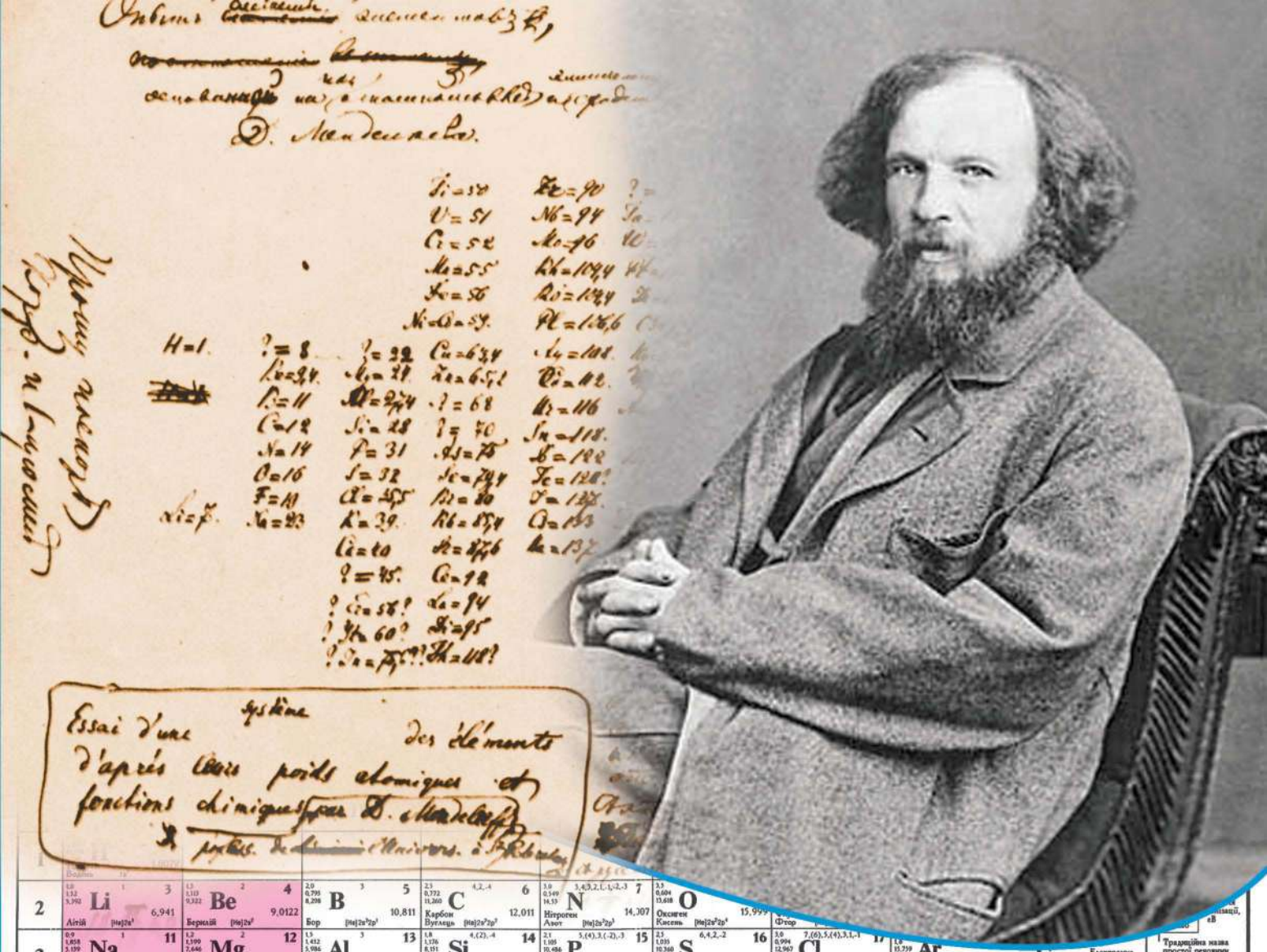


2	Li Літій 6,941	Be Берилій 9,0122	B Бор 10,811	C Карбон Вуглець 12,011	N Нітроген Азот 14,307	O Оксиген Кисень 15,999	Cl Хлор 35,453	Ar Аргон 39,948									
3	Na Натрій 22,990	Mg Магній 24,305	Al Алюміній 26,982	Si Силіцій 28,086	P Фосфор 30,974	S Сульфур Сірка 32,066											
4	K Калій 39,098	Ca Кальцій 40,078	Sc Скандій 44,956	Ti Титан 47,88	V Ванадій 50,942	Cr Хром 51,996	Mn Манган 54,938	Fe Ферум Залізо 55,847	Co Кобальт 58,933	Ni Нікель 58,69	Cu Купрум Мідь 63,546	Zn Цинк 65,39	Ga Галій 69,723	Ge Германій 72,59	As Арсен 74,922	Se Селен 78,96	Br Бром 79,904
	Kr Криптон 83,80																
5	Rb Рубідій 85,468	Sr Стронцій 87,62	Y Ітрій 88,906	Zr Цирконій 91,224	Nb Ніобій 92,906	Mo Молібден 95,94	Tc Технецій [99]	Ru Рутеній 101,07	Rh Родій 102,91	Pd Паладій 106,42	Ag Аргентум Срібло 107,87	Cd Кадмій 112,41	In Індій 114,82	Sn Станум Олово, цина 118,71	Sb Стибій 121,75	Te Телур 127,60	I Йод 126,90
	Xe Ксенон 131,29																
6	Cs Цезій 132,91	Ba Барій 137,33	*La Лантан 138,91	Hf Гафній 178,49	Ta Тантал 180,95	W Вольфрам 183,85	Re Реній 186,21	Os Осмій 190,2	Ir Іридій 192,22	Pt Платина 195,08	Au Аурум Золото 196,97	Hg Меркурій Ртуть 200,59	Tl Талій 204,38	Pb Плюмбум Свинець, олово 207,2	Bi Бісмут 208,98	Po Полоній [209]	At Астат [210]
	Rn Радон [222]																
7	Fr Францій [223]	Ra Радій 226,03	**Ac Актиній [227]	Db Дубній [261]	Jl Джоліотій [262]	Rf Резерфордій [263]	Bh Борій [262]	Hn Ганій [265]	Mt Майтнерій [266]	Uun Унунпентій [269]							

***Лантаноїди**

Ce Церій 140,12	Pr Празеодим 140,91	Nd Неодим 144,24	Pm Прометій [147]	Sm Самарій 150,36	Eu Європій 151,96	Gd Гадолініій 157,25	Tb Тербій 158,93	Dy Диспрозій 162,50	Ho Гольмій 164,93	Er Ербій 167,26	Tm Тулій 168,93	Yb Ітербій 173,04	Lu Лютецій 174,97	

****Актиноїди**

Th Торій 232,04	Pa Протактиній [231]	U Уран 238,03	Np Нептуній [237]	Pu Плутоній [244]	Am Америцій [243]	Cm Кюрій [247]	Bk Берклій [247]	Cf Каліфорній [251]	Es Ейнштейній [252]	Fm Фермій [257]	Md Менделевій [258]	No Нобелій [259]	Lr Лоуренсій [260]	

В. П. Антонович, А. О. Стоянов

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН, СИСТЕМА И ТАБЛИЦА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

http://chemistry-chemists.com

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ

Физико-химический институт им. А. В. Богатского

Отдел аналитической химии
и физико-химии координационных соединений

В. П. АНТОНОВИЧ
А. О. СТОЯНОВ

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН, СИСТЕМА И ТАБЛИЦА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Учебное пособие
для преподавателей химии
вузов и средних школ

Одесса
«Астропринт»
2010

http://chemistry-chemists.com

ББК 24.114
А72
УДК 546:929Менделеев

Авторы: **В. П. АНТОНОВИЧ,** д-р хим. наук, профессор,
А. О. СТОЯНОВ, магистр химии ОНУ имени И. И. Мечникова

Рецензенты: **Г. Л. КАМАЛОВ,** академик НАН Украины, зав. отделом катализа ФХИ имени А. В. Богатского НАН Украины;
В. Ф. ЗИНЧЕНКО, д-р хим. наук, зав. отделом химии функциональных неорганических материалов ФХИ имени А. В. Богатского НАН Украины

Рекомендовано к печати ученым советом Физико-химического института имени А. В. Богатского НАН Украины.
Протокол № 10 от 05.07.2010 г.

Антонович В. П., Стоянов А. О.
А72 Периодический закон, система и таблица химических элементов Д. И. Менделеева : учебное пособие для преподавателей химии вузов и средних школ / В. П. Антонович, А. О. Стоянов. — Одеса : Астропринт, 2010. — 60 с.
ISBN 978—966—190—388—2.

В учебном пособии систематизирована информация о жизни и научной деятельности Д. И. Менделеева, истории открытия периодического закона химических элементов и его утверждения в качестве одного из фундаментальных законов естествознания. Акцентировано внимание на необходимость и целесообразность использования в учебных и научных целях длиннопериодной формы таблицы Д. И. Менделеева. Приведены новые данные о синтезе сверхтяжелых элементов, включая унунсептий (117) и унуоктий (118).

В приложении приведены таблицы основных характеристик атомов элементов, расположенных в 18 группах периодической системы.

Для преподавателей химии вузов и средней школы.

У навчальному посібнику систематизовано інформацію щодо життя та наукової діяльності Д. І. Менделєєва, історії відкриття періодичного закону хімічних елементів та його утвердження як одного із фундаментальних законів природознавства. Акцентовано увагу на необхідності та доцільності використання в навчальних та наукових цілях довгоперіодної форми таблиці Д. І. Менделєєва. Наведені новітні дані щодо синтезу надтяжких елементів, включаючи унунсептій (117) та унуноктій (118).

В додатках подано таблиці основних характеристик атомів елементів, розташованих у 18 групах періодичної таблиці.

Для викладачів хімії вищої та середньої школи.

ББК 24.114
УДК 546:929Менделеев

Навчальне видання

АНТОНОВИЧ Валерій Павлович
СТОЯНОВ Олександр Олегович

ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН, СИСТЕМА І ТАБЛИЦЯ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА

Навчальний посібник для викладачів хімії вузів та середніх шкіл

Російською мовою

Завідувачка редакції *Т. М. Забанова*
Редактор *Н. Я. Рихтік*
Технічний редактор *Д. М. Островеров*
Дизайнер обкладинки *О. С. Павленко*
Коректори *Н. І. Крилова*

Здано у виробництво 16.07.2010. Підписано до друку 22.09.2010. Формат 60×84/8. Папір офсетний. Гарнітура «Літературна». Друк офсетний. Ум. друк. арк. 6,98. Тираж 300 прим. Вид. № 138. Зам. № 478.

Видавництво і друкарня «Астропринт». 65091, м. Одеса, вул. Розумовська, 21.
Тел.: (0482) 37-07-95, 37-14-25, 33-07-17, (048) 7-855-855.
www.astroprint.odessa.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1373 від 28.05.2003 р.

ISBN 978—966—190—388—2

© В. П. Антонович, А. О. Стоянов, 2010

http://chemistry-chemists.com

По видимости, периодическому закону будущее не грозит разрушением, а только надстройки и развитие обещает.

Д. И. Менделеев, 1905 г.

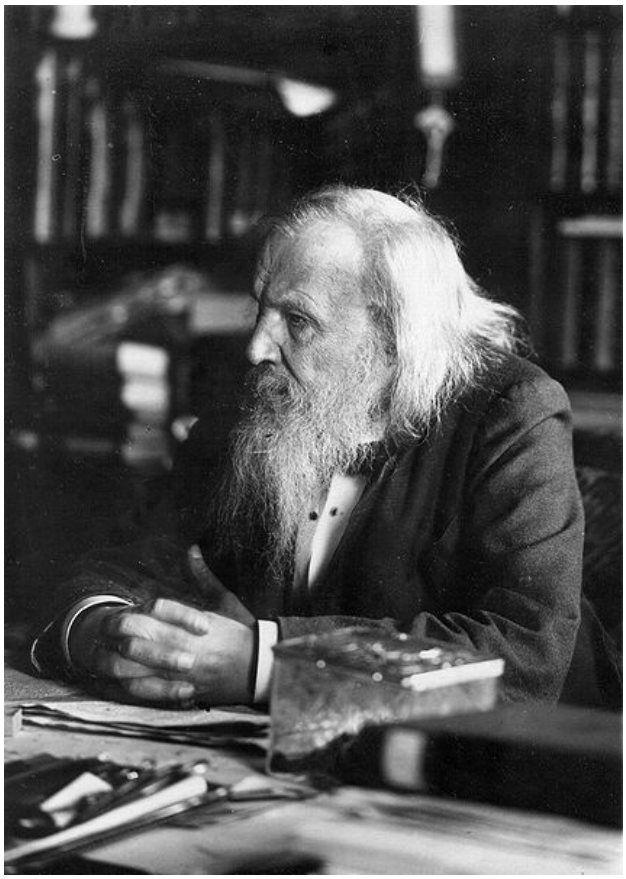
Открытие Д. И. Менделеева относится к фундаментальным законам мироздания, таким, как закон всемирного тяготения Ньютона или теория относительности Эйнштейна, а Д. И. Менделеев стоит в одном ряду с именами этих великих физиков.

Академик А. И. Русанов

И нигилизм здесь был беззлобен,
И дух естественных наук
(Властей ввергающих в испуг)
Здесь был религии подобен.

А. Блок

http://chemistry-chemists.com



Д. И. Менделеев в своем кабинете
(Главная палата мер и весов, Санкт-Петербург)

http://chemistry-chemists.com

О жизни и научной деятельности Д. И. Менделеева, истории создания и сути периодического закона химических элементов написаны сотни книг и тысячи статей. Тем не менее к этой теме и сегодня не ослабевает интерес.

КРАТКИЕ БИОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Д. И. Менделеев родился 27 января (8 февраля) 1834 г. в Тобольске. Был последним, семнадцатым, ребенком в семье директора Тобольской гимназии и училищ Тобольского округа Ивана Павловича Менделеева и Марии Дмитриевны Менделеевой (Корнильевой).

В 1841 г. поступил в Тобольскую гимназию, среди учителей которой был автор «Конька-горбунка» — поэт Петр Павлович Ершов. В гимназии Д. И. Менделеев, несмотря на математические способности, показал посредственные успехи, особенно, в латыни, немецком языке.

В 1849 г. Д. И. Менделеев окончил Тобольскую гимназию и вместе с матерью переехал в Петербург, где в мае 1850 г. поступил на физико-математический факультет Главного педагогического института.

В сентябре 1850 г. умерла мать М. Д. Менделеева.

В институте Дмитрий Иванович слушал лекции математика М. В. Остроградского, физика Э. Х. Ленца, химика А. А. Воскресенского. Под влиянием Воскресенского Менделеев выполнил и опубликовал в 1854 г. свою первую научную работу «Химический анализ ортита из Финляндии».

В мае 1855 г. ученый совет института присудил Менделееву титул «Старший учитель» и наградил золотой медалью. Остаться в Петербурге для работы над магистерской диссертацией он не смог по состоянию здоровья и по настоянию врачей уехал на юг.

В 1855 г. — старший учитель естественных наук Симферопольской мужской гимназии.

С октября 1855 г. по май 1856 г. преподавал математику, физику и естественные науки в гимназии при Ришельевском лицее. В Одессе на здании бывшего Ришельевского лицея установлен барельеф Д. И. Менделеева работы скульптора В. Голованова, автора барельефов А. Мицкевича и П. И. Чайковского в Одессе.

В 1856 г. блестяще защитил диссертацию «на право чтения лекций» «Строение кремнеземных соединений» (оппоненты А. А. Воскресенский и М. В. Скобликов), с успехом прочел вступительную лекцию «Строение силикатных соединений». В конце января 1856 г. отдельным изданием в Петербурге вышла в свет кандидатская диссертация Д. И. Менделеева «Изоморфизм в связи с другими отношениями кристаллической формы к составу».

В 1857 г. утвержден в звании приват-доцента Петербургского университета по кафедре химии.

В 1857—1890 гг. преподавал в Петербургском университете (с 1865 г. — профессор химической технологии, с 1867 г. — профессор общей химии), во 2-м кадетском корпусе читает лекции по химии; одновременно в 1863—1872 гг. — профессор Петербургского технологического института, руководил химической лабораторией института.

В 1859—1861 гг. находился в научной командировке в Гейдельбергском университете, где работали Р. Бунзен, Г. Кирхгоф, Г. Гельмгольц, Э. Эрленмейер. В Германии Д. И. Менделеев встретился с Дж. У. Гиббсом, в 1860 г. принимал участие в работе первого Международного химического конгресса в Карлсруэ.

В этот период сконструировал пикнометр — прибор для определения плотности жидкостей. В 1860 г. при исследовании зависимости поверхностного натяжения жидкостей от температуры обнаружил «абсолютную температуру кипения», фактически открыл явление критического состояния вещества.

После возвращения на родину в 1861 г. Д. И. Менделеев издал первый в России учебник органической химии, который А. М. Бутлеров охарактеризовал как «единственный и превосходный оригинальный труд по органической химии». Эта книга по представлению Н. Н. Зинина была удостоена высшей в то время научной награды России «Демидовской премии» (1000 рублей!). 31 января 1865 г. Д. И. Менделеев на заседании Совета физико-математического факультета Санкт-Петербургского университета защитил докторскую диссертацию «О соединении спирта с водой», в которой были заложены основы его учения о растворах. Его избирают профессором по кафедре технической химии Петербургского университета, где он читает курс неорганической химии, а занятия по органической химии вел приглашенный из Казани по настоянию Менделеева Александр Михайлович Бутлеров.

В 1876 г. избран членом-корреспондентом Императорской Санкт-Петербургской академии наук, в 1880 г. выдвигался в академики, но был забаллотирован, что вызвало резкий общественный протест.

Принимал участие в разработке технологий запущенного в 1879 г. первого в России завода по производству машинных масел в поселке Константиновский в Ярославской губернии, который ныне носит его имя.

В 1890 г. покинул Петербургский университет из-за конфликта с министром просвещения, который во время студенческих волнений отказался принять от Менделеева петицию студентов.

http://chemistry-chemists.com

В 1892 г. по предложению министра финансов С. Ю. Витте Д. И. Менделеев становится ученым хранителем Депо образцовых гирь и весов, которое в 1893 г. по его инициативе было преобразовано в Главную палату мер и весов (ныне ВНИИ метрологии им. Д. И. Менделеева).

Практически заложил основы химической метрологии. И сегодня справедливы его слова: «Наука начинается с тех пор, как начинают измерять. Точная наука немыслима без меры».

В российский закон о мерах и весах (1899) наряду с основными единицами измерения — фунтом и аршином — включил международные метрические меры — килограмм и метр. Создал точную теорию весов, разработал лучшие конструкции коромысла и арретира, предложил оригинальный метод взвешивания при постоянной нагрузке.

8 октября 1901 г. по инициативе Дмитрия Ивановича Менделеева в Харькове была открыта первая в Украине поверочная палатка для вымерки и клеймения торговых мер и весов. С этого времени берет начало не только история метрологии и стандартизации в Украине, но более чем столетняя история «Института метрологии».

В 1893 г. работал на химическом заводе в поселке Бондюжский (ныне г. Менделеевск), на котором «внедрял» разработанную им совместно с И. М. Чельцовым технологию пироколлодия, ставшего основой бездымного пороха, получившего высокую оценку военных специалистов, в том числе адмирала С. О. Макарова. По разным причинам (секретность, ведомственные интересы) впоследствии изобретателями пироколлоидного пороха назвали капитана Дж. Конверса и сотрудника английской военно-морской разведки лейтенанта Д. Бернада. В годы Первой мировой войны Россия в огромных количествах закупала бездымный порох в США.

В 1900 г. участвует в работе Всемирной выставки в Париже; им написана первая на русском языке большая статья о синтетических волокнах «Вискоза на Парижской выставке».

В 1903 г. первый председатель Государственной экзаменационной комиссии Киевского политехнического института, в создании которого ученый принимал активное участие.

В январе 1907 г. Д. И. Менделеев простудился. Простуда перешла в воспаление легких, и утром 20 января (2 февраля) 1907 г. Д. И. Менделеев скончался.

Его похороны вылились в многотысячную демонстрацию студентов, интеллигенции и простых людей города. Над траурной процессией возвышался громадный транспарант, на котором была изображена Периодическая система. Похоронен на «Литературных мостках» Волковского кладбища в Санкт-Петербурге.

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ПРИЗНАНИЯ ЗАСЛУГ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Д. И. Менделеев — автор фундаментальных исследований по химии, химической технологии, физике, метрологии, воздухоплаванию, метеорологии, сельскому хозяйству, экономике, народному просвещению.

В представлении большинства людей Менделеев — великий химик. Но, оказывается, из всего количества его трудов (1500, среди которых классические «Основы химии») собственно химии посвящено лишь 9 %. С гораздо большим основанием Дмитрия Ивановича можно было бы назвать физико-химиком, физиком или технологом, ибо каждой из этих областей он посвятил примерно 20 % своих работ. Наконец, немалая доля его исследований приходится на геофизику (5 %) и экономику (8 %).

Научный авторитет Д. И. Менделеева был огромен. Список титулов и званий его включает более ста наименований. Он был избран почетным членом практически всех российских и большинства зарубежных академий, университетов и научных обществ. Тем не менее свои труды, частные и официальные обращения он подписывал без указания регалий: «Д. Менделеев» или «профессор Менделеев», крайне редко упоминая какие-либо присвоенные ему почетные звания.

Д. И Менделеев — доктор Туринской академии наук (1893) и Кембриджского университета (1894); доктор химии Санкт-Петербургского университета (1865), доктор права Эдинбургского (1884) и Принстонского (1896) университетов, университета Глазго (1904); доктор гражданского права Оксфордского университета (1894); доктор философии и магистр свободных искусств Геттингенского университета (1887); член Королевских обществ (Royal Society): Лондонского (королевского общества содействия естественным наукам, 1892), Эдинбургского (1888), Дублинского (1886); член академий наук: Римской (Accademia dei Lincei, 1893), Королевской академии наук Швеции (1905), Американской академии искусств и наук (1889), Национальной академии наук Соединенных Штатов Америки (Бостон, 1903), Королевской академии наук (Копенгаген, 1889), Ирландской королевской академии (1889), Юго-Славянской (Загреб), Чешской академии наук, литературы и искусства (1891), Краковской (1891), Ирландской (Дублин), Бельгийской академии наук, литературы и изящных искусств (1896), Академии художеств (Санкт-Петербург, 1893); почетный член Королевского института (Лондон) (1891); член-корреспондент Санкт-Петербургской (1876), Парижской (1899), Прусской (1900), Венгерской (1900), Болонской (1901), Сербской (1904) академий наук; почетный член Московского (1880), Киевского (1880), Казанского (1880), Харьковского (1880), Новороссийского (1880), Юрьевского (1902), Санкт-Петербургского (1903), Томского (1904) университетов, а также Института сельского хозяйства и лесоводства в Новой Александрии (1895), Санкт-Петербургского технологического (1904) и Санкт-Петербургского политехнического институтов, Санкт-Петербургской медико-хирургической (1869) и Петровской земледельческой и лесной (1881) академий, Московского технического училища (1880).

http://chemistry-chemists.com

Д. И. Менделеева избрали своим почетным членом Русское физико-химическое (1880), Русское техническое (1881), Русское астрономическое (1900), Санкт-Петербургское минералогическое (1890) общества и еще около 30 сельскохозяйственных, медицинских, фармацевтических и других российских и международных научных обществ: Общество биологической химии (Международное объединение для содействия исследованиям, 1899), Общество естествоиспытателей в Брауншвейге (1888), Английское (1883), Американское (1889), Немецкое (1894) химические общества, Физическое общество во Франкфурте-на-Майне (1875) и Общество физических наук в Бухаресте (1899), Фармацевтическое общество Великобритании (1888), Филадельфийский фармацевтический колледж (1893), Королевское общество наук и литературы в Гетеборге (1886), Манчестерское литературно-философское (1889) и Кембриджское философское (1897) общества, Королевское философское общество в Глазго (1904), Научное общество Антонио Альцате (Мехико, 1904), Международный комитет мер и весов (1901) и многие другие научные учреждения.

В числе прочего Д. И. Менделеев кавалер орденов: Святого Владимира I степени, Святого Александра Невского, Белого орла, святой Анны I степени, Святого Станислава I степени, Почетного легиона.

Медаль Х. Дэви, которой Лондонское королевское общество наградило в 1882 году Д. И. Менделеева и Л. Мейера

Медаль Г. Колпи, которой Д. И. Менделеева наградило Лондонское королевское общество в 1905 г.

Ученый удостоен медали Дэви Лондонского королевского общества (1882), медали Академии метеорологической аэростатики (Париж, 1884), Фарадеевской медали Английского химического общества (1889), медали Колпи Лондонского королевского общества (1905) и многих других наград.

Академия наук СССР в 1962 г. учредила премию и Золотую медаль имени Д. И. Менделеева за лучшие работы по химии и химической технологии.

В феврале 1955 г. американские ученые Г. Сиборг, А. Гиорсо, Б. Харвей, Г. Чоппин и С. Томпсон синтезировали элемент 101. Автор открытия Г. Сиборг писал по этому поводу: «Для нового элемента было предложено наименование «менделеевий» в знак признания заслуг русского химика Д. И. Менделеева, который первый использовал для предсказания химических свойств неоткрытых элементов периодическую систему элементов, принципы которой явились ключом для открытия большинства трансурановых элементов».

В 1964 г. имя Менделеева было занесено на Доску почета науки Бриджпортского университета в США рядом с именами Евклида, Архимеда, Коперника, Галилея, Ньютона и Лавуазье.

«НОБЕЛИАНА» Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Иностранные ученые выдвигали Дмитрия Ивановича Менделеева на Нобелевскую премию в 1905, 1906 и 1907 годах (соотечественники — никогда). Статус премии подразумевал новизну открытия («за предшествующий год»). Но фундаментальное значение периодического закона получило подтверждение именно в начале XX века с открытием инертных газов. В 1905 г. кандидатура Д. И. Менделеева (предложенная Я. Х. Вант-Гоффом, О. Хертвигом и С. Петтерссоном) оказалась в «малом списке» — с немецким химиком-органиком Адольфом Байером, который и стал лауреатом. В 1906 г. Дмитрия Ивановича выдвинуло еще большее число иностранных ученых. Нобелевский комитет присудил Д. И. Менделееву премию, но Шведская королевская академия наук отказалась утвердить это решение, возможно, из-за влияния С. Аррениуса, лауреата 1903 г. за теорию электролитической диссоциации (существовало заблуждение о неприятии этой теории Д. И. Менделеевым); лауреатом стал французский ученый А. Муассан — за открытие фтора. В 1907 г. было предложено «поделить» премию между итальянцем С. Канниццаро и Д. И. Менделеевым (русские ученые опять в его выдвижении не участвовали). Однако 2 февраля ученый ушел из жизни. Формальные и специфические особенности присуждения Нобелевской премии по химии в 1905—1907 гг., имена соискателей и их номинантов, ключевые аргументы членов Нобелевского комитета подробно изложены в статье А. М. Блоха [2], написанной на основе документов из архивов Нобелевских учреждений Королевской академии наук в Стокгольме.

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ И ТЕОРИЯ АРРЕНИУСА

Здесь целесообразно прокомментировать упомянутое заблуждение (о непринятии теории электролитической диссоциации).

Существует мнение, что Д. И. Менделеев «не принял» концепции электролитической диссоци-

http://chemistry-chemists.com

ации, что он якобы неправильно ее истолковывал или даже и вовсе не понимал.

Д. И. Менделеев обстоятельно рассматривает некоторые доводы, к которым обращаются сторонники (С. Аррениус, В. Оствальд, Я. Вант-Гофф) теории электролитической диссоциации при доказательстве самого факта разложения солей на ионы, в том числе понижения температуры замерзания и других факторов, определяющихся свойствами растворов. Этим и другим вопросам, связанным с пониманием данной теории, посвящена его «Заметка о диссоциации растворенных веществ». Он говорит о возможности соединений растворителей с растворенными веществами и влиянии их на свойства растворов. Не утверждая безапелляционно, Д. И. Менделеев указывает на потребность не сбрасывать со счетов возможность многостороннего рассмотрения процессов: «прежде, чем признавать в растворе соли MX диссоциацию на ионы M+X, следует по духу всех сведений о растворах, искать для водных растворов солей MX воздействия с H_2O, дающего частицы MOH + HX, или же диссоциации гидратов MX $(n+1)$ H_2O на гидраты MOH$m$$H_2O$ + HX $(n-m)$ H_2O или даже прямо гидратов MX$n$$H_2O$ на отдельные молекулы».

Из этого следует, что Д. И. Менделеев не отрицал огульно саму теорию, а в большей степени указывал на потребность ее развития и понимания с учетом последовательно разработанной теории взаимодействия растворителя и растворенного вещества.

«МЕНДЕЛЕЕВСКАЯ» ВОДКА

В последние годы российские производители спиртных напитков активно привлекают имя Менделеева к рекламе водочной продукции. Вот некоторые «перлы» этой рекламы.

«Истинным реформатором стал выдающийся русский химик Д. И. Менделеев. Он наделил понятие «водка» четкими научными, производственными и товарными характеристиками. В 1894 г. «менделеевский» состав водки был запатентован Россией как национальный напиток. Менделеев взял за показатель 40 %, так как при такой концентрации алкоголя его водный раствор отличается максимальной однородностью и при «диалоге» с человеческим телом выделяет наибольшее количество теплоты».

«Рецепт идеальной водки на Руси искали веками. Но нашел его ... Д. И. Менделеев, сам большой знаток и ценитель русской водки. В 1894 г. этот рецепт был запатентован царским правительством». «В мире нет вредных веществ, в мире есть вредные количества» (Д. И. Менделеев, диссертация о водке).

«В 1894 г. великий русский ученый Д. И. Менделеев вывел так необходимую всем «принимающим» формулу соотношения воды и спирта».

Действительно, в 1865 г. Д. И. Менделеев защитил докторскую диссертацию на тему «О соединении спирта с водой», которая к водке не имеет никакого отношения. Ни в рабочих записях ученого, ни в тексте его диссертации нет даже намека на то, что его интересовали растворы спирта в воде хотя бы близкие к «идеальной» концентрации 33,4 % масс. (т. е. 40 % по объему). Ученого интересовали в первую очередь совсем другие области концентраций, выше 40 % масс., именно они были в центре его внимания, в них он проводил большую часть своих прецизионных по тому времени измерений и расчетов, надеясь определить возможные соединения молекул воды и спирта.

В 1893 г. «Комиссия по изысканию способов к упорядочиванию производства и торгового обращения напитков, содержащих в себе алкоголь», созданная по распоряжению министра финансов С. Ю. Витте, не могла выбрать и тем более утвердить и запатентовать рецепт 40-градусной водки, поскольку она утвердила обязательный для всей Российской империи монопольный ассортимент напитков. Он был таким: «Обыкновенное вино 40°», «Столовое вино 40°», «Спирт 57°», «Спирт 90°», «Спирт 95°». Если бы водка в 40° была «идеальной» по крепости, по вкусовому восприятию и по минимальным последствиям для организма, зачем надо было выпускать напитки с другой крепостью? А сразу после революции и гражданской войны заводы производили водку не крепче 30°.

Присутствие в монопольном ассортименте 40° напитка не было чем-то новым. И до питейной монополии продажная крепость хлебного вина была в 40°. Кроме того, в винокуренном производстве давно существовала условная мера «ведро в 40°». Каким бы крепким не был спирт, его всегда пересчитывали на 40°! Водку на Руси пили задолго до Менделеева крепостью и в 38°, и в 40°, и в 45°, и в 50°, и даже в 56°.

О ЛИЧНОСТИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

В 2007 г. к 100-летней годовщине смерти Д. И. Менделеева в «Журнале общей химии» опубликована статья И. С. Дмитриева [3], в которой представлен своеобразный и нетрадиционный взгляд на основные события в жизни и деятельности великого ученого, не всегда совпадающий с обычным иконописным подходом. Во все времена гений — отклонение от нормы. Поэтому его дела и нетривиальные умозаключения всегда вызывают неоднозначную реакцию современников, особенно сторонников устоявшихся и общепринятых взглядов и теорий. В статье И. С. Дмитриева Менделеев — многогранный живой человек со всеми своими достоинствами и недостатками.

Вот лишь несколько высказываний о Д. И. Менделееве его современников.

Б. П. Вейнберг: «Завлекала в его лекциях неизменно сопутствующая им подпочва, философская основа его научных мировоззрений, которая сквозила в широкообъемлющих формулах и глубоких анализах. Экскурсы в область механи-

http://chemistry-chemists.com

ки, физики, астрономии, астрофизики, космогонии, метеорологии, геологии, физиологии животных и растений, агрономии, а также в сторону различных видов техники до воздухоплавания и артиллерии включительно, — были часты в его лекциях».

В. Е. Грум-Гржимайло: «В середине года я слушал у него (Менделеева) лекцию о воде, так медленно излагал он свой курс. Ни одного опыта. Ни одной цифры. Его двухчасовая лекция в «Основах химии» занимала всего несколько строчек. Но всю лекцию Дмитрий Иванович учил нас, как надо наблюдать явления обыденной жизни и как их понимать. Он передавал своим ученикам свое умение наблюдать и мыслить, чего не дает ни одна книга».

А. М. Никольский: «Грешным делом он /Менделеев/ мне не нравился, ни как профессор, ни как человек. В его манере говорить было что-то театральное, как будто он рисовался своей знаменитостью. Иногда он выступал так, что слушатели переглядывались друг с другом и улыбались. На одном съезде естествоиспытателей при огромном стечении публики в Актовом зале университета он говорил речь о золоте и водороде, проводя параллель между этими телами. Речь состояла в сообщении довольно элементарных сведений. Но под конец он сделал такое сравнение золота с водородом: как водород, говорил он, имеет свойство улетучиваться из герметически запертых сосудов, так и золото имеет свойство улетучиваться из запертых сундуков. Гром аплодисментов раздался по окончании этой речи. Стоявший рядом со мной Н. М. Сибирцев, впоследствии известный почвовед, не утерпел и заметил: «Хорошая речь для журналов “Шут” или “Стрекоза”».

Еще более резкую характеристику Менделееву-преподавателю дал Ф. Ф. Бейльштейн в письме к А. М. Бутлерову от 15 октября 1867 г.: «Менделеев занимал кафедру технической химии, получал за это квартиру и жалованье, однако закрыл лабораторию, использовал ассистента для своих личных надобностей и уже в течение года не читал лекций по технической химии — вот это деловой подход!»

А вот характеристика Менделеева-экспериментатора, которую дал академик П. И. Вальден:

«...У него было слишком много идей; его живой ум увлекал его все к новым проблемам; его научная фантазия была неисчерпаема, но для узко ограниченных вопросов у него не хватало выдержки, а может быть и школы (тренировки), так как в свое время он отказался от представлявшейся возможности пройти эту школу у старого маэстро Бунзена. Как экспериментатор он был, как говорят американцы, self made man, самоучка, со всеми его достоинствами и недостатками; он видел трудности там, где их не было, при этом мог игнорировать действительные ошибки. И тем не менее он был на редкость точный и осторожный наблюдатель...»

Из отзыва Л. Н. Толстого о книге Менделеева «К познанию России»:

«В его книжке много интересного материала, но его выводы ужасают своей глупостью и пошлостью».

А вот что писал Александр Блок в письме своей жене, дочери Д. И. Менделеева:

«Он давно ВСЕ знает, что бывает на свете. Во все проник. Не скрывается от него ничего. Его знание самое полное. Оно происходит от гениальности, у простых людей такого не бывает... При нем вовсе не страшно, но всегда — неспокойно, это оттого, что он все и давно знает, без рассказов, без намеков, даже не видя и не слыша. Это всепознание лежит на нем очень тяжело. Когда он вздыхает и охает, каждый раз вздыхает обо всем вместе; ничего отдельного или отрывочного у него нет — все неразделимо. То, что другие говорят, ему почти всегда скучно, потому что он все знает лучше всех...».

К ИСТОРИИ ОТКРЫТИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Наиболее полно и методически строго этот вопрос рассмотрен в статье Л. Ю. Аликберовой [4], основные положения которой приведены ниже.

Найти связь между химическими свойствами элементов и их атомным весом (это понятие ввел в конце XVIII — начале XIX века Дж. Дальтон) пытались многие ученые.

Первую успешную попытку систематизации элементов с учетом их атомной массы осуществил немецкий химик Иоганн-Вольфганг Деберейнер (1780—1849).

Рассматривая свойства щелочноземельных элементов (кальция, стронция и бария), он обнаружил, что атомная масса среднего из трех химических элементов, близких по физическим и химическим свойствам, примерно равна полусумме атомных масс двух крайних элементов. В такой же зависимости находятся и некоторые физические свойства рассматриваемых элементов.

Затем Деберейнер обнаружил еще три ряда сходных по свойствам элементов: литий — натрий — калий; сера — селен — теллур и хлор — бром — йод. В 1829 г. Деберейнер назвал такие группы элементов триадами, а открытую закономерность изменения свойств — правилом триад. Атомная масса брома, только что открытого элемента из последней триады, не была еще определена. Деберейнер предсказал ее значение, используя правило триад: если у хлора и йода атомные массы равны, соответственно, 35,5 и 127, то у брома она должна быть равной $(35{,}5 + 127)/2 = 81{,}2$. Это значение оказалось близким к найденному позднее экспериментально (80).

Уделил внимание классификации химических элементов российский химик Герман Иванович Гесс (1802—1850) в своем учебнике «Основания чистой химии», опубликованном в 1849 г.

Он рассмотрел четыре группы известных тогда элементов-неметаллов, имевших большое сходство в химических свойствах: углерод —

http://chemistry-chemists.com

бор — кремний; азот — фосфор — мышьяк; сера — селен — теллур и хлор — бром — йод.

Гесс писал: «Эта классификация еще очень далека от того, чтобы быть естественной, но она все-таки соединяет элементы в группы весьма сходные, и с распространением наших сведений она может усовершенствоваться». Считается, что именно Гесс впервые ввел в употребление понятие «группа элементов». Он в основном предугадал состав большинства групп неметаллов, которые почти без изменения вошли в периодическую систему Д. И. Менделеева.

В 1843 г. немецкий химик Леопольд Гмелин (1788—1853) пришел к выводу, что характер классификации элементов по их свойствам гораздо сложнее, чем предложенное Деберейнером разделение на триады. Он опубликовал таблицу химически сходных элементов, расставленных по группам в порядке возрастания «соединительных масс» (эквивалентов) и разбитых на триады, тетрады и пентады (состоящие из трех, четырех и пяти элементов соответственно). Вне этих сообществ, вверху таблицы, Гмелин поместил три «базисных» элемента — кислород, азот и водород. Под ними были расставлены триады, а также тетрады и пентады, причем под кислородом расположены элементы — «металлоиды»; соответствующие свойства элементов плавно менялись сверху вниз.

Идеи Гмелина позднее получили развитие в работах английского химика Дж. Глэдстона и американского ученого Дж. П. Кука, которые дополнили триады за счет вновь открытых элементов.

