их дисперсности; компактный рений не окисляется и при  $1000^{\circ}\text{C}$ , а порошок при  $300^{\circ}\text{C}$  образует летучий оксид  $\text{Re}_2\text{O}_7$ .

Следующими идут благородные металлы, отличающиеся большой устойчивостью к окислению. Для перевода их в раствор, данные металлы сплавляют с окислителем и щелочами или нагревают в царской водке (кроме серебра, т.к. образуется защитный слой сульфидной пленки). Порошкообразные металлы способны взаимодействовать при температуре с галогенами и другими наиболее активными неметаллами. Например, с водородом образуют соединения внедрения (1 объем палладия поглощает 900 объемов водорода при н.у.).

Завершают 2 и 3 ряды кадмий и ртуть. Кадмий более активный элемент, чем ртуть, он растворяется в разбавленных кислотах. Ртуть взаимодействует лишь с кислотами – окислителями. Кадмий тускнеет на воздухе (оксидная пленка). Уникальность ртути не только в том, что она является жидким металлом при н.у., но и в том, что она заметно летуча. При 20 °С 1 куб. м. воздуха содержит 15 мг паров ртути. Пары ртути чрезвычайно ядовиты (ПДК=0,01 мг/м<sup>3</sup>) Ртуть не реагирует с сухим воздухом, но окисляется с влажной поверхности, способна реагировать с серой (демеркуризация с порошкообразной серой (неэффективен из-за малой скорости), другой способ с трихлоридом железа). Со многими металлами ртуть образует сплавы (амальгамы). Подводя итог, мы можем сформулировать следующее: все свойства, достигнув максимума в середине ряда, затем убывают. Переходные металлы 3 ряда еще более инертны, чем элементы 2 ряда. Например, элементы от технеция до кадмия легче окисляются, чем их аналоги в 3 ряду. В основе этих аналогий лежат особенности электронного строения атомов переходных элементов.

### **Элементы 17 группы периодической таблицы. Галогены.**

Галогены составляют 17 группу периодической таблицы Менделеева. На их внешней орбитали  $ns^2np^5$  электронов. Этим определяется наличие у них сходных физических и химических свойств. Но особенности их электронного строения придают им индивидуальные особенности.



Электронная оболочка фтора отлична от других галогенов отсутствием р-электронов в остоле и вакантной d-орбитали. Изменение химических и физических свойств в ряду At – Cl определяется уменьшением размеров валентных орбиталей, а при переходе от хлора к фтору уменьшение размеров сопровождается еще и резким изменением всего состояния энергетической орбитали. Следовательно, последовательное изменение свойств в ряду от астата к фтору нарушается при переходе от хлора к фтору.

**Фтор** в небольшом атоме электроны связаны с ядром лучше, чем в атомах остальных элементов, энергия ионизации также небольшая. Но с другой стороны в небольшом атоме велико межэлектронное отталкивание и «лишний» электрон увеличивает нестабильность системы. Поэтому сродство к электрону у фтора хотя и велико, но меньше чем у хлора. При образовании молекулы F<sub>2</sub> 4 электрона располагаются на разрыхляющих орбиталях, и, следовательно, энергия связи невелика. Это и определяет химические свойства атома.

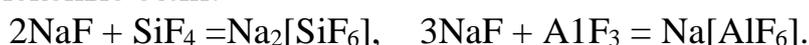
1. отсутствие положительных степеней окисления.
2. Низкое значение энергии активации реакций с участием молекулы F<sub>2</sub>. Например образование фтороводорода из простых веществ идет со взрывом.

3. сильный окислитель, окисляет даже кислород из воды с образованием фтороводорода.

4. стремление максимально использовать валентные электроны партнеров. Именно со фтором реализуются высшие степени окисления многих элементов  $SF_6$ ,  $BiF_5$ .

Все бинарные соединения фтора относятся к одному классу — фторидов, в котором фтор находится в степени окисления -1.

Бинарные фториды довольно резко делятся на ионные ( $NaF$ ,  $MgF_2$ ) и ковалентные ( $SiF_4$ ,  $AlF_3$ ). Соединений с промежуточным характером связи немного. По химической природе ионные фториды являются основными, а ковалентные - кислотными. Взаимодействуя друг с другом, они образуют комплексные соли:



Поскольку атом фтора имеет небольшой радиус, он может замещать водород в органических молекулах. Фторорганические полимеры - фторопласты — обладают очень высокой химической стойкостью.

Применение фтора связано с производством фторорганических материалов -фторопластов, хладагентов и т. д.; оптических материалов и, в частности, материалов для волоконной оптики; специальных материалов для электронной техники, обладающих ионной проводимостью.

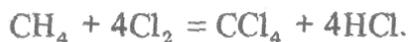
**Хлор.** В атоме хлора валентные электроны находятся дальше от ядра, чем в атоме фтора, что приводит к уменьшению потенциала ионизации, хотя он остается еще настолько велик, что катион  $Cl^+$  не существует.

Межэлектронное отталкивание валентных электронов в атоме хлора заметно меньше, чем в атоме фтора, и «лишний» электрон не так сильно дестабилизирует систему, поэтому из всех атомов галогенов атом хлора обладает максимальным сродством к электрону.

Окислительные свойства молекулярного хлора, меньше, чем у фтора, но достаточно велика для того, чтобы хлор проявлял сильные окислительные свойства. Большая часть соединений хлора относится к классу хлоридов, в которых хлор находится в степени окисления -1. Большинство элементов реагирует с хлором непосредственно:



хотя некоторые хлориды получают только косвенным путем. Например, углерод не реагирует с хлором, и его хлорид получают по реакции:



Молекула  $Cl$  заметно прочнее, чем  $F_2$ , и поэтому энергии активации реакций с хлором выше, чем с фтором. Некоторые простые вещества — фосфор, натрий, сурьма - самовозгораются в атмосфере хлора, однако реакция с водородом при стандартных условиях заморожена. При

нагревании, сильном освещении или электрическом разряде хлор взаимодействует с водородом со взрывом.