В 1850 г. немецкий врач М. фон Петтенкофер попытался найти у элементов соотношения, подобные тем, что обнаруживаются в гомологических рядах органических соединений, отличающихся друг от друга группой CH_2. Он указал, что атомные веса некоторых элементов отличаются друг от друга на величину, кратную восьми.

Аналогичные соображения высказывали французский химик-органик Ж. Б. Дюма и немецкий ученый А. Ф. Л. Штреккер.

В 1857 г. английский химик Уильям Одлинг (1829—1921) предпринял первую из своих многочисленных попыток (1857, 1861, 1864, 1865, 1868 гг.) систематизировать химические элементы, основываясь на их атомном весе и атомности (валентности). В таблицу вошли 49 элементов, которые были разбиты на 13 групп по их химическому сходству. В 1864 г. (статья «О пропорциональных числах элементов») он предложил один из наиболее удачных для своего времени вариантов таблицы химических элементов, не сопровождавшийся, однако, никакими комментариями.

В отличие от Менделеева, Одлинг не решился усомниться в известных к тому времени (и определенных порой ошибочно) значениях атомных масс, а свою таблицу он вовсе не рассматривал как систему элементов, он только распределил их по формальным признакам.

В 1865 г. американский химик Дж. Ньюлендс (1837—1898) предложил «закон октав». На основе этого закона он составил таблицу, в которой близкие по свойствам элементы, как и близкие по звуку ноты в музыкальной октаве, повторялись через семь номеров. Им впервые предложен термин «порядковый номер элемента».

В таблице Ньюлендса сходные элементы располагались в горизонтальных рядах; однако в одном и том же ряду часто оказывались и элементы, совершенно непохожие. Кроме того, в некоторых ячейках Ньюлендс вынужден был разместить по два элемента; наконец, таблица Ньюлендса не содержит свободных мест. Вследствие присущих системе Ньюлендса недостатков современники отнеслись к закону октав чрезвычайно скептически.

Доклад Ньюлендса на заседании Лондонского химического общества был встречен равнодушно. Один из профессоров спросил Ньюленд-

Таблица Одлинга (1864 г.)

	Триплетные группы			
H 1			Mo 96	W 184
				Au 196.5
			Pd 106.5	Pt 197
Li 7	Na 23	-	Ag 108	
G* 9	Mg 24	Zn 65	Cd 112	Hg 200
B 11	Al 27.5	-	-	Tl 203
C 12	Si 28	-	Sn 118	Pb 207
N 14	P 31	As 75	Sb 122	Bi 210
O 16	S 32	Se 79.5	Te 129	
F 19	Cl 35	Br 80	J 127	
	K 39	Rb 85	Cs 133	
	Ca 40	Sr 87.5	Ba 137	
	Ti 40	Zr 89.5	-	Th 231
	Cr 52.5		V 138	
	Mn 55 и др. (Fe,Ni,Co,Cu)			

*G (глициний) – символ и старое название элемента бериллия

http://chemistry-chemists.com

Таблица Ньюлендса (1864 г.)

	№		№		№		№		№		№		№		№
H	1	F	8	Cl	15	Co Ni	22	Br	29	Pd	36	I	43	Pt Ir	50
Li	2	Na	9	K	16	Cu	23	Rb	30	Ag	37	Cs	44	Tl	51
G	3	Mg	10	Ca	17	Zn	24	Sr	31	Cd	38	Ba V	45	Pb	52
Bo*	4	Al	11	Cr	18	Y	25	Ce La	32	U	39	Ta	46	Th	53
C	5	Si	12	Ti	19	In	26	Zr	33	Sn	40	W	47	Hg	54
N	6	P	13	Mn	20	As	27	Di** Mo	34	Sb	41	Nb	48	Bi	55
O	7	S	14	Fe	21	Se	28	Rh Ru	35	Te	42	Au	49	Os	56

*Bo (бор) – первоначальный символ элемента бора

**Di (дидим) – символ и название «элемента» дидима (смесь неодима и празеодима)

са, не пробовал ли он расположить элементы в таблице в алфавитном порядке и не заметил ли он при таком расположении каких-либо закономерностей. Журнал общества отверг статью Ньюлендса, в которой он излагал содержание своего доклада. Тем не менее в 1887 г. руководители Лондонского химического общества присудили Ньюлендсу медаль имени Дэви «за открытие периодического закона» — спустя пять лет после того, как такой же медалью с аналогичной формулировкой был награжден Д. И. Менделеев.

Важным шагом к созданию периодического закона была предложенная французским геохимиком А. Э. Бегие де Шанкуртуа (1819—1886) спираль Шанкуртуа.

Она стала первой попыткой упорядочить в виде таблицы известное к тому времени множество химических элементов. Пытаясь найти основу для их классификации, Шанкуртуа высказал предположение, что «свойства элементов являются функцией чисел». В 1862 г. он предложил оригинальную пространственную схему спирального расположения элементов в зависимости от их атомных масс. Шанкуртуа расположил значения атомных масс элементов вдоль линии на поверхности цилиндра, наклоненной под углом 45° к основанию. Сама же поверхность цилиндра была разделена на 16 частей, поскольку 16 — атомная масса кислорода. В спирали Шанкуртуа элементы-аналоги находятся на одной вертикальной линии, образующей цилиндр, на который навертывается эта спираль. При развертке поверхность цилиндра превращается в плоскость, а винтовая линия преобразуется в параллельные отрезки прямых, причем первый отрезок включает элементы от водорода до кислорода (с атомными массами 1—16), второй — элементы с атомными массами 16—32, третий — 32—48 и т. д. Следовательно, через 16 единиц атомной массы появляются близкие по химическим свойствам элементы, а это уже своего рода «предчувствие» периодического закона.

Однако это не более чем «предчувствие», поскольку в «теллурическом винте» Шанкуртуа оказалась немалая доля произвола. Так, между селеном и теллуром французский геохимик поместил титан, марганец оказался аналогом лития, натрия и калия, а железо — кальция. Разумеется, здесь и речи не могло быть о предсказании новых элементов или коррекции атомных масс. Спираль Шанкуртуа не могла претендовать на статус универсальной классификации химических элементов и не привлекла внимания современников.

В 1864 г. немецкий химик Лотар-Юлиус Мейер (1830—1895) опубликовал книгу «Современные теории химии и их значение для химической статики», где была приведена таблица, в которой 44 химических элемента (из 63 известных на то время) были размещены в порядке увеличения их атомных масс в шесть столбцов согласно их валентностям. Мейер намеренно ограничил число элементов в таблице, чтобы подчеркнуть закономерное (аналогичное триадам Деберейнера) изменение атомной массы в рядах подобных элементов.

В 1870 г. после публикации ряда статей Д. И. Менделеева (в частности, «Соотношение свойств с атомным весом элементов», 1869 г.) появился усовершенствованный вариант таблицы элементов Мейера, которая послужила в дальнейшем основанием для попыток оспорить приоритет Менделеева в открытии Периодического закона.

Предложенная Мейером таблица «Природа элементов как функция их атомного веса» состояла из девяти вертикальных столбцов, сходные элементы располагались в горизонтальных рядах. Очень важным обстоятельством было то, что расположение элементов определяло их валентность.

В процессе написания своего фундаментального учебника «Основы химии» (изданный 8 раз при жизни автора и 5 раз после его смерти) Д. И. Менделеев столкнулся с трудностями систематизации фактического материала. На тот момент было известно 63 химических элемента, атомные веса многих из них определены неточно или неправильно, ни один инертный элемент не

http://chemistry-chemists.com

Природа элементов как функция их атомного веса (Л. Мейер, 1870 г.)

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
	B = 11.0	Al = 27.3				?In = 113.4		Tl = 202.7
	C = 11.97	Si = 28	Ti = 48		Zr = 89.7	Sn = 117.8		Pb = 202.7
	N = 14.01	P = 30.9	V = 51.2	As = 74.9	Nb = 93.7	Sb = 122.1	Ta = 182.2	Bi = 207.5
	O = 15.96	S = 31.98	Cr = 52.4	Se = 78	Mo = 95.6	Te = 128?	W = 183.5	
	F = 19.1	Cl = 35.8	Mn = 54.8 Fe = 55.9 Co = Ni = 58.6	Br = 79.75	Ru = 103.5 Rh = 104.1 Pd = 106.2	I = 126.5	Os = 198.6 Ir = 196.7 Pt = 196.7	
Li = 7.01	Na = 22.99	K = 39.04	Cu = 63.3	Rb = 85.2	Ag = 107.86	Cs = 132.7	Au = 196.2	
?Be = 9.3	Mg = 23.9	Ca = 39.9	Zn = 64.9	Sr = 87.0	Cd = 111.6	Ba = 136.7	Hg = 199.8	

открыт, большинство будущих лантанидов неизвестны, понятие «атом» носит гипотетический характер. Все доменделеевские попытки осуществить естественную классификацию химических элементов (даже когда оставалось сделать последний шаг) были тщетными.

К середине февраля 1869 г., обдумывая структуру учебника, он постепенно пришел к выводу, что свойства простых веществ (а это есть форма существования химических элементов в свободном состоянии) и атомные массы элементов связывает некая закономерность.

Менделеев многого не знал о попытках его предшественников расположить химические элементы по возрастанию их атомных масс. Например, одна из таблиц Одлинга стала известна Менделееву только после его собственного сообщения об открытии системы элементов. Однако работы ученых, которые занимались сравнением атомных масс элементов, в частности Дюма, подтолкнули Менделеева к выводу о существовании некоторого общего простого соотношения между атомными массами сходных элементов.

Свои соображения о периодической системе элементов Д. И. Менделеев очень долго не мог представить в виде ясного обобщения, строгой и наглядной системы. Как-то после трехдневной напряженной работы он прилег отдохнуть и забылся сном. Потом он рассказывал: «Ясно вижу во сне таблицу, где элементы расставлены, как нужно. Проснулся, тотчас записал на клочке бумаги и заснул опять. Только в одном месте впоследствии оказалась нужной поправка» (известна легенда о том, что периодическая система просто приснилась Дмитрию Ивановичу!).

Решающая идея: сопоставить близкие атомные массы различных химических элементов и их химические свойства родилась 1 марта (14 февраля) 1869 г.

Записав на обратной стороне визитных карточек символы элементов, их атомные массы и химические свойства, Д. И. Менделеев начал располагать карточки в горизонтальные ряды. Уже на этом первичном этапе он прежде всего руководствовался свойствами простых веществ.

Так, вначале он положил карточку с элементом бериллием (атомная масса 14) рядом с карточкой элемента алюминия (атомная масса 27,4), по тогдашней традиции приняв бериллий за аналог алюминия. Однако затем, сопоставив химические свойства, он поместил бериллий над магнием.

Усомнившись в общепринятом тогда значении атомной массы бериллия, он изменил ее на 9,4, а формулу оксида бериллия переделал из Be_2O_3 в BeO (как у оксида магния MgO). Кстати, «исправленное» значение атомной массы бериллия подтвердилось только через десять лет.

Постепенно Дмитрий Иванович пришел к окончательному выводу, что элементы, расположенные по возрастанию их атомных масс, проявляют явную периодичность физических и химических свойств.

В течение всего дня Менделеев работал над системой элементов, а вечером 1 марта 1869 г. он набело переписал составленную им таблицу и под названием «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве» послал ее в типографию.

Отпечатанные листки с таблицей Менделеев разослал многим отечественным и зарубежным

http://chemistry-chemists.com

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ

ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180.
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186.
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4.
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
			Ni = Co = 59	Pl = 106,6	Os = 199.
H = 1			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35	Br = 80	I = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75,6	Th = 118?		

Д. Менделѣевъ

Первая периодическая таблица элементов, составленная Д. И. Менделеевым (1869)

химикам и выехал из Петербурга для обследования артельных сыроварен в Тверской губернии.

До отъезда он передал Н. А. Меншуткину рукопись статьи «Соотношение свойств с атомным весом элементов» — для публикации в Журнале Русского химического общества и для сообщения на предстоящем заседании общества.

6 (18) марта 1869 г. Н. А. Меншуткин от имени Менделеева сделал доклад, в котором содержались практически все основные положения, составляющие суть периодического закона:

1. Элементы, расположенные по возрастанию их атомного веса, представляют явственную периодичность свойств.

2. Сходные по свойствам элементы имеют или близкие атомные веса (Os, Ir, Pt), или последовательно и однообразно увеличивающиеся (K, Rb, Cs).

3. Сопоставление элементов или их групп по величине атомного веса отвечает их так называемой валентности.

4. Элементы с малыми атомными весами имеют наиболее резко выраженные свойства, поэтому они являются типическими элементами.

5. Величина атомного веса элемента может быть исправлена, если знать аналоги данного элемента.

6. Следует ожидать открытия еще многих неизвестных элементов, например сходных с Al или Si, с паем (атомной массой) 65—75.

Доклад вначале не привлек особого внимания химиков, а президент Русского химического общества академик Н. Н. Зинин (1812—1880) заявил, что Менделеев делает не то, чем следует заниматься настоящему исследователю. Правда, через два года, прочтя статью Дмитрия Ивановича «Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств некоторых элементов», Н. Н. Зинин изменил свое мнение и написал Менделееву: «Очень, очень хорошо, премного отличных сближений, даже весело читать, дай Бог Вам удачи в опытном подтверждении Ваших выводов. Искренне Вам преданный и глубоко Вас уважающий Н. Зинин».

Сообщение Д. И. Менделеева было опубликовано в мае 1869 г. в журнале Русского химического общества (1869. — Т. 1, вып. 2—3, с. 60—77). Следующее опубликованное сообще-

http://chemistry-chemists.com

ние об открытии закона сделано уже самим Менделеевым в августе 1869 г. на втором съезде естествоиспытателей и врачей в Москве. В этом сообщении он углубляет понимание закона, показывая, что атомные объемы простых тел являются периодической функцией от атомных весов.

15 октября 1869 г. на заседании РХО Менделеев сделал сообщение «О количестве кислорода в соляных окислах и об атомности элементов», где показал, что высшая валентность элемента в солеобразующем оксиде есть периодическая функция атомного веса. В. Ю. Рихтер для журнала Немецкого химического общества написал большой реферат, в котором сообщил о периодическом законе, а также о том, что Менделеев предсказал ряд неизвестных элементов, исправил атомный вес урана на 240 (вместо 120), тория — на 232 (вместо 116), церия — на 138 (вместо 98), индия — на 113 (вместо 75,6). Этот реферат появился в декабре 1870 г. (Berichte, Bd. III, S. 990—992). Кроме того, еще в 1869 г. в немецком журнале Zeitschrift fur Chemie (Bd. V, S. 405—406) напечатан реферат статьи Д. И. Менделеева «Соотношение свойств с атомным весов элементов».

В 1871 г. в журнале «Annalen der Chemie» была осуществлена развернутая публикация Д. И. Менделеева, посвященная его открытию — «Die periodische Gesetzmäßigkeit der Elemente» (Периодическая закономерность химических элементов).

В течение 1869—1870 гг. Дмитрий Иванович совершенствовал систему элементов, он ввел понятия «группа, ряд, период»: каждому элементу в системе был присвоен порядковый номер. В результате появились две работы Менделеева, ставшие химической классикой: «Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств неоткрытых элементов» (1870 г.) и «Периодическая законность химических элементов» (1871 г.). Вторая статья была опубликована в немецком журнале «Liebid's Annalen» и содержала формулировку Периодического закона: «*Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений химических элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов*».

В конце 1870 г. Менделеев доложил РХО статью «Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств неоткрытых элементов», в которой предсказал свойства неизвестных еще элементов — аналогов бора, алюминия и кремния (соответственно экабор, экаалюминий и экасилиций).

Нужно отметить, что некоторые известные ученые к первым сообщениям о периодическом законе отнеслись скептически. В. Оствальд назвал его «принципом классификации чего-то неопределенного». Р. Бунзен считал, что Менделеев увлекает химиков в «надуманный мир чистых абстракций». Профессор Лейпцигского университета Г. Кольбе, который предлагал первого нобелевского лауреата по химии Вант Гоффа «исключить из рядов настоящих ученых и зачислить в лагерь спиритов», назвал открытие Д. И. Менделеева «спекулятивным».

В сущности, работа Д. И. Менделеева была лишь первым анализом большого массива эмпирических данных (часто противоречивых и не всегда достоверных), который привел к открытию фундаментального закона природы. В истории науки такие факты — исключительная редкость.

Во всех работах Д. И. Менделеева, посвященных периодическому закону, рассматриваются три взаимосвязанных понятия — периодический закон, периодическая система и периодическая таблица химических элементов. Периодическая таблица — один из способов графического представления периодической системы элементов.

В связи с периодической таблицей химических элементов иногда поднимается вопрос о приоритете. Здесь следует четко отделять периодическую таблицу и периодический закон химических элементов. В таблицах Одлинга 1864 г., Менделеева 1869 г. и Мейера 1870 г. нельзя не отметить несомненного сходства; во всех таблицах оставлены места для неоткрытых элементов, и все они не лишены недостатков. Работа Мейера была сдана в печать в 1869 г.; после опубликования доклада Менделеева Мейер добавил в свою статью ссылку на Менделеева, где, в частности, особо указал, что предлагаемый им график «Кривая атомных объемов» прекрасно иллюстрирует предложенный русским химиком термин «периодичность». Таким образом, поскольку Менделеев и Мейер независимо друг от друга предложили весьма близкие варианты таблицы, используемое в некоторых странах название «таблица Менделеева—Мейера» можно считать не лишенным оснований.

Вместе с тем приоритет Менделеева в открытии периодического закона химических элементов является совершенно неоспоримым.

Мейер, Шанкуртуа, Ньюлендс и Одлинг систематизировали элементы, указывая на наличие закономерности в численных величинах атомных весов. Однако никто до Менделеева не решился счесть эти закономерности общим законом природы. Заслуга Менделеева состоит в том, что он не просто расположил элементы в определенном порядке, но взял на себя смелость на основании предположения, что именно атомная масса предопределяет свойства элемента, изменить принятые атомные веса некоторых элементов и подробно описать свойства неоткрытых еще элементов — прежде всего экабора, экаалюминия и экасилиция. Сам Менделеев по этому поводу высказался следующим образом: «Ни де Шанкуртуа, которому французы приписывают право на открытие периодического закона, ни Ньюлендс, которого выставляют англичане, ни Л. Мейер, которого цитировали иные как основателя периодического закона, не рисковали предугадывать свойства неоткрытых элементов, изменять принятые веса атомов и вообще считать периодический закон новым, строго поставленным законом природы, могущим охватывать

http://chemistry-chemists.com

еще доселе необобщенные факты, как это сделано мною с самого начала (1869)».

Можно считать, что «точку» в дискуссии о приоритете открытия периодического закона поставил Л. Мейер, который написал в 1870 г. (Annalen der Chemie und Pharmacie, s. 354—364):

«В 1869 году, раньше, чем я высказал свои мысли о периодичности свойств элементов, появился реферат статьи Менделеева, в которой написано, что: 1) при расположении элементов в порядке восходящих атомных весов наблюдается ступенчатое изменение свойств элементов; 2) величина атомных весов определяет свойства элементов; 3) атомные веса некоторых элементов требуют исправления; 4) должны существовать некоторые еще не открытые элементы... Это все было Менделеевым опубликовано до меня и вообще впервые. Я открыто сознаюсь, что у меня не хватило смелости для таких дальновидных предположений, какие с уверенностью высказал Менделеев».

Важным и сугубо химическим этапом признания периодического закона в качестве фундаментального положения естествознания стал период открытия предсказанных Д. И. Менделеевым элементов.

В 1875 г. французский химик Л. Э. Лекок де Буабодран открыл в минерале вюртците — сульфиде цинка ZnS новый элемент, который назвал галлием (латинское название Франции — «Галлия»). Менделеев сразу же указал, что галлий представляет собой экаалюминий. Дальнейшие исследования полностью подтвердили это, причем оказалось, что Менделеев предсказал плотность галлия точнее, чем Лекок де Буабодран экпериментально определил ее. Лекок де Буабодран писал: «Я думаю, нет необходимости настаивать на огромном значении подтверждения теоретических выводов Менделеева».

В 1879 г. шведский химик Ларс Нильсон в сложном минерале гадолините открыл скандий, предсказанный Менделеевым как экабор. Нильсон писал: «Не остается никакого сомнения, что в скандии открыт экабор... Так подтверждаются нагляднейшим образом соображения русского химика, которые не только дали возможность предсказать существование скандия и галлия, но и предвидеть заранее их важнейшие свойства». Скандий получил название в честь родины Нильсона Скандинавии.

В 1886 г. профессор Горной академии во Фрайбурге немецкий химик Клеменс Винклер при анализе редкого минерала аргиродита состава Ag_8GeS_6 обнаружил еще один элемент, предсказанный Менделеевым. Исследование свойств нового элемента показало, что он полностью идентичен с экасилицием Менделеева.

В 1888 г. А. К. Винклер написал: «Не подлежит больше никакому сомнению, что новый элемент есть не что иное, как предсказанный Менделеевым за пятнадцать лет до этого экасилиций. Едва ли может быть дано более убедительное доказательство справедливости учения о периодичности элементов, чем воплощение бывшего до сих пор гипотетическим экасилиция, и оно представляет собой поистине нечто большее, чем простое подтверждение смело выдвинутой теории, — оно означает выдающееся расширение химического поля зрения, могучий шаг в области познания».

В итоге он решил назвать новый элемент в честь своей страны, и Дмитрий Иванович Менделеев полностью одобрил это решение: «Так как открытие германия является венцом периодической системы, то Вам, как «отцу» германия, принадлежит этот венец; для меня же является ценной моя роль предшественника и то дружеское отношение, которое я встретил у Вас».

Можно добавить, что Д. И. Менделеев предсказал существование двителлура (полония, открыт в 1898 г.), экайода (астата, 1942—1943), экамарганца (технеция, 1937), экацезия (франция, 1939), экатантала (протактиния, 1917), экабария (радия, 1898).

Полное подтверждение предсказаний Менделеева означало торжество периодического закона. С середины 1880-х гг. учение о периодичности было окончательно признано в качестве одной из основ теоретической химии.

Тем не менее в периодическом законе оставались некоторые проблемы. Предстояло определиться с местом в периодической таблице для двух групп элементов — инертных газов, имеющих нулевую валентность, и тринадцати редкоземельных элементов. Нельзя не упомянуть о том, что открытие большого числа элементов во второй половине XIX века было в значительной мере обусловлено появлением спектрального анализа — метода, который предложили в конце 1850-х гг. немецкие ученые Густав Роберт Кирхгоф и Роберт Вильгельм Бунзен.

Предугадать существование группы благородных газов Менделеев не мог, и им поначалу не нашлось места в Периодической системе. Открытие аргона английскими учеными У. Рамзаем и Дж. Релеем в 1894 г. сразу же вызвало бурные дискуссии и сомнения в Периодическом законе и Периодической системе элементов. Менделеев вначале посчитал аргон аллотропной модификацией азота и только в 1900 г. под давлением непреложных фактов согласился с присутствием в Периодической системе «нулевой» группы химических элементов, которую заняли другие благородные газы, открытые вслед за аргоном. Инертные газы в периодической таблице стали переходными между галогенами и щелочными металлами.

В 1900—1902 гг. Б. Браунер, известный своими работами по уточнению атомных масс химических элементов, предложил решение проблемы размещения в таблице редкоземельных элементов (РЗЭ). По его мнению, РЗЭ должны составлять особую группу периодической системы: «Подобно тому, как в Солнечной системе целая группа астероидов занимает полосу на месте пути, по которому должна бы двигаться одна планета, так точно целая группа элементов редких земель могла бы занять в системе одно место, на котором в другом случае стоит один

http://chemistry-chemists.com

элемент... Таким образом, все эти элементы, очень подобные один другому, стали бы на том месте в IV группе восьмого ряда, которое до сих пор занимал церий... Элементы редких земель создали бы особую интерпериодическую группу, аналогичную до некоторой степени восьмой группе, поместившись в середине остальных групп периодической системы...».

В коротком варианте периодической таблицы Браунер предложил поместить все РЗЭ в одну клетку. Впоследствии эти элементы были сгруппированы в семью лантанидов.

В восьмом прижизненном издании «Основ химии» (1906) Д. И. Менделеев приводит «Периодическую систему элементов по группам и рядам» (см. ниже), которая принципиально лишь в деталях незначительно отличается от тех вариантов «короткой» периодической таблицы, которую и сегодня используют в учебниках.

В начале XX в. периодическая система элементов неоднократно видоизменялась для приведения ее в соответствие с новыми научными данными.

С развитием теории строения атома начался квантово-химический (электронный) этап учения о периодичности, которая была объяснена периодическим повторением электронных конфигураций атомов с увеличением заряда их ядер.

Для химии серьезную проблему составляла необходимость размещения в периодической таблице многочисленных продуктов радиоактивного распада, имеющих близкие атомные массы, но значительно отличающихся периодами полураспада. Т. Сведберг в 1909 г. доказал, что свинец и неон, полученные в результате радиоактивного распада и отличающиеся по величине атомных масс от «обычных» элементов, химически им полностью тождественны. В 1911 г. Ф. Содди предложил размещать химически неразличимые элементы, имеющие различные атомные массы (изотопы), в одной ячейке таблицы.

В 1911 г. сразу после создания Э. Резерфордом ядерной модели атома голландский ученый А. Ван ден Брук выдвинул гипотезу, согласно которой порядковый номер элемента в периодической таблице равен числу электронов в атоме и, следовательно, положительному заряду его ядра (Nature, 1911). Вскоре эта гипотеза была подтверждена в работах английского физика Г. Мозли, который установил, что корень из характеристической частоты рентгеновского излучения элемента (v) линейно зависит от целочисленной величины — атомного номера (Z), который совпадает с номером элемента в Периодической таблице:

$$v = \mathrm{R}(\mathrm{Z} - \mathrm{y})^2(1/m - 1/n^2),$$

где R — постоянная Ридберга, y — постоянная экранирования.

В законе Мозли был раскрыт физический смысл порядкового номера элемента (как заряда его ядра). После этого периодический закон получил современную формулировку: «Свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от зарядов ядер атомов элементов».

Заряд ядра атома определяет число электронов. Электроны определенным образом заселяют атомные орбитали, причем строение внешней электронной оболочки периодически повторяется, что выражается в периодическом изменении химических свойств элементов и их соединений.

Здесь уместно привести слова Н. Бора: «...Мозли открыл простой закон, позволяющий однозначно приписать атомный номер любому элементу на основании его высокочастотного спектра. Этот закон... обнаружил потрясающую интуицию Менделеева, который в определенных местах своей таблицы отошел от правильной последовательности возрастания атомных весов. Что касается проблемы электронных конфигураций атомов, то для нее работа Мозли послужила началом существенного прогресса».

В 1921—1923 гг., основываясь на модели атома Бора—Зоммерфельда, представляющей собой компромисс между классическими и квантовыми представлениями, Н. Бор заложил основы формальной теории Периодической системы.

Строение внешнего электронного уровня атома, периодически повторяемого через 2, 6, 10 и 14 элементов, определяет периодичность повторения свойств элементов. Эти цифры соответствуют максимально возможному числу электронов на, соответственно, *s*-, *p*-, *d*- и *f*-орбиталях атома и числу возможных элементов в периодах.

На первом энергетическом *s*-уровне могут быть только два электрона. Поэтому в первом периоде два элемента: водород и гелий.

На втором энергетическом уровне восемь разных электронов отвечают появлению восьми новых элементов — от лития до неона.

В третьем периоде вместо ожидаемых восемнадцати также восемь элементов— от натрия до аргона. Здесь произошла задержка с образованием десяти *d*-элементов из-за того, что 3*d*-электроны оказались на более высоком энергетическом уровне, чем 4*s*-электроны. По этой причине 3*d*-элементы (скандий, титан и др.) появляются лишь в четвертом периоде после двух 4*s*-элементов (калий и кальций). Они предшествуют 4*p*-элементам (от галлия до криптона). Этим объясняется возникновение обобщающего термина — «переходные элементы», «вставная декада». В пятом периоде наблюдается аналогичная картина, в него с опозданием приходят 4*d*-элементы; они также оказываются переходными. На два периода «запаздывают» по четырнадцать 4*f*- (лантаниды) и 5*f*-элементов (актиниды), которые выделены вне групп.

Общее правило при образовании периодов системы — все они начинаются со щелочных металлов с первым ns^1-электроном, образующим *n*-период (*n* — номер периода системы). Завершает каждый период «инертный» газ с последним np^6-электроном. Исключение — первый период системы, он находится всегда на особом положении.

http://chemistry-chemists.com

Періодическая система элементовъ по группамъ и рядамъ.

Ряды.	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ: 0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	—	Водородъ. H 1,008	—	—	—	—	—	—	
2	Гелій. He 4,0	Литій. Li 7,03	Бериллій. Be 9,1	Боръ. B 11,0	Углеродъ. C 12,0	Азотъ. N 14,01	Кислородъ. O 16,00	Фторъ. F 19,0	
3	Неонъ. Ne 19,9	Натрій. Na 23,05	Магній. Mg 24,36	Алюминій. Al 27,1	Кремній. Si 28,2	Фосфоръ. P 31,0	Сѣра. S 32,06	Хлоръ Cl 35,45	
4	Аргонъ. Ar 38	Калій. K 39,15	Кальцій. Ca 40,1	Скандій. Sc 44,1	Титанъ. Ti 48,1	Ванадій. V 51,2	Хромъ. Cr 52,1	Марганецъ. Mn 55,0	Желѣзо. Fe 55,9 / Кобальтъ. Co 59 / Никкель. Ni 59 (Cu)
5		Мѣдь Cu 63,6	Цинкъ. Zn 65,4	Галлій. Ga 70,0	Германій. Ge 72,5	Мышьякъ. As 75	Селенъ. Se 79,2	Бромъ. Br 79,95	
6	Криптонъ. Kr 81,8	Рубидій. Rb 85,5	Стронцій. Sr 87,6	Иттрій. Y 89,0	Цирконій. Zr 90,6	Ніобій. Nb 94,0	Молибденъ. Mo 96,0	—	Рутеній. Ru 101,7 / Родій Rh 103,0 / Палладій. Pd 106,5 (Ag)
7		Серебро. Ag 107,93	Кадмій. Cd 112,4	Индій. In 115,0	Олово. Sn 119,0	Сурьма. Sb 120,2	Теллуръ. Te 127	Іодъ. J 127	
8	Ксенонъ. Xe 128	Цезій. Cs 132,9	Барій. Ba 137,4	Лантанъ. La 138,9	Церій. Ce 140,2	—	—	—	— — —
9		—	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	—	Иттербій. Yb 173	—	Танталъ. Ta 183	Вольфрамъ. W 184	—	Осмій. Os 191 / Иридій. Ir 193 / Платина. Pt 194,8 (Au
11		Золото. Au 197,2	Ртуть. Hg 200,0	Талій. Tl 204,1	Свинецъ. Pb 206,9	Висмутъ. Bi 208,5	—	—	
12	—	—	Радій. Rd 225	—	Торій. Th 232,5	—	Уранъ. U 238,5		

Высшіе солеобразные окислы:

R	R^2O	RO	R^2O^3	RO^2	R^2O^5	RO^3	R^2O^7	RO^4

Высшія газообразныя водородныя соединенія:

				RH^4	RH^3	RH^2	RH	

Д. Менделѣевъ.
1869—1905.

Периодическая таблица, помещенная в 8-м издании «Основ химии» (1906)

http://chemistry-chemists.com

Таким образом, число элементов в семи известных периодах составляет 2, 8, 8, 18, 18, 32, 32. В соответствии с указанными числами будут наполняться элементами все периоды в порядке возрастания их порядковых номеров.

В середине XX в. В. М. Клечковский эмпирически установил и теоретически обосновал правило, описывающее последовательность заполнения электронных орбиталей атомов по мере роста заряда ядра.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА

Химические свойства элементов (прежде всего свойства свободных атомов и образуемых ими простых веществ) в значительной степени определяются радиусами атомов r (и соответствующих ионов), энергией ионизации I (ионизационными потенциалами), энергией сродства атома к электрону A_e, электроотрицательностью χ атома в молекуле, степенью окисления элементов в их соединениях. Все они закономерно меняются по периодам и группам.

Количественные закономерности периодического закона можно иллюстрировать периодичностью изменений эффективных радиусов атомов и некоторых их энергетических характеристик.

Как видно из рис. 1, в периодах по мере роста заряда ядра эффективные радиусы атомов уменьшаются, т. к. происходит стягивание электронных слоев к ядру (при постоянстве их числа для данного периода). Наибольшее уменьшение характерно для s- и p-элементов. В больших периодах для d- и f-элементов наблюдается плавное уменьшение эффективных радиусов, называемое соответственно d- и f-сжатием.

В группах Периодической системы эффективные радиусы атомов увеличиваются из-за роста числа электронных слоев. При этом в группах s- и p-элементов рост эффективных радиусов происходит в большей мере по сравнению с d- и f-элементами, что связано с d- и f-сжатием (рис. 2).

Лучшим описанием эффективных размеров изолированного атома является орбитальный радиус — теоретически рассчитанное расстояние от ядра главного максимума зарядовой плотности его наружных электронов. Для любого атома может быть только один орбитальный радиус в нормальном состоянии и сколько угодно значений орбитального радиуса в возбужденных состояниях.

Орбитальные радиусы атомов также обнаруживают явную периодичность в зависимости от порядкового номера элемента. В пределах каждого периода наибольшим орбитальным радиусом обладает щелочной металл, наименьшим — атомы благородных газов.

Уменьшение значений орбитальных атомных радиусов при переходе от щелочного металла к соответствующему (ближайшему) благородному газу носит, за исключением ряда Li—Ne, немонотонный характер, особенно при появлении

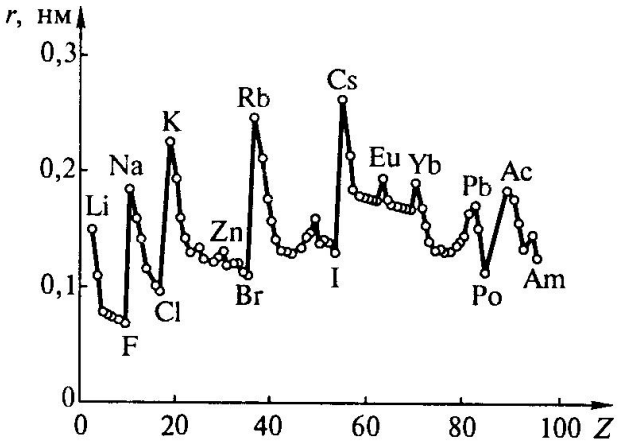


Рис. 1. Зависимость радиуса атома (r) от порядкового номера элемента (Z)

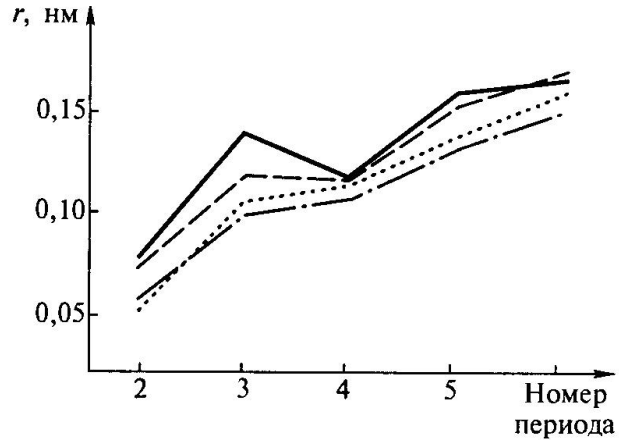


Рис. 2. Зависимость радиуса атомов (r) от заряда ядра по группам и периодам

между щелочным металлом и благородным газом семейств d-переходных элементов и лантанидов или актинидов. В больших периодах в семействах d- и f-элементов наблюдается менее резкое уменьшение радиусов, так как заполнение орбиталей электронами происходит в предпредвнешнем слое. В подгруппах элементов радиусы атомов и однотипных ионов в общем увеличиваются (рис. 3).

Потенциалом ионизации атома (ПИ) называется минимальная энергия, которую необходимо сообщить нейтральному атому или иону для удаления электрона со стационарной орбитали в бесконечность. Эту энергию измеряют обычно в электрон-вольтах (1 эВ $= 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Дж) методом электронного удара. В зависимости от числа отрываемых электронов различают 1-й, 2-й, 3-й и т. д. потенциалы ионизации, обозначаемые как I_1, I_2, I_3. Каждый последующий электрон удаляется труднее, чем предыдущий, поэтому ПИ увеличиваются с увеличением числа удаленного электрона.

Зависимость первых ионизационных потенциалов атомов от порядкового номера элемента представлена на рис. 4.