Вода катализирует многие реакции с участием хлора. Например, хорошо осушенный хлор при стандартных условиях практически не реагирует со многими металлами, в частности с железом. Это позволяет хранить сжиженный хлор в стальных баллонах.

Как и фториды, хлориды делятся на ионные (основные) и ковалентные (кислотные), но соединений с промежуточным типом связи, образующих, как правило, координационные системы, значительно больше, чем в классе фторидов.

Помимо хлоридов хлор образует соединения, в которых он находится в положительных степенях окисления, в основном нечетных. Это оксиды, фториды и нитрид хлора  $Cl_3N$ , а также их производные.

Хлор широко применяется в промышленности в качестве сильного и дешевого окислителя. Он используется в органическом синтезе, в производстве хлорной извести, для отбеливания целлюлозы, для обеззараживания питьевой воды. Значительное количество хлора потребляется при получении цветных металлов методом хлорной металлургии.

**Бром.** Основные тенденции в изменении свойств при переходе от хлора к бромю обусловлены увеличением размера валентной оболочки и атома в целом. Энергия связи валентных электронов с ядром уменьшается и, как следствие этого, уменьшаются и потенциал ионизации, и сродство к электрону.

Увеличение размеров атомов, а значит, и межатомных расстояний в молекулах приводит к уменьшению энергий связи как в молекуле  $Br_2$ , так и в соединениях брома с другими элементами. Энтальпии образования бромидов менее экзотермичны, чем хлоридов.

С другой стороны, у брома по сравнению с хлором и фтором больше размеры атомов и общее число электронов в молекуле, а поэтому сильнее межмолекулярное взаимодействие. Вследствие этого температура кипения брома выше, чем фтора и хлора.

При стандартных условиях бром-жидкость. Концентрация вещества в жидкой фазе больше, чем в газе, и реакции с жидким бромом протекают зачастую более энергично, чем с газообразным хлором. Например, компактные алюминий и железо, не реагирующие с хлором при комнатной температуре, возгораются при соприкосновении с жидким бромом, хотя энтальпии образования бромидов менее экзотермичны, чем соответствующих хлоридов (-704 и -399 кДж/моль) :

Следовательно, различия в течении реакций определяются исключительно кинетическими причинами.

В отличие от хлора, основные электроны атома брома включают не только *s*- и *p*-, но и *d*-электроны. Следствием этого является то, что вакантные *d*-орбитали атома брома меньше экранированы от положительного заряда ядра и менее эффективно участвуют в образовании связей.

Соединения с положительными степенями окисления для брома менее характерны, чем для хлора. Это явление, известное как „вторичная периодичность“.

Бром применяется в основном при производстве красителей, а также во многих других органических синтезах. Соединения брома используются в качестве фотоматериалов ( $\text{AgBr}$ ) и медикаментов.

**Иод.** При увеличении главного квантового числа валентных электронов энергетические уровни валентной оболочки сближаются, а энергия взаимодействия электронов с ядром уменьшается. Свободный иод – твердое вещество с заметным металлическим блеском, обусловленным частичной делокализацией электронов в молекулярной кристаллической решетке. Потенциал ионизации атома иода уже настолько мал, что становится возможным реальное существование катиона  $\text{I}^+$ . В воде он неустойчив, а в неводном, например эфирном, растворе может быть полу-га в результате диспропорционирования  $\text{I}_2$ .

Реакционная способность твердого иода заметно меньше, чем других галогенов, хотя при нагревании он легко реагирует со многими элементами, образуя иодиды.

Соединения иода, в которых он находится в положительных степенях окисления, — оксиды, оксокислоты и их соли, пожалуй, столь же характерны для него, как и иодиды.

Основное применение иода и его соединений связано с фармацевтической промышленностью, медициной и фотографией. В аналитической химии окисление иодид-иона до свободного иода используется в иодометрии.

**Астат.** В природе этот элемент не встречается и получен искусственно при бомбардировке атомов висмута  $\alpha$ -частицами. Наиболее долгоживущий из полученных изотопов  $\text{At}$  имеет период полураспада 8,3 ч.

Химические свойства астата подобны свойствам иода, но высшая степень окисления (+7) для  $\text{At}$  менее характерна, чем для иода.

Если какое-то количество атомов астата добавить к иоду, то в дальнейших химических реакциях астат будет сопровождать иод. Это подобие свойств используется в медицине. Астат является очень удобным излучателем для радиотерапии раковых опухолей. Химики синтезировали препараты иода, избирательно концентрирующиеся в различных органах, а поскольку астат сопровождает иод, то это его свойство позволяет вместе с препаратами иода вводить радиоактивный астат.

Галогены представляют собой самую реакционноспособную группу периодической таблицы. Они состоят из молекул с очень низким значением энергии диссоциации связи, а их атомы имеют по 7 электронов на внешнем уровне и поэтому очень электроотрицательны. Фтор наиболее электроотрицателен и реакционноспособен. Реакционноспособность, неметаллические свойства уменьшаются с ростом радиуса атома и нарастают металлические, что согласуется с уменьшением значений их

электроотрицательности от фтора (4,0) до иода (2,7) и уменьшением их окислительной способности ( $E^0$  2,87В, 1,36В, 1,09В, 0,54В).

**Галогенводороды.** Соединения галогенов с водородом — галогеноводороды — образуются во многих реакциях с участием галогенов: при их взаимодействии с водой, в реакциях с органическими веществами, при гидролизе галогенидов и т. д.

При образовании связи Н—Гал образуется молекула с полярной ковалентной одинарной связью. По мере увеличения главного квантового числа валентного электрона в ряду F — I размеры его атомной орбитали увеличиваются, а плотность электронного облака уменьшается. В соответствии с этим в ряду HF - HI увеличивается межатомное расстояние и уменьшается энергия связи Н—Галл.

#### **Физические свойства.**

При н.у. это б/ц газы с резким удушающим запахом. Хорошо растворимы в воде. В воде диссоциирует на ионы. Фтороводород обладает аномальной прочностью связи, вследствие этого характеризуется как слабая кислота и слабый электролит.