Периодичность зависимости I_1 от порядкового номера элемента проявляется четко: в атоме водорода $I_1 = 13{,}6$ эВ, в атоме гелия почти

http://chemistry-chemists.com

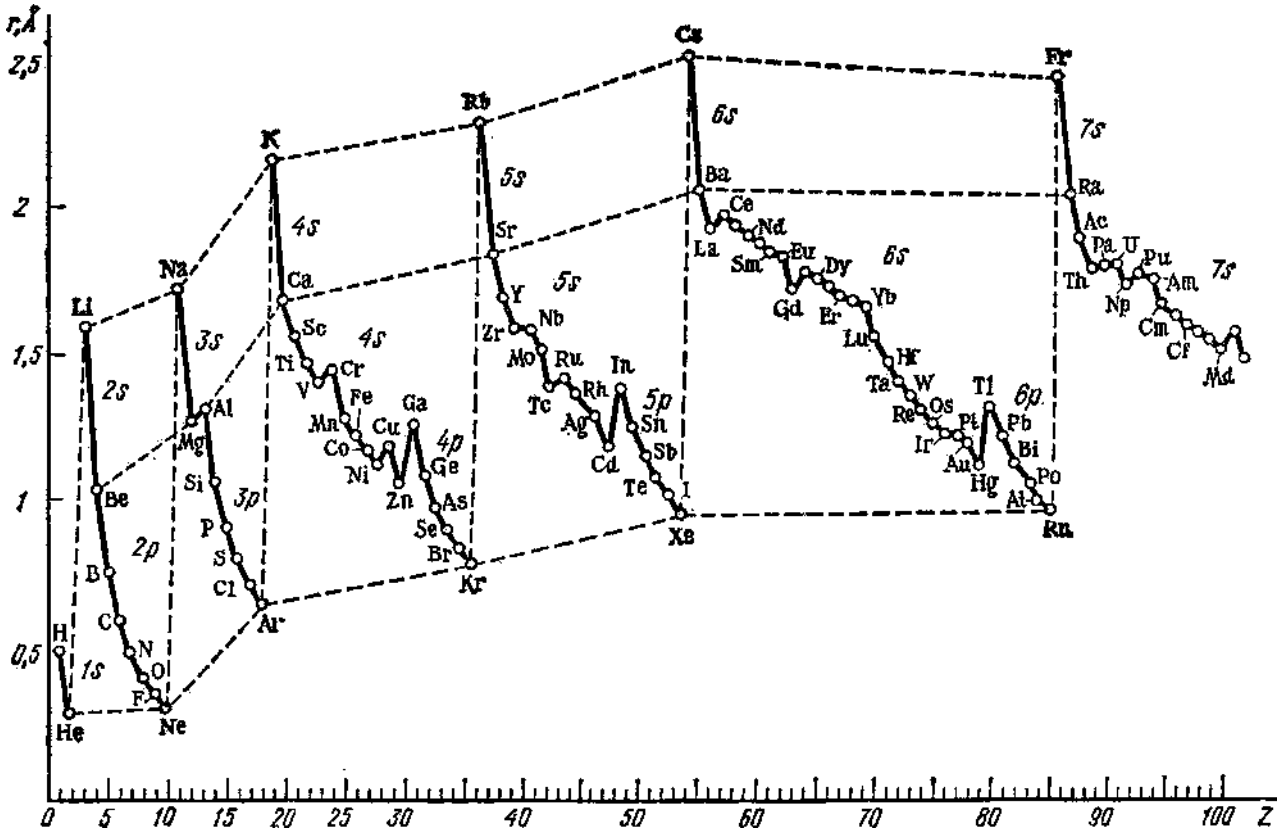


Рис. 3. Зависимость орбитальных радиусов атомов от порядкового номера элемента

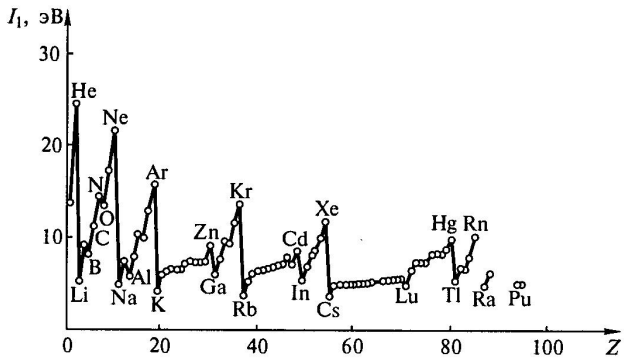


Рис. 4. Зависимость ионизационных потенциалов атомов от порядкового номера элемента

в 2 раза выше, что обусловлено ростом эффективного заряда ядра. Затем ионизационный потенциал резко падает в атоме щелочного металла Li и постепенно растет к следующему инертному газу Ne. Максимумы I_1 приходятся на инертные газы, имеющие снаружи очень устойчивые оболочки $1s^2$ или ns^2np^6, а минимумы — на щелочные металлы, имеющие единственный электрон ns^1 ($n > 1$).

Экранирование заряда ядра (эффект инертной s-пары) нижележащими электронными слоями приводит к уменьшению абсолютной величины потенциалов ионизации как в максимумах и в минимумах, так и в группах Периодической системы по мере увеличения заряда ядра. Для d-элементов I_1 изменяется немонотонно, что объясняется незначительным увеличением радиуса по мере заполнения d- и f-уровней. Этим же объясняется неравномерное изменение радиусов по группам у элементов p-блока (рис. 2) и суммы первых трех потенциалов ионизации (рис. 5).

От ПИ зависят восстановительные свойства атомов, характер, прочность образуемых ими химических связей. Чем меньше ПИ, тем легче атом теряет электрон не только при электронном ударе, но и при взаимодействии с другими атомами, т. е. тем больше его восстановительная способность. Наилучшими восстановительными свойствами обладают щелочные металлы,

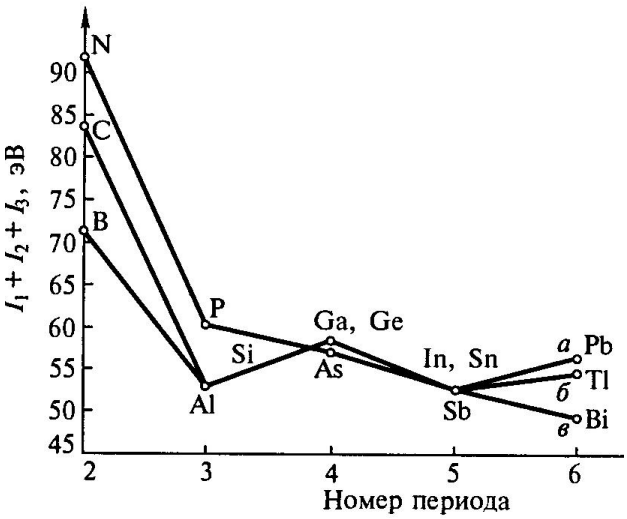


Рис. 5. Изменение суммы трех первых потенциалов ионизации ($I_1+I_2+I_3$) для элементов 13(б), 14(а) и 15(в) групп

http://chemistry-chemists.com

начиная с Cs и кончая Li, затем идут щелочноземельные элементы, начиная с Ba и кончая Ca. Пилообразность кривых внутри периодов объясняется относительной устойчивостью некоторых электронных структур: ns^2, np^3, nd^5, nd^{10}, nf^7, nf^{14}. Максимальной устойчивостью обладают структуры инертных газов: $1s^2$ у He и ns^2np^6 у остальных.

Энергия атомизации простых веществ является характеристикой, которая во многом определяет их реакционную способность. Зависимость энергии атомизации простых веществ от порядкового номера элемента имеет периодический характер. Основные моменты такой периодической зависимости состоят в следующем: энергия атомизации растет при переходе от щелочного металла (для них эти значения сравнительно невелики и близки 84 кДж/моль) к следующим за ним элементам, достигает максимума, затем убывает, становясь очень небольшой для галогена (63—126 кДж/моль), и, наконец, превращается в нуль в случае примыкающего к галогену благородного газа. Неравномерное изменение энергии атомизации в пределах одного ряда элементов от щелочного металла до благородного газа оказывается довольно сложным, особенно если этот ряд включает семейство переходных металлов.

Так, в ряду Li—Ne наибольшей энергией атомизации характеризуется углерод (718,2 кДж/моль), а в рядах K—Kr и Cs—Rn наибольшими энергиями атомизации обладают переходные металлы: ванадий (516,6 кДж/моль) и вольфрам (844,2 кДж/моль).

Закономерности изменений энергий атомизации простых веществ наиболее востребованы в атомно-эмиссионном и атомно-абсорбционном методах анализа.

Нейтральный атом может не только отдавать, но и принимать электроны, становясь отрицательно заряженным ионом (анионом). Под сродством к электрону понимают энергию, которая выделяется при присоединении электрона к нейтральному атому, т. е. энергию процесса $Э + \bar{e} = Э^-$. Наибольшим сродством к электрону характеризуются *p*-элементы VII группы. Наименьшие (и даже отрицательные) величины сродства к электрону имеют атомы с конфигурацией внешних электронов ns^2 и благородные газы (рис. 6).

Если атомы двух элементов сильно различаются значениями энергии ионизации и энергии сродства к электрону, то такие элементы будут активно реагировать друг с другом с образованием прочной связи. Использование этих характеристик ограниченно тем, что они применимы только к изолированным атомам.

Если атомы образуют молекулу соединения, то при образовании химической связи в двухатомной молекуле часто возникает вопрос о том, какой атом из двух отдал и какой принял электрон и какую роль в энергии данной связи играет ионное взаимодействие. Ответы на эти вопросы дает понятие **электроотрицательности** (ЭО). Наибольшее распространение в химии нашли

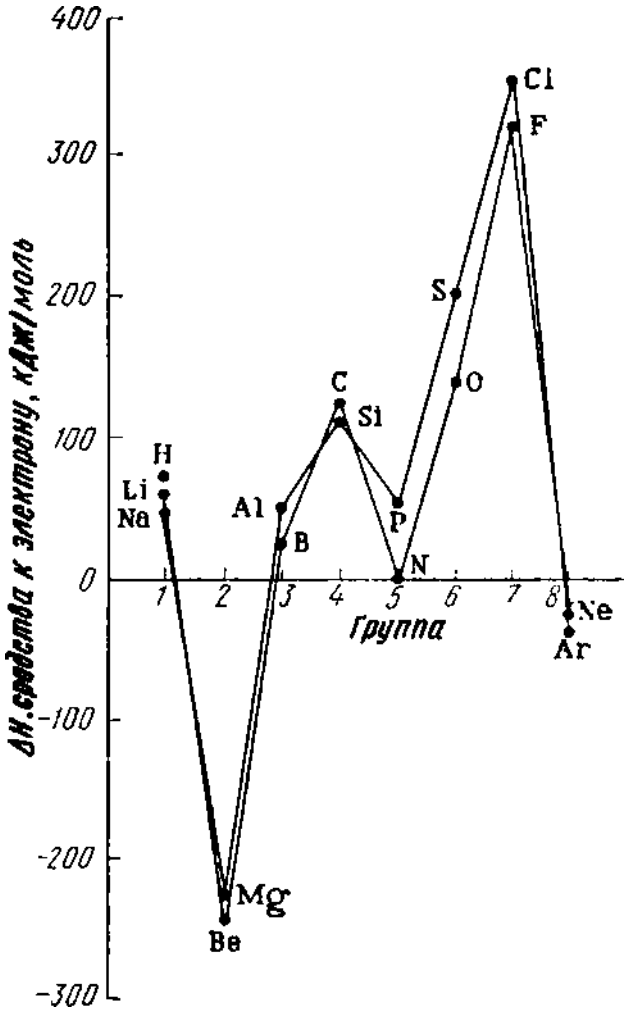


Рис. 6. Зависимость энергии сродства к электрону по группам элементов

концепции Р. Малликена и Л. Полинга. Согласно одному из определений (Малликен), электроотрицательность атома χ («хи») может быть выражена как полусумма его энергии ионизации и сродства к электрону:

$$\chi = {}^1/_2(I + E_{ср}).$$

Строго говоря, элементу нельзя приписать постоянную электроотрицательность. Электроотрицательность атома зависит от многих факторов, в частности от валентного состояния атома, формальной степени окисления, координационного числа, природы лигандов, составляющих окружение атома в молекулярной системе, и от некоторых других. В последнее время все чаще для характеристики электроотрицательности используют так называемую орбитальную электроотрицательность, зависящую от типа атомной орбитали, участвующей в образовании связи, и от ее электронной заселенности, т. е. от того, занята атомная орбиталь неподеленной электронной парой, заселена неспаренным электроном или является вакантной. Но, несмотря на известные трудности в интерпретации и определении электроотрицательности, она всегда остается необходимой для качественного описания

http://chemistry-chemists.com

и предсказания природы связей в молекулярной системе, включая энергию связи, распределение электронного заряда и степень ионности.

Имеется около 20 шкал электроотрицательности, в основу расчета значений которых положены разные свойства веществ. И хотя значения ЭО разных шкал отличаются, но относительное расположение элементов в ряду электроотрицательностей примерно одинаково.

На рис. 7 приведены значения электроотрицательностей по Полингу. В этой системе электроотрицательность фтора принята равной 4. Как видно из приведенных данных, в периодах наблюдается общая тенденция роста величины электроотрицательности, а в группах — ее падение. Наименьшими значениями электроотрицательности характеризуются *s*-элементы I группы с одним электроном на валентных орбиталях (щелочные металлы), а наибольшими — *p*-элементы с валентными орбиталями, близкими к завершению (галогены). В соответствии с этим они самые сильные окислители в периоде. Внутри группы ЭО элементов уменьшаются сверху вниз. Чем выше электроотрицательность, тем сильнее выражены у элементов неметаллические свойства и окислительная способность, а при малой электроотрицательности элемент обладает металлическими свойствами и высокой восстановительной способностью. Таким образом, самым сильным окислителем является фтор, а самым сильным восстановителем — франций. Разность величин относительных электроотрицательностей соседних атомов в соединениях позволяет судить о полярности химической связи между ними.

Периодичность в свойствах элементов, связанная с изменением строения электронных оболочек при возрастании заряда ядра их атомов, наблюдается и для однотипных соединений. В периоде слева направо основные свойства оксидов и гидроксидов групп IA, IIA постепенно сменяются амфотерными и для соединений элементов групп VA—VIIA становятся кислотными. В группах A, кроме VIII, сверху вниз усиливается основной характер оксидов и гидроксидов, а их кислотные свойства ослабевают, например: CsOH — более сильное основание, чем LiOH, а кислота HPO_3 значительно слабее, чем HNO_3. Для водных растворов бинарных соединений неметаллов с водородом типа HF, HCl, HBr, HI или H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te кислотные свойства возрастают от HF к HI, а также от H_2O к H_2Te.

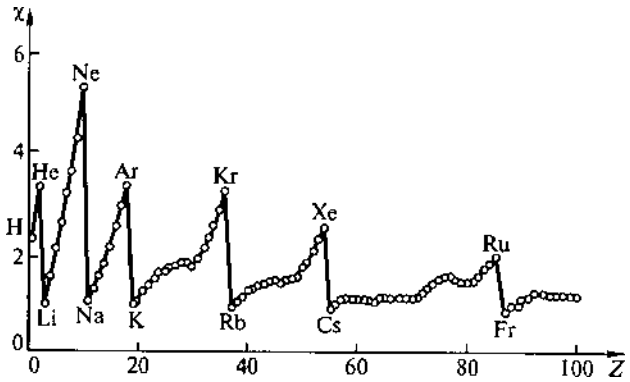


Рис. 7. Зависимость электроотрицательности (ч) от порядкового номера элемента (Z)

Для оксидов и гидроксидов элементов, величины относительных электроотрицательностей которых находятся в интервале 1,5—2,2, обычно характерны амфотерные свойства, при этом чем меньше значение относительной электроотрицательности, тем больше проявляются основные свойства их оксидов и гидроксидов. По мере увеличения относительной электроотрицательности элементов возрастает кислотность их оксидов и гидроксидов. Для галлия (ОЭО = 1,82) кислотные и основные свойства его оксида Ga_2O_3 либо гидроксида $Ga(OH)_3$ выражены в одинаковой степени.

К этому можно добавить некоторые закономерности, обнаруженные при изучении мономерного гидролиза ионов элементов [5].

Из приведенных графиков (рис. 8—13) следует, что в соответствии с положением элемента в периодической таблице наблюдается закономерное усиление основности ионов металлов в рядах Be— Mg—Ca—Sr—Ba и Sc—Y—La; увеличение кислотных свойств соединений в рядах $HTaO_3$—$HNbO_3$—NVO_3, H_2TeO_3—H_2SeO_3—H_2SO_3 (по первой и второй константам ионизации); вольфрамовой—молибденовой—хромовой кислот; усиление основных и уменьшение кислотных свойств гидроксидов As(III), Sb (III) и Bi (III).

Используя периодическую таблицу, можно в первом приближении определить основные возможные степени окисления элементов. Максимальная положительная степень окисления в большинстве случаев равна номеру группы в коротком варианте таблицы. Периодичность в изменении степени окисления была особенно подчеркнута Менделеевым в одной из первых форм периодической таблицы (рис. 14).

Наиболее характерным химическим свойством элемента является его валентность. Меры валентности различны, каждая из них имеет собственную область применения, где она удобна и полезна. Простые определения называют валентностью число атомов водорода, способных присоединиться к атому данного элемента при образовании бинарного соединения с водородом, или удвоенное число атомов кислорода, соединяющихся с атомом элемента при образовании оксида (оксидов). Тесная связь между стехиометрией простых соединений элемента и его положением в периодической системе была замечена уже при создании периодической системы. Водородные соединения элементов главных групп имеют формулу MH_n, где n связано с номером группы N соотношениями $n = N$ ($N < 4$) и $n = 18 - N$ при $N > 14$, т. е. валентность по водороду достигает максимума при $N = 4$. Валентность же по кислороду, проявляемая элементом в высших нормальных оксидах, напротив, постоянно увеличивается и прямым образом связана с номером группы: M_2O, MO, M_2O_3, ..., M_2O_7. Эти периодические закономерности находят естественное объяснение в модели электрон-

http://chemistry-chemists.com

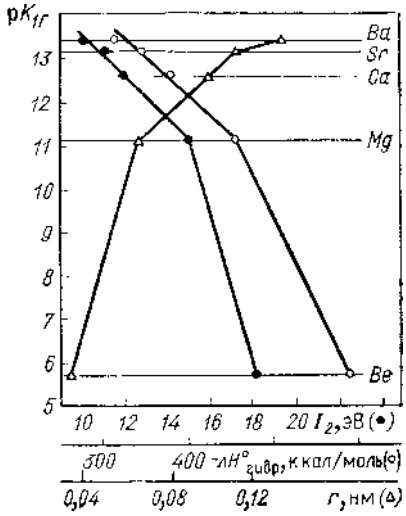


Рис. 8. Зависимость показателей констант гидролиза катионов элементов II группы от I_2, энергии гидратации ($-\Delta H^0_{гидр}$), ионного радиуса (r)

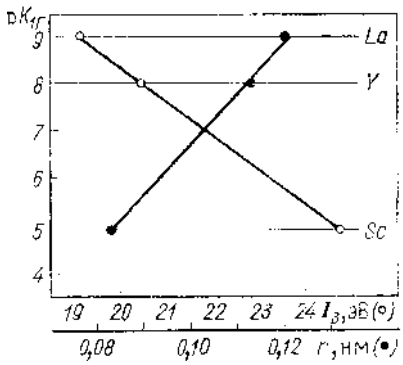


Рис. 9. Зависимость $pK_{1г}$ ионов Sc^{3+}, Y^{3+} и La^{3+} от третьих ионизационных потенциалов (I_3) и ионных радиусов (r)

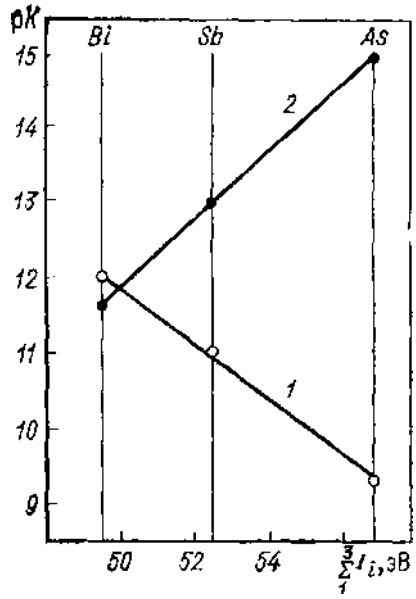


Рис. 10. Зависимость констант кислотности (1) и основности (2) гидроксидов Bi (III), Sb (III) и As (III) от суммы первых ионизационных потенциалов

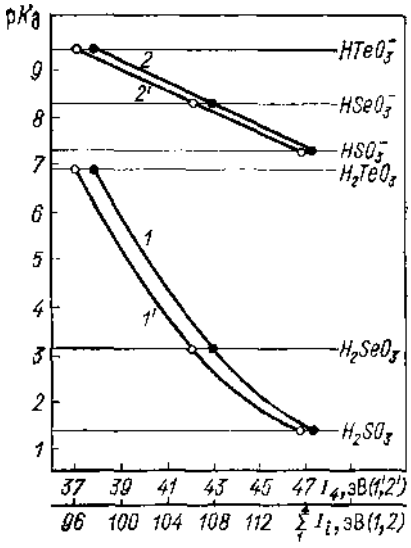


Рис. 11. Зависимость показателей констант ионизации H_2SO_3, H_2SeO_3 и H_2TeO_3 от четвертого (*1*, *2*) ионизационного потенциала (I_4) и суммы первых четырех (*1′*, *2′*) ионизационных потенциалов $\sum_{i=1}^{4} I_i$: *1*, *1′* — pK_1; *2*, *2′* — pK_2

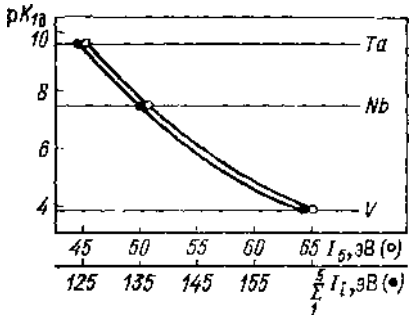


Рис. 12. Зависимость констант диссоциации ванадиевой, ниобиевой и танталовой кислот от I_5 и от суммы первых пяти ионизационных потенциалов ($\sum_{i=1}^{5} I_i$)

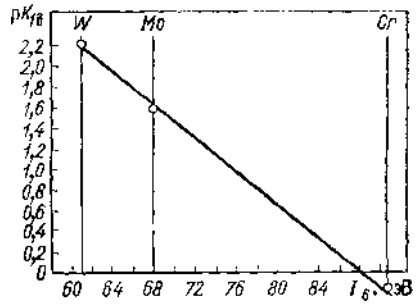


Рис. 13. Зависимость показателей констант ионизации хромовой, молибденовой и вольфрамовой кислот от шестого ионизационного потенциала (I_6)

ного строения атомов и в простых теориях химической связи. При обсуждении формул более сложных химических соединений, содержащих более двух элементов, удобно определить **«степень окисления»** элемента как формальный заряд, остающийся на его атоме, если все другие атомы удалены в виде их нормальных ионов. Так, азот в хлориде аммония имеет степень окисления —3 [$NH_4Cl—(4H^+ + Cl^-) = N^{3-}$], а марганец в перманганате {тетраоксоманганате (1—) калия} — степень окисления +7 [$KMnO_4 — (K^+ + 4O^{2-}) = Mn^{7+}$]. В Fe_3O_4 железо имеет среднюю степень окисления +2,67 [т. е. $(4 \cdot 2)/3$], что можно истолковать как сочетание $1Fe^{2+}$ и $2Fe^{3+}$. Следует подчеркнуть, что эти заряды имеют лишь формальный смысл, в действительности атомы не имеют такого заряда. Добавим еще, что понятие степени окисления не особенно полезно при рассмотрении преимущественно ковалентных (например, органических) соединений или неорганических соединений с высокой степенью катенации (способности атомов, например, халькогенов связываться друг с другом в кольца или цепи).

Периодичность в изменении степени окисления показана на рис. 14, при построении которого использована более современная информация.

http://chemistry-chemists.com

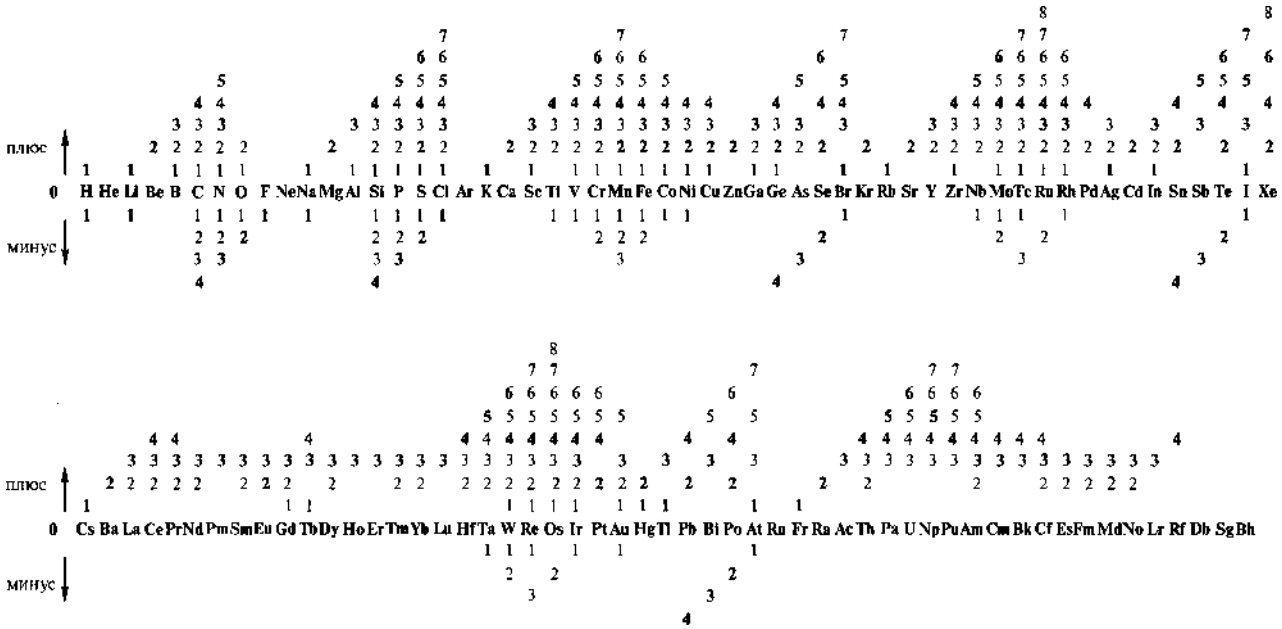


Рис. 14. Формальные степени окисления элементов, расположенные способом, предложенным Д. И. Менделеевым в 1889 г.

О СОВРЕМЕННОЙ ФОРМЕ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

В последние годы в ряде публикаций Р. С. Сайфуллина и А. Р. Сайфуллина [6—9] обстоятельно и методически строго рассмотрен вопрос о корректном представлении периодической системы (таблицы) химических элементов в соответствии с современными воззрениями и регламентациями. Ниже приведены основные положения и рекомендации этих ученых, по сути, отвечающие уточненной в настоящее время формулировке периодического закона:

— четкие периодические закономерности наблюдаются при рассмотрении свойств элементов и их соединений отдельно по блокам (*s*, или *p*, или $s + p$, или *d*, или *f*) и в зависимости от общего числа соответствующих *s*-, или *p*-, или *s*- + *p*-, или *d*-, или *f*-электронов в атомах [10].

Подход к построению системы элементов, основанный на учете периодической повторяемости свойств *s*-, *p*-, *d*- или *f*-элементов, логически подводит к трем вариантам (формам) таблицы, состоящим из $(2 + 6)$, $(2 + 6 + 10)$ или $(2 + 6 + 10 + 14)$ групп элементов. Соответственно они имеют названия: короткая, длинная и сверхдлинная форма системы (таблицы) химических элементов.

а) Короткая форма системы здесь уже была приведена. Существенно, что эта форма, официально отмененная решением ИЮПАК в 1989 г., продолжает доминировать во многих отечественных справочниках и учебниках, включая школьные. Таблица состоит из VIII групп «типических» элементов, подразделяемых на подгруппы, и семи периодов элементов. Эта таблица с 1989 г. заменена длинной формой.

б) Длинная (реже называемая длиннопериодной или полудлинной) форма таблицы. Она состоит из 18 групп, обозначенных арабскими (вместо римских) цифрами, и не содержит «типических» элементов, подгрупп, рядов и семейств. Ее упрощенные варианты появлялись гораздо раньше. В них групп, обозначенных римскими цифрами, было восемь (с растяжкой до восемнадцати за счет приставок a и b и искусственным созданием триад элементов).

в) Сверхдлинная (реже именуемая длинной) форма таблицы состояла бы из 32 групп элементов. Официально она вряд ли будет принята в предвидимом будущем.

До 80—90-х гг. прошлого века были распространены две первые формы таблицы. Первая — архаичная короткая форма с «насильственной» упаковкой элементов в восемь (I—VIII), иногда девять групп, подразделенных дополнительно еще на подгруппы, обозначаемые как А и Б, или А и В, или а и б, или главная и побочная. Была распространена также длинная форма таблицы с расположением элементов в 18 вертикальных столбцах, без официального указания номеров групп от 1 до 18. В этой таблице четыре декады *d*-элементов выведены из побочных подгрупп, обозначенных так в короткой таблице, и тем самым освобождены от названия «переходные элементы». Следует отметить, что термин «переходные элементы» в принципе сегодня излишен (к переходным относятся *d*- или *f*-элементы). Согласно научной классификации, следовало бы характеризовать элементы именно по типу *s, p, d* или *f*.

Как отмечено выше, в 1989 г. ИЮПАК утвердил длинную форму таблицы, узаконив в ней нумерацию 18 групп арабскими цифрами вместо прежних римских (I—VIII). При выборе и утверждении длины таблицы были соблюдены «интересы» большинства элементов и принцип «золотой» середины без нарушения основы закона Менделеева — периодичности в свойствах эле-

http://chemistry-chemists.com

ментов. Расположение элементов по группам в длинной форме таблицы с точки зрения аналогии их электронной структуры атомов оправдано уже для 84 элементов (из 118 известных сегодня), в то время как в короткой таблице это соответствие отвечает лишь 44 элементам.

Таким образом, четыре декады *d*-элементов, относимые ранее к переходным или вставным элементам (между *s*- и *p*-элементами) и называемые побочными, после 1989 г. перестали быть таковыми. Они стали полноправными элементами длиннопериодной таблицы. С официальным принятием длинной формы таблицы стали излишними некоторые термины, в частности типические элементы, подгруппы (главная и побочная), триады, ряды, семейства железа, платиновых металлов, так как все элементы одной группы (кроме H и He), расположенные вертикально в один ряд, имеют одинаковые две $s- + p-$ или $s- + d$-орбитали. Лантаниды и актиниды (*f*-элементы), как и раньше, остаются в 3-й группе в соответствии с наличием на их орбиталях d^1s^2-электронов.

Необходимость принятия рациональной формы таблицы диктовалась давно ввиду очевидных недостатков и противоречий, присущих ее короткой форме. Они становятся особенно заметными, если провести сравнение физических и химических свойств простых веществ в пределах каждой группы элементов.

В I группе — это сравнительно малоактивные металлы Cu, Ag, Au и исключительно реакционноспособные щелочные металлы Li, Na, K, Rb, Cs. Аналогичная картина наблюдается и во II группе элементов.

В VI группе вместе с «типическими» элементами (кислородом и серой), аналогами серы селеном, теллуром, полонием находятся тугоплавкие металлы: хром, молибден и вольфрам; в VII группе: типичные неметаллы (галогены фтор, хлор и йод) и металлы — марганец, технеций и рений.

Наиболее противоречивой по структуре была VIII группа с ее «триадой» («семейством») железа (Fe, Co, Ni) и «семейством» платиновых металлов (Ru, Ph, Pd, Os, Ir, Pt), а также элементов № 108—110. Все они располагались в пределах одной подгруппы в виде трех вертикальных рядов вместе с гелием, неоном. Очевидно, что исторически эти триады-семейства были включены в VIII группу исключительно потому, что им не хватало места в предшествующих семи группах. Последняя же группа системы (при любой ее форме) явно должна быть предназначена только для элементов инертных газов.

С принятием длинной формы таблицы такие понятия, как семейство железа или платиновых металлов, должны исчезнуть или принять новое содержание. Теперь к этим элементам логично присоединить соседей по таблице справа и слева, согласно их свойствам, совместному распространению в природе, изоморфизму и последовательному изменению электронной структуры. Иными словами, первое семейство можно, например, расширить до хрома и цинка, а во второе — включить другие благородные металлы: серебро, золото, ртуть.

Современная версия периодической таблицы химических элементов (составленная Р. С. Сайфуллиным и А. Р. Сайфуллиным) приведена на обложке пособия.

В предложенную таблицу для каждого элемента введены также две альтернативные величины относительной электроотрицательности (ОЭО) атомов (их способности в молекуле притягивать электроны, участвующие в образовании химических связей) и основные физические параметры соответствующих простых веществ. Использовать значения ОЭО важно, в частности, для исключения и исправления устаревших ошибочных названий и написания химических формул бинарных соединений. Например, водородные соединения элементов второго периода H_4C, H_3N, H_2O, HF согласно значениям ОЭО (для водорода около 2,0, для других элементов — от 2,5 для углерода до 4,0 для фтора) называются соответственно карбидом, нитридом, оксидом и фторидом водорода. В соответствии с этим приведенные написания формул аммиака и метана более справедливы, нежели традиционные (NH_3 и CH_4).

Следует отметить, что в последние годы во многие зарубежные учебники химии не включают для обозначения групп элементов римские цифры I—VIII («a» или «b»), а только указывает номера от 1 до 18. Приверженность ряда научно-образовательных изданий на постсоветском пространстве к традиционной короткой форме таблицы может привести к курьезу: украинский школьник будет относить углерод к IVa подгруппе, а его сверстники из европейских, азиатских школ уже давно считают его элементом 14-й группы.

В учебной химической русскоязычной литературе наиболее подробно, с привлечением современных научных воззрений, физические и химические свойства элементов, расположенных в 18 группах периодической таблицы, рассмотрены в учебниках [11, 12]. Некоторые таблицы и очень краткие выборочные комментарии из этих книг и обстоятельного справочника [13] приведены в приложении

«АЛХИМИЧЕСКИЙ» ПЕРИОД СИСТЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Как уже отмечалось, в настоящее время понимание природы периодичности свойств химических элементов основано на современных квантовомеханических представлениях об электронных конфигурациях свободных атомов в невозбужденном состоянии.

Периодический закон сегодня выступает теоретической базой, на которой основан ядерный синтез новых элементов, отсутствующих в земной коре.

В настоящее время периодическая система включает 118 элементов, в том числе искусст-

http://chemistry-chemists.com

венно полученные (в результате различных ядерных реакций) элементы с атомными номерами: 43 (Tc, технеций), 61 (Pm, прометий), 85 (At, астат), 87 (Fr, франций), 93 (Np, нептуний), 94 (Pu, плутоний), 95 (Am, америций), 96 (Cm, кюрий), 97 (Bk, берклий), 98 (Cf, калифорний), 99 (Es, эйнштейний), 100 (Fm, фермий), 101 (Md, менделевий), 102 (No, нобелий), 103 (Lr, лоуренсий), 104 (Rf, резерфордий), 105 (Db, дубний), 106 (Sg, сиборгий), 107 (Bh, борий), 108 (Hs, хассий), 109 (Mt, мейтнерий), 110 (Ds, дармштадтий), 111 (Rg, рентгений), 112 (Cn, коперникий), 113 (Uut, унунтрий), 114 (Uuq, унунквадий), 115 (Uup, унунпентий), 116 (Uuh, унунгексий), 117 (Uus, унунсептий), 118 (Uuo, унуноктий)).

Технеций — это самый легкий химический элемент, у которого отсутствуют стабильные изотопы, и первый элемент, полученный искусственно. После открытия периодического закона многие ученые заявляли о выделении экамарганца (элемента с порядковым номером 43) из различных минералов и предлагали ему названия: дэвий (Керн, 1877), люций (Баррайр, 1896) и ниппоний (Огава, 1908), но все эти сообщения в дальнейшем не подтвердились.

В 1925 г. немецкие химики супруги Ноддак сообщили об открытии в платиновых и молибденовых рудах элементов № 43 и № 75, названных мазурием и рением. В 1927 г. открытие рения было подтверждено, а В. Прандтль показал, что за мазурий ошибочно приняли примеси. После работ С. А. Щукарева и Г. Маттауха стало понятно, что элемент № 43 должен иметь только радиоактивные изотопы, обнаружить которые в земной коре можно только в том случае, если период их полураспада более 150 млн лет. В 1937 г. Э. Сегре и Е. Перье объявили об открытии ими в продуктах переработки молибденовой пластинки, облученной на циклотроне ядрами дейтерия, изотопов элемента № 43, названного технецием. Это название было утверждено в 1949 г. После создания технологий выделения граммовых количеств технеция из осколков, образующихся при делении урана-235 в ядерном реакторе, были изучены химические свойства технеция и доказано его сходство с рением.

После работ Мозли стало очевидным отсутствие в группе лантанидов элемента № 61. В 1926 г. Гаррис и Гопкинс сообщили об открытии нового редкоземельного элемента (названного иллинием) после фракционирования соединений неодима и самария. В. Прандтль опроверг это открытие (как и в случае мазурия). Не нашли подтверждения сообщения об открытии элемента № 61 (флоренция) при 3000-кратной кристаллизации дидимового концентрата; элемента циклония, якобы полученного в циклотроне при бомбардировке неодима и самария ядрами дейтерия. В 1947 г. Маринский, Гленденин и Кориэлл обнаружили элемент № 61 в продуктах деления урана в атомном реакторе и назвали его **прометием** (название утверждено в 1950 г. международной комиссией по атомным весам). В 1968 г. прометий удалось обнаружить в природе. По чисто формальным признакам прометий можно считать элементом, завершившим построение «дотрансурановой» таблицы Д. И. Менделеева.

Как и технеций, прометий, предсказанный Д. И. Менделеевым элемент № 85 (экайод), искали в различных минералах. Несколько раз появлялись сообщения об его открытии, в дальнейшем не подтвержденные. Авторы «мнимых» открытий давали элементу 85 разные названия: дакин, гельвеций, англогельвеций, лептин и др. В 1931 г. Аллисон сообщил, что ему удалось обнаружить в растворе, извлеченном из монацитного песка, с помощью магнетооптических методов следы элемента 85, которому он дал название алабамий; под этим названием элемент 85 фигурировал в учебниках и справочниках до 1947 г.

Реально один из изотопов элемента 85 (астат-211) был получен лишь в 1940 г. Корсоном, Маккензи и Сегре в циклотроне, где производилась бомбардировка висмута быстрыми α-частицами. Период полураспада этого изотопа оказался всего 7,2 часа. Элемент 85 получил свое название **астат** (Astatium) в 1947 г. в статье авторов открытия (Nature, 1947). До недавнего времени в русскоязычной литературе элемент 85 называли астатин.

Экацезий (элемент № 87) в начале XX в. искали главным образом в цезиевых минералах, в частности в лепидолитах. В результате таких работ в период 1929—1939 гг. появились ошибочные сообщения об открытии виргиния, молдавия, алкалиния, руссия. В 1939 г. Перей из института Кюри в Париже в продуктах радиоактивного распада актиния обнаружил β-излучение неизвестного ранее изотопа с периодом полураспада 21 мин. Оказалось, что изотоп, обозначенный AcK, по своим химическим свойствам соответствует экацезию. В 1946 г. Перей предложил ему название **франций.** Первоначально он имел символ Fa, а не современное обозначение Fr.

Трансурановые элементы (заурановые элементы, трансураны) — радиоактивные химические элементы, расположенные в периодической системе элементов Д. И. Менделеева за ураном, то есть с атомным номером выше 92.

Элементы с атомным номером более 100 называются трансфермиевыми элементами. Одиннадцать из известных трансурановых элементов (93—103) принадлежит к числу актинидов. Трансурановые элементы с атомным номером более 103 называются трансактинидами.

Все известные изотопы трансурановых элементов имеют периоды полураспада значительно меньшие, чем возраст Земли. Поэтому трансурановые элементы практически отсутствуют в природе и получаются искусственно посредством различных ядерных реакций. Элементы до фермия включительно образуются в ядерных реакторах в результате захвата нейтронов и последующего бета-распада. Трансфермиевые элементы образуются только в результате слияния ядер.

http://chemistry-chemists.com

Первые трансурановые элементы были синтезированы в начале 40-х гг. XX в. в Национальной лаборатории им. Лоуренса в Беркли (США) группой ученых под руководством Э. Макмиллана и Г. Сиборга, удостоенных Нобелевской премии за открытие и изучение Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf.

Химические свойства легких трансуранов, получаемых в количествах нескольких милиграммов, изучены более или менее полно; трансфермиевые элементы (Md, No, Lr и т. д) изучены слабо в связи с трудностью получения и малыми периодами полураспада их изотопов. Спектроскопическими, магнетохимическими методами было показано, что элементы с порядковыми номерами 93—103 являются аналогами лантанидов.