#### **Химические свойства.**

Хорошо растворимы в воде, причем растворимость увеличивается с ростом радиуса и следовательно с ростом длины связи. В водных растворах галогенводороды диссоциируют на ионы водорода и Гал<sup>-</sup>, следовательно их водные растворы являются кислотами, причем сила кислот нарастает с ростом радиуса. При повышенной температуре галогенводороды легко реагируют с металлами (100 – 200<sup>0</sup>С).

**Оксиды галогенов.** Соединения галогенов с кислородом относятся к классу оксидов. Фтор обладает оксиды в низших степенях окисления (OF<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>), фтор не образует высших оксидов, поскольку он более сильный окислитель чем кислород. Остальные же галогены образуют как низшие, так и высшие оксиды.

+1 Г<sub>2</sub>О

+2 -

+3 -

+4 ГО<sub>2</sub> (I<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, I<sub>2</sub>O<sub>9</sub>)

+5 только I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

+6 только Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, BrO<sub>3</sub>

+7 Г<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Оксиды брома и иода в чистом виде не выделены. Все они за исключением I<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, I<sub>2</sub>O<sub>9</sub> – кислотные оксиды и при взаимодействии с водой образуют кислоты.

Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>O = HClO<sub>4</sub> + HClO<sub>3</sub> (хлорная и хлорноватая)

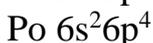
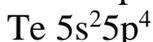
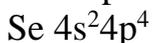
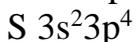
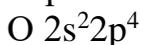
Все оксиды галогенов обладают сильными окислительными свойствами и используются как окислители. Например, ClO<sub>2</sub> применяется при отбеливании бумаги, стерилизации воды; I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при количественном определении СО: I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 5СО = 5СО<sub>2</sub> + I<sub>2</sub>.

**Оксокислоты.**  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ,  $\text{I}_2\text{O}_5$  являются ангидридами кислот  $\text{HOCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HIO}_3$  соответственно. Все кислоты и их оксоанионы являются сильными окислителями (чем выше положительное значение  $E^0$ , тем легче протекает процесс восстановления, например,  $\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$ ). Единственная оксокислота фтора  $\text{HO}_2\text{F}$  разлагается на фтороводород и кислород. Из всех оксогалогенатов только три получены как индивидуальные вещества  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{H}_5\text{IO}_6$ . Остальные существуют только в водных растворах, причем сила кислот растет в ряду  $\text{HGO} - \text{HGO}_4$ . Кислоты типа  $\text{HGO}$ ,  $\text{HGO}_2$  – слабые, типа  $\text{HGO}_3 - \text{HGO}_4$  – сильные.

**Интергалогениды.** Это бинарные соединения галогенов друг с другом типа  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrCl}$ ,  $\text{ICl}_3$ . В этих соединениях, более легкий, а значит и более электроотрицательный галоген находится в отрицательной степени окисления, более тяжелый – в положительной. Большинство интергалогенидов это фториды. Все они имеют кислотный характер, немедленно и полностью гидролизуются водой. Жидкие при нормальных условиях, используются как растворители в некоторых реакциях, а также как фторирующие агенты.

#### **Элементы 16 группы периодической таблицы. Халькогены**

Халькогены составляют 16 группу периодической таблицы Менделеева. На их внешней орбитали  $ns^2np^4$  электронов. Этим определяется наличие у них сходных физических и химических свойств. Но особенности их электронного строения придают им индивидуальные особенности.



Электроотрицательности данных элементов таковы, что с большинством других элементов образуют халькогениды, в которых находятся в степени окисления -2. Лишь в соединениях с кислородом и галогенами сера селен теллур способны проявлять положительные степени окисления +4, +6, но не +2 – она реализуется лишь в соединениях полония.

Наличие в атомах халькогенов двух неспаренных электронов приводит уже в простых веществах к возможности образования либо кратной связи, либо цепочечных структур. В кислородной молекуле реализуется механизм кратной связи, что является энергетически выгодным, т.к. пи-связь по прочности сравнима с сигма-связью. Для серы, селена теллура, наоборот энергетически выгодно образование цепочечных структур. Связанные Ван-дер-ваальсовыми силами они образуют более устойчивые формы простых веществ (например,  $\text{S}_8$ ).

**Кислород.** – газ без запаха; жидкий – имеет синий цвет.  $\text{O}_2$  является парамагнетиком, т.к. содержит два неспаренных электрона, чрезвычайно реакционноспособен (с большинством химических элементов образует оксиды). Аллотропной модификацией кислорода является озон, образующийся из кислорода при электрических разрядах или под

воздействием УФ-света. Это бесцветный токсичный газ с резким запахом. (Озоновый слой земной атмосферы необходим для защиты планеты от вредного УФ-излучения).

**Сера.** Элементарная сера встречается в отложениях вокруг вулканов и горячих источников. В виде сульфидов (пирит  $\text{FeS}_2$ , галенит или свинцовый блеск  $\text{PbS}$ ). Соединения серы встречаются в природном газе и нефти. Используется в производстве серной кислоты. Существует в виде нескольких аллотропных модификаций: ромбическая сера – вещество устойчивое при стандартных условиях, желтого цвета, кристаллы которого построены из молекул  $\text{S}_8$ . При температуре  $95,5^\circ$  происходит полиморфное превращение в моноклинную серу, кристаллы которой получаются при кристаллизации из расплава при температуре  $119,2^\circ$  в виде колец состава  $\text{S}_8$ . Пластическая сера образуется при резком охлаждении разогретой до  $200^\circ$  серы кристаллы которой содержат короткоцепочечные структуры, которые затем перегруппировываются во времени и превращаются опять в ромбическую серу.

Непосредственно сера не взаимодействует лишь с азотом и благородными газами, золотом и платиной. Тверофазные реакции все заторможены, наиболее реакционноспособна сера в виде жидкости или паров. Образует ряд бинарных соединений сульфиды.

**Селен** присутствует лишь в немногих минералах, одним из промышленных источников являются хлопья пыли, которые накапливаются в ходе очистки медно-серных руд. Важное свойство селена – преобразовывать свет в электричество, что используется в фотоэлектрических элементах и в фотографии для измерения экспозиции. Ниже точки плавления  $490^\circ$  селен является полупроводником.

У селена также имеются несколько аллотропных модификаций. При кристаллизации из раствора селен находится в виде молекул  $\text{Se}_8$ , так называемый красный селен, аналогичный по строению ромбической сере. При медленной кристаллизации из расплава получают серый селен или гексагональный, наиболее устойчивая цепочечная структура. При быстром охлаждении расплава образуется аморфный или стекловидный селен.

Реакционная способность селен ниже, чем серы, но также образует ряд селенидов, свойства которых подобны сульфидам.

**Теллур** обычно сопутствует другим металлам, например, золоту. Чистый металлический теллур выглядит серебристо-белым, он токсичен и в чистом виде и в виде соединений. Пары имеют чесночный запах.

Гексагональный теллур изоморфен серому селену. Кристаллы состава  $\text{Te}_8$  хрупки, малоустойчивы. Обладает полупроводниковыми свойствами.

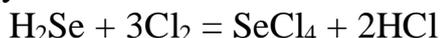
Химическое поведение теллура подобно селену, но он еще менее реакционноспособен.

**Полоний** самый тяжелый элемент данной группы. Является радиоактивным металлом.

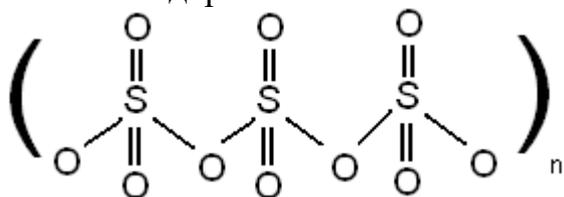
**Водородные соединения.**

Халькогены образуют ряд соединений состава  $H_2O - H_2Te$ . Как и у галогенводородов энергия связи уменьшается. Что приводит к нарастанию кислотных свойств соединений, хотя они и являются слабыми кислотами. При нормальных условиях это ядовитые газы с неприятным удушливым запахом. Умеренно растворимы в воде.

Халькогеноводороды сильные восстановители. Все они горят в кислороде с образованием оксидов и воды, при недостатке кислорода образуются свободные халькогены. Окисляются галогенами



**Кислородные соединения.** В соединениях с кислородом сера, селен и теллур проявляют тенденцию к отдаче электронов, т.е. существуют в положительных степенях окисления. Каждый из элементов образует два ряда оксидов  $EO_2$  и  $EO_3$ . За исключением газообразного диоксида серы, все остальные в стандартном состоянии – твердые полимерные вещества



Диоксид серы – бесцветный газ с резким запахом, он довольно хорошо растворим в воде. Твердый диоксид селена растворим в воде еще лучше, но диоксид теллура растворим плохо. Триоксиды серы и селена жадно поглощают воду, триоксид теллура с водой реагирует плохо.

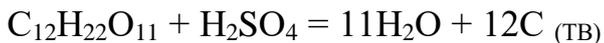
Все оксиды проявляют кислотные свойства и взаимодействуют с растворами щелочей. Триоксиды являются сильными окислителями, но из-за хорошей растворимости в воде в ОВР в водных растворах чувствуют уже образованные кислоты. Диоксиды проявляют как окислительные так и восстановительные свойства.

Сернистый газ может быть восстановлен сероводородом до серы и воды и окислен диоксидом азота до триоксида серы и  $NO$ .

**Оксокислоты халькогенов.** Каждый из элементов образует два ряда кислот  $H_2EO_3$  и  $H_2EO_4$ . Устойчивость кислот  $H_2EO_3$  невелика, диссоциируют на воду и диоксиды. Кислоты слабые, образуют два ряда солей: кислые и средние.

Устойчивость кислот  $H_2EO_4$  значительно выше. Серная кислота при н.у. жидкость, селеновая и теллуровая – твердые вещества. В случае серы и селена при переходе от  $H_2EO_3$  к  $H_2EO_4$  в молекуле возрастает число свободных атомов кислорода и соответственно увеличивается сила кислот. Напротив теллуровая  $H_6TeO_6$  в которой нет атомов свободного от водорода кислорода – слабая кислота. Все эти кислоты являются окислителями, самым сильным является селеновая, затем теллуровая и только затем серная кислота. Как окислители реагируют с хлороводородом (окисляет до хлора), с сероводородом (до серы). С металлами реагирует восстанавливаясь до диоксида с образованием сульфата металла, но активные металлы – цинк, магний и другие – восстанавливают до сероводорода.

**Серная кислота.** Двухосновная кислота, в чистом виде представляет собой вязкую жидкость, поскольку образует протяженные межмолекулярные водородные связи. Является сильным обезвоживающим средством

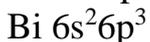
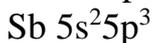
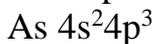
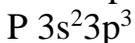
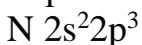


В образовании кислотных дождей также участвуют оксиды азота.

Для устранения данного вида воздействия необходима очистка промышленных газовых выбросов от кислотообразующих соединений. (возможна промывка газов, но она очень дорога, а новые методы, например бактериальные только разрабатываются.

### **Пниктогены. Элементы 15 группы периодической таблицы**

Пниктогены составляют 15 группу периодической таблицы Менделеева. На их внешней орбитали  $ns^2np^3$  электронов. Этим определяется наличие у них сходных физических и химических свойств. Но особенности их электронного строения придают им индивидуальные особенности.



Перед нами электронная конфигурация обладающая повышенной устойчивостью. В результате энергия ионизации данных элементов оказывается больше чем у соседних, а энергия сродства к электрону меньше.

Поэтому для элементов пятой группы характерны соединения где они выступают в отрицательных степенях окисления.