Нептуний — первый из трансурановых элементов был получен в 1940 г. Мак-Милланом и Эйблсоном по схеме:

$$^{239}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{239}_{92}\mathrm{U} + \gamma,$$
$$^{239}_{92}\mathrm{U} \rightarrow {}^{239}_{93}\mathrm{Np} + \beta.$$

В 1942 г. Сиборг и Валь синтезировали другой изотоп Np-237, α-излучатель с периодом полураспада 2,25 млн лет. Символ Np предложен в 1948 г.

Плутоний. В 1940 г. Сиборг, Мак-Миллан, Кеннеди и Валь при бомбардировке оксида урана U_3O_8 ускоренными в циклотроне ядрами дейтерия обнаружили изотоп плутоний-238, который образовался из короткоживущего изотопа Np-238.

Годом позже Кеннеди, Сиборг, Сегрэ и Валь синтезировали более важный изотоп — плутоний-239 посредством облучения урана сильно ускоренными в циклотроне нейтронами. Плутоний-239 образуется при распаде нептуния-239; он испускает α-частицы и имеет период полураспада 24 тыс. лет. Чистое соединение плутония впервые получено в 1942 г. Затем стало известно, что существует природный плутоний, обнаруженный в урановых рудах, в частности в рудах, залегающих в Конго. Плутоний-239, как и уран-235, используется в качестве ядерного материала. Название элемента было предложено в 1948 г.

Америций. Этот элемент получен искусственно путем облучения плутония нейтронами в конце 1944 г. в Металлургической лаборатории Чикагского университета Сиборгом, Джеймсом, Морганом и Гиорсо.

$$^{241}_{94}Pu \rightarrow {}^{241}_{95}Am + \beta.$$

По химическим свойствам 95-й элемент — аналог лантанидов. Его сходство с европием послужило основанием для названия «америций».

Кюрий. В 1944 г. в той же Металлургической лаборатории группой ученых под руководством Сиборга был синтезирован кюрий по схеме:

$$^{239}_{94}\mathrm{Pu} + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{242}_{96}Cm + {}^{1}_{0}n.$$

Берклий (Беркелий). Открыт в декабре 1949 г. Томпсоном, Гиорсо и Сиборгом в Калифорнийском университете в Беркли. При облучении ^{241}Am α-частицами они получили изотоп берклия ^{243}Bk:

$$^{241}_{95}\mathrm{Am} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{243}_{97}\mathrm{Bk} + 2\,{}^{1}_{0}n.$$

Калифорний был впервые получен в 1950 г. Томпсоном, Стритом, Гиорсо и Сиборгом бомбардировкой микрограммовых количеств кюрия α-частицами.

$$^{242}_{96}\mathrm{Cm} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{245}_{98}\mathrm{Cf} + {}^{1}_{0}n.$$

Период полураспада изотопа Cf-251 равен 800 годам.

Эйнштейний и фермий впервые были обнаружены в 1952—1953 гг. в продуктах взрыва термоядерного устройства. Позже эти элементы были синтезированы бомбардировкой урана ионами более тяжелых, чем гелий, элементов:

$$^{238}_{92}\mathrm{U} + {}^{14}_{7}\mathrm{N} \rightarrow {}^{246}_{99}\mathrm{Es} + 6\,{}^{1}_{0}n,$$
$$^{238}_{92}\mathrm{U} + {}^{16}_{8}\mathrm{O} \rightarrow {}^{250}_{100}\mathrm{Fm} + 4\,{}^{1}_{0}n.$$

Менделевий синтезирован в 1955 г. Гиорсо, Харви, Чоппином, Томпсоном и Сиборгом по схеме:

$$^{253}_{99}\mathrm{Es} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{256}_{101}\mathrm{Md} + {}^{1}_{0}n.$$

У самого стабильного изотопа Md-258 период полураспада около пяти часов.

Нобелий. Перечисленные выше заурановые элементы были синтезированы усилиями главным образом американских ученых во главе с Г. Сиборгом. В создании 102-го элемента впервые участвовали и советские физики из Объединенного института ядерных исследований (ОИЯИ) в Дубне под руководством Г. Н. Флерова. Ими было показано, что новый элемент, названный авторами жолиотием, можно получить по реакциям:

$$^{238}_{92}\mathrm{U} + {}^{22}_{10}\mathrm{Ne} \rightarrow {}^{256}_{102}\text{Э} + 4\,{}^{1}_{0}n$$

или

$$^{243}\mathrm{Am} + {}^{15}_{7}\mathrm{N}\ (\text{или}\ {}^{12}_{6}\mathrm{C}) \rightarrow {}^{256}_{102}\text{Э}.$$

В дальнейшем для 102-го элемента в 1997 г. специальный комитет ИЮПАК утвердил название «нобелий», предложенное коллективом ученых Нобелевского института физики в Стокгольме.

Лоуренсий. Для его получения в Беркли и Дубне была использована реакция облучения калифорния быстрыми ионами бора:

$$^{252}_{98}\mathrm{Cf} + {}^{10}_{5}\mathrm{B} \rightarrow {}^{257}_{103}\mathrm{Ls} + 5\,{}^{1}_{0}n.$$

Периоды полураспада всех известных изотопов лоуренсия исчисляются секундами.

Нужно отметить, что первые сообщения (1965) о синтезе 103-го элемента (названного авторами дубнием) были сделаны учеными ОИЯИ,

http://chemistry-chemists.com

которые не смогли доказать свой приоритет. Решением ИЮПАК в 1997 г. элементу 103 утверждено название лоуренсий.

Убедительные доказательства того, что на лоуренсии заканчивается ряд актинидов, были получены в Дубне при синтезе 104-го элемента.

В 1964 г. ученые ОИЯИ объявили о синтезе одного из изотопов нового 104-го элемента и показали, что по химическим свойствам — это аналог элемента IV группы гафния. Открытие курчатовия — такое название было предложено академиком Г. Н. Флеровым и его сотрудниками для нового элемента — имело принципиальное значение для химии и ее основного закона, поскольку подтвердило близость актинидов и лантанидов, позволило уверенно говорить об электронном строении неустойчивых химических элементов. Более того, стало очевидным, что 103-й элемент должен принадлежать к группе актинидов, что и подтвердилось после его синтеза в Дубне в 1965 г.

Вслед за курчатовием через несколько лет в Дубне был синтезирован и 105-й элемент, названный дубнинцами в честь Н. Бора нильсборием. Несколько позднее открытие элементов 104 и 105 подтвердили американские ученые синтезами, которые они провели в Беркли в 1969 и 1974 гг. Ученые ОИЯИ выделили очень неустойчивые изотопы того и другого элемента, в то время как американские физики, используя иные ядерные реакции, сумели синтезировать сравнительно более долгоживущие изотопы.

Американские ученые назвали элемент 104 резерфордием, а 105-й элемент — ганием.

Подобная ситуация сложилась и с элементом 106, об открытии которого мир также впервые услышал в 1974 г. из Дубны. И снова был получен изотоп с очень коротким периодом полураспада — всего 7 мс (миллисекунды!). А. Гиорсо (Беркли) выделил изотоп этого элемента с периодом полураспада 0,9 с.

Приоритет открытия элемента 107 с 1976 г. оспаривала Лаборатория ядерных реакций ОИЯИ (Дубна, СССР) и Центр исследований тяжелых ионов (Дармштадт, ФРГ).

«Узаконенные» в настоящее время названия новых элементов периодической системы приведены в табл.

Таблица

Названия химических элементов № 104—112

Номер элемента	Название	Символ	Происхождение названия	Авторство
104	Резерфордий	Rf	Э. Резерфорд	Дубна—Беркли
105	Дубний	Db	Дубна	Дубна—Беркли
106	Сиборгий	Sg	Г. Сиборг	Беркли—Ливермор
107	Борий	Bh	Н. Бор	Дармштадт
108	Хассий	Hs	Хассия (Гессен)	Дармштадт
109	Мейтнерий	Mt	Л. Мейтнер	Дармштадт
110	Дармштадтий	Ds	Дармштадт	Дармштадт
111	Рентгений	Rg	В. К. Рентген	Дармштадт
112	Коперникий	Cn	Н. Коперник	Дармштадт

К этой таблице можно добавить, что ученые Дубны назвали 108-й элемент ганием. Более всего названий было предложено для элемента 112: коперникий (официально утверждено 19 февраля 2010 г.), виксхаузий, гельмгольций, венусий, фриший, штрассманий, гейзенбергий и даже «лаврентий» (в честь Лаврентия Берии). Элемент 113 в Дубне назвали беккерелием, а в Японии — рикением, японием, нихонием. Российские физики предложили для элемента 114 имя оганессий (в честь академика Юрия Оганесяна, под руководством которого в Дубне синтезировали элементы 113—118). Они же предлагали назвать элементы 115, 116 и 118 соответственно ланжевением, флерием и московием.

В настоящее время в экспериментах по синтезу и изучению сверхтяжелых элементов участвуют (часто объединяя свои усилия) коллективы ученых из России и США, Германии, Франции, Китая, Индии, Бельгии и других стран. Принимают участие в этих исследованиях и сотрудники Института теоретической физики НАН Украины и Института ядерных исследований НАН Украины.

Самые последние (на июнь 2010 г.) сообщения из этой области науки относятся к информации о получении 117-го элемента. Создание этого элемента (унунсептия) началось с того, что на самом мощном реакторе США в Окридже наработали 22 мг берклия-249, для чего потребовалось 250 дней (час работы реактора стоит 500 долларов). Берклий-249 одно из самых дорогих веществ, грамм которого стоит десятки миллионов долларов. В Дубне на ускорителе тяжелых ионов (циклотроне У-400) мишень из берклия-249 бомбардировали ионами кальция-48. Для того, чтобы зафиксировать 6 случаев рождения элемента-117, было израсходовано 3 грамма кальция-48 стоимостью 600 тыс. долларов. К этому можно добавить,что последний известный в периодической системе элемент с порядковым номером 118 был синтезирован совместными усилиями физиков России и США в результате бомбардировки калифорниевой мишени ускоренными ионами кальция-48 в 2006 г. Предыстория этого события следующая. В июне 1999 г. американские физики сообщили о синтезе элемента 118 реакцией слияния атомов свинца и криптона. После безуспешных попыток повторить этот эксперимент в Германии, Японии, Франции в 2002 г. руководство лаборатории Лоуренса в Беркли официально признало, что открытие 118-го элемента в 1999 г. было сфабриковано.

О ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ СВЕРХТЯЖЕЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Важнейшей задачей при ядерном синтезе новых элементов является их химическая идентификация, подтверждающая расположение в периодической таблице. Установление химических свойств новых элементов связано со многими трудностями. Во-первых, необходимо определить химическое поведение элемента, который полу-

http://chemistry-chemists.com

чают в количестве лишь нескольких короткоживущих (доли секунды) атомов. При этом возникает принципиально важный вопрос: могут ли реакции нескольких атомов характеризовать химические свойства соответствующего элемента?! Сегодня можно положительно ответить на этот вопрос. Во-вторых, известно, что чем больше в атоме электронов, тем меньше меняются химические свойства элемента при добавлении еще одного электрона. Такое «вырождение» химической индивидуальности элементов, обусловленное сближением потенциалов ионизации их атомов, проявляется в случае трансуранов.

Кроме того, у сверхтяжелых элементов огромный заряд ядра должен вызывать увеличение скорости движения электронов с релятивистским возрастанием их массы, что может отразиться на химических свойствах соответствующих атомов.

Тем не менее в Дубне в лаборатории Г. Н. Флерова с привлечением закономерности изменения $T_{кип}$ в ряду тетрахлоридов титана, циркония и гафния было доказано, что 104-й элемент (курчатовий, сегодня — резерфордий) относится к элементам 4-й группы, а элемент 103 (лоуренсий) заканчивает ряд актинидов. Методами газовой хроматографии и термохроматографии было установлено, что борий — аналог рения и технеция (по летучести оксохлоридов), хассий — экаосмий, а рентгений — аналог золота. В настоящее время еще не получены убедительные доказательства того, что элементы 112, 114, 118 по своим химическим свойствам аналогичны соответственно ртути, свинцу и радону [Успехи химии. — 2009. — Т. 78, № 12].

Синтез новых элементов должен позволить на новом уровне понять «устройство» атомного ядра и явление ядерной периодичности, фундаментальным параметром которой выступает число нуклонов в ядре, а также изотопический спин, отражающий возможность нуклона быть в двух различных состояниях — протона и нейтрона.

Известны работы советского химика А. И. Черкесова [14, 15], в которых развивается идея о том, что «ядро атома определяет полностью структуру его электронной оболочки и вместе с тем — химические и физические свойства атома в целом» [16]. А. И. Черкесов пришел к выводу, что не электронное строение атомов, а нуклонный состав и структура ядра представляют основу для конструирования естественной периодической системы химических элементов.

Сопоставление числа ядер (т. е. числа элементов) с числом независимых состояний протона дает возможность прийти к новой, диадной, форме системы химических элементов.

В этой системе, состоящей из четырех диад, каждая диада включает по два периода, число элементов в которых закономерно и периодически изменяется: 2, 2; 8, 8; 18, 18; 32, 32.

I диада:	1-й период:	H, He
	2-й период:	Li, Be
II диада:	3-й период:	B, C, N..... Na, Mg
	4-й период:	Al, Si, P.....K, Ca
III диада:	5-й период:	Sc, Ti.....Rb, Sr
	6-й период:	Y, Zr..... Cs, Ba
IV диада:	7-й период:	La, Ce.....Fr, Ra
	8-й период:	Ac, Th..... $Э^{119}$, $Э^{120}$

Положение элемента в диадной системе однозначно определяется зарядом ядра атома, эта система содержит принцип повторяемости, устраняет внесистемное положение лантанидов и актинидов, указывает на генетическую связь между такими элементами, как Th и Hf, Pa и Ta, U и W, Re и Np, Pu и Os, сохраняет менделеевское представление о группах элементов.

В заключение можно выразить надежду, что успехи в ядерном синтезе новых элементов, дальнейшее развитие теории строения ядра атома позволят в ближайшем будущем при характеристике исходной формулировки периодического закона (свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов, а поэтому и свойства образуемых ими простых тел стоят в периодической зависимости от их атомного веса) не подчеркивать неправильность использованного Д. И. Менделеевым аргумента (атомной массы), а лишь говорить об определяющей роли ядра атома элемента.

Мы полагаем уместным закончить этот обзор по истории и современному состоянию периодического закона Д. И. Менделеева словами английского химика Ч. Коулсона:

«**Каждая гениальная работа характеризуется двумя чертами: в ней говорится о большем, чем известно в данное время, она может плодотворно развиваться в направлениях, которые нельзя было предвидеть. По обоим этим признакам периодическая система является работой гения».**

http://chemistry-chemists.com

АТОМНЫЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОРОДА

Водород — наиболее распространенный элемент во Вселенной. Он обычен и на Земле: занимает третье место в ряду по распространенности (после кислорода и кремния). На водород в химически связанной форме приходится около 15,4 % всех атомов в земной коре и океанах. По массе это девятый по распространению элемент (0,9 %) и десятый (0,15 %), если рассматривать только горные породы земной коры.

Несмотря на очень простую электронную конфигурацию ($1s^1$), водород может существовать в более чем 50 различных формах, большая часть которых хорошо изучена. Такое количество форм возникает, во-первых, из-за возможности существования в газовой фазе таких атомных, молекулярных и ионизированных частиц, как H, H_2, H^+, H^-, H_2^+, H_3^+...H_{11}^+; во-вторых, из-за наличия трех изотопов ^1_1H, ^2_1H (D) и ^3_1H (T) существуют частицы D, D_2, HD, DT и т. п., и, наконец, благодаря ядерному спину существуют изомеры гомоядерных двухатомных частиц, т. е. орто- и пара-диводород, а также — дидейтерий и дитритий [1].

Энергия ионизации атома водорода высока (1312 кДж · моль$^{-1}$). Поэтому он напоминает скорее галогены, а не щелочные металлы. После удаления 1*s*-электрона остается «голый» протон с радиусом всего $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ нм, который не может быть реально существующей химической формой в конденсированной фазе. Однако и в растворах, и в твердых телах хорошо известны продукты его присоединения к другим частицам — H_3O^+, NH_4^+ и т. п. Сродство к протону молекулы воды и энтальпию растворения H^+ в воде (т. е. энтальпию гидратации иона H^+) можно оценить принятыми в настоящее время значениями этих величин:

$$H^+\ (г) + H_2O\ (г) \rightarrow H_3O^+\ (г);\ -\Delta H \approx \approx 710\ кДж \cdot моль^{-1}.$$

$$H^+\ (г) \rightarrow H_3O^+\ (aq);\ -\Delta H \approx \approx 1090\ кДж \cdot моль^{-1}.$$

Отсюда следует, что теплота растворения катиона оксония в воде составляет ≈380 кДж · моль$^{-1}$, что находится между рассчитанными значениями для Na^+ (405 кДж · моль$^{-1}$) и K^+ (325 кДж · моль$^{-1}$).

Атом водорода подобно атомам щелочных металлов (ns^1) и галогенов (ns^2np^5) обладает сродством к электрону, т. е. в следующем процессе выделяется тепло:

$$H\ (г) + \bar{e} \rightarrow H^-\ (г);\ -\Delta H_{расч} = 72\ кДж \cdot моль^{-1}.$$

Это сродство больше, чем для атома Li (57 кДж · моль$^{-1}$), но существенно меньше, чем для атома F (333 кДж · моль$^{-1}$). Гидрид-ион H^- имеет ту же электронную конфигурацию, что и атом гелия, но он намного менее устойчив, так как в нем два электрона должны удерживаться положительным зарядом одного протона. Поэтому гидрид-ион легко деформируем; это свойство составляет характерную черту его структурной химии.

Таблица 1

Атомные свойства водорода (протия), дейтерия и трития

Свойство [а]	H	D	T
Относительная атомная масса	1,007825	2,014102	3,016049
Квантовое число ядерного спина	1/2	1	1/2
Ядерный магнитный момент, яд. магнетон [а]	2,79270	0,85738	2,9788
Частота ЯМР при 2,35 Тл, МГц	100,56	15,360	104,68
Относительная чувствительность в спектре ЯМР (постоянное поле)	1,000	0,00964	1,21
Ядерный квадрупольный момент, м^2	0	$2{,}766 \cdot 10^{-31}$	0
Радиоактивная устойчивость	Устойчив	Устойчив	β^-, $t_{1/2} = 12{,}33$ г [б]

[а] Ядерный магнетон $м_N = e\hbar/2m_pc = 5{,}0508 \cdot 10^{-27}$ Дж · Тл$^{-1}$.

[б] $E_{макс} = 18{,}6$ кэВ; $E_{ср} = 5{,}7$ кэВ; пробег в воздухе ~6 мм; пробег в воде ~6 мкм.

Таблица 2

Физические свойства водорода, дейтерия и трития

Свойство	H_2	D_2	T_2
Температура плавления, К	13,957	18,73	20,62
Температура кипения, К	20,39	23,67	25,04
Теплота плавления, кДж · моль$^{-1}$	0,117	0,197	0,250
Теплота испарения, кДж · моль$^{-1}$	0,904	1,226	1,393
Критическая температура, К	33,19	38,35	40,6 (расчет)
Критическое давление, атм [б]	12,98	16,43	18,1 (расчет)
Теплота диссоциации (при 298,2 К), кДж · моль$^{-1}$	435,88	443,35	446,9
Нулевая энергия, кДж · моль$^{-1}$	25,9	18,5	15,1
Межъядерное расстояние, нм	0,07414	0,07414	(0,07414)

[а] Данные относятся к водороду формального изотопного состава (т. е. содержащего 0,0156 ат.% дейтерия, преимущественно в форме HD). Все данные относятся к равновесной при комнатной температуре смеси орто- и пара-форм.

[б] 1 атм = 101,325 кН · м$^{-2}$ = 101,325 кПа.

[1] Термин диводород (так же как диазот, дикислород и т. п.) используется, когда необходимо недвусмысленно указать, что речь идет о молекуле H_2 (N_2 или O_2), а не о соответствующем простом веществе или атоме элемента.

http://chemistry-chemists.com

ЭЛЕМЕНТЫ 1-й ГРУППЫ

Литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций называют щелочными металлами, поскольку их гидроксиды являются сильными основаниями («щелочами»). Последний элемент группы — франций — радиоактивен и малодоступен для исследования: период полураспада его наиболее долгоживущего изотопа $^{223}_{87}Fr$ составляет 21,8 мин.

Несмотря на химическое сходство, литий, натрий и калий, как правило, не встречаются вместе в природе, в основном, из-за различий в атомных размерах. Содержание **лития** в горных породах земной коры не превышает $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ % (по массе). По распространенности литий близок к галлию ($1{,}9 \cdot 10^{-3}$ %) и ниобию ($2{,}0 \cdot 10^{-3}$ %).

Натрий (2,27 %) — седьмой по распространенности элемент в земной коре и пятый из наиболее распространенных металлов (после алюминия, железа, кальция и магния). **Калий** (1,84 %) — следующий по распространенности элемент после натрия.

Рубидий ($7{,}8 \cdot 10^{-3}$ %, как у никеля, меди и цинка) и **цезий** ($2{,}6 \cdot 10^{-4}$ %, как у брома, гафния и урана) значительно менее распространены, чем натрий и калий,

Франций присутствует в природе в следовых количествах, образуясь в результате редкого (1,38 %) распада ^{227}Ac в ряду ^{235}U:

$$^{227}_{89}Ac \xrightarrow{\alpha\ (1.38\ \%);\ t_{1/2} = 21{,}77\ \text{лет}} {}^{223}_{87}Fr \xrightarrow{\beta^-\ (21{,}8\ \text{мин})}$$

$$^{223}_{88}Ra \xrightarrow{\alpha\ (11{,}43\ \text{сут})}$$

Его общее содержание оценивается в $2 \cdot 10^{-22}$ %, что соответствует всего лишь 15 г в километровой толще земной коры.

Щелочные металлы образуют однородную группу исключительно активных элементов и хорошо иллюстрируют сходство и закономерности, вытекающие из периодического закона. Их физические и химические свойства легко объяснить, исходя из их простой электронной конфигурации ns^1. Относительно малое увеличение радиуса при переходе от калия к рубидию и далее к цезию связано с заполнением $3d$- и $4d$-подуровней соответственно. Это приводит к уменьшению экранирования ядра и увеличению его эффективного заряда.

Ионные радиусы щелочных металлов существенно меньше металлических, что связано с потерей единственного валентного электрона. Они также закономерно возрастают от Li^+ к Cs^+. Размеры же гидратированных катионов изменяются в противоположном направлении, что объясняется в рамках простейшей электростатической модели. Наименьший по размеру ион Li^+ окружен 26 молекулами воды, из которых лишь четыре находятся в первой координационной сфере. Во многих соединениях лития (например, в $LiOH \cdot H_2O$) химическая связь носит частично ковалентный характер.

Легкость, с которой внешний ns^1-электрон вовлекается в образование химической связи, в сочетании с очень высокой второй энергией ионизации щелочных металлов, хорошо объясняет как высокую активность элементов 1-й группы, так и тот факт, что их степень окисления никогда не превышает +1.

Реакции с галогенами протекают бурно и в некоторых случаях даже со взрывом. Все щелочные металлы реагируют с водородом и донорами протонов, такими как спирты, газообразный аммиак и даже алкины. Они также действуют как мощные восстановители по отношению ко многим оксидам и галогенидам.

Потенциал восстановления для лития аномально низкий. Это одно из свойств, которое не изменяется плавно с ростом атомного номера. Причина — маленькие размеры и очень высокая энергия гидратации свободного иона лития.

Оценка теплоты гидратации иона Li^+ (г) дает величину около 520 кДж · моль$^{-1}$, в то время как для Na^+ (г) она равна 405 кДж · моль$^{-1}$, для Cs^+ (г) — лишь 265 кДж · моль$^{-1}$. Этот фактор делает литий наиболее электроположительным из всех щелочных металлов (в соответствии с величиной электродного потенциала), несмотря на то, что он труднее всех из группы ионизируется в газовой фазе.

Литий во многом похож на магний. Это так называемое диагональное сходство является следствием близости ионных радиусов данных элементов: r (Li^+) 0,076 нм, r (Mg^{2+}) 0,072 нм (для сравнения r (Na^+) 0,102 нм). Необычность лития проявляется в прямой реакции с молекулярным азотом с образованием нитрида Li_3N; ни один другой щелочной металл не обладает этим свойством, сближающим литий с магнием (последний легко образует Mg_3N_2).

Таблица 3

Свойства щелочных металлов

Свойство	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Атомный номер	3	11	19	37	55	87
Число природных изотопов	2	1	2 + 1 [a)]	1 + 1 [a)]	1	1 [a)]
Атомная масса	6,941(2)	22,989768(6)	39,0983(1)	85,4678(3)	132,905443(5)	(223)
Электронная конфигурация	[He] $2s^1$	[Ne] $3s^1$	[Ar] $4s^1$	[Kr] $5s^1$	[Xe] $6s^1$	[Ra] $7s^1$
Энергия ионизации, кДж · моль$^{-1}$						
I_1	520,2	495,8	418,8	403,0	375,7	~ 375
I_2	7298	4562	3052	2633	2234	~ 2100
Электроотрицательность:						
по Полингу	0,98	0,93	0,82	0,82	0,79	0,70
по Олреду—Рохову	0,97	1,01	0,91	0,89	0,86	0,86

http://chemistry-chemists.com

Окончание табл. 3

Свойство	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Сродство к электрону, кДж · моль$^{-1}$	59,8	52,9	46,36	46,88	45,5	(44,0)
$\Delta H_{диcc}$, кДж · моль$^{-1}$	106,5	73,6	57,3	45,6	44,77	—
Металлический радиус, нм	0,152	0,186	0,227	0,248	0,265	—
Ионный радиус (КЧ 6), нм	0,076	0,102	0,138	0,152	0,167	(0,180)
E^0 для M^+ (aq) + $\bar{e}$ → → M(тв), В	—3,045	—2,714	—2,925	—2,925	—2,923	—
Т. пл., °С	180,6	97,8	63,7	39,5	28,4	—
Т. кип., °С	1342	883	759	688	671	—
Плотность (20 °С), г · см$^{-3}$	0,534	0,968	0,856	1,532	1,90	—
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$	2,93	2,64	2,39	2,20	2,09	—
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$	148	99	79	76	67	—
$\Delta H_{обр}$ (одноат. газ), кДж · моль$^{-1}$	162	108	89,6	82,0	78,2	—
Удельное электрическое сопротивление (25 °С), мкОм · см	9,47	4,89	7,39	13,1	20,8	—

[a] Радиоактивные изотопы: ^{40}K, $t_{1/2} = 1{,}227 \cdot 10^9$ лет; ^{87}Rb, $t_{1/2} = 4{,}75 \cdot 10^{10}$ лет; ^{223}Fr, $t_{1/2} = 21{,}8$ мин

ЭЛЕМЕНТЫ 2-й ГРУППЫ

Во вторую группу входят бериллий, магний и четыре *щелочноземельных металла* (ЩЗМ): кальций, стронций, барий и радий, оксиды которых, раньше называемые «землями», при взаимодействии с водой образуют щелочи. Радий — радиоактивный элемент, образующийся при распаде ^{238}U.

Бериллий, как и соседние с ним литий и бор, относительно мало распространен в земной коре. Его содержание составляет около $2 \cdot 10^{-4}$ %, что близко к содержанию олова ($2{,}1 \cdot 10^{-4}$ %), европия ($2{,}1 \cdot 10^{-4}$ %) и мышьяка ($1{,}8 \cdot 10^{-4}$ %).

Оценка общего содержания **магния** существенно зависит от используемой геохимической модели, в частности от весовых отношений вулканических и осадочных горных пород. Получаемые значения лежат в интервале от 2 до 13,3 %. Наиболее приемлема, по-видимому, величина 2,76 %, которая ставит магний на шестое место по распространенности — после кальция (4,66 %), но перед натрием (2,27 %) и калием (1,84 %).

Стронций (0,0384 %) и **барий** (0,039 %) занимают соответственно пятнадцатое и четырнадцатое места по распространенности и находятся между серой (0,034 %) и фтором (0,0544 %).

Радий встречается только вместе с ураном. Соотношение ^{226}Ra : U составляет около 1 мг на 3 кг, что дает общее содержание радия $\sim 10^{-10}$ %. Урановые руды содержат около нескольких десятых долей процента урана, так что для получения 1 мг радия надо переработать около 10 т руды. Общее содержание радия по всему миру составляет несколько килограммов.

Эквивалентная масса бериллия равна $\sim 4{,}7$ г · моль$^{-1}$, однако диагональное сходство между бериллием и алюминием привело к существенному заблуждению относительно валентности и атомной массы Be ($2 \cdot 4{,}7$ или $3 \cdot 4{,}7$). Эта проблема была решена через 70 лет после открытия бериллия Менделеевым, который установил, что для трехвалентного элемента с атомной массой 14 в периодической таблице нет места рядом с азотом, в то время как двухвалентный бериллий с атомной массой 9 удачно размещается между литием и бором.

По электронному строению атомов элементы второй группы близки щелочным металлам. Они имеют конфигурацию благородного газа, дополненную двумя *s*-электронами на внешнем уровне. В то же время от элементов первой группы они отличаются более высокими значениями энергии ионизации, убывающими в ряду Be—Mg—Ca—Sr—Ba. Эта тенденция нарушается при переходе от бария к радию: повышение I_1 и I_2 для Ra по сравнению с Ba объясняется эффектом инертной $6s^2$-пары.

Следует отметить, что в то время как для щелочных металлов характерна значительная разница между I_1 и I_2, для элементов второй группы подобный скачок наблюдается между I_2 и I_3. Именно поэтому щелочные металлы в сложных веществах проявляют только степень окисления +1, а элементы второй группы +2. Наличие единственной положительной степени окисления и невозможность восстановления ионов M^{2+} в водной среде придает большое сходство всем металлам *s*-блока.

В случае бериллия большая разница между I_1 и I_2 позволяет предположить возможность получения соединений Be (I). Действительно, исследование процессов испарения бериллия в вакууме в тиглях из оксида бериллия BeO подтвердило образование летучего оксида Be_2O в результате сопропорционирования $BeO + Be = Be_2O$.

Изменение свойств по группе следует общим закономерностям, рассмотренным на примере щелочных металлов. Элемент второго периода бериллий, подобно элементу первой группы литию, значительно отличается по своим свойствам от других элементов второй группы. Так, ион Be^{2+} благодаря чрезвычайно малому ионному радиусу (0,027 нм), высокой плотности заряда, большим значениям энергий атомизации и ионизации оказывается устойчивым лишь в газовой фазе при высоких температурах. Поэтому химическая связь в бинарных соединениях бериллия даже с наиболее электроотрицательными эле-

http://chemistry-chemists.com

Таблица 4

Свойства элементов 2-й группы

Свойство	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Атомный номер	4	12	20	38	56	88
Число природных изотопов	1	3	6	4	7	4 [а]
Атомная масса	9,012182(3)	24,3050(6)	40,078(4)	87,62(1)	137,327(7)	(226,0254)[б]
Электронная конфигурация	[He] $2s^2$	[Ne] $3s^2$	[Ar] $4s^2$	[Kr] $5s^2$	[Xe] $6s^2$	[Ra] $7s^2$
Энергия ионизации, кДж · моль$^{-1}$						
I_1	899,4	737,7	589,8	549,5	502,9	509,3
I_2	1757,1	1450,7	1145,4	1064,2	965,2	979,0
I_3	14850	7733	4912	4138	3619	3300
Электроотрицательность:						
по Полингу	1,57	1,31	1,00	0,95	0,89	0,90
по Олреду-Рохову	1,47	1,23	1,04	0,99	0,97	0,97
Металлический радиус, нм	0,112	0,160	0,197	0,215	0,222	—
Ионный радиус (КЧ 6), нм	(0,027) [в]	0,072	0,100	0,118	0,135	0,148
E^0 для M^{2+} (aq) + 2e → → M(тв), В	—1,97	—2,356	—2,84	—2,89	—2,92	—2,916
Т. пл., °C	1289	650	842	769	729	700
Т. кип., °C	2472	1090	1494	1382	1805	(1700)
Т. кип., °C	2472	1090	1494	1382	1805	(1700)
Плотность (20 °C), г · см$^{-3}$	1,848	1,738	1,55	2,63	3,59	5,5
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$	15	8,9	8,6	8,2	7,8	(8,5)
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$	309	127,4	155	158	136	(113)
$\Delta H_{обр}$ **(одноат. газ),** кДж · моль$^{-1}$	324	146	178	164	178	—
Удельное электрическое сопротивление (25 °C), мкОм · см	3,70	4,48	3,42	13,4	34,0	(100)

[а] Все изотопы радиоактивны. Наибольший период полураспада 1600 лет у ^{226}Ra (α-распад).
[б] Значение относится к наиболее долгоживущему изотопу.
[в] КЧ 4.

ментами (BeO, BeF_2) обладает высокой долей ковалентности, что связано с малым ионным радиусом металла и отсутствием *d*-орбиталей.

В действительности «ионный радиус» бериллия — число условное, так как не известно ни одно соединение, в котором некоординированный атом бериллия имел бы заряд +2. В водных растворах потенциал восстановления бериллия намного ниже по абсолютной величине, чем у его аналогов, что вновь показывает его меньшую электроположительность. Напротив, кальций, стронций, барий и радий имеют потенциалы восстановления, почти совпадающие со значениями для тяжелых щелочных металлов.

Щелочноземельные металлы (Ca, Sr, Ba, Ra) образуют единое семейство элементов, в пределах которого некоторые свойства (энергия гидратации, растворимость и термическая устойчивость солей) меняются монотонно с увеличением ионного радиуса, а многие их соединения являются изоморфными.

Для ЩЗМ характерно образование ионных связей и высокие координационные числа: 6, 7, 8 — для кальция, стронция, бария соответственно.

Магний занимает промежуточное положение, так как, с одной стороны, во многом похож на ЩЗМ (преимущественно ионные соединения, образование иона $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$), а по ряду свойств (растворимости солей и гидроксида) — на бериллий.

Электроотрицательность ЩЗМ выше, чем элементов первой группы, поэтому степень ионности связей в солях и гидроксидах меньше, чем в соединениях щелочных металлов. Во многих случаях связи в кристаллической структуре настолько прочны, что соли ЩЗМ (сульфаты, карбонаты, ортофосфаты) оказываются малорастворимыми. По растворимости солей ЩЗМ сильно отличаются как от бериллия и магния, так и от щелочных металлов.

Тем не менее по ряду химических свойств тяжелые щелочноземельные металлы напоминают щелочные металлы, а не магний (который во многом подобен цинку) или бериллий (который похож на алюминий).

ЭЛЕМЕНТЫ 3-й ГРУППЫ

Предваряя информацию о свойствах элементов 3-й группы (скандий, иттрий, лантан и лантаниды, актиний и актиниды), уместно отметить некоторые терминологические моменты.

В учебнике [11] иттрий, лантан и 14 лантанидов, включая лютеций, отнесены к редкоземельным элементам (РЗЭ), хотя к группе РЗЭ обычно относят и скандий [17]. В [11] авторы вместо терминов «*лантаниды*» и «*актиниды*» (**следующие за** лантаном и актинием), названных устаревшими, используют «*лантаноиды*» и «*актиноиды*» (**подобные** лантану и актинию). Эти термины были предложены известным советским химиком С. А. Щукаревым и впоследствии рекомендованы ИЮПАК (Pure Appl. Chem. 1971, V. 28, № 1)

Представляется более строгим и соответствующим химическим свойствам *f*-элементов подход Г. Сиборга, который впервые предложил актинидную гипотезу и, соответственно, термин «актиниды» для группы 5*f*-элементов [18]. Если 4*f*-элементы **еще** можно с некоторой натяжкой считать **подобными** лантану, то химические свойства актиния и тория (протактиния,

http://chemistry-chemists.com

урана, плутония) **невозможно назвать подобными**.

Ниже приведены таблицы некоторых свойств элементов 3-й группы отдельно для Sc, Y, La и Ac, а также для групп лантанидов (Ce—Lu) и актинидов (Th—Lr).

Для металлов 3-й группы не характерны переменные степени окисления и способность образовывать координационные соединения с различными лигандами. Однако известны соединения этих металлов в низких степенях окисления, а также небольшое число металлоорганических производных. Различия в химическом поведении в пределах группы в значительной степени обусловлены различиями в размерах ионов M^{III}.

Таблица 5

Некоторые свойства элементов 3-й группы

Свойство	Sc	Y	La	Ac
Атомный номер	21	39	57	89
Число природных изотопов	1	1	2	(2)
Атомная масса	44,955910(8)	88,90585(2)	138,9055(2)	227,0277 [a)]
Электронная конфигурация	[Ar] $3d^14s^2$	[Kr] $4d^15s^2$	[Xe] $5d^16s^2$	[Rn] $6d^17s^2$
Электроотрицательность	1,3	1,2	1,1	1,1
Энергия ионизации, кДж · моль$^{-1}$ I_1	631	616	538	499
I_2	1235	1181	1067	1170
I_3	2389	1980	1850	1900
Металлический радиус (КЧ 12), нм	0,162	0,180	0,187	—
Ионный радиус (КЧ 6), нм	0,0745	0,090	0,1032	0,112
E^0 ($M^{3+} + 3e \rightarrow M$(тв)), В	—2,03	—2,37	—2,37	—2,6
Т. пл., °C	1539	1530	920	817
Т. кип., °C	2748	3264	3420	2470
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$	15,77	11,5	8,5	(10,5)
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$	332,71	367	402	(293)
$\Delta H_{обр}$ **(одноат. газ),** кДж · моль$^{-1}$	376 (±20)	425 (±8)	423 (±6)	—
Плотность (20 °C), г · см$^{-3}$	3,0	4,5	6,17	—
Удельное электрическое сопротивление (25 °C), мкОм · см	50—61	57—70	57—80	—

[a)] Значение для радиоизотопа с наибольшим периодом полураспада (^{227}Ac)

За исключением **актиния**, который содержится в следовых количествах, элементы 3-й группы ни в коей мере не относятся к редким, хотя долгое время их таковыми считали. Так, кларки **скандия**, **иттрия** и **лантана** в горных породах земной коры составляют $2{,}5 \cdot 10^{-3}$, $3{,}1 \cdot 10^{-3}$ и $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ % соответственно (ср. с $2{,}9 \cdot 10^{-3}$ % для Co).

Элементы этой группы в периодической системе располагаются в начале блока переходных элементов и обладают промежуточными свойствами: каждый элемент менее электроположителен, чем его предшественник из 2-й группы, но более электроположителен, чем последующие переходные элементы. В то же время увеличение электроположительности более тяжелых элементов в группе согласуется с увеличением размера их атомов. Обратная закономерность наблюдается для электроотрицательности.