Характерные степени окисления +3, -3, +5. И лишь для висмута наиболее характерна +3. Наличие вакантных d-орбиталей позволяет проявлять элементам начиная с фосфора и до сурьмы состояние окисления  $sp^3d$ . В особом положении находится азот. У него нет доступных вакантных орбиталей для промотирования своих электронов. Но наличие кратной связи уже в молекуле простого вещества говорит о возможности проявлять уникальное свойство – полностью передавать один электрон на орбиталь соседнего атома, близкого по химической природе ( O, N, C). И формально степень окисления считается равной +5. Данные соединения малоустойчивы и легко разлагаются например, азотная кислота на свету разлагается на оксид азота и воду.

Наличие трех неспаренных электронов позволяет пниктогенам сочетаться в простых телах различными способами, образовывать не только цепочечные, но и плоскостные структуры (цепи  $\text{Э}_2$ ,  $\text{Э}_4$ , и плоскости  $\text{Э}_n$ ). И как мы уже говорили при перемещении по группе вниз нарастают металлические свойства, в 15 группе они появляются уже у фосфора (черного фосфора – металлический блеск).

**Азот** составляет 78% атмосферы Земли. Бесцветный газ без запаха, достаточно инертный из-за высокой прочности связи  $\text{N}\equiv\text{N}$ . Вследствие этого реакции с азотом протекают лишь при высоких температурах 500-1000<sup>0</sup>С.

Реагирует с литием магнием и кальцием и d-элементами с образованием нитридов.

**Фосфор** в элементарном виде не встречается, однако присутствует в минералах (апатитах фосфат кальция). Существуют три аллотропные модификации белый фосфор (ядовитый, очень реакционноспособный, обладающий свойством хемоллюминисценции), красный фосфор (менее реакционноспособный, не ядовит, плохо растворим в воде) черный фосфор (наиболее устойчивая модификация, менее активен чем красный). Реагирует с галогенами, с металлами с образованием фосфидов, с неметаллами как восстановитель с образование бинарных соединений (например, фосфор плюс хлор =  $PCl_5$ ).

**Мышьяк.** При переходе от фосфора к мышьяку нарастает тенденция образования цепочечных структур и металлических свойств. Хрупкий полуметалл стального серого цвета встречается в элементарном виде и виде соединений (арсенопирит  $FeAsS$  и т.д.). Существует в виде двух аллотропных модификаций: желтой  $As_4$  (подобной белому фосфору, плохо растворим в воде) и серому  $As_4$  (металлическому мышьяку). При стандартных условиях мышьяк реагирует только с галогенами, но не окисляется кислородом. При нагревании образует оксид  $As_2O_3$ . С тяжелыми металлами образует сплавы, со щелочными и щелочноземельными – бинарные соединения арсениды ( $Ca_3As_2$ ,  $Co_2As$ ).

**Сурьма.** При переходе от мышьяка к сурьме продолжается нарастание металлических свойств. По внешнему виду сурьма токсичный бело-синий металл с низкой тепло и электропроводностью, достаточно хрупкий. Является нераспространенным элементом и входит в состав нескольких минералов (стибнит  $Sb_2S_3$ ). При стандартных условиях также как и мышьяк и фосфор реагирует только с галогенами. При нагревании образует оксид  $Sb_2O_3$ . С тяжелыми металлами образует сплавы или нестехиометрические твердые растворы. Растворимые соединения сурьмы ядовиты.

**Висмут.** Мягкий серый металл, встречается в природе в элементарном виде и виде соединений (висмутин  $Bi_2S_3$ , бисмит  $Bi_2O_3$  и т.д.). при температуре  $120^0$  становится ковким и пластичным. В компактном виде при стандартных условиях не реагирует с другими элементами, хотя подвергается поверхностному окислению. В виде порошка реагирует с галогенами с образованием тригалогенидов. При сильном нагревании образует оксид  $Bi_2O_3$  оксид  $Bi_2O_5$  неустойчив. С металлами образует сплавы или нестехиометрические твердые растворы.

#### **Соединения с водородом.**

При перемещении по группе сверху вниз энергия связи атомов с атомом водорода уменьшается с ростом длины связи. При перемещении по периоду от 17 группы к 15 также уменьшается энергия связи, так как уменьшается электроотрицательность элементов, следовательно, убывает полярность связи. Поэтому соединения с водородом элементов 15 группы менее устойчивы, чем аналогичные соединения халькогенов.

При обычных условиях эти соединения – газы.

Аммиак проявляет основные свойства и диссоциирует в водном растворе с отщеплением гидроксогруппы. Но при перемещении по группе нарастает длина связи, уменьшается энергия связи Э-Н, следовательно, нарастает кислотность соединений.

#### **Оксиды и оксокислоты.**

Для азота характерно образование оксидов во всех возможных степенях окисления:

$N_2O$ ,  $NO$ ,  $N_2O_3$ ,  $NO_2 = N_2O_4$ ,  $N_2O_5$ . только последние три дают при реакции с водой кислоты, два первых члена ряда безразличные оксиды.  $N_2O_4$  и  $N_2O_5$  являются сильными окислителями.

Оксиды фосфора.  $P_2O_3$ ,  $P_2O_5$ , более правильно написать  $P_4O_6$ ,  $P_4O_{10}$ , т.к. в тетраэдрическую структуру  $P_4$  между атомами фосфора при недостатке кислорода встраиваются атомы кислорода P-O-P и образуется  $P_4O_6$ , при дальнейшем окислении образуются двойные связи P=O и структура  $P_4O_{10}$ . При гидролизе  $P_4O_6$  образуется  $H_3PO_3$  (фосфористая), а при гидролизе  $P_4O_{10}$  -  $H_3PO_4$  (фосфорная). Фосфор образует гораздо больше кислот чем азот, но самая распространенная  $H_3PO_4$ , в чистом виде образует гигроскопичные бесцветные кристаллы, которые быстро превращаются в вязкую жидкость (вязкая, т.к. имеются водородные связи). Это трехосновная кислота, образующая с металлами и щелочами три ряда солей, не является сильным окислителем. Фосфаты различного состава необходимы биологическим структурам, для построения костей и зубов (апатит  $Ca_3(OH)(PO_4)_3$  основной компонент, при разрушении зубов, происходит реакция кислот с апатитом, однако реакция с ионом фтора приводит к образованию фторапатита  $Ca_3F(PO_4)_3$  (при реакции фторирования воды), что делает зубы более устойчивыми к воздействию агрессивной среды). Кислота используется при получении фосфорорганических соединений (пестициды, и химическое оружие (зарин изоман)).

Две наиболее значимые кислоты азота  $HNO_3$  и  $HNO_2$ . Чистая  $HNO_2$  неустойчива, существует в разбавленных водных растворах, ее соли нитриты – вполне устойчивы, это слабая кислота, проявляет как окислительные, так и восстановительные. Образует соли – нитриты.

Азотная  $HNO_3$  наиболее устойчивая кислота, б/ц жидкость (техническая кислота окрашена в желтый цвет. Отличительное свойство хороший окислитель и сильная кислота. Реагирует почти со всеми элементами (искл. инертные газы, золото платина). Железо, хром, алюминий пассивируют в концентрированной кислоте, но легко растворяются в разбавленной. Образует соли – нитраты, при температуре разлагаются, нитраты калия, натрия, аммония являются удобрениями.

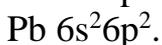
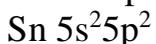
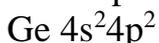
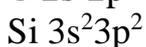
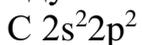
Мышьяк, сурьма и висмут образуют два ряда оксидов  $Э_2O_3$  и  $Э_2O_5$  о которых мы ранее уже говорили. Оксокислоты мышьяка, сурьмы известны, но неустойчивы -  $H_3AsO_3$ ,  $H_3SbO_3$ . Для висмута оксокислоты не известны, хотя существуют некоторые висмутаты ( $NaBiO_3$ ) – оранжевое твердое вещество, нерастворимое в воде, являющееся мощным окислителем.

#### ***Галогениды мышьяка и сурьмы как кислоты Льюиса.***

Тригалогениды и пентагалогениды мышьяка и сурьмы являются кислотами Льюиса, т.к. имеют склонность к принятию неподеленной пары электронов галогенид – ионов с образованием  $\{SbCl_5\}_2$  мостиковой структуры.

#### **Элементы 14 группы периодической таблицы**

Элементы углерод, кремний, германий, олово, свинец составляют 14 группу периодической таблицы Менделеева. На их внешней орбитали  $ns^2np^2$  электронов. Этим определяется наличие у них сходных физических и химических свойств. Но особенности их электронного строения придают им индивидуальные особенности.



При перемещении вниз по группе происходит возрастание атомного радиуса и ослабление связи между атомом и его электронами. Вследствие этого увеличивается делокализация электронов, нарастают металлические свойства, растет электропроводность. С увеличением радиуса длина связи в простых веществах данных элементов нарастает, что ведет к уменьшению энергии связи, и следовательно к уменьшению температуры кипения и плавления, а также твердости элемента (алмаз и легкоплавкий свинец). Для кремния, германия и свинца существует лишь одна структурная форма, для олова и углерода – несколько аллотропных модификаций. Углерод алмаз, графит и карбин, для олова – альфа (серое), бета (белое), и гамма (ромбическое) – олово. Для альфа – олова характерна структура алмаза при температуре 13,2 °С переходит в бета -, при 161°С в гамма, для которых характерны металлические структуры. Этот переход называется энантиотропией, аллотропией вызванной температурными изменениями.

В дополнение к известным формам структуры углерода – палкам, трубам и сферам – группой химиков во главе с Ричардом Дж. Лэгоу из Техасского университета (США) открыта новая аллотропная форма этого элемента – линейный ацетиленовый углерод. Он является разновидностью сажи и представляет собой тончайшие нити в виде паутины янтарного цвета. По этой причине его называли “волосы ангела”.

Каждая нить новой аллотропной формы углерода содержит от 300 до 500 углеродных атомов, связанных друг с другом чередующимися одинарными и тройными связями. Исследователям удалось осуществить синтез новой формы с помощью лазера путем взрывообразного испарения графитового стержня в заполненном аргоном стеклянном реакторе. Образовавшиеся на стенках реактора нити могут быть легко собраны.

Полученные углеродные нити весьма реакционноспособны и проводят электрический ток. Химики полагают, что многие из этих нитей закручены в спирали, которые могут превращаться в фуллерены или сажу. Свойства новой аллотропной формы углерода позволяют надеяться на ее применение в

микроэлектронике, синтезе алмазов, а также в качестве топлива для реактивных двигателей и топливных элементов.

Реакционная способность возрастает при перемещении в группе от углерода к свинцу. В электрохимическом ряду напряжений олово и свинец стоят до водорода и следовательно реагируют с кислотами с вытеснением водорода. Углерод окисляется концентрированной серной кислотой до  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Кремний не реагирует кроме плавиковой ни с какими кислотами. Все элементы кроме углерода реагируют со щелочами с образованием силикатов, станатов, плюмбатов ( $\text{ЭO}_3^{2-}$ ). Все за исключением свинца окисляются  $\text{O}_2$  до диоксидов, только свинец –  $\text{PbO}$ .

Углерод проявляет свойства сильного восстановителя (восстанавливает водяной пар и оксиды металлов). Углерод выделяется среди элементов данной группы способностью образовывать длинноцепочечные структуры или кольцевые. Это свойство называется катенацией.

**Водородные соединений.** Данные элементы образуют ряд соединений  $\text{ЭH}_4$ . при перемещении по группе связь с водородом ослабевает и начиная с кремния гидрида Термодинамически неустойчивы. При обычных условиях метан, станнан, силан, герман, плюмбан газы, плохо растворимые в воде. Метан как один из наиболее распространенных гидридов данной группы элементов при н.у. не реагирует с водой, растворами кислот и щелочей, кислородом и другими элементами. С галогенами реакция идет только на свету.