Закономерное изменение атомных свойств наблюдается при переходе от B и Al к элементам 3-й группы, а не к более тяжелым элементам 13-й группы. Однако присутствие *d*-электрона в атоме каждого элемента этой группы (в отличие от *p*-электрона в атомах B, Al и других элементов 13-й группы) проявляется в свойствах простых веществ. Например, температуры плавления и кипения, а также энтальпии соответствующих переходов демонстрируют немонотонное изменение и возрастают при движении от Al к Sc, а не к Ga. Это указывает на то, что по сравнению с *p*-электроном *d*-электрон связан более прочно. В случае водных растворов химия элементов 3-й группы связана с образованием катионов в степени окисления +3 за счет потери всех трех валентных электронов.

Скандий, самый легкий из них и с самым маленьким радиусом, наименее основен и является наиболее сильным комплексообразователем. Его свойства незначительно отличаются от свойств алюминия. В водных растворах соли скандия заметно гидролизованы, а оксид скандия проявляет отчасти кислотные свойства.

Лантан и актиний проявляют основные свойства, сближающие их с кальцием. Лантан по сравнению со скандием менее склонен образовывать прочные координационные связи. Это отражается в значениях констант устойчивости ряда комплексов металл-ЭДТА состава 1 : 1:

Таблица 6

Значения констант устойчивости комплексов Me-edta (состава 1 : 1) для некоторых ионов металлов

Ион металла	Sc^{III}	Y^{III}	La^{III}	Fe^{III}	Co^{III}
lg K_1	23,1	18,1	15,5	25,2	36,0

Меньшая устойчивость трилоната лантана (по сравнению с иттрием и скандием) обусловлена его большим ионным радиусом, более электроположительным характером, затрудняющим ковалентное связывание.

Лантаниды

Здесь термин «лантаниды» относится к 14 элементам от церия до лютеция включительно.

http://chemistry-chemists.com

За исключением неустойчивого ^{147}Pm (период полураспада 2,623 года), следы которого встречаются в урановых рудах, лантаниды на самом деле не относятся к редким элементам. Церий ($6{,}6 \cdot 10^{-3}$ % в земной коре) — 26-й по распространенности элемент. Его кларк составляет половину кларка хлора и пять кларков свинца. Даже туллий ($5 \cdot 10^{-5}$ %), самый редкий лантанид после прометия, в земной коре более распространен, чем йод.

Электронные конфигурации свободных атомов определяются с трудом из-за сложности атомных спектров, однако полагают, что почти для всех элементов электронная конфигурация следующая: $[Xe]4f^n5d^06s^2$. К исключениям относятся:

1. Церий, для которого резкое сжатие и уменьшение энергии $4f$-орбитали сразу же после лантана недостаточно, чтобы избежать заполнения $5d$-подуровня;

2. Гадолиний, что отражает устойчивость наполовину заполненного $4f$-подуровня;

3. Лютеций, у которого $4f$-подуровень заполнен.

У изолированного атома церия в невозбужденном состоянии еще сохраняется один d-электрон, а начиная с празеодима $5d$-подуровень остается вакантным, причем число f-электронов у элементов цериевой подгруппы возрастает от 1 (Ce) до 7 (Eu). Повышенная устойчивость наполовину заполненного подуровня приводит к тому, что у гадолиния, следующего за европием, сохраняется f^7-конфигурация, а новый электрон переходит на $5d$-подуровнь, как это было у церия. Начиная с тербия $5d$-подуровень вновь становится вакантным, а число f-электронов последовательно возрастает от 7 до 14 (Yb). В атоме последнего из лантанидов — лютеция электрон вновь идет на заполнение $5d$-подуровня: гадолиний и лютеций в невозбужденном состоянии уже не являются f-элементами.

Таким образом, вторая половина семейства лантанидов (Tb—Lu) по заполнению электронами f-подуровня повторяет первую (Ce—Gd).

Если при движении сверху вниз в третьей группе атомные и ионные радиусы последовательно возрастают аналогично тому, как это наблюдалось в группах непереходных элементов, то в ряду $4f$-элементов наблюдается монотонное уменьшение ионного, а также орбитального атомного радиуса. Это объясняется общей закономерностью кулоновского сжатия оболочки при увеличении заряда ядра и числа электронов на ней. Монотонное уменьшение атомных и ионных радиусов при движении по ряду $4f$-элементов получило название *лантанидного сжатия*. Оно достигает 0,0184 нм и приводит к тому, что радиусы атомов следующих за лантанидами $5d$-переходных элементов четвертой (гафний) и пятой (тантал) групп оказываются практически равными радиусам их электронных аналогов из пятого периода: циркония и ниобия соответственно, а химия тяжелых $4d$- и $5d$-металлов имеет много общего. Другим следствием f-сжатия является близость ионного радиуса иттрия к радиусам тяжелых f-элементов: диспрозия, гольмия и эрбия.

В группе элементов Sc—Y—La значения первых трех энергий ионизации последовательно уменьшаются, что объясняется отдалением электронов от ядра по мере роста атомного радиуса. При движении по ряду $4f$-элементов наблюдается иная закономерность. Устойчивость электронной оболочки повышается с ростом числа элек-

Таблица 7

Некоторые свойства лантанидов

Свойство	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
Атомный номер	58	59	60	61	62	63	64
Число природных изотопов	4	1	7	—	7	2	7
Атомная масса	140.116(1)	140,90765(2)	144,24(3)	—	150,36(3)	151,964(1)	157,25(3)
Электронная конфигурация атома сверх [Xe]	$4f^15d^16s^2$	$4f^36s^2$	$4f^46s^2$	$4f^56s^2$	$4f^66s^2$	$4f^76s^2$	$4f^75d^16s^2$
Металлический радиус (КЧ 12), нм [в]	0,1818	0,1824	0,1814	0,1834	0,1804	0,2084	0,1804
Ионный радиус (КЧ 6), нм							
IV	0,087	0,085	—	—	—	—	—
III	0,102	0,099	0,0983	0,097	0,0958	0,0947	0,0938
II	—	—	0,129 [а]	—	0,122 [б]	0,117	—
E° (M^{4+}/M^{3+}), В	1,72	3,2 [в]	4,9 [в]	—	—	—	—
E° (M^{3+}/M^{2+}), В	—	—	2,6	—	—1,55	—0,35	—
E° (M^{3+}/M), В	—2,34	—2,35	—2,32	—2,29	—2,30	—1,99	—2,28
Т. пл., °С	798	931	1021	1042	1074	822	1313
Т. кип., °С	3433	3520	3074	(3000)	1794	1429	3273
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$	5,2(±1,2)	11,3(±2,1)	7,13	—	8,9(±2,1)	—	—
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$	398	331	289	—	165(±17)	176	301
$\Delta H_{обр}$ (одноат. газ), кДж · моль$^{-1}$	419	356	328	301	207	178	398
Энергия ионизации, кДж · моль$^{-1}$							
I_1	541	522	530	536	542	547	595
I_2	1047	1018	1034	1052	1068	1085	1172
I_3	1940	2090	2128	2140	2285	2425	1999
$\Delta H_{гидр}$ (Ln^{3+}), кДж · моль$^{-1}$	3370	3413	3442	3478	3515	3547	3571
Плотность (20 °С), г · см$^{-3}$	6,770	6,773	7,007	—	7520	5,234	7,900
Удельное электрическое сопротивление (25 °С), мкОм · см	73	68	64	(50)	88	90	134

http://chemistry-chemists.com

Окончание табл. 7

Некоторые свойства лантанидов

Свойство	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Атомный номер	65	66	67	68	69	70	71
Число природных изотопов	1	7	1	6	1	7	2
Атомная масса	158,92534(2)	162,50(3)	164,94032(2)	167,26(3)	168,93421(2)	173,04(3)	174,967(1)
Электронная конфигурация атома сверх [Xe]	$4f^9 6s^2$	$4f^{10} 6s^2$	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{14} 5d^1 6s^2$
Металлический радиус (КЧ 12), [в] нм	0,1773	0,1781	0,1762	0,1761	0,1759	0,1933	0,1738
Ионный радиус (КЧ 6), нм							
IV	0,076	—	—	—	—	—	—
III	0,0923	0,0912	0,0901	0,0890	0,0880	0,0868	0,0861
II	—	0,107	—	—	0,103	0,102	—
E° (M^{4+}/M^{3+}), В	3,1 [в]	5,4 [в]	—	—	—	—	—
E° (M^{3+}/M^{2+}), В	—	—2,5	—	—	—2,3	—1,05	—
E° (M^{3+}/M), В	—2,31	—2,29	—2,33	—2,32	—2,32	—2,22	—2,30
Т. пл., °С	1365	1412	1474	1529	1545	819	1663
Т. кип., °С	3250	2567	2700	2868	1950	1196	3402
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$	—	—	—	—	—	3,35	—
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$	293	280	280	280	247	159	414
$\Delta H_{обр}$ (одноат. газ), кДж · моль$^{-1}$	389	291	301	317	232	152	—
Энергия ионизации, кДж · моль$^{-1}$							
I_1	569	567	574	581	589	603	513
I_2	1112	1126	1139	1151	1163	1175	1341
I_3	2122	2230	2221	2207	2305	2408	2054
$\Delta H_{гидр}$ (Ln^{3+}), кДж · моль$^{-1}$	3605	3637	3667	3691	3717	3739	3760
Плотность (20 °С), г · см$^{-3}$	8,229	8,550	8,795	9,066	9,321	6,965	9,840
Удельное электрическое сопротивление (25 °С), мкОм · см	114	57	87	87	79	29	79

[а] КЧ 8 [б] КЧ 7 [в] Приблизительные значения, поскольку частицы M^{IV} неустойчивы в водном растворе.

тронов, которые на ней находятся. С этим связана общая тенденция к росту первого потенциала ионизации в ряду 4*f*-элементов. Однако такое изменение не является монотонным. Максимумы соответствуют вакантному (f^0), наполовину заполненному (f^7) и завершенному (f^{14}) 4*f*-подуровням, обладающим повышенной устойчивостью. Сходным образом изменяются вторая и третья энергии ионизации.

При внимательном изучении изменения третьей энергии ионизации (I_3) в ряду 4*f*-элементов выявляется более сложный характер зависимости. Помимо резкого изменения значения I_3 в середине ряда лантанидов, обусловленного повышенной устойчивостью наполовину заполненного подуровня, и в конце ряда по достижении конфигурации $4f^{14}$ есть два излома, отвечающие празеодиму и диспрозию, в атомах которых *f*-подуровень заполнен на одну четверть (Pr) и на три четверти (Dy). Потенциал ионизации зависит от межэлектронного отталкивания, на которое влияет угловой момент электрона.

Наблюдается также немонотонное изменение металлического радиуса в зависимости от порядкового номера лантанида. Аномально высокие радиусы европия и иттербия обусловлены тем, что атомы этих металлов предоставляют в зону проводимости по два, а не по три электрона, сохраняя наполовину или полностью заполненный 4*f*-подуровень.

Данный тип зависимости некоторых свойств *f*-элементов от порядкового номера (резкий излом в середине ряда (у гадолиния) и наличие двух плато в середине цериевой (у неодима и прометия) и иттриевой (у гольмия и эрбия) подгрупп) в научной литературе получил название *тетрад-эффекта*. Весь ряд, начиная с лантана и заканчивая лютецием, разделен на тетрады, т. е. на четыре группы элементов с близкими свойствами: La—Nd, Pm—Gd, Tb—Er, Tm—Lu. Наиболее четко тетрад-эффект проявляется в изменении атомных свойств.

Для всех лантанидов наиболее устойчива степень окисления +3, которая реализуется путем перехода одного *f*-электрона на *d*-подуровень с последующей потерей трех электронов ($5d^1 6s^2$). Остальные *f*-электроны находятся под экраном внешнего и предвнешнего слоя и поэтому слабо влияют на химические свойства, обусловливая химическое сходство этих элементов.

Некоторые лантаниды проявляют степени окисления, отличные от +3. Степень окисления +4 наиболее характерна для тех элементов, которые вместе с потерей четвертого электрона приобретают устойчивую электронную конфигурацию (f^0, f^7, f^{14}) или близкую к ней. Это церий (Ce^{+4}, f^0) и тербий (Tb^{+4}, f^7), реже — празеодим (Pr^{+4}, f^1), диспрозий (Dy^{+4}, f^8), гольмий (Ho^{+4}, f^9). Для церия степень окисления +4 вообще наиболее стабильна. Степень окисления +2 более устойчива для европия (Eu^{+2}, f^7), самария (Sm^{2+}, f^6) и иттербия (Yb^{+2}, f^{14}), хотя известна и для некоторых других лантанидов, например тулия (Tm^{+2}, f^{13}).

4*f*-орбитали почти не участвуют в образовании химических связей (вклад < 10 %), так как являются внутренними. Следовательно, лантаниды образуют соединения с преимущественно

http://chemistry-chemists.com

ионным типом связи (аналогично щелочноземельным элементам). Доля участия 4*f*-орбиталей в образовании химических связей максимальна для элементов начала ряда и резко падает при переходе от неодима к прометию. Уже для гадолиния 4*f*-орбитали становятся внутренними. Лишь в случае церия и в некоторой степени празеодима 4*f*-орбитали оказывают влияние на химические свойства, участвуют в образовании химических связей. Именно поэтому в химии церия важную роль играют окислительно-восстановительные превращения между соединениями в степенях окисления +3 и +4; это роднит его с *d*-металлами и сильно отличает от других лантанидов.

Хотя в химии лантанидов преобладает степень окисления +3 и ряд бинарных соединений, в состав которых будто бы входит Ln^{II}, правильнее рассматривать как соединения Ln^{III} с одним электроном, делокализованным в зоне проводимости, можно получить соединения, отвечающие истинным степеням окисления +2 и +4. Церий (IV) и европий (II) устойчивы в водных растворах, и, хотя они представляют собой соответственно сильный окислитель и сильный восстановитель, химия их водных растворов достаточно хорошо изучена. В твердом состоянии известны также Ln^{IV} для Ln = Pr, Nd, Tb, Dy и Ln^{II} для Ln = Nd, Sm, Eu, Dy, Tm, Yb, однако в водных растворах они неустойчивы.

Предпочтительность степени окисления +3 обусловлена тем, что возрастание ионного заряда стабилизирует различные орбитали. Когда электроны последовательно удаляются из нейтрального атома лантанида, стабилизирующее влияние на разные орбитали таково: $4f > 5d > 6s$; в той же последовательности орбитали проникают к ядру через инертные внутренние электронные оболочки. К тому моменту, когда ионный заряд становится равным +3, преимущественная стабилизация 4*f*-орбиталей такова, что во всех случаях вакантны *6s*- и 5*d*-орбитали. Кроме того, электроны, остающиеся на 4*f*-орбиталях, настолько внедрены в инертные оболочки, что в большинстве случаев они «неподвижны» с химической точки зрения. К исключениям относятся церий и в меньшей степени празеодим, которые находятся в начале ряда лантанидов, где 4*f*-орбитали имеют еще сравнительно высокую энергию и поэтому могут потерять еще один электрон. Существование тербия (IV), вероятно, обязано устойчивости $4f^7$-конфигурации.

Объяснение существования Eu^{II} ($4f^7$) и Yb^{II} ($4f^{14}$) также основывается на том, что подуровень наиболее устойчив, когда заполнен полностью или наполовину. Эти и другие двухзарядные ионы — ионы именно тех лантанидов, которым отвечают максимумы на зависимости I_3 от атомного номера.

Актиниды

Все известные изотопы актинидных элементов радиоактивны, и периоды их полураспада таковы, что лишь ^{232}Th, ^{235}U, ^{238}U и, возможно, ^{244}Pu могли сохраниться на Земле за время, прошедшее после образования Солнечной системы. Кроме того, продолжающиеся процессы распада и захвата нейтронов генерируют равновесные количества некоторых изотопов. Из них наиболее заметным является ^{234}U ($t_{1/2} = 2{,}45 \cdot 10^5$ лет), на который приходится 0,0054 % всех изотопов природного урана. Как продукт распада ^{235}U образуется ^{231}Pa (и, следовательно, ^{227}Ac), а по реакциям ^{235}U и ^{238}U с нейтронами образуются соответственно ^{237}Np и ^{239}Pu, вследствие чего в природе обнаруживают следы Pa, Np и Pu. Однако лишь Th и U встречаются в природе в количествах, представляющих практический интерес, причем эти два элемента далеко не редки: содержание тория в земной коре составляет $8{,}1 \cdot 10^{-4}$ %, т. е. он почти так же распространен, как бор, а уран, содержание которого в земной коре составляет $2{,}3 \cdot 10^{-4}$ %, более распространен, чем олово.

В атомах актинидов, как и в атомах лантанидов, происходит заполнение *f*-подуровня. Однако у актиния и находящегося за ним тория электрон заполняет 6*d*-орбиталь. Таким образом, актиний и торий в невозбужденном состоянии не являются *f*-элементами. У следующих за торием элементов число *f*-электронов (они впервые появляются у атома протактиния) последовательно увеличивается, достигая 14 у атома нобелия. Монотонное возрастание числа *f*-электронов нарушается, как и в случае лантанидов, в середине ряда, что связано с повышенной устойчивостью наполовину заполненного подуровня.

Изменение энергии ионизации и орбитального радиуса подчиняется закономерностям, наблюдаемым у лантанидов. Однако при внешнем подобии электронных конфигураций 4*f*- и 5*f*-элементов между ними существует ряд принципиальных различий.

1. Ни один 5*f*-элемент не имеет стабильных изотопов. Периоды полураспада наиболее долгоживущих изотопов актинидов в целом имеют тенденцию к резкому убыванию с ростом порядкового номера.

2. Орбитали 5*f* и 6*d* близки по энергии, и переходы электронов между ними происходят с большой вероятностью. С этим связана сложность определения основного электронного состояния атомов актинидов. Спин-орбитальное взаимодействие в ионах актинидов очень сильное.

3. Электроны 5*f* по сравнению с 4*f* имеют более высокую энергию, их электронные облака более диффузны. Эти орбитали не являются внутренними, что особенно заметно выражено у элементов первой половины ряда (у лантанидов это относится только к церию). При переходе от тория к лоуренсию энергия орбиталей понижается, причем по-разному для 5*f*- и 6*d*-орбиталей, так что условно можно выделить семейства актинидов первой и второй половины ряда.

В атомах легких актинидов (Th—Cm) 5*f*- и 6*d*-орбитали близки по энергии, 5*f*-орбитали участвуют в образовании химических связей. В этом они подобны *d*-элементам, т. е. для них харак-

http://chemistry-chemists.com

терны переменные, зачастую высокие степени окисления (например, для нептуния +7), а химическая связь приобретает частично ковалентный характер. При движении по 5*f*-ряду с ростом числа *f*-электронов набор возможных степеней окисления, реализуемых в соединениях актинидов, постепенно расширяется: актиний проявляет степень окисления +3, торий +4, протактиний +5 (хотя в водном растворе может быть восстановлен до +4), уран +3, +4 и +6, нептуний и плутоний от +3 до +7. Начиная с америция, число степеней окисления начинает сокращаться, что связано со стабилизацией *f*-уровня по мере заполнения его электронами и находит аналогию у 3*d*-элементов, для которых, начиная с железа (в ряду Fe—Co—Ni—Cu—Zn), увеличивается устойчивость степени окисления +2.

Из значений стандартных электродных потенциалов пар An^{4+}/An^{3+} следует, что степень окисления +4 для тория в водных растворах практически единственная. Она также устойчива у следующих за торием протактиния и урана, хотя соединения An(IV) выступают в роли восстановителей. При дальнейшем движении в ряду 5*f*-элементов возрастает устойчивость высоких степеней окисления, так что америций (IV) и кюрий (IV) в водных растворах могут быть стабилизированы в виде фторидных комплексов. Для следующих за ними элементов данная степень окисления вообще не характерна. Исключение составляет берклий. Повышенная устойчивость соединений берклия (IV) объясняется электронной конфигурацией (Bk^{4+}, $5f^7$) с наполовину заполненным *f*-уровнем.

Зависимость значений E° (An^{3+}/An^{2+}) от порядкового номера актинида демонстрирует последовательное возрастание устойчивости степени окисления +2, которая наиболее характерна для элементов конца ряда. Для менделевия данная степень окисления оказывается более устойчивой, чем для европия: соединения менделевия напоминают соли бария и радия.

До появления актинидной гипотезы Г. Сиборга торий относили к подгруппе титана, протактиний (Д. И. Менделеев предсказал его существование и назвал «эка-танталом») — к подгруппе ванадия, а уран — к подгруппе хрома.

Таблица 8

Некоторые свойства актинидов

Свойство	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm
Атомный номер	90	91	92	93	94	95	96
Число природных изотопов	1	—	3	—	—	—	—
Наиболее распространенный изотоп:							
Массовое число	232	231	238	237	239	241	244
Период полураспада [а]	$1{,}40 \cdot 10^{10}$ лет (α)	$3{,}25 \cdot 10^4$ лет (α)	$4{,}47 \cdot 10^9$ лет (α)	$2{,}14 \cdot 10^9$ лет (α)	$2{,}41 \cdot 10^4$ лет (α)	433 года (α)	18,1 лет (α)
Атомная масса	232,0380	231,0359	238,0289[б]	237,0482	239,0522	241,0568	244,0627
Электронная конфигурация атома сверх [Rn]	$6d^27s^2$	$5f^26d^17s^2$	$5f^36d^17s^2$	$5f^46d^17s^2$	$5f^67s^2$	$5f^77s^2$	$5f^76d^17s^2$
Металлический радиус (КЧ 12), нм [в]	0,179	0,163	0,156	0,155	0,159	0,173	0,174
Ионный радиус (КЧ 6), нм							
VII	—	—	—	0,071	—	—	—
VI	—	—	0,073	0,072	0,071	—	—
V	—	0,078	0,076	0,075	0,074	—	—
IV	0,094	0,090	0,089	0,087	0,086	0,085	0,085
III	—	0,104	0,1025	0,101	0,100	0,0975	0,097
II	—	—	—	0,110	—	0,126 [г]	—
E° (MO_2^{2+}/MO_2^{+}), В	—	—	0,17	1,24	1,02	1,60	—
E° (MO_2^{+}/M^{4+}), В	—	—0,05	0,38	0,64	1,04	0,82	—
E° (M^{4+}/M^{3+}), В	—3,8	—1,4	—0,52	0,15	1,01	2,62	3,1
E° (M^{4+}/M), В	—1,83	—1,47	—1,38	—1,30	—1,25	—0,90	—
E° (M^{3+}/M), В	—	—	—1,66	—1,79	—2,00	—2,07	—2,06
Т. пл., °С	1750	1572	1135	644	640	1176	1345
Т. кип., °С	4788	(4722)	3818	(3902)	3228	(2607)	—
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$	16,11	16,7	12,6	(9,46)	2,80	14,4	—
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$	513,7	481	417	336	343,5	238,5	—
$\Delta H_{обр}$ (одноат. газ), кДж · моль$^{-1}$	575	—	482	—	352	—	—
Плотность (20 °С) [д], г · см$^{-3}$	11,72	15,37	19,05	20,45	19,86	13,67	13,51
Удельное электрическое сопротивление (25 °С), мкОм · см	15,4	19,1	30,8	122	150	71	—

[а] Скорость распада путем спонтанного деления увеличивается с ростом атомного номера и становится важной дополнительной причиной ядерной нестабильности дальних актинидов (после Np).

[б] Это значение относится к естественной смеси изотопов. Вариации возможны из-за того, что, во-первых, некоторые геологические образцы имеют аномальный изотопный состав, и, во-вторых, коммерчески доступные образцы могут быть обеднены ^{235}U. Для ^{238}U относительная атомная масса равна 238,0508.

[в] Для Pa КЧ 10, а металлические U, Np и Pu имеют не вполне регулярное строение, поэтому координационное число нельзя определить точно.

[г] Для Am^{II} радиус относится к КЧ 8.

[д] Актинидам свойствен полиморфизм, приведенные данные относятся к наиболее устойчивым формам при комнатной температуре.

http://chemistry-chemists.com

Окончание табл. 8

Некоторые свойства актинидов

Свойство	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Атомный номер	97	98	99	100	101	102	103
Число природных изотопов	—	—	—	—	—	—	—
Наиболее распространенный изотоп							
Массовое число	249	252	252	257	256	259	262
Период полураспада [а)]	320 сут (β^-)	2,64 года (α)	472 сут (α)	100,5 сут (α)	78 мин (β^+/ЭЗ)	58 мин (α/ЭЗ)	3,6 ч (α)
Относительная масса нуклида	249,0750	252,0816	252,0830	257,0951	256,0941	259,1011	262,110
Электронная конфигурация атома сверх [Rn]	$5f^97s^2$ или $5f^86d^17s^2$	$5f^{10}7s^2$	$5f^{11}7s^2$	$5f^{12}7s^2$	$5f^{13}7s^2$	$5f^{14}7s^2$	$5f^{14}6d^17s^2$
Металлический радиус (КЧ 12), нм [в)]	0,170	0,186±0,002	0,186±0,002	—	—	—	—
Ионный радиус (КЧ 12), нм							
VII	—	—	—	—	—	—	—
VI	—	—	—	—	—	—	—
V	—	—	—	—	—	—	—
IV	0,083	0,0821	—	—	—	—	—
III	0,096	0,095	—	—	—	—	—
II	—	—	—	—	—	—	—
E° (MO_2^{2+}/MO_2^+), В	—	—	—	—	—	—	—
E° (MO_2^+/M^{4+}), В	—	—	—	—	—	—	—
E° (M^{4+}/M^{3+}), В	1,67	3,2	4,5	5,2	—	—	—
E° (M^{4+}/M), В	—	—	—	—	—	—	—
E° (M^{3+}/M), В	—2,00	—1,91	—1,98	—2,07	—1,74	—1,26	—2,1
Т. пл., °С	1050	900	860	1527	827	827	1627
Т. кип., °С	—	—	—	—	—	—	—
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$	—	—	—	—	—	—	—
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$	—	—	—	—	—	—	—
$\Delta H_{обр}$ (одноат.), кДж · моль$^{-3}$	—	—	—	—	—	—	—
Плотность (20 °С) [д)], г · см$^{-3}$	14,78	—	—	—	—	—	—
Удельное электрическое сопротивление (25 °С), мкОм · см	—	—	—	—	—	—	—

Это не лишено смысла, так как торий является полным электронным аналогом титана, циркония и гафния, т. е. элементов с конфигурацией $(n-1)d^2ns^2$. Конфигурация протактиния $5f^26d^17s^2$ несколько отличается от конфигурации элементов пятой группы $(n-1)d^3ns^2$, однако эти различия несущественны, так как $5f$- и $6d$-электроны близки по энергии и могут легко переходить с одной орбитали на другую. В высшей степени окисления эти элементы оказываются полными электронными аналогами. Подобное сходство можно наблюдать между электронными конфигурациями урана и элементов 6-й группы. В то же время по химическим свойствам уран существенно отличается от элементов 6-й группы.

Тенденция к уменьшению размера $5f$-электронной оболочки с ростом заряда ядра, приводящая к последовательному уменьшению ионного радиуса, носит название *актинидного сжатия*, аналогичного лантанидному.

Доминирующая особенность актинидов — ядерная нестабильность, проявляющаяся в радиоактивности (чаще всего это α-распад) и склонности к спонтанному делению; оба эти способа распада становятся более выраженными при переходе к более тяжелым элементам, периоды полураспада при этом уменьшаются. Радиоактивность Th и U, вероятно, определяет большую часть внутреннего тепла Земли, вместе с тем она еще достаточно низка, поэтому при работе с соединениями этих элементов не возникает серьезных проблем. Нестабильность более тяжелых элементов резко ограничивает саму их доступность. Понятие «физическое свойство» неприменимо к таким элементам, как Md, No и Lr, которых никто никогда не видел, поскольку они могут быть получены только в очень малых, не поддающихся взвешиванию количествах.

ЭЛЕМЕНТЫ 4-й ГРУППЫ

Титан, составляющий 0,63% горных пород земной коры, относится к распространенным элементам (девятый среди всех элементов и второй — среди переходных). Из всех переходных элементов цирконий (0,016%) уступает только Fe, Ti и Mn. Даже гафний ($2{,}8 \cdot 10^{-4}$ %) так же распространен, как Cs и Br.

Первые три металла состоят из нескольких природных изотопов, некоторые из них — радиоактивные с большими периодами полураспада; например, для $^{96}_{40}Zr$ период полураспада составляет $3 \cdot 10^{17}$ лет, для $^{174}_{72}Hf$ — $2 \cdot 10^{15}$ лет. Элемент резерфордий в природе не встречается, все его изотопы радиоактивны; $t_{1/2}$ наиболее долгоживущего изотопа ^{261}Rf 65 с.

Резерфордий впервые был обнаружен советскими учеными в 1964 г. в продуктах спонтанного деления ядер, а позднее получен в США в циклотроне при бомбардировке изотопа $^{242}_{94}Pu$ ускоренными ядрами неона:

$$^{22}_{10}Ne + ^{242}_{94}Pu \rightarrow ^{260}_{104}Rf + 4\,^{1}_{0}n.$$

http://chemistry-chemists.com

Резерфордий является первым элементом, следующим за актинидами. Его электронная конфигурация $5f^{14}6d^27s^2$ аналогична конфигурации гафния $4f^{14}5d^26s^2$, что подтверждается сходством их химических свойств. Безводный хлорид резерфордия $RfCl_4$ по летучести близок к $HfCl_4$ (температура возгонки 313 °C) и намного более летуч, чем тетрахлориды актинидов (температура кипения выше 1500 °C). Это позволило чехословацкому ученому И. Зваре отделить атомы резерфордия от актинидов. Константы, характеризующие физические и химические свойства Rf, не определены.

Суммарная энергия ионизации при переходе от титана к цирконию заметно снижается, что обусловлено уменьшением энергии связи *ns*-электронов с ядром; затем существенно не меняется. Лишь первый из элементов группы — титан проявляет высокую химическую активность.

Увеличение числа электронных слоев приводит к заметному росту атомных радиусов при переходе от титана к цирконию. Однако дальнейший рост атомного радиуса, связанный с появлением у атома гафния электронов на шестом энергетическом уровне, практически полностью нивелируется сжатием электронных слоев при заполнении 4*f*-оболочки (лантанидное сжатие), вследствие чего атомные, а также ионные радиусы циркония и гафния практически совпадают. Это приводит к значительному сходству свойств соединений этих элементов и определяет трудность их разделения.

Для элементов четвертой группы наиболее характерна степень окисления +4, при этом высокие энергии ионизации четырех электронов компенсируются энергией образующихся связей и энергией кристаллической решетки. Вместе с тем подавляющее большинство соединений элементов четвертой группы (за исключением фторидов и оксидов) ковалентные, в них отсутствуют ионы M^{4+}. По мере роста атомного радиуса степень ионности соединений аналогичного состава несколько увеличивается, возрастают температуры плавления и кипения, повышается устойчивость к гидролизу.

В ряду Ti—Zr—Hf устойчивость соединений с высшей степенью окисления возрастает. Так, для титана устойчивы оксиды TiO, Ti_2O_3, TiO_2 и фториды TiF_2, TiF_3, TiF_4, а для циркония и гафния — только диоксиды ZrO_2, HfO_2 и тетрафториды ZrF_4, HfF_4.

Для германия, олова и свинца, которые в короткопериодном варианте Периодической таблицы находятся в одной группе с титаном, цирконием и гафнием, устойчивость степеней окисления изменяется в противоположном направлении: высшая степень окисления наиболее стабильна у германия. Это объясняют действием релятивистского эффекта.

Склонность к проявлению низких степеней окисления +2, +3 у титана выше, чем у его тяжелых аналогов. Соединения титана (III) в виде акваионов присутствуют в кислых водных растворах, из которых выделены соответствующие сульфаты и галогениды. Соединения циркония (III) и гафния (III) в водных растворах не существуют, так как легко окисляются водой. С понижением степени окисления усиливаются основные и восстановительные свойства соответствующих соединений; например, гидроксид

Таблица 9

Некоторые свойства элементов 4-й группы и их простых веществ

Свойство	Ti	Zr	Hf
Атомный номер	22	40	72
Число природных изотопов	5	5	6
Атомная масса	47,867(1)	91,224(2)	178,49(2)
Электронная конфигурация атома	[Ar] $3d^24s^2$	[Kr] $4d^25s^2$	[Xe] $4f^{14}5d^26s^2$
Электроотрицательность:			
по Полингу	1,54	1,33	1,30
по Олреду—Рохову	1,32	1,22	1,23
Энергия ионизации, кДж · моль$^{-1}$			
I_1	658,99	639,70	658,03
I_2	1312,2	1264,0	1437,6
I_3	2653,3	2219,2	2248,1
I_4	4177,8	3319,1	3213,0
Сечение захвата тепловых нейтронов, барн	4	0,18	105
Металлический радиус (КЧ 12), нм	0,146	0,160	0,159
Ионный радиус (КЧ 6), нм			
M(IV)	0,0745	0,086	0,085
M(III)	0,081	—	—
M(II)	0,100	—	—
Степень окисления (в скобках указаны неустойчивые степени окисления)	(−1), 0, (+2), +3, +4	(−1), 0, (+1), (+2), (+3), +4	(−1), 0, (+1), (+2), (+3), +4
Т. пл., °C	1667	1857	2222 (или 2467)
Т. кип., °C	3285	4200	4450
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$	18,8	19,2	(25)
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$	425 (±11)	567	571 (±25)
$\Delta H_{обр}$ **(одноат. газ),** кДж · моль$^{-1}$	469 (±4)	612 (±11)	611 (±17)
Плотность (20 °C), г · см$^{-3}$	4,50	6,51	13,28
Удельное электрическое сопротивление (25 °C), мкОм · см	42,0	40,0	35,1

http://chemistry-chemists.com

титана $Ti(OH)_3$ оказывается более сильным основанием, чем гидратированный оксид титана (IV).

Атомы элементов четвертой группы подобно другим переходным металлам активно используют *d*-орбитали для образования химических связей. Большие атомные радиусы и гибридизация *s*-, *p*-, *d*-орбиталей обусловливают возможность образования комплексов циркония и гафния с высокими координационными числами.

ЭЛЕМЕНТЫ 5-й ГРУППЫ

В состав пятой группы входят ванадий, ниобий, тантал и радиоактивный элемент дубний. По причине небольшого периода полураспада (34 с для наиболее долгоживущего изотопа $^{262}_{105}Db$) химия дубния практически не изучена. Элементы пятой группы нечетные и образуют мало устойчивых изотопов: ниобий — один, ванадий и тантал — по два, однако содержание вторых изотопов очень мало (^{50}V — 0,250 %, ^{180}Ta — 0,012 %). В горных породах земной коры кларки ванадия, ниобия и тантала составляют соответственно $1{,}36 \cdot 10^{-2}$ %, $2 \cdot 10^{-3}$ % и $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ %.

В основном состоянии атомы ванадия и тантала имеют электронную конфигурацию $(n-1)d^3ns^2$, в то время как атом ниобия — $4d^45s^1$, что объясняется близостью энергий энергетических подуровней $4d$ и $5s$. Таким образом, элементы пятой группы имеют по пять валентных электронов. По мере увеличения атомного номера электронные оболочки уплотняются, о чем свидетельствуют рост значений первой энергии ионизации и характер изменения атомных и ионных радиусов в ряду V—Nb—Ta.

Размеры атомов изменяются немонотонно: при переходе от ванадия к ниобию радиус растет, а затем остается практически неизменным, что является следствием лантанидного сжатия.

Ниобий и тантал подобно цирконию и гафнию имеют практически одинаковые атомные и ионные радиусы, близкие значения электроотрицательности, сходные химические свойства. Растворимости их соединений различаются незначительно, поэтому разделение этих двух элементов вызывает большие трудности. В то же время химия ниобия и тантала существенно отличается от химии ванадия. В высшей степени окисления ниобий и тантал сходны с цирконием и гафнием, а в низких — с молибденом и вольфрамом.

Для всех рассматриваемых элементов катионы $[M(H_2O)_n]^{5+}$ неизвестны.

Для ванадия известны все степени окисления от —3 до +5. Из них в кислородных соединениях наиболее устойчива степень окисления +4 (в кислой среде) и +5 (в нейтральной и щелочной средах). Галогенидные лиганды часто стабилизируют степени окисления +2, +3. Так, пентахлорид ванадия вообще не существует, тетрахлорид ванадия при температуре 300 °C переходит в трихлорид, а при 500 °C — в дихлорид, что оказывается невозможным в кислородных соединениях. Степени окисления 0 и —1 реализуются в комплексах с π-акцепторными лигандами, например в карбонилах.

Для ниобия и тантала наиболее устойчива степень окисления +5. Соединения ниобия и

Таблица 10

Некоторые свойства элементов 5-й группы и их простых веществ

Свойство	V	Nb	Ta
Атомный номер	23	41	73
Число природных изотопов	2	1	2
Атомная масса	50,9415	92,9064	180,9479
Электронная конфигурация атома	[Ar] $3d^34s^2$	[Kr] $4d^35s^2$	[Xe] $4f^{14}5d^36s^2$
Электроотрицательность:			
по Полингу	1,63	1,60	1,50
по Олреду—Рохову	1,45	1,23	1,33
Энергия ионизации, кДж · моль$^{-1}$			
I_1	651,3	652,2	728,5
I_2	1418,3	1379,7	1563,1
I_3	2827,0	2412,1	2123
I_4	4505,8	3695,4	3184
I_5	6300,5	4872,5	4342
Металлический радиус (КЧ 12), нм	0,134	0,145	0,146
Ионный радиус (КЧ 6), нм			
M(V)	0,068	0,078	0,078
M(IV)	0,073	0,083	0,080
M(III)	0,078	0,084	0,081
M(II)	0,093	0,085	—
Степень окисления (в скобках указаны неустойчивые степени окисления)	(—3), (—1), 0, (+2), +3, +4, +5	(—1), 0, (+2), (+3), +4, +5	(—1), 0, (+2), (+3), (+4), +5
Т. пл., °C	1915	2468	2980
Т. кип., °C	3350	4758	5534
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$	17,5	26,8	24,7
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$	459,7	680,2	758,2
$\Delta H_{обр}$ (одноат. газ), кДж · моль$^{-1}$	510 (±29)	724	782 (±6)
Плотность (20 °C), г · см$^{-3}$	6,11	8,57	16,65
Удельное электрическое сопротивление (25 °C), мкОм · см	~ 25	~ 12,5	(12,4)

http://chemistry-chemists.com

тантала в низких степенях окисления представляют собой кластеры, состав которых (M_6X_{12}) не отвечает простейшим представлениям о валентности.

При переходе от элементов 3*d*-ряда к 4*d*- и 5*d*-элементам увеличение размера *d*-орбиталей приводит к упрочнению *d*—*d*-перекрывания и росту ковалентного вклада в металлическую связь. Именно этим объясняется возрастание твердости, температур плавления и кипения металлов пятой группы в ряду V—Nb—Ta, а также ослабление химической активности.

Несмотря на отрицательные значения электродных потенциалов пар M^{n+}/M^0, все три металла не вытесняют водород из разбавленных кислот (кроме HF), а ниобий и особенно тантал вообще с трудом растворяются даже в кислотах-окислителях.

С увеличением степени окисления элемента возрастает доля ковалентности связи, что приводит к понижению температуры плавления оксидов ванадия и постепенной смене основных свойств амфотерными и кислотными. Так, оксид VO (температура плавления 1830 °C) основный, а высший оксид ванадия V_2O_5 (температура плавления 685 °C) проявляет преимущественно кислотные свойства; низший фторид ванадия VF_2 — это тугоплавкое кристаллическое вещество, а высший фторид VF_5 — легколетучая жидкость.

При уменьшении степени окисления одновременно с усилением основных свойств возрастает и восстановительная способность. Наиболее сильными восстановителями являются соединения ванадия (II): ионы V^{2+} способны вытеснять водород из воды, восстанавливать молекулярный азот до аммиака. Теоретически соединения ниобия и тантала должны были бы обладать еще более сильными восстановительными свойствами, но ионы Nb^{2+} и Ta^{2+} образуют кластеры и тем самым приобретают большую устойчивость. Соли ванадия (III) в отличие от соединений ванадия (II) не вытесняют водород из воды, но и они — типичные восстановители. В высшей степени окисления ванадий проявляет уже окислительные свойства, которые заметны лишь в сильнокислых растворах; при повышении pH значение потенциала восстановления резко уменьшается.

Окислительные свойства соединений в высшей степени окисления ослабевают при переходе от ванадия к ниобию и танталу. Так, ванадий может быть восстановлен водородом в момент выделения до степени окисления +2, ниобий — до степени окисления +3, соединения тантала в реакцию практически не вступают.

При движении вниз по группе возрастает также степень ионности связи, о чем свидетельствуют повышение температуры плавления высших оксидов (V_2O_5 — 685 °C, Nb_2O_5 — 1490 °C, Ta_2O_5 — 1872 °C), повышение основности гидратированных высших оксидов (pH осаждения из кислых растворов указанных выше оксидов составляет 0,6, 1,0 и ~ 1,5 соответственно), уменьшение способности высших фторидов к гидролизу.

Все ионы металлов с конфигурацией d^0 являются жесткими кислотами и обычно имеют малую склонность к образованию комплексов. Известен ряд комплексов M^{+5}, в частности фторидные. Склонность к комплексообразованию в водных растворах повышается с ростом заряда катиона ванадия, например в ряду VO_2^+—VO^{2+}—V^{3+} логарифмы констант устойчивости комплексов с этилендиаминтетрауксусной кислотой возрастают от 15,6 до 18,0 и 25,9. Таким образом, среди них наиболее устойчивы комплексы ванадия (III).

ЭЛЕМЕНТЫ 6-й ГРУППЫ

В состав 6-й группы входят хром, молибден, вольфрам и сиборгий, наиболее долгоживущий изотоп которого ^{266}Sg имеет период полураспада 27,3 с. В горных породах земной коры кларки хрома, молибдена и вольфрама равны соответственно 0,012 %, $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ % и $1 \cdot 10^{-4}$ %.

Радиусы атомов и ионов возрастают при переходе от хрома к молибдену и практически не изменяются при дальнейшем переходе к вольфраму, их близкие значения у молибдена и вольфрама являются следствием лантанидного сжатия. Несмотря на это, разница в свойствах этих двух элементов оказывается гораздо более заметной, чем 4*d*- и 5*d*-элементов четвертой и пятой групп (циркония и гафния, ниобия и тантала): по мере удаления от третьей группы влияние лантанидного сжатия на свойства атомов ослабевает. Значения первых энергий ионизации при переходе от хрома к вольфраму увеличиваются, как и у элементов пятой группы.

В различных соединениях хром, молибден и вольфрам проявляют степени окисления от —4 до +6. Как и в других группах переходных металлов, устойчивость соединений с высшей степенью окисления, а также координационные числа возрастают от хрома к вольфраму. С увеличением степени окисления ионный радиус элемента уменьшается, усиливаются кислотные и окислительные свойства соответствующих соединений. Так, гидроксид $Cr(OH)_2$ проявляет только основные, $Cr(OH)_3$ — амфотерные, а H_2CrO_4 — кислотные свойства.

Соединения хрома (II) — сильные восстановители, мгновенно окисляющиеся кислородом воздуха. Их восстановительная активность ($E°(Cr^{3+}/Cr^{2+}) = -0{,}41$ В) сопоставима с аналогичными соединениями ванадия ($E°(V^{3+}/V^{2+}) = -0{,}26$ В).

Для хрома наиболее характерна степень окисления +3. Высокая стабильность соединений Cr (III) связана как с термодинамическими факторами — симметричной d^3-конфигурацией, обеспечивающей высокую прочность связи Cr (III)-лиганд за счет большой энергии стабилизации кристаллическим полем в октаэдрическом поле (t_{2g}^3) лигандов, так и с кинетической инертностью октаэдрических комплексов хрома (III). В отличие от соединений молибдена и вольфрама в высшей степени окисления соединения хрома

http://chemistry-chemists.com

Таблица 11

Некоторые свойства элементов 6-й группы и их простых веществ

Свойство	Cr	Mo	W
Атомный номер	24	42	74
Число природных изотопов	4	7	3
Атомная масса	51,9961	95,94	183,84
Электронная конфигурация атома	[Ar] $3d^5 4s^1$	[Kr] $4d^5 5s^1$	[Xe] $4f^{14} 5d^4 6s^2$
Электроотрицательность:			
по Полингу	1,66	2,16	2,36
по Олреду—Рохову	1,56	1,30	1,40
Энергия ионизации, кДж · моль$^{-1}$			
I_1	653,20	684,08	769,95
I_2	1592,0	1563,1	1707,8
I_3	2991,0	2614,7	2316
I_4	4737,4	4476,9	3377
I_5	6705,7	5258,4	4631
I_6	8741,5	6638,2	5886
Металлический радиус (КЧ 12), нм	0,127	0,139	0,140
Ионный радиус (КЧ 6, если не указано иначе), нм			
M(VI)	0,044 [а)]	0,064	0,072
M(V)	0,049 [а)]	0,077	—
M(IV)	0,069	0,079	0,079
M(III)	0,070	0,081	—
M(II)	0,0887/0,096 [б)]	—	—
Степень окисления (в скобках указаны неустойчивые степени окисления)	(—4), (—2), (—1), (+2), +3, (+4), (+5), +6	(—2), (—1), (+2), +3, (+4), (+5), +6	(—2), (—1), (+2), (+3), (+4), +5, +6
Т. пл., °C	1900	1620	3422
Т. кип., °C	2690	4650	(5500)
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$	21 (±2)	28 (±3)	(35)
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$	342 (±6)	590 (±21)	824 (±21)
$\Delta H_{обр}$ **(одноат. газ),** кДж · моль$^{-1}$	397 (±3)	664 (±13)	849 (±13)
Плотность (20 °C), г · см$^{-3}$	7,14	10,28	19,3
Удельное электрическое сопротивление (25 °C), мкОм · см	13	~ 5	~ 5

[а)] Для координационного числа 4;
[б)] В числителе указан радиус для низкоспинового, в знаменателе — для высокоспинового состояния.

(VI) — сильные окислители ($E°(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1,33$ В).

В соединениях элементов в высшей степени окисления степень ковалентности связи M—O понижается при движении от хрома к вольфраму, что приводит к увеличению температуры плавления оксогалогенидов и их устойчивости к гидролизу. Как показывают расчеты, в соединениях последнего элемента группы — сиборгия, доля ковалентности связи вновь возрастает как следствие релятивистского эффекта и стабилизации 7*s*-орбитали. Таким образом, тенденция к гидролизу с образованием анионных форм по группе изменяется в ряду Cr ≫ Mo > Sg > W.

Соединения молибдена и вольфрама в низких степенях окисления содержат связи металл — металл, т. е. являются кластерами.

Несмотря на близость стехиометрии соединений элементов шестой и шестнадцатой групп, в атомах которых содержится одинаковое число валентных электронов, между ними наблюдается лишь отдаленное сходство. Так, сульфат-ион имеет те же размеры, что и хромат, и может изоморфно замещать его в некоторых солях. Оксохлорид хрома (VI) по способности к гидролизу напоминает хлористый сульфурил. В то же время сульфат-ионы в водных растворах практически не проявляют окислительных свойств, а селенаты и теллураты не обладают способностью образовывать изополисоединения, хотя отдельные атомы этих элементов могут входить в их состав.

По сравнению с *d*-элементами четвертой и пятой групп катионы хрома, молибдена и вольфрама характеризуются гораздо более высокой пирсоновской «мягкостью», которая возрастает вниз по группе.

ЭЛЕМЕНТЫ 7-й ГРУППЫ

К элементам седьмой группы принадлежат переходные металлы марганец, технеций, рений и борий. В их атомах в основном состоянии внутренние (n—1) *d*-электронные оболочки завершены наполовину, что в случае марганца приводит к повышению устойчивости степени окисления +2.

У элементов седьмой группы очень мало стабильных изотопов: у марганца всего один, у рения — два (^{185}Re 37,4 % и ^{1187}Re 62,6 %), у технеция и бория они вообще отсутствуют — это радиоактивные элементы. Наиболее долгоживущий изотоп технеция ^{98}Tc является β-излучателем с периодом полураспада $4,2 \cdot 10^6$ лет. Выделяемые им β-частицы имеют невысокую (397 кэВ) энергию, а их испускание не сопровождается γ-излучением. Поэтому работа с соединениями технеция в количестве менее 20 мг не представляет опасности. Предосторожности

http://chemistry-chemists.com

Таблица 12

Некоторые свойства элементов 7-й группы и их простых веществ

Свойство	Mn	Tc	Re
Атомный номер	25	43	75
Число природных изотопов	1	—	2
Атомная масса	54,938	98,906	186,207
Электронная конфигурация атома	[Ar] $3d^5 4s^2$	[Kr] $4d^6 5s^1$	[Xe] $4f^{14} 5d^5 6s^1$
Электроотрицательность:			
по Полингу	1,55	1,90	1,90
по Олреду—Рохову	1,60	1,36	1,46
Энергия ионизации, кДж · моль$^{-1}$			
I_1	716,88	702,41	760,3
I_2	1505,2	1476,2	1260
I_3	3251,5	2846,3	2509
I_4	4940,0	4438	3666
I_5	6985,5	5307	4221
I_6	9166,7	7719	6175
I_7	11510,7	—	7622
Металлический радиус (КЧ 12), нм	0,130	0,136	0,137
Ионный радиус (КЧ 6, если не указано иначе), нм			
M(VII)	0,040 [а)]	0,056	0,071
M(VI)	0,041 [а)]	—	0,066
M(V)	—	—	0,066
M(IV)	0,068	0,078	0,077
M(III)	0,072/0,079 [б)]	—	—
M(II)	0,081/0,097 [б)]	—	—
Степень окисления (в скобках указаны неустойчивые степени окисления)	(−1), 0, (+1), +2, +3, +4, (+5), +6, +7	(−1), 0, (+1), (+2), (+3), +4, (+5), +6, +7	(−1), 0, (+1), (+2), +3, +4, +5, +6, +7
Т. пл., °C	1244	2200	3180
Т. кип., °C	2060	4567	(5650)
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$	(13,4)	23,8	34 (±4)
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$	221 (±8)	585	704
$\Delta H_{обр}$ (одноат. газ), кДж · моль$^{-1}$	281 (±6)	—	779 (±8)
Плотность (20 °C), г · см$^{-3}$	7,43	11,5	21,0
Удельное электрическое сопротивление (25 °C), мкОм · см	185,0	—	19,3

[а)] Для координационного числа 4.
[б)] В числителе указан радиус для низкоспинового, в знаменателе — для высокоспинового состояния.

необходимы при использовании растворов технециевой кислоты $HTcO_4$ из-за летучести ее ангидрида.

Кларк марганца равен 0,106 %, рения порядка $7 \cdot 10^{-8}$ %. Микроследы ^{99}Tc (период полураспада $2{,}11 \cdot 10^5$ лет) встречаются в природе благодаря делению урана.

Незначительное возрастание атомного радиуса при переходе от марганца к технецию обусловлено формированием нового электронного слоя. При переходе от технеция к рению, несмотря на появление электронов на шестом энергетическом уровне, радиус атома практически не изменяется. Это объясняется тем, что рений расположен в шестом периоде после лантанидов: рост радиуса из-за образования нового электронного уровня компенсируется сжатием электронных оболочек при заполнении электронами $4f$-оболочки в группах элементов (Zr—Hf, Nb—Ta, Mo—W).

Наиболее наглядно лантанидное сжатие проявляется в значениях ионных радиусов: ионные радиусы рения меньше ионных радиусов технеция в одинаковых степенях окисления. Это приводит к гораздо большему сходству в свойствах химических соединений двух элементов и их существенному отличию от аналогичных соединений марганца. На это указывают также близкие значения электроотрицательностей.

Для марганца характерна степень окисления +2 с электронной конфигурацией d^5, отвечающей наполовину заселенному d-подуровню, и +4 с конфигурацией d^3, соответствующей максимальной энергии стабилизации кристаллическим полем в октаэдрическом окружении. В то же время технеций и рений в водных растворах существуют преимущественно в высших степенях окисления. Таким образом, в ряду Mn—Tc—Re устойчивость соединений в высоких степенях окисления возрастает. Например, в случае марганца устойчивы оксиды MnO, Mn_3O_4, MnO_2 и очень не стабилен Mn_2O_7. Напротив, высшие оксиды технеция и рения M_2O_7 (M = Tc, Re) кипят выше 300 °C без разложения. Среди галогенидов технеция и рения существуют хлориды $TcCl_6$ и $ReCl_6$, тогда как для марганца достоверно доказано образование только $MnCl_2$.

Наполовину заселенная симметричная электронная d^5-оболочка в случае Mn, соответствующая синглетному терму основного состояния, отличается повышенной устойчивостью. Существенный вклад в ее стабильность вносит обменная энергия отталкивания электронов, максимальная в случае d^5-электронов с параллельными спинами. Этим определяется самая высокая устойчивость соединений марганца в степени окисления +2 по сравнению с соединениями соседних $3d$-металлов: хрома и железа — в той же

http://chemistry-chemists.com

степени окисления. У технеция и рения различие в энергиях электронных уровней ns и $(n-1)d$ по сравнению с марганцем становится менее заметным. Это облегчает их участие в окислительно-восстановительных реакциях и приводит тем самым к повышению устойчивости высших степеней окисления.

Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов для некоторых редокспар элементов 7-й группы приведены в табл. 13.

Таблица 13

Значения $E°$ для некоторых окислительно-восстановительных потенциалов марганца, технеция и рения в кислых растворах при 25 °С

Полуреакция восстановления	$E°$, В
$Mn^{2+}(aq) + 2\bar{e} \leftrightarrow Mn$ (тв)	—1,185
$Mn^{3+}(aq) + 3\bar{e} \leftrightarrow Mn$ (тв)	—0,283
$MnO_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \leftrightarrow Mn$ (тв) $+ 2H_2O$	0,024
$MnO_4^{2-} + 8H^+ + 4\bar{e} \leftrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O$	1,742
$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \leftrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O$	1,507
$Tc^{2+}(aq) + 2\bar{e} \leftrightarrow Tc$ (тв)	0,400
$TcO_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \leftrightarrow Tc$ (тв) $+ 2H_2O$	0,272
$TcO_3 + 2H^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow TcO_2 + H_2O$	0,757
$TcO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \leftrightarrow Tc^{2+}(aq) + 4H_2O$	0,500
$Re^{3+}(aq) + 3\bar{e} \leftrightarrow Re$ (тв)	0,300
$ReO_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \leftrightarrow Re$ (тв) $+ 2H_2O$	0,251
$ReO_3 + 6H^+ + 3\bar{e} \leftrightarrow Re^{3+}(aq) + 3H_2O$	0,318
$ReO_4^{2-} + 8H^+ + 3\bar{e} \leftrightarrow Re^{3+}(aq) + 4H_2O$	0,795
$ReO_4^- + 8H^+ + 4\bar{e} \leftrightarrow Re^{3+}(aq) + 4H_2O$	0,422

Первая энергия ионизации понижается от марганца к технецию из-за увеличения размера атома и ослабления связи валентного электрона технеция с ядром. Но при переходе к рению, несмотря на весьма близкие размеры атомов, происходит сильное повышение первой энергии ионизации. Это обусловлено инертностью электронной пары $6s^2$, характерной и для других элементов шестого периода, что способствует высокой устойчивости металлического рения к действию окислителей.

Для марганца наиболее характерны соединения со степенями окисления +2, +4, +7. Вместе с тем легко доступны и производные марганца в степенях окисления 0, +3, +6. Для технеция типичные степени окисления +4, +6, +7; для рения +6, +7. Химия технеция и рения характеризуется легкостью взаимных превращений соединений с разными степенями окисления. В высшей степени окисления марганец значительно более сильный окислитель по сравнению с технецием (VII) и рением (VII). В этом отношении он даже превосходит соседний элемент хром (VI). Благодаря возможности спаривания d-электронов под действием лигандов сильного поля создаются условия для акцептирования электронных пар лигандов на освободившиеся орбитали центрального атома с образованием отрицательных степеней окисления —3, —2, —1 в карбонильных и нитрозильных производных.

При движении по группе по мере роста размера d-орбиталей и повышения степени их перекрывания увеличивается энергия ковалентных связей металл—металл, составляющая для марганца 121 кДж/моль, для технеция — 263 кДж/моль, для рения 293 кДж/моль. Это приводит к росту прочности металлической решетки, температур плавления и кипения, твердости и устойчивости к внешним воздействиям. Другим следствием этого является стремление технеция и рения сохранить связи металл—металл в химических соединениях путем образования кластеров.

ЭЛЕМЕНТЫ 8—10-й ГРУПП

Элементы восьмой (железо, рутений, осмий, гассий), девятой (кобальт, родий, иридий, мейтнерий) и десятой (никель, палладий, платина, дармштадтий) групп исторически рассматривают вместе. Входящие в ее состав элементы пятого и шестого периодов (рутений, осмий, родий, иридий, палладий, платина) относят к благородным. Их принято объединять в семейство платиновых металлов (платиноидов). Аналогично железо, кобальт и никель иногда рассматривают как отдельную триаду (триада железа). При безусловном некотором сходстве платиновых металлов химия элементов, входящих в разные группы, например осмия, родия и палладия, существенно различается. Однако имеется заметное сходство между аналогичными соединениями элементов внутри группы, например между аммиакатами кобальта (III), родия (III) и иридия (III). Элементы седьмого периода: гассий, мейтнерий и дармштадтий — радиоактивные с малыми периодами полураспада, равными соответственно $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ с, $3{,}4 \cdot 10^{-3}$ с и $2{,}7 \cdot 10^{-4}$ с. Они получены лишь в количестве нескольких десятков атомов.

Кларки железа (6,2 %), никеля ($\sim$ 0,01 %) и кобальта ($2{,}9 \cdot 10^{-3}$ %) много больше содержания в земных породах осмия, иридия, платины, палладия ($\sim 10^{-7}$ %), рутения и родия ($\sim 10^{-8}$ %).

Общая электронная конфигурация элементов восьмой группы в основном состоянии $(n-1)d^6ns^2$ нарушается у рутения вследствие «проскока» электрона. Аналогичные явления происходят в атоме родия, входящего в состав девятой группы, с общей конфигурацией электронов $(n-1)d^7ns^2$. Среди элементов десятой группы конфигурация $(n-1)d^8ns^2$ наблюдается лишь для атома никеля: в случае платины в основном состоянии происходит «проскок» одного электрона, палладия — двух, что приводит к полному завершению d-оболочки.

Закономерности изменения свойств элементов 8—10-й групп при движении по периоду и по группе подчиняются общим закономерностям. Первые энергии ионизации атомов элементов восьмой и девятой групп убывают при переходе от $3d$- к $4d$-металлам, что связано с увеличением атомного радиуса и отдалением валентных электронов от ядра. Дальнейший рост первой энергии ионизации при переходе к d-металлам шестого периода объясняется эффектами экранирования, связанными с заполнением $4f$-подуровня. Общая закономерность не распространяется на элемен-

http://chemistry-chemists.com

ты десятой группы по причине существенной стабилизации *d*-орбиталей атома палладия, вызванной двойным «проскоком» электронов.

Металлы триады железа подобно другим элементам 3*d*-ряда, имея небольшие атомные радиусы и *d*-орбитали сравнительно небольшого размера с незначительной степенью перекрывания, обладают гораздо более высокой химической активностью по сравнению с платиновыми металлами. В отличие от них железо, кобальт и никель вытесняют водород из растворов кислот, окисляются на воздухе. Платиновые металлы в целом можно рассматривать как наименее активные в химическом отношении металлы благодаря сравнительно небольшому (по сравнению с *d*-элементами начала переходных рядов) атомному радиусу и высокой степени перекрывания *d*-орбиталей. Из них лишь осмий при нагревании энергично взаимодействует с кислородом и только палладий легко вступает в реакцию с концентрированной азотной кислотой. Подобно другим тяжелым переходным металлам платиноиды проявляют высокие степени окисления, вплоть до +8 в OsO_4 (обладает характерным резким запахом и очень токсичен). Устойчивость высоких степеней окисления возрастает вниз по группам.

При движении по периоду по мере увеличения числа валентных электронов и их спаривания происходит стабилизация *d*-подуровня, понижение устойчивости высоких степеней окисления. Так, железо может быть окислено в щелочном растворе до феррата (VI) FeO_4^{2-}, кобальт и никель в этих условиях приобретают степень окисления +3. Высокие степени окисления наиболее устойчивы у элементов 8-й группы — железа (+6), рутения (+8) и осмия (+8). Низкие степени окисления эти металлы проявляют в соединениях с π-акцепторными лигандами, например в карбонилах $K_2[Fe^{2-}(CO)_4]$, $K[Rh^{-}(CO)_4]$. Значение наиболее устойчивой степени окисления при движении по периоду монотонно убывает: для железа наиболее характерна степень окисления +3, кобальт в водных растворах существует преимущественно в степени окисления +2, а в комплексах +3, никель — исключительно в степени окисления +2. Это согласуется с возрастанием третьих энергий ионизации в ряду Fe—Co—Ni. Ионы Ni^{2+} устойчивы к окислению кислородом воздуха при любом pH; соли кобальта (II) стабильны в кислой и нейтральной средах, а в присутствии ионов OH^- окисляются; железо (II) превращается в железо (III) под действием кислорода при любом значении pH.

Таблица 14

Свойства элементов 8—10-й групп

Свойство	8-я группа			9-я группа
	Fe	Ru	Os	Co
Атомный номер	26	44	76	27
Число природных изотопов	4	7	7	1
Атомная масса	55,845	101,07	190,23	58,93
Электронная конфигурация атома	[Ar] $3d^6 4s^2$	[Kr] $4d^7 5s^1$	[Xe] $4f^{14} 5d^6 6s^2$	[Ar] $3d^7 4s^2$
Металлический радиус (КЧ 12), нм	0,126	0,133	0,135	0,125
Ионный радиус (КЧ 6, в числителе указан радиус для низкоспинового, в знаменателе — для высокоспинового состояния), нм				
VII	—	—	0,053	—
VI	—	—	0,055	—
V	—	0,057	0,058	—
IV	0,059	0,076	0,077	0,053
III	0,0785/0,069	0,082	—	0,075/0,0665
II	0,092/0,075	—	—	0,0885/0,079
Энергия ионизации, кДж · моль$^{-1}$				
I_1	762,23	710,23	814,33	760,30
I_2	1563,1	1620,9	1640,0	1649,9
I_3	2952,4	2749,8	2412	3232,2
I_4	5287,4	4824	3859	4949,7
I_5	7236,4	5789	5210	7670,6
Электроотрицательность:				
по Полингу	1,83	2,20	2,20	1,88
по Олреду—Рохову	1,64	1,42	1,52	1,70
Степень окисления (в скобках указаны неустойчивые степени окисления)	(−2), (−1), 0, +2, +3, (+4), (+5), +6	(−2), 0, +2, +3, +4, (+5), +6, +7, +8	(−2), 0, +2, +3, +4, (+5), +6, (+7), +8	(−1), 0, (+1), +2, +3, (+4),
Т. пл., °C	1535	2282 (±20)	3045 (±30)	1495
Т. кип., °C	2750	4050 (±100) [б]	5025 (±100) [б]	3100
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$	13,8	~ 25,5	31,7	16,3
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$	340 (±13)	—	738	382
$\Delta H_{обр}$ **(одноат.),** кДж · моль$^{-1}$	398 (±17)	640	791 (±13)	425 (±17)
Плотность (20 °C), г · см$^{-3}$	7,874	12,37	22,59	8,90
Удельное электрическое сопротивление (25 °C), мкОм · см	9,71	6,71	8,12	6,24

[а] В плоскоквадратной геометрии — 0,078 нм;
[б] Экстраполяция.

http://chemistry-chemists.com

Свойства элементов 8—10-й групп

Свойство	9-я группа		10-я группа		
	Rh	Ir	Ni	Pd	Pt
Атомный номер	45	77	28	46	78
Число природных изотопов	1	2	5	6	6
Атомная масса	102,9055	192,22	58,69	106,42	195,08
Электронная конфигурация атома	[Kr] $4d^85s^1$	[Xe] $4f^{14}5d^76s^2$	[Ar] $3d^84s^2$	[Kr] $4d^{10}$	[Xe] $4f^{14}5d^96^1$
Металлический радиус (КЧ 12), нм	0,134	0,136	0,124	0,137	0,138
Ионный радиус (КЧ 6, в числителе указан радиус для низкоспинового, в знаменателе — для высокоспинового состояния), нм					
VII	—	—	—	—	—
VI	0,055	—	—	—	—
V	0,0755	0,057	—	—	0,057
IV	0,0805	0,077	0,048	0,076	0,077
III	—	0,087	0,074/0,070	0,090	—
II	719,78	—	0,083	0,100 [a)]	0,080
Энергия ионизации, кДж · моль$^{-1}$					
I_1	1746,4	865,47	737,15	804,68	764,51
I_2	3000,7	1640,2	1756,0	1874,7	1794,6
I_3	4631	2605	3405,9	3177,25	2702
I_4	6272	3763	5297,0	5114	3956
I_5	—	5500	7332	5982	5307
Электроотрицательность:					
по Полингу	2,28	2,20	1,91	2,20	2,28
по Олреду—Рохову	1,45	1,55	1,75	1,35	1,44
Степень окисления (в скобках указаны неустойчивые степени окисления)	(−1), 0, +1, (+2), +3, (+4), (+5), (+6)	(−1), 0, +1, (+2), +3, +4, (+5), (+6)	(−1), 0, (+1), +2, (+3), (+4)	0, (+1), +2, (+3), (+4)	0, (+1), +2, (+3), +4, (+5), (+6)
Т. пл., °C	1960	2443	1455	1552	1769
Т. кип., °C	3760	4550 (±100)	2920	2940	4170
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$	21,6	26,4	17,2 (±0,3)	17,6 (±2,1)	19,7 (±2,1)
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$	494	612 (±13)	375 (±17)	362 (±11)	469 (±25)
$\Delta H_{обр}$ **(одноат.),** кДж · моль$^{-1}$	556 (±11)	669 (±8)	429 (±13)	377 (±3)	545 (±21)
Плотность (20 °C), г · см$^{-3}$	12,39	22,56	8,908	11,99	21,45
Удельное электрическое сопротивление (25 °C), мкОм · см	4,33	4,71	6,84	9,93	9,85

Восстановительная активность металлов триады также ослабевает при движении по 3*d*-ряду

Таблица 15

Стандартные электродные потенциалы M^{3+}/M^{2+} и M^{2+}/M^0 для элементов триады железа, В

Полуреакция	Fe	Co	Ni
$M^{3+} + \bar{e} \rightarrow M^{2+}$	0,77	1,92	Нет свед.
$MOOH + H_2O + \bar{e} \rightarrow M(OH)_2 + OH^-$	−0,86	0,17	0,49
$M^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow M^0$	−0,44	−0,28	−0,26

Последовательное уменьшение атомных и ионных радиусов при движении по периоду приводит к постепенному понижению максимальных координационных чисел от 10 для железа (в ферроцене) до 8 для кобальта (в $[Co(NO_3)_4]^{2-}$) и 7 для никеля (в комплексах с макроциклическими лигандами). Тяжелые аналоги железа — рутений и осмий — также редко имеют координационное число более шести. Для платины (II) и палладия (II) с электронной конфигурацией d^8 наиболее характерны плоскоквадратные комплексы с координационным числом 4.

Другим следствием уменьшения ионных радиусов является некоторое понижение значений произведения растворимости (ПР) гидроксидов $M(OH)_2$, а следовательно, и их констант основности при движении по 3*d*-ряду.

Для ряда гидроксидов значения произведения растворимости при температуре 20 °C составляют:

$M(OH)_2$	$Mn(OH)_2$	$Fe(OH)_2$	$Co(OH)_2$	$Ni(OH)_2$
ПР	$1,9 \cdot 10^{-13}$	$7,1 \cdot 10^{-16}$	$2,0 \cdot 10^{-16}$	$6,3 \cdot 10^{-18}$

В этом же направлении возрастает и степень гидролиза солей. Увеличение пирсоновой мягкости катионов 3*d*-металлов при движении по периоду по мере заполнения *d*-подуровня и уменьшения ионных радиусов обусловливает усиление связи M—S по сравнению с M—O. Это наглядно иллюстрирует монотонное изменение значений произведения растворимости сульфидов при температуре 20 °C:

MS	MnS	FeS	CoS	NiS	CuS
ПР	$5,5 \cdot 10^{-13}$	$5,0 \cdot 10^{-18}$	$2,0 \cdot 10^{-25}$	$2,0 \cdot 10^{-26}$	$6,3 \cdot 10^{-36}$

ЭЛЕМЕНТЫ 11-й ГРУППЫ

В 11-ю группу входят «монетные» металлы и недавно синтезированный с помощью ядерных реакций в количестве нескольких атомов элемент-111 (рентгений, Rg).

http://chemistry-chemists.com

Относительное содержание первых трех элементов группы в земной коре ($6{,}38 \cdot 10^{-3}$ % для меди, $8 \cdot 10^{-6}$ % для серебра и $4 \cdot 10^{-9}$ % для золота) сравнимо с содержанием элементов предшествующей группы — никеля, палладия и платины.

В основном состоянии атомы элементов 11-й группы имеют электронную конфигурацию $(n-1)d^{10}ns^1$, в которой валентные электроны расположены на *d*- и *s*-орбиталях. Она напоминает электронную конфигурацию щелочных металлов $(n-1)s^2(n-1)p^6ns^1$, имеющих заполненную *p*-орбиталь и один внешний *s*-электрон (эти элементы расположены в короткопериодном варианте Периодической таблицы в одной группе с медью, серебром и золотом). Однако, несмотря на некоторое сходство электронных конфигураций, химические свойства щелочных металлов и элементов 11-й группы значительно различаются. Это объясняется тем, что заполненные *d*-орбитали в атомах меди, серебра и золота гораздо слабее экранируют внешние *s*-электроны, чем *p*-орбитали, поэтому у меди и ее аналогов внешний *s*-электрон сильно связан с ядром, что и обусловливает высокие значения первых энергий ионизации атомов переходных элементов 11-й группы. Другим следствием этого является уменьшение атомных радиусов по сравнению с щелочными металлами (например, ион Cu^+ имеет радиус 0,096 нм, K^+ — 0,133 нм, Na^+ — 0,097 нм) и резкое снижение химической активности. В то же время вторые энергии ионизации атомов щелочных металлов оказываются существенно выше, чем атомов элементов 11-й группы, по причине высокой устойчивости ns^2np^6-оболочки.

Металлический радиус растет при переходе от меди к серебру, а затем остается неизменным, что объясняется лантанидным сжатием. Из-за роста радиуса первая энергия ионизации в ряду Cu—Ag уменьшается, но при переходе от Ag к Au увеличивается в связи с ростом заряда ядра при неизменности радиуса, а также из-за релятивистского эффекта, обусловливающего повышенную прочность связи 6*s*-электронов с ядром. Вторая энергия ионизации оказывается максимальной у серебра, что объясняет его устойчивость в степени окисления +1. В водных растворах для меди характерна степень окисления +2, для серебра +1 и для золота +3. Это согласуется с последовательностью изменения значений энергий ионизации в группе: первая энергия ионизации оказывается минимальной у серебра, в то время как для меди минимальна сумма двух первых, а для золота — трех первых энергий ионизации.

Эта странная последовательность иллюстрирует наиболее примечательную особенность 11-й группы с химической точки зрения: три элемента не проявляют большого сходства между собой и монотонности изменения свойств. На самом деле более заметно «горизонтальное сходство» с соседями по периодической системе, чем «вертикальное».

Среди элементов 11-й группы наибольшую электроотрицательность по Полингу имеет золото — 2,54, оно близко к электроотрицательности селена (2,55) и йода (2,66).

Разброс оценок сродства к электрону очень значителен, типичные значения (кДж · моль$^{-1}$) таковы: 119,2 для меди, 125,6 для серебра и 222,8 для золота. Большое сродство атома золо-

Таблица 16

Свойства элементов 11-й группы

Свойство	Cu	Ag	Au
Атомный номер	29	47	79
Число природных изотопов	2	2	1
Атомная масса	63,546	107,8682	196,96654
Электронная конфигурация атома	[Ar] $3d^{10}4s^1$	[Kr] $4d^{10}5s^1$	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^1$
Металлический радиус (КЧ 12), нм	0,128	0,144	0,144
Ионный радиус (КЧ 6), нм [a)]			
V	—	—	0,057
III	0,053	0,075	0,085
II	0,072	0,089	—
I	0,096	0,129	0,137
Энергия ионизации, кДж · моль$^{-1}$			
I_1	745,3	730,8	889,9
I_2	1958	2073	1973,3
I_3	3554	3361	2895,0
Электроотрицательность:			
по Полингу	1,90	1,93	2,54
по Олреду—Рохову	1,75	1,42	1,42
Степень окисления (в скобках указаны неустойчивые степени окисления)	0, +1, +2, (+3), (+4)	0, +1, (+2), (+3), (+4), (+5)	(−1), 0, +1, (+2), +3, (+5), (+7)
Т. пл., °C	1083	961	1064
Т. кип., °C	2750	2155	2808
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$	13,0	11,1	12,8
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$	307 (±6)	258 (±6)	343 (±11)
$\Delta H_{обр}$ **(одноат. газ),** кДж · моль$^{-1}$	337 (±6)	284 (±4)	379 (±8)
Плотность (20 °C) [д)], г · см$^{-3}$	8,95	10,49	19,32
Удельное электрическое сопротивление (25 °C), мкОм · см	1,673	1,59	2,35

[a)] ионный радиус Cu^+ при координационном числе 2 равен 0,06 нм.

http://chemistry-chemists.com

та к электрону, вызванное высокой стабильностью $6s^2$-электронной конфигурации, объясняет образование ионных соединений, содержащих металл в отрицательной степени окисления, например CsAu, Rb_3Au, Cs_3OAu, K_3OAu, и существование сольватированного аурид-иона Au^-, образующегося при растворении золота в растворах щелочных металлов в жидком аммиаке.

Соединения элементов 11-й группы с нулевой степенью окисления нестабильны, известны кластеры золота со степенью окисления меньше +1, содержащие связи Au—Au.

ЭЛЕМЕНТЫ 12-й ГРУППЫ

В 12-ю группу входят цинк, кадмий и ртуть. **Цинк** ($7{,}6 \cdot 10^{-3}$ % в земной коре) распространен примерно так же, как рубидий ($7{,}8 \cdot 10^{-3}$ %) и чуть больше, чем медь ($6{,}8 \cdot 10^{-3}$ %). **Кадмий** ($1{,}6 \cdot 10^{-5}$ %) близок по распространению к сурьме ($2 \cdot 10^{-5}$ %) и в два раза более распространен, чем **ртуть** ($8 \cdot 10^{-6}$ %), которая в свою очередь близка к серебру ($8 \cdot 10^{-6}$ %) и селену ($5 \cdot 10^{-6}$ %). Эти элементы относятся к халькофилам. Изотоп ^{113}Cd обладает огромным сечением захвата нейтронов (25 000 барн). В природной смеси изотопов его содержание достигает 12,2 %, поэтому необогащенный кадмий также характеризуется высоким сечением захвата нейтронов (2450 барн). Это позволяет использовать кадмиевые стержни в ядерной энергетике в качестве поглотителей нейтронов.

Ртуть — единственный металл, жидкий при комнатной температуре, и единственный элемент (кроме благородных газов), который в парах полностью одноатомный.

В основном состоянии атомы элементов 12-й группы имеют электронную конфигурацию $(n-1)d^{10}ns^2$, что соответствует полностью заселенному d-уровню. Высокая устойчивость полностью заполненной d-оболочки обусловливает трудность отрыва третьего электрона, что выражается в больших значениях третьей энергии ионизации. Это приводит к тому, что для всех элементов группы наиболее устойчива высшая степень окисления +2 с электронной конфигурацией $(n-1)d^{10}$.

Таким образом, для всех валентных состояний, достижимых в химических процессах, элементы 12-й группы сохраняют полностью заполненный d-подуровень, т. е. фактически уже не являются переходными. Однако наличие заполненного d-подуровня оказывает существенное влияние на свойства элементов, резко усиливая ковалентный характер связи при движении вниз по группе. Особенно это характерно для ртути: ее галогениды — типичные ковалентные соединения, слабые электролиты. Сходство с переходными элементами проявляется и в склонности элементов 12-й группы к комплексообразованию, особенно с лигандами, более мягкими, чем вода (аммиаком, аминами, хлорид-, бромид-, иодид- и цианид-ионами), хотя устойчивость этих соединений обусловлена исключительно их ковалентностью, так как с точки зрения простейшей электростатической модели теории кристаллического поля все они имеют нулевую энергию стабилизации вследствие электронной конфигурации d^{10}.

При движении вниз по группе возрастают атомные и ионные радиусы, особенно значительно — при переходе от цинка к кадмию. Эффект лантанидного сжатия, существенный для $5d$-пе-

Таблица 17

Свойства элементов 12-й группы

Свойство	Zn	Cd	Hg
Атомный номер	30	48	80
Число природных изотопов	5	8	7
Атомная масса	65,39	112,411	200,59
Электронная конфигурация атома	[Ar] $3d^{10}4s^2$	[Kr] $4d^{10}5s^2$	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^2$
Металлический радиус (КЧ 12), нм	0,139	0,156	0,160
Ионный радиус (КЧ 6), нм			
II (для КЧ 6)	0,089	0,109	0,116
I (для КЧ 3)	—	—	0,111
Энергия ионизации, кДж · моль$^{-1}$			
I_1	906,4	867,6	1007,0
I_2	1733,3	1631	1809,7
I_3	3832,6	3616	3300
Электроотрицательность:			
по Полингу	1,65	1,69	2,00
по Олреду—Рохову	1,66	1,46	1,44
Сечение захвата тепловых нейтронов, барн	1,1	2450	374
Степень окисления (в скобках указаны неустойчивые степени окисления)	0, (+1), +2	0, (+1), +2	0, +1, +2
E° (M^{2+}/M), В	—0,7619	—0,4030	+0,8545
Т. пл., °C	419,5	320,8	—38,9
Т. кип., °C	907	765	357
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$	7,28 (±0,01)	6,4 (±0,2)	2,30 (±0,02)
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$	114,2 (±1,7)	100,0 (±2,1)	59,1 (±0,4)
$\Delta H_{обр}$ (одноат.), кДж · моль$^{-1}$	129,3 (±2,9)	111,9 (±2,1)	61,3
Плотность (20 °C), г · см$^{-3}$	7,14	8,65	13,534 (1)
Удельное электрическое сопротивление (25 °C), мкОм · см	5,8	7,5	95,8

http://chemistry-chemists.com

реходных металлов начала ряда, по мере заполнения *d*-подуровня электронами ослабевает, поэтому ионные радиусы кадмия и ртути отличаются уже почти на 7 %.