Из остальных – только силан и герман нашли свое применение как промежуточные продукты синтеза кремниевых и германиевых пленок в области полупроводников. Силан более химически активен, чем метан. Легко окисляется кислородом до диоксида, на холоду реагирует со щелочами с образованием силикатов. Подобно метану образует ряд кремневодородов  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ , где  $n = 6$ . Все они чрезвычайно химически активны.

**Оксиды и оксокислоты.** Элементы образуют два ряда оксидов  $\text{ЭO}_2$  и  $\text{ЭO}$ . Диоксиды многообразны по своим свойствам: диоксид углерода представляет собой газ, все остальные твердые тугоплавкие вещества, склонные к полимеризации. Диоксиды кремния и углерода – кислотные оксиды, германия и олова амфотерны, с преобладанием у германия кислотных у олова основных свойств. Диоксид свинца почти не проявляет кислотных свойств. Как и все высшие оксиды данные обладают окислительными свойствами (у  $\text{CO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  – отсутствуют окислительные свойства) увеличением их силы к диоксиду свинца (сероводород окисляется до  $\text{SO}_2$  и  $\text{PbS}$ ).

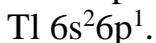
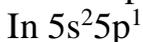
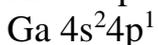
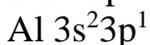
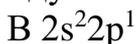
Моноксиды:  $\text{CO}$  – газ,  $\text{SiO}$  – газ существующий только при высоких температурах, оксида германия – свинца твердые вещества. Кислотность их убывает по группе, а основность возрастает. Окислительные свойства практически не характерны, но они все могут быть восстановлены до простых веществ, легче всего оксид свинца. Восстановительные более ярко выражены (восстанавливает оксиды металлов) они убывают по группе.

Элементы образуют ряд оксокислот  $H_2EO_3$  и ряд гидроксидов  $E(OH)_2$ , оксокислоты  $H_2EO_3$  неустойчивы в чистом виде (практически не существующих), зато устойчивых в виде анионов. Образуют два ряда солей. Начиная с кремния соединения типа  $Me_2EO_3$  лишь отражают качественный состав соединения, данные структуры обладают сложным часто полимерным строением.

Гидроксиды  $E(OH)_2$  начиная с кремния – амфотерные соединения, обладающие восстановительными свойствами, убывающими вниз по группе. Нерастворимы в воде, для германия наиболее характерна анионная форма существования в водных растворах, для свинца – катионная форма. Гидроксидом углерода данной формы является муравьиная слабая органическая кислота.

### **Элементы 13 группы периодической таблицы.**

Элементы бор, алюминий, галлий, индий, таллий составляют 13 группу периодической таблицы Менделеева. На их внешней орбитали  $ns^2np^1$  электронов. Этим определяется наличие у них сходных физических и химических свойств. Но особенности их электронного строения придают им индивидуальные особенности.



Особенностью элементов 13 группы является, то что число валентных электронов меньше числа вакантных орбиталей не только в невозбужденном состоянии (например, 14 группа), но и тогда, когда атом использовал все свои валентные электроны. После образования трех связей атомы элементов данной группы остаются координационно-ненасыщенными. В соединениях данные элементы как правило реализуют  $sp^3$ ,  $sp^2$  – состояния гибридизации с одной вакантной орбиталью. Участие данной орбитали позволяет увеличиваться координационному числу до 4, наличие  $d$  – орбиталей – до 6. Координационная ненасыщенность атомов и наличие низких по энергии вакантных орбиталей приводит к тому, что за исключением бора, в простых веществах осуществляется металлическая связь.

В природе элементы встречаются только в виде соединений, причем алюминий является наиболее распространенным металлом на Земле (9%, уступает только кислороду и кремнию). Наиболее важен минерал – боксит  $AlO(OH)$  – основное сырье для получения алюминия. Содержание бора меньше алюминия в 10000 раз. Встречается в основном в виде буры  $Na_2B_2O_4 \cdot 10 H_2O$ , борной кислоты  $H_3BO_3$  или боросиликатов. Остальные элементы относятся к редким и рассеянным и самостоятельных минералов практически не образуют.

При перемещении вниз по группе происходит возрастание атомного радиуса и ослабление связи между атомами. Вследствие этого увеличивается делокализация электронов, нарастают металлические свойства, растет

электропроводность. Как мы уже и говорили, за исключением бора все являются металлами.

**Бор.** Подобно кремнию и углероду бор способен образовывать ковалентные связи, т.к. энергия ионизации столь велика, что образование катиона в степени окисления +3 нереально. Недостаток электронов, наличие вакантных орбиталей и большая энергия взаимодействия электронов с ядром (элемент 2 периода) приводит к тому, что в простом веществе реализуется совершенно особый, только для бора характерный тип структуры. Наиболее устойчивая координационная система возникает в многограннике икосаэдре. Это правильный двадцатигранник с 12 вершинами, в которых расположены атомы бора. Естественно, что кристаллический бор достаточно инертен и стандартных условиях, при повышении температуры часть связей рвется и бор становится полупроводником. При н.у. реагирует только с фтором, при кипячении он медленно окисляется азотной кислотой и щелочами. При температуре 800-100 энергично реагирует со многими элементами образуя оксид  $B_2O_3$ , тригаллогениды, нитрид BN и многочисленные соединения с металлами – бориды ( $ZrB_2$ ,  $Ni_4B_3$ ).

**Алюминия.** При переходе от бора к алюминию появляются d-орбитали, что более делокализует электроны, вследствие увеличения размеров атома. В простом веществе образуется прочная металлическая связь, по сравнению с ковалентной в боре. Серебристо-белый диамагнитный металл при н.у., тягучий и ковкий, с малой плотностью ( $2,7 \text{ г/см}^3$ ) и высокой электропроводностью. При контакте с кислородом (и окислителями) быстро окисляется и образует поверхностный слой оксида, который характеризуется очень малой толщиной (несколько молекулярных слоев), высокой твердостью и прочной связью с металлом. Только при механическом повреждении слоя наблюдается дальнейшее течение реакции.