Существенно различается и химия этих двух элементов. Кадмий по свойствам гораздо ближе первому элементу группы — цинку. Оба металла имеют высокую химическую активность, в соединениях проявляют степень окисления +2. Ртуть благодаря наличию «инертной» $6s^2$-электронной пары, напротив, химически инертна; ион Hg^{2+} является довольно сильным окислителем ($E°(Hg^{2+}/Hg) = 0{,}851$ В). Для ртути в отличие от остальных металлов группы типично образование линейных биядерных Hg_2^{2+}, триядерных Hg_3^{2+} и тетраядерных Hg_4^{2+} кластеров, в которых ковалентные связи Hg—Hg формируются при участии *sp*-гибридных орбиталей атомов ртути. Катионы ртути — типичные «мягкие» кислоты и в этом смысле близки ионам серебра и таллия. О последовательном увеличении «мягкости» двухзарядных катионов при движении вниз по группе свидетельствует тот факт, что в роданидных комплексах цинка $[Zn(NCS)_4]^{2-}$ лиганд координирован через атом азота, в то время как в аналогичных комплексах кадмия и ртути — через более «мягкий» атом серы: $[M(SCN)_4]^{2-}$ (M = Cd, Hg).

Ковалентность связи в соединениях с неметаллами возрастает в ряду $Mg^{2+} < Zn^{2+} < Cd^{2+} < Hg^{2+}$ по мере понижения энергии и увеличения размера валентных *d*-орбиталей. В противоположность переходным металлам элементы группы ртути — очень слабые d_p-доноры. Для них не характерны комплексы с π-акцепторными лигандами: оксидом углерода (II), олефинами, поскольку они имеют устойчивую полностью заполненную d^{10}-оболочку и, следовательно, не способны предоставить электроны для π-дативного взаимодействия. Устойчивость их цианидных комплексов объясняется, в первую очередь, прочностью σ-связей. Даже комплексы с циклопентадиенильными ионами, являющимися сильными π-донорами, образуются за счет σ-связей, поскольку заполненная d^{10}-оболочка не может выступать в роли π-акцептора.

Тенденция к образованию σ-связи M—C усиливается вниз по группе и становится наиболее характерной для ртути, образующей устойчивые металлоорганические соединения, которые существенно более токсичны, чем пары металлической ртути и соли Hg (II). Хотя цинк по химическим свойствам похож на магний, но более склонен к образованию ковалентных соединений.

ЭЛЕМЕНТЫ 13-й ГРУППЫ

Элементы 13-й группы: бор, алюминий, галлий, индий и таллий — имеют мало стабильных изотопов, что характерно для атомов с нечетными порядковыми номерами. Содержание бора в горных породах составляет $9 \cdot 10^{-4}$ %, что близко к распространению празеодима и тория.

Алюминий — наиболее распространенный металл в земной коре (8,3 % по массе). Он уступает по распространенности только кислороду (45,5 %) и кремнию (25,7 %) и превосходит железо (6,2 %) и кальций (4,6 %). Галлий, индий и таллий распространены значительно меньше, чем алюминий, и обычно присутствуют в низких концентрациях в сульфидных минералах, а не в оксидах, хотя галлий встречается вместе с алюминием в боксите. Галлий ($1{,}9 \cdot 10^{-3}$ %) по распространенности близок к азоту, ниобию, литию и свинцу. Кларки индия и таллия равны соответственно $5 \cdot 10^{-6}$ % и $6 \cdot 10^{-5}$ %.

Электронная конфигурация основного состояния ns^2np^1 характеризуется наличием единственного неспаренного электрона. В возбужденном состоянии атомы содержат три неспаренных электрона, которые, находясь в sp^2-гибридизации, участвуют в образовании трех ковалентных связей. При этом у атомов элементов 13-й группы остается одна незанятая орбиталь, и число валентных электронов оказывается меньше числа доступных по энергии орбиталей. Поэтому многие ковалентные соединения элементов 13-й группы являются кислотами Льюиса — акцепторами электронной пары, приобретая которую, они не только повышают координационное число до четырех, но и изменяют геометрию своего окружения — она из плоской становится тетраэдрической (состояние sp^3-гибридизации).

Бор сильно отличается по свойствам от других элементов 13-й группы. Он — единственный неметалл, химически инертен и образует ковалентные связи B—F, B—N, B—C и т. д., кратность которых часто повышена за счет *p*π-*p*π-связывания. Химия бора более близка химии кремния, в этом проявляется диагональное сходство.

У атомов алюминия и его тяжелых аналогов появляются вакантные *d*-орбитали, возрастает радиус атома, поэтому координационное число увеличивается до шести (и более).

Галлий, индий и таллий расположены в Периодической системе сразу за металлами *d*-блока, поэтому их часто называют *постпереходными элементами*. Заполнение *d*-оболочки сопровождается последовательным сжатием атомов, в 3*d*-ряду оно оказывается настолько сильным, что нивелирует возрастание радиуса при появлении четвертого энергетического уровня. В результате *d-сжатия* ионные радиусы алюминия и галлия близки, а атомный радиус галлия даже меньше, чем алюминия.

Энергия ионизации атомов элементов 13-й группы более высокая, чем элементов 3-й группы, что связано с усилением взаимодействия *ns*- и *np*-электронов с ядром за счет заполнения *d*- и *f*-оболочек, слабо экранирующими заряд ядра. Это приводит к сжатию электронных оболочек и повышению эффективного заряда ядра. Немонотонный характер изменения значений I_1 вниз по группе с локальным максимумом для галлия объясняется зависимостью энергии ионизации как от эффективного заряда ядра, так и от радиуса атома. При переходе от Al к Ga рост

http://chemistry-chemists.com

Таблица 18

Свойства элементов 13-й группы

Свойство	B	Al	Ga	In	Tl
Атомный номер	5	13	31	49	81
Число природных изотопов	2	1	2	2	2
Атомная масса	10,811(7)	26,981538	69,723(1)	114,818(3)	204,3833(2)
Электронная конфигурация атома	[He] $2s^2 2p^1$	[Ne] $3s^2 3p^1$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^1$	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$
Атомный радиус, нм	0,083	0,143	0,122	0,163	0,170
Ионный радиус, нм					
III	(0,027)	0,054	0,061	0,080	0,089
I	—	—	0,120	0,140	0,150
Энергия ионизации, кДж · моль$^{-1}$					
I_1	801	577	579	558	589
I_2	2427	1817	1979	1821	1971
I_3	3660	2745	2963	2704	2878
Электроотрицательность:					
по Полингу	2,04	1,61	1,81	1,78	2,04
по Олреду—Рохову	2,01	1,47	1,82	1,49	1,44
E° ($M^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow M_{тв}$), В	—0,890 [б]	—1,676	—0,529	—0,338	+1,26 [в]
E° ($M^{+} + \bar{e} \rightarrow M_{тв}$), В	—	0,55	—0,79 (кисл.) 1,39 (щел.)	—0,18	—0,336
Т. пл., °C	2092	660,45	29,767	156,63	303,5
Т. кип., °C	4002	2520	2205	2073	1473
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$	50,2	10,71	5,56	3,28	4,21
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$	480	294	254	232	166
$\Delta H_{обр}$ (одноат. газ), кДж · моль$^{-1}$	560	329,7	286,2	243	182,2
Плотность (20 °C), г · см$^{-3}$	2,23	2,699	5,904	7,31	11,85
Удельное электрическое сопротивление (25 °C), мкОм · см	$6,7 \cdot 10^{11}$	2,655	~ 27 [а]	8,37	18

[а] Сопротивление металлического галлия анизотропно. Сопротивление жидкого галлия при 30 °C равно 25,8 мкОм · см.

[б] $E°$ для реакции $B(OH)_2 + 3H^+ + 3\bar{e} \rightarrow B(тв) + 3H_2O$.

[в] Приведено наблюдаемое значение $E°$ (Tl^{3+}/Tl^{+}), отсюда рассчитанное значение $E°$ ($Tl^{3+}/Tl_{тв}$) равно +0,73 В.

эффективного заряда ядра оказывается более значительным, чем изменение радиуса атома, поэтому энергия ионизации повышается. Уменьшение энергии ионизации от Ga к In обусловлено ростом атомного радиуса и эффективного заряда ядра при сходстве электронной конфигурации $(n-1)d^{10}ns^2np^1$.

Рост энергий ионизации при переходе от In к Tl является результатом *d*- и *f*-сжатия, приводящего к усилению взаимодействия валентных электронов с ядром атома. Релятивистский эффект, называемый «эффектом инертной пары $6s^2$», связанный с увеличением скорости движения и массы электронов у элементов с большим зарядом ядра (более 60), что приводит к «утяжелению» электронов, уменьшению радиуса и повышении энергии связи $6s^2$ с ядром, проявляется у постпереходных элементов шестого периода (Tl, Pb, Bi, Po) и приводит к понижению стабильности их соединений в высшей степени окисления. Так, для таллия, свинца, висмута и полония наиболее устойчивы соединения со степенью окисления +1, +2, +3, +4 соответственно.

Для соединений элементов 13-й группы наиболее характерна степень окисления +3. В ряду B—Al—Ga—In—Tl устойчивость таких соединений уменьшается, а устойчивость соединений со степенью окисления +1, напротив, увеличивается. Энергия связи M—X в галогенидах и льюисова кислотность последних при переходе от легких к более тяжелым элементам уменьшаются, что видно из табл. 19.

Таблица 19

Средние значения энергии (кДж/моль) связей M—X в кристаллических MX_3

M	MF_3	MCl_3	MBr_3	MI_3
Al	690	460	380	319
Ga	560	379	340	279
In	555	374	333	270

Амфотерные свойства оксидов и гидроксидов элементов 13-й группы сверху вниз смещаются в сторону большей основности, гидролиз аквакатионов ослабевает. Так, значение pK_a процесса $[M(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \leftrightarrow [M(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$ для Al равно 5, для Ga — 3, для In — 4, для Tl — 1.

Химия индия и особенно галлия вообще очень близка химии алюминия.

Стандартные электродные потенциалы для тяжелых элементов 13-й группы отражают уменьшение устойчивости частиц со степенью окисления +3 в водном растворе и склонность (особенно в случае таллия) к образованию соединений в степени окисления +1. Закономерное увеличение электроположительности вниз по группе, отмеченное для 1-й и 2-й групп, в 13-й группе не наблюдается, однако обнаруживается в 3-й группе. В отличие от постепенного уменьшения электроотрицательности в ряду B > Al > > Sc > Y > La > Ac в 13-й группе наблюдается постепенное *увеличение* электроотрицательности от алюминия к таллию.

http://chemistry-chemists.com

ЭЛЕМЕНТЫ 14-й ГРУППЫ

В 14-ю группу входят углерод, кремний, германий, олово и свинец, распространенность которых в земной коре равна соответственно 0,048 %; 27,7 %; $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ %; $2{,}1 \cdot 10^{-6}$ %; $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ %.

Углерод может существовать, по крайней мере, в шести кристаллических формах, не считая недавно синтезированных фуллеренов. Это α- и β-графит, алмаз, лонсдейлит (гексагональный алмаз), чаоит и углерод (VI). При нормальных температуре и давлении наиболее термодинамически устойчив α-графит (гексагональный). Модификации различаются либо по координационному окружению атомов углерода, либо по порядку расположения слоев в кристалле. Эти различия оказывают существенное влияние и на физические, и на химические свойства углерода.

Хотя в периодической системе кремний находится в 14-й группе, но он заметно отличается как от углерода, так и от более тяжелых металлов, входящих в эту группу. Кремний не демонстрирует такого разнообразия ковалентных связей, как углерод, а сложная химия силикатов не имеет ничего общего с химией кислородных соединений углерода.

Атомные радиусы в ряду C—Si—Ge—Sn—Pb увеличиваются. Неравномерность их изменения при переходе от Si к Ge и от Sn к Pb обусловлена влиянием внутренних ($3d$ и $4f$) электронных оболочек, электроны которых слабо экранируют заряд ядер атомов. Это приводит к сжатию электронных оболочек Ge и Pb из-за повышения эффективного заряда ядра. Значения энергий ионизации атома углерода I_1—I_4 намного больше, чем остальных элементов.

При переходе от углерода к свинцу энергии ионизации элементов в целом понижаются, что приводит к усилению их металлических свойств, т. е. к росту основности катионов. Усиление взаимодействия $6s^2$-электронов с ядром для свинца связано с релятивистским эффектом («инертная пара $6s^2$»). Следствием этого является возрастание энергий ионизации I_1, I_2 при переходе от олова к свинцу.

В химических соединениях элементы 14-й группы проявляют степени окисления —4, 0, +2, +4. К соединениям со степенью окисления —4 относятся гидриды. Для углерода известны также соединения, содержащие углерод C^{2-}, карбен: CH_2 и его аналоги.

Устойчивость соединений с высшей степенью окисления максимальна для кремния и постепенно понижается в ряду Ge—Sn—Pb. Действительно, энергии диссоциации (кДж/моль) тетрахлоридов составляют 327 (C), 381 (Si), 349 (Ge), 272 (Sn), 249 (Pb). Это связано с тем, что затраты энергии на ионизацию или возбуждение (промотирование электронов) $ns > np$ не компенсируются энергией образующихся связей, устойчивость веществ со степенью окисления +2, особенно в этом ряду, возрастает, поэтому неорганические соединения Pb(IV) оказываются сильными окислителями, в то время как соеди-

Таблица 20

Свойства элементов 14-й группы

Свойство	C	Si	Ge	Sn	Pb
Атомный номер	6	14	32	50	82
Число природных изотопов	2 + 1	3	5	10	4
Атомная масса	12,0107	28,0855	72,61(2)	118,710(7)	207,2(1)
Электронная конфигурация атома	[He] $2s^22p^2$	[Ne] $3s^23p^2$	[Ar] $3d^{10}4s^24p^2$	[Kr] $4d^{10}5s^25p^2$	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$
Атомный радиус [а], нм	0,077	0,117	0,122	0,140	0,146
Ионный радиус (для КЧ 6), нм					
IV	0,015	0,040	0,053	0,069	0,078
II	—	—	0,073	0,118	0,119
Энергия ионизации, кДж · моль$^{-1}$					
I_1	1086,1	786,3	761,2	708,4	715,4
I_2	2351,9	1576,5	1537,0	1411,4	1450,0
I_3	4618,8	3228,3	3301,2	2942,2	3080,7
I_4	6221,0	4354,4	4409,4	3929,3	4082,3
Электроотрицательность:					
по Полингу	2,55	1,90	2,01	1,96	2,33
по Олреду—Рохову	2,50	1,74	2,0	1,72	1,55
Т. пл., °C	4100	1420	945	232	327
Т. кип., °C	—	~ 3280	2850	2623	1751
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$	—	50,6	36,8	7,07	4,81
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$	—	383	328	296	178
$\Delta H_{обр}$ **(одноат. газ),** кДж · моль$^{-1}$	716,7	454	283	300,7	195,0
Плотность (20 °C), г · см$^{-3}$	3,514	2,336 (β, 2,905)	5,323 (β, 6,71)	α 5,769 β 7,265 [б]	11,342
a_0, нм	0,35668 [а]	0,54310 [а]	0,56576	α 0,6489 [а], [б]	0,4949 [в]
Удельное сопротивление (25 °C), Ом · см	10^{14}—10^{16}	~ 48	~ 47	β $11 \cdot 10^{-6}$	$20 \cdot 10^{-6}$
Ширина запрещенной зоны E_g, кДж · моль$^{-1}$	~ 580	106,8	64,2	α 7,7; β 0	0

[а] Для структуры типа алмаза.
[б] в-Форма (устойчивая при комнатной температуре) тетрагональная с $a_0 = 0{,}5831$ нм, $c_0 = 0{,}3181$ нм.
[в] Гранецентрированная кубическая.

http://chemistry-chemists.com

нения кремния практически не проявляют окислительных свойств. Напротив, соединения Si(II), Ge(II) и Sn(II) являются сильными восстановителями, тогда как для Pb (II) восстановительные свойства не характерны.

Образование элементами 14-й группы соединений с четырьмя ковалентными связями, например MF_4, сопровождается переходом электрона с *s*-орбитали на *p*-орбиталь и возникновением sp^3-гибридизации. Энергия такого перехода существенно возрастает при движении вниз по группе, и для свинца — элемента шестого периода — она уже превышает энергию, выделяющуюся при образовании четырех ковалентных связей. Увеличение положительного заряда на атоме свинца (например, при последовательной замене метильной группы в $Pb(CH_3)_4$ на фтор) вызывает сжатие его орбиталей, причем *s*-орбиталь сжимается гораздо сильнее *p*-орбитали, что делает sp^3-гибридизацию энергетически невыгодной. Поэтому соединения Pb (IV) с электроотрицательными элементами: фтором, хлором, кислородом, азотом — оказываются неустойчивыми. В то же время соединения со связью Pb—C, напротив, гораздо более устойчивы в случае Pb (II), чем Pb (IV).

При движении сверху вниз по группе происходит последовательный переход от элементов-неметаллов к элементам-металлам, окислительные свойства соединений с высшей степенью окисления усиливаются, а восстановительные свойства соединений с низкой степенью окисления ослабевают.

ЭЛЕМЕНТЫ 15-й ГРУППЫ

К элементам 15-й группы относятся азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут. По аналогии с галогенами и халькогенами для них предложено название *пниктогены* (удушливые, плохо пахнущие). Это особенно относится к водородным соединениям элементов. Электронные конфигурации и некоторые характеристики пниктогенов представлены в табл. 21 и 22.

В основном состоянии атомы пниктогенов имеют электронную конфигурацию ns^2np^3 с тремя неспаренными *p*-электронами. В ряду N—P—As—Sb—Bi размеры атомов увеличиваются, а энергии ионизации уменьшаются, что приводит к усилению металлических свойств: азот и фосфор — типичные неметаллы, сурьма и мышьяк — металлоиды, висмут — металл. С ростом радиуса увеличиваются и координационные числа атомов. Для азота характерны координационные числа 1—4, для фосфора обычно реализуется тетраэдрическое окружение (КЧ 4), однако в соединениях с галогенами он может иметь более высокие КЧ — вплоть до 6. Мышьяк и сурьма проявляют КЧ 4, 6, а висмут — 7, 8, 9.

Из-за малого радиуса и высокой электроотрицательности азот по свойствам отличается от остальных элементов группы. Отсутствие у азота энергетически доступного вакантного *d*-подуровня приводит к тому, что атом N может образовывать не более четырех ковалентных связей, в том числе одну связь по донорно-акцепторному механизму.

В ряду P—As—Sb—Bi прочность одинарных σ-связей убывает в связи с ростом радиуса атома и уменьшением перекрывания атомных *p*-орбиталей. Меньшая прочность связи N—N по сравнению со связью P—P обусловлена малым размером атомов азота и возникающим вследствие этого сильным межэлектронным отталкиванием.

Прочность кратных связей уменьшается с ростом размера атомных орбиталей и, как следствие, с ослаблением их перекрывания по π-типу. Таким образом, наиболее прочными оказываются кратные связи азота N═N и N≡N.

Для кислородных соединений фосфора и в меньшей степени для последующих элементов группы предполагается наличие *p*π-*d*π-перекрывания, повышающего кратность связи Э—O и увеличивающего ее энергию. Именно наличием

Таблица 21

Свойства элементов 15-й группы

Свойство	N	P	As	Sb	Bi
Атомный номер	7	15	33	51	83
Атомная масса	14,00674(7)	30,9733762(4)	74,92160(2)	121,760(1)	208,98038(2)
Электронная конфигурация атома	[He] $2s^22p^3$	[Ne] $3s^23p^3$	[Ar] $3d^{10}4s^24p^3$	[Kr] $4d^{10}5s^25p^3$	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
Ковалентный радиус, нм	0,07	0,11	0,12	0,14	0,15
Ионный радиус (для КЧ 6), нм					
V	0,013	0,038	0,046	0,060	0,076
III	0,016	0,044	0,058	0,076	0,103
Энергия ионизации, кДж · моль$^{-1}$					
I_1	1402	1012	947	834	703
I_2	2856	1903	1798	1595	1610
I_3	4577	2910	2736	2443	2466
$I_1+I_2+I_3$	8835	5825	5481	4872	4779
I_4+I_5	16920	11220	10880	9636	9776
Энергия сродства к электрону, кДж/моль	—7	44	78	101	91
Электроотрицательность:					
по Полингу	3,0	2,1	2,0	1,9	1,9
по Олреду—Рохову	3,1	2,1	2,2	1,8	1,7

http://chemistry-chemists.com

Таблица 22

Некоторые физические свойства простых веществ элементов 15-й группы

Свойство	N_2	P_4	б-As	б-Sb	б-Bi
Т. пл., °C	—210,0	44,1	816 (38,6 атм)	630,7	271,4
Т. кип., °C	—195,8	280,5	615 (возг)	1753	1564
Плотность (20 °C), г·см$^{-3}$	0,879 (—210 °C)	1,823	5,778 [a]	6,684	9,808
Твердость (по шкале Мооса)	—	—	3,5	3—3,5	2,5
Удельное электрическое сопротивление (25°C), мкОм·см	—	—	33,3	41,7	120
Коэффициент сжатия при замораживании, %	—	—	10	0,8	—3,32

[a] Желтый As_4 имеет $d_{25} = 1{,}97$ г·см$^{-3}$; ср. с различием в плотности ромбоэдрического черного P (3,36 г·см$^{-3}$) и белого P_4 (1,823 г·см$^{-3}$).

$p\pi$-$d\pi$-перекрывания традиционно объясняли тот факт, что соединения фосфора практически не проявляют окислительных свойств в отличие от аналогичных соединений азота. Так, восстановить фосфаты в водных растворах практически не удается даже при использовании сильных восстановителей.

Современные расчеты показывают, что вклад d-орбиталей в указанных случаях не превышает 2—3 %. Высокую устойчивость фосфатов и их низкую окислительную способность сейчас объясняют оптимальной координацией фосфора четырьмя атомами кислорода. Тетраэдр PO_4 оказывается настолько прочным, что не разрушается даже при протонировании.

Элементы 15-й группы проявляют различные степени окисления. Для азота характерен весь спектр степеней окисления от —3 до +5. Для фосфора отрицательные степени окисления оказываются гораздо менее характерными, чем для азота. В то же время устойчивость соединений с высшей степенью окисления повышается, что связано с уменьшением электроотрицательности атома фосфора, а также с уменьшением энергии ионизации всех ns- и np-электронов и увеличением прочности пяти образующихся связей P—L, где L=O, Cl и т. п. Мышьяк и сурьма проявляют преимущественно степень окисления +3 и +5, а висмут, как правило, +3.

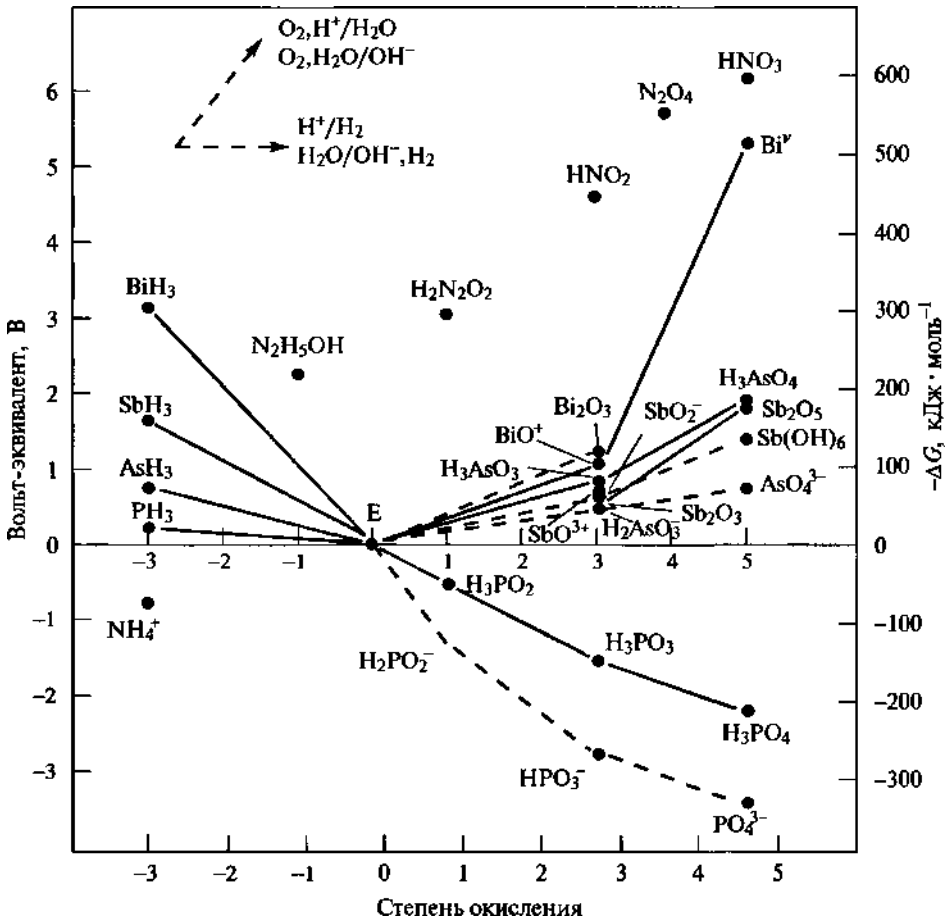


Диаграмма степеней окисления для As, Sb и Bi в кислых и щелочных растворах; для сравнения приведены некоторые данные для N и P (E — простые вещества)

http://chemistry-chemists.com

Благодаря суммарному действию разных факторов (росту атомного радиуса, уменьшению степени $p\pi$-$d\pi$-перекрывания, возрастанию степени экранирования внешних s-электронов и др.) устойчивость и окислительная способность соединений фосфора и следующих за ним элементов группы меняется немонотонно. Высшая степень окисления оказывается наиболее устойчивой для фосфора и сурьмы. В то же время соединения мышьяка и особенно висмута в степени окисления +5 часто неустойчивы или вообще не существуют. Например, если PCl_5 возгоняется без разложения при 167 °C, а $SbCl_5$ выдерживает нагревание до 140 °C, то $AsCl_5$ устойчив лишь ниже —50 °C, а высший хлорид висмута вообще не получен. Подобное немонотонное изменение устойчивости и окислительных свойств соединений в высших степенях окисления наблюдается в 16-й и 17-й группах. В отечественной литературе его часто называют *вторичной периодичностью*.

Классическим стало объяснение вторичной периодичности в рамках теории поляризации. На современном уровне это явление можно интерпретировать, используя представления о размерах орбиталей, а также эффектах d- и f-сжатия.

Соединения висмута (V) — висмутаты — являются сильными окислителями. Это обусловлено увеличением прочности связи $6s^2$-электронов с ядром, что можно объяснить экранирующим влиянием заполненных $5d^{10}$, $4f^{14}$-оболочек либо релятивистским эффектом.

Элементы 15-й группы в степени окисления +3 сохраняют неподеленную электронную пару, которая обусловливает их стереохимию и донорные свойства. Диаграмма степеней окисления для элементов 15-й группы приведена на рисунке.

О различных аллотропных и кристаллических формах фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута см. в книге [9, т. 2].

ЭЛЕМЕНТЫ 16-Й ГРУППЫ

В состав 16-й группы входят кислород, сера, селен, теллур и полоний. Общее название этих элементов — *халькогены* означает «рождающие медные руды». В природе халькогены (за исключением кислорода) встречаются чаще всего в форме соединений меди: сульфидов, селенидов и т. п.

Кислород — самый распространенный химический элемент в земной коре: он присутствует в природе как в виде простого вещества, так и в составе бесчисленных соединений. В атмосфере содержится 23 мас. % кислорода, в литосфере — 46 мас. %, в гидросфере — более 85 мас. % (в океанах ~ 85,8 % кислорода, в чистой воде 88,81 %). Как ни удивительно, кислород также наиболее распространенный элемент лунной поверхности, где три из каждых пяти атомов — атомы кислорода (44,6 % по массе).

Содержание серы в земной коре составляет 0,0340 %, главным образом в виде соединений. Она занимает шестнадцатое место по распространенности среди химических элементов вслед за барием (0,0390 %) и стронцием (0,0384 %); содержание серы в земной коре примерно вдвое выше, чем у следующего за нею углерода (0,0180 %).

Селен и теллур сравнительно редкие элементы, в ряду распространенности химических элементов в земной коре они занимают соответственно 66-е и 73-е места; полоний, в связи с его радиоактивным распадом, в природе встречается исключительно редко. Содержание селена в земной коре составляет $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ % (что близко к содержанию Ag и Hg ($8 \cdot 10^{-6}$ %) и Pd ($1{,}5 \cdot 10^{-6}$ %). Теллура в земной коре $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ %, что сравнимо с содержанием Au ($4 \cdot 10^{-7}$ %) и Ir ($1 \cdot 10^{-7}$ %). Оба элемента обычно сопутствуют сере, а многие их минералы встречаются в природе вместе с сульфидами халькофильных металлов.

У полония нет стабильных изотопов, все 27 его изотопов радиоактивны, и только ^{210}Po встречается в природе, будучи предпоследним членом природного радиоактивного ряда радия.

Информация о структурных особенностях и физических свойствах аллотропных форм серы хорошо систематизирована в книге [9, т. 2].

В основном состоянии атомы халькогенов имеют электронную конфигурацию ns^2np^4 с четным числом валентных электронов, два из которых неспарены. Поэтому кислород, не имеющий низкой по энергии вакантной d-орбитали, в большинстве соединений двухвалентен, в то время как другие халькогены способны образовывать до шести ковалентных связей.

При переходе от кислорода к полонию размер атомов и их возможные координационные числа увеличиваются, а значения энергии ионизации и электроотрицательность уменьшаются. Кислород, электроотрицательность которого уступает лишь фтору, и сера — типичные неметаллы, селен и теллур — металлоиды с характерными металлическими свойствами, полоний — металл.

Несмотря на небольшой радиус, координационное число кислорода может изменяться в широких пределах в зависимости от характера связи (ковалентная, ионная) и типа кристаллической структуры: 0 (атомарный кислород), 1 (O_2, CO), 2 (H_2O, H_2O_2), 3 (H_3O^+), 4 (оксоацетаты Be и Zn), 6 (MgO, CdO) и 8 (Na_2O, Cs_2O).

В соединениях серы, селена, теллура с кислородом и галогенами реализуются степени окисления +6 (в гексафторидах $ЭF_6$ и смешанных галогенидах), +4, +2. С большинством других элементов они образуют халькогениды, где находятся в низшей степени окисления (—2). Помимо этого благодаря способности к образованию гомоатомных цепей во многих соединениях серы, селена и теллура реализуются формальные промежуточные (в том числе дробные) степени окисления: +1 (S_2Cl_2), —2/5 (Na_2S_5), +5/2 ($Na_2S_4O_6$), +1/5 (Se_{10}^{2+}), +1/2 (Te_4^{2+}) и др.

Из-за высокой электроотрицательности, небольшого радиуса и отсутствия низкого по энергии d-подуровня атом кислорода не способен

http://chemistry-chemists.com

Таблица 23

Свойства элементов 16-й группы

Свойство	O	S	Se	Te	Po
Атомный номер	8	16	34	52	84
Число природных изотопов	3	4	6	8	0
Электронная конфигурация атома	[He] $2s^22p^4$	[Ne] $3s^23p^4$	[Ar] $3d^{10}4s^24p^4$	[Kr] $4d^{10}5s^25p^4$	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$
Ковалентный радиус (КЧ 12), нм	0,074	0,104	0,140	0,160	0,164
Ионный радиус (для КЧ 6), нм					
M^{2-}			0,198	0,221	(0,230?)
M^{4+}			0,050	0,097	0,094
M^{6+}			0,042	0,056	0,067
Энергия ионизации I_1, кДж · моль$^{-1}$	1313,9	999,6	940,9	869,3	812,0
Энергия сродства к электрону, кДж · моль$^{-1}$	141	200	195	190	183
Электроотрицательность:					
по Полингу	3,44	2,58	2,55	2,10	2,00
по Олреду—Рохову	3,50	2,44	2,48	2,01	1,76

Таблица 24

Некоторые физические свойства селена, теллура и полония

Свойство	Se	Te	Po
Т. пл., °C	217	452	246—254
Т. кип., °C	685	990	962
$\Delta H_{атомизации}$, кДж · моль$^{-1}$	206,7	192	—
Плотность (25 °C), г · см$^{-3}$	Гексагональный 4,189 б-моноклинный 4,389 стекловидный 4,285	6,25	α 9,142 β 9,352
Удельное электрическое сопротивление (25°C), мкОм · см	10^{10} [a]	1	α $4{,}2 \cdot 10^{-5}$ β $4{,}4 \cdot 10^{-5}$
Ширина запрещенной зоны E_g, кДж · моль$^{-1}$	178	32,2	0

[a] Сильно зависит от чистоты, температуры и потока фотонов; сопротивление жидкого Se при 400 °C равно $1{,}3 \cdot 10^5$ Ом · см.

отдавать более двух электронов. Соединения, в которых кислород проявляет степень окисления +2, являются сильными окислителями и крайне неустойчивы. Все остальные халькогены проявляют высшую степень окисления +6. Устойчивость $Э^{6+}$ понижается от серы к полонию, для которого стабильны соединения со степенью окисления +4, +2 (например, PoO_2, $PoC1_2$). Трудность достижения высшей степени окисления является характерным признаком постпереходных элементов шестого периода. Она объясняется увеличением прочности связи $6s^2$-электронов с ядром. Окислительная способность селена в высшей степени окисления значительно выше, чем теллура и серы.

Кислород, как и другие элементы второго периода, отличается по свойствам от своих более тяжелых аналогов. Из-за высокой электронной плотности и сильного межэлектронного отталкивания сродство к электрону кислорода и прочность связи Э—Э оказываются меньше, чем для серы, селена и теллура, а степень ионности связи металл—халькоген—значительно выше. В силу меньшего радиуса кислород в отличие от серы способен образовывать прочные π-связи ($p\pi$-$p\pi$) с другими атомами, например с кислородом (O_2, O_3), углеродом, азотом, серой, фосфором. При переходе от кислорода к сере прочность одинарной σ-связи растет из-за ослабления межэлектронного отталкивания, а прочность π-связи понижается, что связано с ростом радиуса и уменьшением перекрывания атомных *p*-орбиталей по π-типу. Таким образом, если для кислорода энергетически более выгодно образование кратных (σ + π)-связей, то для серы и ее аналогов устойчивее оказываются одинарные связи.

В свойствах серы прослеживается больше аналогий с селеном и теллуром, чем с кислородом и полонием. Так, в соединениях с отрицательными степенями окисления от серы к теллуру усиливаются восстановительные, а в соединениях с положительными степенями окисления — окислительные свойства, наиболее сильно выраженные у селена.

В целом окислительно-восстановительные свойства соединений элементов 16-й группы характеризуются следующими закономерностями:

1. Снижение устойчивости соединений H_2M от H_2S к H_2Po.
2. Большая устойчивость соединений M^{IV} по отношению к M^0 и соединениям M^{VI} для Se, Te и Po (но не для S).
3. Аномальные свойства Se в высшей степени окисления.

ЭЛЕМЕНТЫ 17-й ГРУППЫ

К элементам 17-й группы относятся фтор, хлор, бром, йод, астат. Название этих элементов — *галогены* (греч. «рождающие соли») — обусловлено тем, что большинство их соединений с металлами представляют собой типичные

http://chemistry-chemists.com

соли (KF, NaCl и т. п.). В земной коре установлено содержание $9{,}5 \cdot 10^{-2}$ % фтора, 0,013 % хлора, $3{,}7 \cdot 10^{-5}$ % брома, $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ % йода и следовые количества астата.

Электронная конфигурация, некоторые характеристики атомов галогенов и их физические свойства приведены в таблицах 25 и 26.

В основном состоянии атомы галогенов имеют электронную конфигурацию ns^2np^5, где n — главное квантовое число (или номер периода). Свойства фтора, как и других элементов второго периода, отличаются от свойств более тяжелых аналогов. Электроны $2s^2$ и $2p^5$ атома фтора слабо экранированы от ядра, что приводит к высокой удельной (на единицу объема) электронной плотности и соответственно меньшему радиусу, большим значениям энергии ионизации и электроотрицательности. При переходе от фтора к йоду размер атомов и возможные координационные числа увеличиваются, а энергии ионизации и электроотрицательность уменьшаются. Сродство к электрону фтора меньше, чем хлора. Это связано с сильным межэлектронным отталкиванием. При переходе от хлора к йоду сродство к электрону понижается из-за увеличения радиуса атома галогена. Фтор обладает высокой электроотрицательностью. Это приводит к тому, что для фтора из всех возможных степеней окисления (—1, 0, +1, +3, +5, +7) характерны только —1, 0.

Известны ковалентные соединения, формально содержащие атом галогена, в том числе и фтора, в положительной степени окисления, например Br^+ONO, F^+OClO_3, $I^{3+}(ONO_2)_3$. Здесь атом галогена ковалентно связан с оксоанионом через мостиковый атом кислорода. Указанные соединения неустойчивы и легко разрушаются водой.

Следует также отметить высокие по сравнению с другими галогенами энтальпии образования ионных и ковалентных фторидов. В случае ионных фторидов это обусловлено небольшим размером иона F^-, сильным кулоновским взаимодействием и соответственно высокой энергией кристаллической решетки. Высокая энтальпия образования ковалентных фторидов связана с малым радиусом атома фтора, с большим по сравнению с другими галогенами перекрыванием атомных орбиталей и, значит, с более прочной ковалентной связью. Например, в молекулах NF_3 и $NC1_3$ энергия связи N—X составляет 272 и 193 кДж/моль соответственно.