При стандартных условиях реагирует с галогенами (но не со фтором, т.к. он подобно кислороду образует поверхностный защитный слой  $AlF_3$ ). Металл легко растворяется в соляной и разбавленной серной, азотной кислотах, образуя аквакатион  $Al^{3+}$ , а также в растворах щелочей с образованием гидроксоанионов. Во всех устойчивых соединениях существует в единственной степени окисления +3, только при температуре 1500 – возможно +1  $Al_2O$ ,  $AlCl$  и т.д.

**Галлий.** Соединения галлия во многом похожи на соединения алюминия, но сами металлы очень различны. Галлий имеет неестественно низкую температуру плавления  $29,8$ , небольшую крупинку метла можно расплавить, зажав между пальцами. Температура же кипения достаточно велика  $2200^{\circ}C$ . Этот металл имеет самый широкий интервал жидкого состояния от  $30$  до  $2200^{\circ}C$ . Галлий более реакционноспособен, чем алюминий. Он легко окисляется кислородом, галогенами, растворяется в кислотах, щелочах, образуя соединения со степенью окисления +3. Применяется как полупроводник в сплавах с мышьяком, азотом фосфором.

**Индий.** Серебристый легкоплавкий металл с высокой реакционноспособностью. При нагревании реагирует с большинством

неметаллических элементов 15 – 17 групп. При сгибании листа чистого мела издает специфический высокий звук. В отличие от Al, Ga не проявляет амфотерных свойств, следовательно не растворяется в щелочах, наиболее распространены в применении одновалентные соединения индия с кислородом и галогенами, являющиеся сильными восстановителями, разлагающими воду с выделением водорода. Полупроводниковые свойства в его соединениях.

**Таллий.** Это мягкий легкоплавкий металл с высокой реакционной способностью реагирует с большинством неметаллических элементов 15 – 17 групп. Окисляется на воздухе, растворяется в кислотах, щелочах, образуя соединения со степенью окисления +3, являющиеся сильными окислителями. Наиболее распространены в применении одновалентные соединения, сходные по свойствам с соединениями тяжелых щелочных металлов. Растворимые соединения очень токсичны.

**Соединения с водородом.** Как и в предыдущих группах, прочность связи с водородом уменьшается по группе вниз и с уменьшением электроотрицательности элемента. Соединения ЭН<sub>3</sub> известны только для бора и алюминия, и только благодаря наличию вакантной орбитали. Гидрид алюминия существует в виде полимерного твердого соединения (AlH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, а бор образует подобно углероду ряд – боранов В<sub>n</sub>Н<sub>2n+2</sub>. Идриды более тяжелых элементов данной группы в чистом виде не получены. Гидриды элементов 13 группы – весьма реакционноспособные вещества, при н.у. реагирующие с водой, галогенами, часто самовозгорающиеся на воздухе: AlH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O = Al(OH)<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>. Подобным же образом себя ведут комплексные гидриды данных элементов состава MeЭН<sub>4</sub>: MeЭН<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O = Me(OH) + Э(OH)<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>.

**Оксид и гидроксосоединения.** Все элементы 13 группы, за исключением таллия, при стандартных условиях образуют оксиды одной формы Э<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для таллия подобно висмуту и свинцу подобно образование низших форм Тl<sub>2</sub>O. Низшие формы для других элементов, существуют только в газовой фазе. Оксид Тl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является сильным окислителем. Все оксиды получают косвенным путем, обычно термическим разложением гидроксопроизводных. Оксид бора представляет собой тетраэдрический кристалл, это стеклообразное вещество при реакции с водой образует Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub> – борную кислоту, твердое вещество, заметно растворимое в воде и некоторых органических растворителях. Нормальные бораты могут быть получены только при сплавлении борной кислоты со щелочами и основными оксидами, при взаимодействии с водными растворами щелочей образуют анионные комплексы сложного состава В<sub>4</sub>О<sub>7</sub><sup>2-</sup>. При действии кислот на данные соли, реакция протекает в обратном направлении с выпадением в осадок борной кислоты. По своим свойствам оксид и кислота бора очень похожи на соединения кремния, вследствие этого они с легкостью образуют боросиликатные стекла.

Оксид алюминия в промышленности называемый глиноземом, в аналитической химии алюмогель имеет ионную кристаллическую решетку.

Оксид растворяется в кислотах и хорошо поглощает воду. Прокаленный при  $1000^{\circ}\text{C}$ . Оксид алюминия химически инертен – он не реагирует с водой и кислотами и лишь медленно при нагревании растворяется в щелочах. Проявляет амфотерные свойства ( $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ). Гидроксид алюминия подобно оксиду амфотерен. Он практически не растворим в воде и в растворе аммиака, но легко растворяется в растворах кислот и щелочей. Минерал корунд состоит из оксида алюминия, в природе встречается только один минерал тверже корунда – алмаз. Драгоценные камни на основе корунда получаются при наличии в нем следов металлов: они обладают характерной окраской рубин – красный, сапфир – синий, восточный аметист – фиолетовый, «восточный изумруд» (зеленый корунд) – зеленый, «восточный топаз» (желтый корунд) – желтый. Красный цвет рубина обусловлен наличием в нем хрома (III), в сапфире – титан (IV), в топазе – железо (III).

Аналогично ведут себя и соединения галлия и индия, подобно соединениям алюминия они амфотерны, и не проявляют в растворах сколько-нибудь значительных окислительных свойств. В отличие от них для соединений таллия характерны слабые основные свойства, к тому же являющиеся сильными окислителями.

**Ионы в водных растворах.** Для элементов 13 группы начиная с алюминия характерно образование в водных растворах катионов состава  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ . Этот катион является сильной аквакислотой, т.е. диссоциирует с отщеплением протона. Вследствие этого большинство солей алюминия, образованные со слабыми кислотами не могут существовать в водных растворах. Аналогично ведут себя в водных растворах и соединения галлия, индия и таллия.