Галогены — типичные неметаллы, под действием восстановителей превращающиеся в галогенид-ионы X^-. Ионный характер галогенидов несколько ослабевает с ростом порядкового

Таблица 25

Свойства элементов 17-й группы

Свойство	F	Cl	Br	I	At
Атомный номер	9	17	35	53	85
Число стабильных изотопов	1	2	2	1	0
Атомная масса	18,9984032(9)	35,4527(9)	79,904(1)	126,90447(3)	(210)
Электронная конфигурация атома	[He] $2s^22p^5$	[Ne] $3s^23p^5$	[Ar] $3d^{10}4s^24p^5$	[Kr] $4d^{10}5s^25p^5$	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$
Атомный радиус, нм	0,039	0,073	0,085	0,104	Неизвестен
Ионный радиус X^-, нм	0,133	0,184	0,196	0,220	—
Вандерваальсов радиус, нм	0,135	0,180	0,195	0,215	—
Длина связи X—X в X_2, нм	0,143	0,199	0,228	0,266	—
Энергия ионизации I_1, кДж · моль$^{-1}$	1680,6	1255,7	1142,7	1008,7	[926]
Энергия сродства к электрону, кДж/моль	332.6	348.7	324.5	295.3	[270]
$\Delta H_{дисс}$ для X_2, кДж · моль$^{-1}$	158,8	248,58	192,77	151,10	—
Степень окисления (в скобках указаны неустойчивые степени окисления)	—1, 0	—1, 0, +1, +3, (+4), +5, (+6), +7	—1, 0, +1, +3, (+4), +5, +7	—1, 0, +1, +3, +5, +7	—1, 0, +5
Электроотрицательность:					
по Полингу	4,00	3,20	3,00	2,70	2,20
по Олреду—Рохову	4,10	2,83	2,48	2,21	1,96

Таблица 26

Некоторые физические свойства галогенов

Свойство	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Т. пл., °C	—219,6	—101,0	—7,25	113,6 [а]
Т. кип., °C	—188,1	—34,0	59,5	185,2 [а]
d (ж; темпер., °C), г · см$^{-3}$	1,516 (—188 °C)	1,655 (—70 °C)	3,187 (0 °C)	3,960 [б] (120 °C)
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$	0,51	6,41	10,57	15,52
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$	6,54	20,41	29,56	41,95
Температура (°C), при которой 1 % X_2 диссоциирует на атомы ($p = 1$ атм)	765	975	775	575

[а] Давление пара твердого йода равно 0,31 мм. рт. ст. (41 Па) при 25 °C и 90,5 мм. рт. ст. (12,07 кПа) при температуре плавления (113,6 °C).

[б] Плотность твердого йода 4,940 г · см$^{-3}$ при 20 °C.

http://chemistry-chemists.com

номера, что является следствием уменьшения электроотрицательности. В соединениях с более электроотрицательными элементами галогены проявляют положительные степени окисления.

Соединения галогенов в положительных степенях окисления проявляют окислительные свойства. Согласно значениям стандартных потенциалов для X^+ окислительная активность меняется в ряду $Cl > Br > I$, для X^{5+} — в ряду $Br \approx Cl > I$, а для X^{+7} — в ряду $Br > I > Cl$, соответствующему вторичной периодичности. Кинетически наиболее лабильными являются соединения йода — йодаты и периодаты.

Соединения, в которых атом галогена выступал бы как одновалентный катион X^+, в водных растворах неизвестны, поскольку энергетические затраты на ионизацию не компенсируются энергией кристаллической решетки и сольватации. Однако в неводных средах удается выделить простые и комплексные соли, в которых атом галогена находится в положительной степени окисления +1:

$$Cl_2 + HSO_3F = Cl^+[SO_3F]^- + HCl,$$

$$2C_5N_5N + 2I_2 = [I(C_5H_5N)_2]^+[I_3]^-.$$

Известны *поликатионы галогенов* X_2^+, X_3^+, а также соединения, включающие *анионные формы полигалогенидов* X_3^-, X_5^- и т. д.

Астат по своим свойствам напоминает йод. Например, идентифицированы соединения HAt, CH_3At, BiAt, $Ba(AtO_3)_2$. Однако соединения с высшей степенью окисления At^{7+} не получены.

Молекула F_2 — исключительно сильный окислитель, который может вынуждать другие элементы принимать необычно высокие степени окисления, образуя такие продукты как IF_7, PtF_6, PuF_6, BiF_5, TbF_4, CmF_4, $KAg^{III}F_4$ и AgF_2. Фактически фтор (как и другие элементы 2-го периода: Li, Be, B, C, N и O) является для своей группы атипичным элементом, и по одним и тем же причинам. Для всех семи указанных элементов наблюдаются отклонения от экстраполяционных закономерностей, что можно объяснить действием трех факторов:

1. Их атомы малого размера.
2. Их электроны прочно связаны, и поэтому не столь легко происходит ионизация или искажение (поляризация), как в случае других элементов группы.
3. У них отсутствуют низкие по энергии *d*-орбитали, которые могли бы участвовать в образовании связи.

Парадоксально, но токсичные галогены нашли применение в санитарии и медицине. Фтороводородная кислота вызывает чрезвычайно болезненные ожоги кожи, поэтому со всеми соединениями, которые гидролизуются с образованием HF, следует обращаться с большой осторожностью. Максимальная допустимая концентрация газообразного HF (при длительном воздействии) составляет $(2—3) \cdot 10^{-4}$ % (ср. с 10^{-3} % для HCN). Свободный фтор еще более токсичен: максимальная допустимая концентрация при ежедневном 8-часовом воздействии равна $0{,}1 \cdot 10^{-4}$ %. Небольшая примесь фторид-ионов в питьевой воде — хорошее средство для профилактики кариеса зубов. При содержании фторид-ионов $\leqslant 1 \cdot 10^{-4}$ % никаких вредных побочных эффектов не обнаружено даже после многолетнего использования такой воды, поэтому фторирование питьевой воды рекомендовано, и в некоторых странах такая обработка применяется уже много лет. Однако при содержании фторид-ионов $(2—3) \cdot 10^{-4}$ % на зубах могут появиться коричневые крапинки, а при $5 \cdot 10^{-3}$ % были отмечены даже опасные токсические проявления. При попадании в организм 150 мг фторида натрия могут возникнуть тошнота, рвота, диарея и острые боли в животе, но все эти симптомы отравления проходят при быстром внутривенном и внутримышечном введении ионов кальция. В последние десятилетия фторирование питьевой воды стало вызывать споры и даже протесты.

Хлорирование водопроводной воды распространено почти повсеместно в развитых странах. Как и в случае фтора, при повышении концентрации хлора проявляется его токсичность: запах хлора обнаруживается при содержании в воздухе $3 \cdot 10^{-4}$ %, при $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ % хлор вызывает раздражение гортани, при $3 \cdot 10^{-3}$ % — кашель, а при 0,01% — быструю смерть. Следует избегать длительного вдыхания хлора при его концентрации в воздухе $> 1 \cdot 10^{-4}$ %.

Использование KBr к качестве седативного (успокоительного) и противосудорожного средства при лечении эпилепсии известно с 1857 г. Другие важные области применения бромсодержащих соединений — это антипирены (противопожарные средства, предотвращающие возгорание) и межфазные катализаторы.

Настойка элементного йода — распространенный антисептик. Для профилактики и лечения заболеваний щитовидной железы применяют KI, йодированную соль (поваренная соль с добавками 0,01 % NaI). Помимо фотографии и медицины, йод и его соединения широко используются в объемном химическом анализе. Йодорганические соединения также играют заметную роль в синтетической органической химии.

Элемент с порядковым номером 85 (астат, что означает неустойчивый) в природе содержится в пренебрежительно малых количествах. В общей сложности разными способами было получено 27 изотопов от ^{194}At до ^{220}At, однако все они короткоживущие. Помимо ^{211}At только четыре изотопа имеют период полураспада больше 1 часа: это ^{207}At ($\tau_{1/2} = 1{,}80$ ч), ^{208}At ($\tau_{1/2} = 1{,}63$ ч), ^{209}At ($\tau_{1/2} = 5{,}41$ ч) и ^{210}At ($\tau_{1/2} = 8{,}1$ ч). Это означает, что заметные количества астата или его соединений не могут быть выделены и ничего не известно о физических свойствах этого элемента. Например, относительно наиболее устойчивый изотоп ^{210}At имеет удельную активность, отвечающую 2 кюри на 1 мкг, т. е. $7 \cdot 10^{10}$ актов распада в 1 с на 1 мкг вещества. Самые большие изученные препараты астата содержали его в количестве около 0,05 мкг, так что

http://chemistry-chemists.com

все наши знания в области химии этого элемента получены путем исключительно изящных экспериментов со следовыми количествами веществ, обычно при концентрации порядка 10^{-11}—10^{-12} моль · л$^{-1}$. Наиболее концентрированные водные растворы астата или его соединений, которые когда-либо были изучены, содержали примерно 10^{-8} моль · л$^{-1}$ вещества.

ЭЛЕМЕНТЫ 18-й ГРУППЫ

Элементы 18-й группы: гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и радон — называют инертными (или благородными) газами. Электронная конфигурация первого представителя группы — гелия — $1s^2$. Атомы остальных инертных газов на внешнем уровне имеют восемь валентных электронов, что отвечает устойчивой электронной конфигурации. Некоторые атомные и физические свойства благородных газов представлены в таблице 27.

Гелий — второй по распространенности элемент во Вселенной (76 % H, 23 % He), но он чересчур легкий, чтобы его удерживало гравитационное поле Земли. Поэтому весь первоначальный запас гелия был нашей планетой утерян, и в настоящее время земной гелий, как и аргон, — продукт радиоактивного распада (^{4}He образуется при β-распаде тяжелых элементов, ^{40}Ar — при электронном захвате изотопа ^{40}K).

Благородные газы составляют около 1 % земной атмосферы, причем главный компонент — аргон. Меньшие количества этих элементов находятся в виде включений в вулканических (магматических) породах, однако атмосфера служит главным промышленным источником Ne, Ar, Kr и Xe, которые извлекают в качестве побочных продуктов при сжижении и разделении воздуха.

Содержание гелия в атмосфере в пять раз больше, чем криптона, и в 60 раз больше, чем ксенона, однако его извлечение из этого источника экономически менее эффективно, чем получение из природного газа — при условии, что он содержит более 0,4 % гелия

Когда существование этой группы элементов было окончательно установлено, оказалось, что она не только занимает подходящее место, но фактически улучшает периодическую систему, так как становится естественной границей между высокоэлектроотрицательными галогенами и высокоэлектроположительными щелочными металлами. Перечисленные элементы получили название «инертные газы» и составили нулевую группу, хотя было предположение, что их максимальная валентность может быть равна восьми. Их также называли «редкие газы», однако, поскольку легкие элементы этой группы нет причины считать редкими, а тяжелые нельзя считать полностью инертными, наиболее подходящее название для них — «благородные газы». В последние тридцать лет повсюду использует-

Таблица 27

Свойства элементов 18-й группы

Свойство	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Атомный номер	2	10	18	36	54	86
Число природных изотопов	2	3	3	6	9	1
Атомная масса	4,002602(2)	20,1797(6)	39,948(1)	83,80(1)	131,29(2)	222,0176
Электронная конфигурация атома	$1s^2$	[He] $2s^22p^6$	[Ne] $3s^23p^6$	[Ar] $3d^{10}4s^24p^6$	[Kr]$4d^{10}5s^25p^6$	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$
Атомный радиус, нм	0,122	0,160	0,192	0,198	0,218	0,220
Энергия ионизации, I_1, кДж · моль$^{-1}$	2372	2080	1520	1351	1170	1037
Энергия возбуждения $ns^2np^6 > ns^2np^5(n+1)s^1$, кДж/моль	—	1601	1110	955	801	656
Электроотрицательность						
по Полингу	—	—	—	3,00	2,60	—
по Олреду—Рохову	5,50	4,84	3,20	2,94	2,40	2,06
Т. пл., °C	— [б]	—248,61	—189,37	—157,20	—111,80	—71
Т. кип., °C	—268,93	—246,06	—185,86	—153,35	—108,13	—62
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$	0,08	1,74	6,52	9,05	12,65	18,1
Плотность при н. у., мг · см$^{-3}$	0,17850	0,89994	1,7838	3,7493	5,8971	9,73
Теплопроводность при 0 °C, Дж · с$^{-1}$ · м$^{-1}$ · К$^{-1}$	0,1418	0,0461	0,0169	0,00874	0,00506	
Растворимость в воде (20 °C), см^3 · кг$^{-1}$	8,61	10,5	33,6	59,4	108,1	230
Содержание в сухом воздухе, об. %	$5,24 \cdot 10^{-4}$	$1,821 \cdot 10^{-3}$	$9,34 \cdot 10^{-1}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^{-6}$	Переменные следы [а]
Содержание в магматических породах, мас. %	$3 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-6}$	—	—	$1,7 \cdot 10^{-14}$

[а] Среднее значение $\sim 6 \cdot 10^{-18}$ %.

[б] Жидкий гелий — единственная жидкость, которая не может быть заморожена одним только понижением температуры, требуется также действие давления. Также это единственное вещество, у которого отсутствует «тройная точка» — сочетание условий (температуры и давления), при которых сосуществуют и находятся в равновесии твердая, жидкая и газообразная фазы.

http://chemistry-chemists.com

ся именно это название, и их относят к 18-й группе периодической системы.

Инертность благородных газов обусловила их ключевую позицию в электронной теории валентности, разработанной в 1916 г. Дж. Н. Льюисом и У. Косселем, понятие «стабильный октет» было принято в качестве основного критерия образования связи между двумя атомами. То обстоятельство, что благородные газы одноатомны и неполярны, приближает их к идеальному газу и порождает непроходящий интерес к их физическим свойствам.

Преобладание в природе изотопа ^{40}Ar обусловливает инверсию порядка изменения атомной массы для Ar и K в периодической системе, и расположение аргона перед калием было окончательно принято только тогда, когда выяснилось, что исходя из атомной массы гелия его следует поместить перед литием.

Гелий обладает рядом уникальных свойств. Среди них — удивительный переход от так называемого гелия-I к гелию-II, который происходит вблизи 2,2 K (температура так называемой «λ-точки»), когда жидкий He (точнее ^4He, так как ^3He не ведет себя подобным образом вплоть до 1—3 милликельвина) охлаждается при вакуумировании. Переход ясно виден — внезапное прекращение турбулентного кипения, хотя испарение продолжается. He-I — обычная жидкость, однако при переходе резко возрастают ее удельная теплоемкость (в 10 раз) и теплопроводность (в 10^6 раз), а вязкость, которую измеряют по течению через тонкий капилляр, становится практически нулевой (отсюда термин «сверхтекучесть»).

Следует отметить практически важное свойство — способность благородных газов, особенно гелия, диффундировать сквозь многие материалы, обычно используемые в лаборатории. Резина и поливинилхлорид — обычные примеры таких материалов, но гелий проходит даже сквозь стекло, так что стеклянные сосуды Дьюара не могут быть использованы в криоскопических опытах с жидким гелием.

Существует опасность для здоровья, которую представляет в природной среде радиоактивный радон.

Все элементы этой группы имеют устойчивые электронные конфигурации ($1s^2$ или ns^2np^6) и при нормальных условиях представляют собой бесцветные одноатомные газы без вкуса и запаха. Неполярная сферическая природа их атомов обусловливает физические свойства, которые последовательно меняются в соответствии с атомным номером. Между атомами действует только слабое вандерваальсово взаимодействие. Оно усиливается с возрастанием поляризуемости атомов и уменьшением энергии ионизации (влияние обоих факторов увеличивает межатомное взаимодействие с ростом атомного номера). Наиболее ярко это иллюстрирует энтальпия испарения, которая служит мерой энергии, необходимой для преодоления межмолекулярного взаимодействия; энтальпия испарения при переходе от гелия к радону меняется более чем в 200 раз. Однако значения $\Delta H^\circ_{исп}$ во всех случаях малы, а температуры кипения низкие для всех благородных газов, причем у гелия — самая низкая из всех веществ.

Стабильность электронных оболочек подтверждается тем, что каждый элемент данной группы имеет наивысшую энергию ионизации в своем периоде, хотя ее значение уменьшается вниз по группе из-за увеличения размера атомов. Для более тяжелых элементов она даже меньше, чем для элементов первого периода, таких как кислород и фтор, что проявляется в реакционной способности благородных газов.

Открытие благородных газов стало прямым результатом их нереакционноспособной природы, и первые безуспешные попытки вызвать химические реакции укрепили мнение об инертности элементов. Тем не менее предпринимались попытки заставить реагировать тяжелые благородные газы. В 1933 г. Лайнус Полинг, исходя из значений ионных радиусов, предположил, что могут быть получены KrF_6 и XeF_6. Д.-М. Иост и А. Л. Кайе попытались получить второе соединение при пропускании электрического разряда через смесь Xe и F_2, но потерпели неудачу. До 1962 г., когда был выделен «$XePtF_6$», для благородных газов были известны только клатраты, образованные Ar, Kr и Xe с гидрохиноном и водой.

Клатраты довольно устойчивы, но выделяют газ при растворении или плавлении. Аналогичные клатраты получены для многих других газов с молекулами сравнимых размеров, таких как O_2, N_2, CO и SO_2 (первый клатрат был подробно исследован Г. Пауэллом в 1947 г.). Однако частицы He и Ne слишком малы и недостаточно поляризуемы, чтобы образовывать подобные клатраты.

Исследуя химические свойства PtF_6, Н. Бартлетт заметил, что при длительном выдерживании на воздухе он меняет цвет, а позже совместно с Д. Ломаном он подтвердил образование $O_2^+[PtF_6]^-$. Оказалось, что PtF_6 является окислителем невиданной силы. Бартлетт предположил, что Rn и Xe аналогичным образом должны окисляться этим реагентом, поскольку первая энергия ионизации для Rn меньше, а в случае Xe она сравнима по величине с энергией ионизации молекулярного кислорода (1175 кДж · моль$^{-1}$ для $O_2 \rightarrow O_2^+ + \bar{e}$). Вскоре Бартлетт обнаружил, что темно-красные пары PtF_6 самопроизвольно окисляют Xe, образуя желто-оранжевый твердый продукт. Затем были синтезированы XeF_4 и XeF_2. Так было положено начало химии благородных газов.

Индивидуальные соединения получены только для тяжелых благородных газов (Kr и Xe); радон также реагирует с фтором, но выделение и изучение свойств продуктов затрудняет высокая радиоактивность, которая не только опасна для исследователей, но также приводит к разложению применяемых реагентов. В молекулах соединений атомы благородных газов обычно связаны с атомами фтора или кислорода, и в большинстве случаев — исключительно с ними.

http://chemistry-chemists.com

Однако появляются сведения о все большем числе соединений, где имеются связи с атомами Cl, N и даже C. Химические соединения, включающие легкие благородные газы, уже наблюдались, но они очень неустойчивы и часто появляются только в роли промежуточных частиц.

СПИСОК НЕКОТОРЫХ ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Свободная энциклопедия «Википедия» (http://ru.wikipedia.org/wiki/Менделеев).
2. Блох А. М. «Нобелиана» Дмитрия Менделеева // Природа. — 2002. — № 2.
3. Дмитриев И. С. Свобода, труд и долг // Журн. общей химии. — 2007. — Т. 77. — № 2. — С. 179—192.
4. Аликберова Л. Ю. Периодический закон и периодическая система химических элементов // Вестник МИТХТ. — 2009. — Т. 4. — № 1. — С. 5—15.
5. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. — М.: Атомиздат, 1979. — 192 с.
6. Сайфуллин Р. С., Сайфуллин А. Р. Современную периодическую систему элементов — в школьное образование // Рос. хим. журнал. — 2003. — Т. 47. — № 6. — С. 95—101.
7. Сайфуллин Р. С., Сайфуллин А. Р. Новая таблица Менделеева // Химия и жизнь — XXI век. — 2003. — № 12. — С. 14—17.
8. Сайфуллин Р. С., Сайфуллин А. Р. Современная форма таблицы Менделеева // Наука и жизнь. — 2004. — № 7. — С. 2—7.
9. Сайфуллин Р. С., Сайфуллин А. Р. Современная периодическая система элементов Д. И. Менделеева // Георесурсы. — 2008. — № 3 (26). — С. 24—26.
10. Имянитов Н. С. Новая основа для описания периодичности // Журн. общей химии. — 2010. — Т. 80. — № 1. — С. 69—72.
11. Неорганическая химия: В трех томах / Под ред. академика Ю. Д. Третьякова. — М.: Изд. центр «Академия». — Т. 1 и т. 2 — 2004; т. 3, книги 1 и 2 — 2007.
12. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. В двух томах. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008.
13. Эмсли Дж. Элементы. — М.: Мир, 1993. — 256 с.
14. Черкесов А. И. Теоретические аспекты естественной системы химических элементов. — Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1974.
15. Черкесов А. И. Квантовые состояния ядерных протонов — физическая основа периодического закона химических элементов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. — 1982. — Т. 25. — № 11. — С. 1302—1307.
16. Блохинцев Д. И. Основы квантовой механики. — М.: Наука, 1976.
17. Химическая энциклопедия. Т. 4. — М.: БРЭ, 1995. — С. 431.
18. Мартыненко Л. И., Кисилев Ю. М. Краткий очерк научной, педагогической и общественной деятельности В. И. Спицина в связи со 100-летием со дня рождения // Журн. неорг. химии. — 2002. — Т. 47. — № 4. — С. 523—529.
19. Гладышев В. П. Современное состояние и методологическое значение периодической системы химических элементов // Вест. ТГПУ. — 2000. — Вып. 2 (18). Серия: естественные науки (спецвыпуск). — С. 28—32.
20. Махов Б. Ф. Периодический закон Д. И. Менделеева — новая формулировка и математическое выражение закона // Успехи современного естествознания. — 2008. — № 9. — С. 24—29.
21. Хорошавин Л. Б., Щербатский В. Б. Электронные ячейки и кластеры химических элементов // Объедин. науч. журнал. — 2008. — № 3 (209). — С. 55—63.
22. Золотов Ю. А. Периодическая система элементов // Журн. аналит. химии. — 2007. — Т. 62. — № 9. — С. 901—902.
23. Золотов Ю. А. Д. И. Менделеев и аналитическая химия // Журн. аналит. химии. — 2010. — Т. 65. — № 5. —С. 451.
24. Кораблева Т. П., Корольков Д. В. Теория периодической системы: Учебное пособие. — СПб.: СПбГУ. — 2005. — 174 с.
25. Клечковский В. М. Распределение атомных электронов и правило заполнения $(n+l)$-групп. — М.: Атомиздат. — 1968. — 432 с.
26. Раков Э. Г. Вещества и люди: заметки и очерки о химии. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. — 318 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Краткие биографические данные ... 5
Официальные признания заслуг Д. И. Менделеева ... 6
«Нобелиана» Д. И. Менделеева ... 7
Д. И. Менделеев и теория Аррениуса ... 7
«Менделеевская» водка ... 8
О личности Д. И. Менделеева ... 8
К истории открытия периодической системы химических элементов ... 9
Количественные закономерности периодического закона ... 18
О современной форме периодической таблицы ... 23
«Алхимический» период системы химических элементов ... 24
О химических свойствах сверхтяжелых элементов ... 27

ПРИЛОЖЕНИЯ

Атомные и физические свойства водорода ... 29
Элементы 1-й группы ... 30
Элементы 2-й группы ... 31
Элементы 3-й группы ... 32
Лантаниды ... 33
Актиниды ... 36
Элементы 4-й группы ... 38
Элементы 5-й группы ... 40
Элементы 6-й группы ... 41
Элементы 7-й группы ... 42
Элементы 8—10-й групп ... 44
Элементы 11-й группы ... 46
Элементы 12-й группы ... 48
Элементы 13-й группы ... 49
Элементы 14-й группы ... 51
Элементы 15-й группы ... 52
Элементы 16-й группы ... 54
Элементы 17-й группы ... 55
Элементы 18-й группы ... 58
Список некоторых использованных литературных источников ... 60

Современная периодическая система элементов Д.И.Менделеева

Атомная масса, относительная — Atomic mass, relative
Атомный номер. Обозначение — Atomic No. Symbol
Распределение электронов — Electron configuration
Температура плавления (°C) — Melting point (°C)
Температура кипения (°C) — Boiling point (°C)
Электроотрицательность (по Полингу/по Аллреду и Рохову) — Electronegativity (Pauling/Allred & Rochov)
Название — Name
Латинское название — Latin name

186.207
75 Re
[Xe] $4f^{14}5d^{5}6s^{2}$
3180
5627
1.9/1.46
Rhenium
Рений
Rhenium

Groups 1...18 IUPAC 1989
Groups IA...VIII...0 IUPAC 1970
Группы 1...18 ИЮПАК, 1989
Группы IA...VIII...0 ИЮПАК, 1970

Period / Период	Group 1 Группа Ia	2 IIa	3 IIIb	4 IVb	5 Vb	6 VIb	7 VIIb	8 VIII	9 VIII	10 VIII	11 Ib	12 IIb	13 IIIa	14 IVa	15 Va	16 VIa	17 VIIa	18 0
1	1.00794 **1 H** $1s^1$ -259.14 -252.87 2.02/- Hydrogen Водород *Hydrogenium*																	4.002602 **2 He** $1s^2$ <-272.2 -268.93 12.3 eV Helium Гелий
2	6.941 **3 Li** [He]$2s^1$ 180.54 1347 0.98/0.97 Lithium Литий	9.012182 **4 Be** $2s^2$ 1278 2970 1.57/1.47 Beryllium Бериллий											10.811 **5 B** $2s^1 2p^1$ 2210 ~2600 2.04/2.01 Boron Бор *Borum*	12.011 **6 C** $2s^2 2p^2$ ~3550 4827 2.55/2.50 Carbon Углерод *Carboneum*	14.00674 **7 N** $2s^2 2p^3$ -209.86 -195.8 3.04/3.07 Nitrogen Азот *Nitrogenium*	15.9994 **8 O** $2s^2 2p^4$ -218.4 -182.96 3.44/3.50 Oxygen Кислород *Oxygenium*	18.9984032 **9 F** $2s^2 2p^5$ -219.62 -188.11 3.98/4.10 Fluorine Фтор *Fluorum*	20.1797 **10 Ne** $2s^2 2p^6$ -248.7 -246.05 10.6 eV Neon Неон
3	22.989770 **11 Na** [Ne]$3s^1$ 97.86 883.15 0.93/1.01 Sodium Натрий *(Natrium)*	24.3050 **12 Mg** $3s^2$ 648.8 1107 1.31/1.23 Magnesium Магний											26.981538 **13 Al** $3s^2 3p^1$ 660.37 2467 1.61/1.47 Aluminium [Aluminum] Алюминий	28.0855 **14 Si** $3s^2 3p^2$ 1412 2355 1.90/1.74 Silicon Кремний *Silicium*	30.973761 **15 P** $3s^2 3p^3$ 44.14 280 2.19/2.06 Phosphorus Фосфор	32.066 **16 S** $3s^2 3p^4$ 112.8 444.674 2.58/2.44 Sulphur Сера *[Sulfur]*	35.4527 **17 Cl** $3s^2 3p^5$ -100.98 -34.6 3.16/2.83 Chlorine Хлор *Clorum*	39.948 **18 Ar** $3s^2 3p^6$ -189.2 -185.7 7.7 eV Argon Аргон
4	39.0983 **19 K** [Ar]$4s^1$ 63.65 774 0.82/0.91 Potassium Калий *(Kalium)*	40.078 **20 Ca** $4s^2$ 839 1487 1.00/1.04 Calcium Кальций	44.955910 **21 Sc** $3d^1 4s^2$ 1541 2831 1.36/1.20 Scandium Скандий	47.867 **22 Ti** $3d^2 4s^2$ 1670 3287 1.54/1.32 Titanium Титан	50.9415 **23 V** $3d^3 4s^2$ 1890 3380 1.63/14.5 Vanadium Ванадий	51.9961 **24 Cr** $3d^5 4s^1$ 1857 2672 1.66/1.56 Chromium Хром	54.938046 **25 Mn** $3d^5 4s^2$ 1244 1962 1.55/1.60 Manganese Марганец *Manganum*	55.845 **26 Fe** $3d^6 4s^2$ 1535 2750 1.83/1.64 Iron Железо *Ferrum*	58.933200 **27 Co** $3d^7 4s^2$ 1495 2870 1.88/1.70 Cobalt Кобальт *Cobaltum*	58.6934 **28 Ni** $3d^8 4s^2$ 1453 2732 1.91/1.75 Nickel Никель *Niccolum*	63.546 **29 Cu** $3d^{10} 4s^1$ 1083.4 2567 1.901.75 Copper Медь *Cuprum*	65.39 **30 Zn** $3d^{10} 4s^2$ 419.88 907 1.65/1.66 Zinc Цинк *Zincum*	69.723 **31 Ga** $3d^{10} 4s^2 4p^1$ 29.78 2403 1.81/1.82 Gallium Галлий	72.61 **32 Ge** $3d^{10} 4s^2 4p^2$ 937.4 2830 2.01/2.02 Germanium Германий	74.92160 **33 As** $3d^{10} 4s^2 4p^3$ 817 (3,7MPa) субл.615 2.18/220 Arsenic Мышьяк *Arsenicum*	78.96 **34 Se** $3d^{10} 4s^2 4p^4$ 217 684.9 2.55/2.48 Selenium Селен	79.904 **35 Br** $3d^{10} 4s^2 4p^5$ -7.25 58.78 2.96/2.74 Bromine Бром *Bromum*	83.80 **36 Kr** $3d^{10} 4s^2 4p^6$ -156.6 -152.3 6.8 eV Krypton Криптон
5	85.4678 **37 Rb** [Kr]$5s^1$ 38.89 687.2 0.82/0.89 Rubidium Рубидий	87.62 **38 Sr** $5s^2$ 769 1384 0.95/0.99 Strontium Стронций	88.90585 **39 Y** $4d^1 5s^2$ 1522 3337 1.22/1.11 Yttrium Иттрий	91.224 **40 Zr** $4d^2 5s^2$ 1852 4377 1.33/1.22 Zirconium Цирконий	92.90638 **41 Nb** $4d^4 5s^1$ 2468 4742 1.6/1.23 Niobium Ниобий	95.94 **42 Mo** $4d^5 5s^1$ 2617 4612 2.16/1.30 Molybdenum Молибден *Molybdaenum*	(97)* **43 Tc** $4d^5 5s^1$ 2172 4877 1.9/1.36 Technetium Технеций	101.07 **44 Ru** $4d^7 5s^1$ 2310 (~3900) 2.2/1.42 Ruthenium Рутений	102.90550 **45 Rh** $4d^8 5s^1$ 1966 3727 2.2/1.5 Rhodium Родий	106.42 **46 Pd** $4d^{10}$ 1552 3140 2.2/1.4 Palladium Палладий	107.8682 **47 Ag** $4d^{10} 5s^1$ 961.93 2212 1.9/1.4 Silver Серебро *(Argentum)*	112.411 **48 Cd** $4d^{10} 5s^2$ 320.9 765 1.7/1.5 Cadmium Кадмий	114.818 **49 In** $4d^{10} 5s^2 5p^1$ 156.78 2080 1.78/1.5 Indium Индий	118.710 **50 Sn** $4d^{10} 5s^2 5p^2$ 231.88 2270 1.96/1.7 Tin Олово *Stannum*	121.760 **51 Sb** $4d^{10} 5s^2 5p^3$ 630.5 1750 2.05/1.8 Antimony Сурьма *(Stibium)*	127.60 **52 Te** $4d^{10} 5s^2 5p^4$ 449.5 989.8 2.1/ 2.0 Tellurium Теллур	126.90447 **53 I** $4d^{10} 5s^2 5p^5$ 113.5 184.35 2.66/2.2 Iodine Иод *Iodum*	131.29 **54 Xe** $4d^{10} 5s^2 5p^6$ -111.9 -107.1 5.85 eV Xenon Ксенон
6	132.90545 **55 Cs** [Xe]$6s^1$ 28.5 678.4 0.79/0.86 Caesium Цезий *(Cesium)*	137.327 **56 Ba** $6s^2$ 725 1640 089/0,97 Barium Барий	138.9055 **57 La** $5d^1 6s^2$ 920 3454 1.10/1.08 Lanthanum Лантан	178.46 **72 Hf** $4f^{14} 5d^2 6s^2$ 2227 4602 1.3/1.23 Hafnium Гафний	180.9479 **73 Ta** $4f^{14} 5d^3 6s^2$ 2996 5425 1.5/1.33 Tantalum Тантал	183.84 **74 W** $4f^{14} 5d^4 6s^2$ 3410 5660 1.7/1.40 Tungsten (Wolfram) Вольфрам *Wolframium*	186.207 **75 Re** $4f^{14} 5d^5 6s^2$ 3180 5627 1.9/1,46 Rhenium Рений	190.23 **76 Os** $4f^{14} 5d^6 6s^2$ 3045 5027 2.2/1.52 Osmium Осмий	192.217 **77 Ir** $4f^{14} 5d^7 6s^2$ 2410 4130 2.2/1.6 Iridium Иридий	195.078 **78 Pt** $4f^{14} 5d^9 6s^1$ 1773.5 3830 2.2/1.4 Platinum Платина	196.96655 **79 Au** $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$ 1064.43 2807 2.54/1.42 Gold Золото *Aurum*	200.59 **80 Hg** $4f^{14} 5d^{10} 6s^2$ -38.86 356.6 1.9/1.5 Mercury Ртуть *(Hydrargyrum)*	204.3833 **81 Tl** $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$ 303.5 1457 1.62/1.44 Thallium Таллий	207.2 **82 Pb** $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$ 327.5 1740 2.33/1.55 Lead Свинец *(Plumbum)*	208.98038 **83 Bi** $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$ 271.3 1564 2.02/1.67 Bismuth Висмут *Bismuthum*	(210)* **84 Po** $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$ 254 962 2.0/1.76 Polonium Полоний	(210)* **85 At** $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$ 302 337 2.2/1.86 Astatine Астат *Astatium*	(222)* **86 Rn** $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$ -71.0 -61.8 5.1 eV Radon Радон
7	(223) **87 Fr** [Rn]$7s^1$ 27 677 0.7/0.86 Francium Франций	(226) **88 Ra** $7s^2$ 970 1140 0.89/0.97 Radium Радий	(227)* **89 Ac** $6d^1 7s^2$ 1050 (~3250) 1.1/1.0 Actinium Актиний	(261) **104 Rf** $5f^{14} 6d^2 7s^2$ Rutherfordium Резерфордий	(262)* **105 Db** $5f^{14} 6d^3 7s^2$ Dubnium Дубний	(263)* **106 Sg** $5f^{14} 6d^4 7s^2$ Seaborgium Сиборгий	(264)* **107 Bh** $5f^{14} 6d^5 7s^2$ Bohrium Борий	(265)* **108 Hs** $5f^{14} 6d^6 7s^2$ Hassium Хассий	(268)* **109 Mt** $5f^{14} 6d^7 7s^2$ Meitnerium Мейтнерий	(269)* **110 Uun** $5f^{14} 6d^8 7s^2$ Ununnilium Унуннилий	( )* **111 Uuu** $5f^{14} 6d^9 7s^2$ Unununium Унунуний	(277)* **112 Uub** $5f^{14} 6d^{10} 7s^2$ Ununbium Унунбий	( ) **113 Unt** $5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^1$ Ununtrium Унунтрий	(289) **114 Uuq** $5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^2$ Ununquadium Унунквадий						

© Р.С.Сайфуллин, А.Р.Сайфуллин, 2004
© R.S.Saifullin, A.R.Saifullin, 2004

Мар. 2004

140.116 **58 Ce** $4f^1 6s^2$ 798 3426 ~1.2/1.1 Cerium Церий	140.90765 **59 Pr** $4f^3 6s^2$ 931 3512 ~1.2/1.1 Praseodymium Празеодим	144.24 **60 Nd** $4f^4 6s^2$ 1021 3068 ~1.2/1.1 Neodymium Неодим	(145)* **61 Pm** $4f^5 6s^2$ 1168 2460 1.2/1.1 Promethium Прометий	150.36 **62 Sm** $4f^6 6s^2$ 1077 1791 ~1.2/1.1 Samarium Самарий	151.964 **63 Eu** $4f^7 6s^2$ 822 1597 ~1.2/1.0 Europium Европий	157.25 **64 Gd** $4f^7 5d^1 6s^2$ 1312 3250 ~1.2/1.1 Gadolinium Гадолиний	158.92534 **65 Tb** $4f^9 6s^2$ 1356 3123 ~1.2/1.1 Terbium Тербий	162.50 **66 Dy** $4f^{10} 6s^2$ 1409 2562 ~1.2/1.1 Dysprosium Диспрозий	164.93032 **67 Ho** $4f^{11} 6s^2$ 1474 2695 ~1.2/1.1 Holmium Гольмий	167.26 **68 Er** $4f^{12} 6s^2$ 1529 2863 ~1.2/1.1 Erbium Эрбий	168.93421 **69 Tm** $4f^{13} 6s^2$ 1545 1947 ~1.2 /1.1 Thulium Тулий	173.04 **70 Yb** $4f^{14} 6s^2$ 819 1193 ~1.2 /1.1 Ytterbium Иттербий	174.967 **71 Lu** $4f^{14} 5d^1 6s^2$ 1663 3302 ~1.2 /1.1 Lutetium Лютеций
(232) **90 Th** $6d^2 7s^2$ 1750 (~3800) 1.11/1.1 Thorium Торий	(231)* **91 Pa** $5f^2 6d^1 7s^2$ 1572 4230-4500 1.14/1.1 Protactinium Протактиний	(238) **92 U** $5f^3 6d^1 7s^2$ 1132 3818 ~1.2/1.2 Uranium Уран	(239) **93 Np** $5f^4 6d^1 7s^2$ 639 3902 1.22/1.2 Neptunium Нептуний	(239)* **94 Pu** $5f^6 7s^2$ 641 3340 1.2/1.2 Plutonium Плутоний	(243)* **95 Am** $5f^7 7s^2$ 996 2607 ~1.1/1.2 Americium Америций	(247)* **96 Cm** $5f^7 6d^1 7s^2$ 1340 3110 1.2/1.2 Curium Кюрий	(247)* **97 Bk** $5f^9 7s^2$ 1050 2630 ~1.1/1.2 Berkelium Берклий	(252) **98 Cf** $5f^{10} 7s^2$ 900 1227 1.2/1.2 Californium Калифорний	(251) **99 Es** $5f^{11} 7s^2$ 860 - 1.3/- Einsteinium Эйнштейний	(257)* **100 Fm** $5f^{12} 7s^2$ - - 1.3/1.2 Fermium Фермий	(258)* **101 Md** $5f^{13} 7s^2$ - - 1.2/1.2 Mendelevium Менделевий	(259)* **102 No** $5f^{14} 7s^2$ - - 1.3/- Nobelium Нобелий	(260) **103 Lr** $5f^{14} 6d^1 7s^2$ - - 1.3/- Lawrencium Лоуренсий

* Element has no stable nuclides. For radioactive elements the value in parentheses refers to the number of nucleons (mass number) of the most stable isotope (IUPAC, 1995)
* Элемент не имеет устойчивых изотопов. Для него в скобках приведено значение массового числа (число нуклонов в ядре) наиболее долгоживущего изотопа (ИЮПАК, 1995).
( ) Alternative english name
[ ] American spelling of the element's name
( ) Альтернативное английское название
[ ] Американское написание названия элемента

http://chemistry-chemists.com

Авторы с благодарностью рассмотрят все предложения и замечания, а также информацию обо всех замеченных ошибках и опечатках и с особым вниманием отнесутся к возможности выпуска последующих изданий ☺.

Все отзывы просьба отсылать на stoyanoff@list.ru