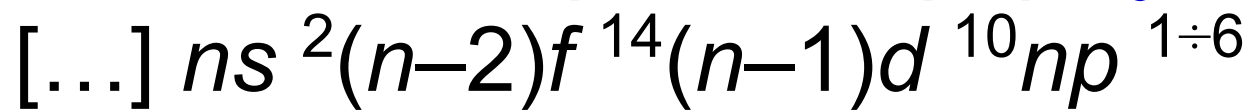


# **Химия элементов. Р-элементы.**

Лекция №11

# Общая электронная формула:



| Период | Г Р У П П А  |   |   |   |   |       |
|--------|--|---|---|---|---|-------|
| $n$    | IIIA   | IVA   | VA  | VIA   | VIIA  | VIIIA |
| 2      | <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">B</span> ?  | <span style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; padding: 2px;">C</span> | <span style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; padding: 2px;">N</span> | <span style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; padding: 2px;">O</span> | <span style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; padding: 2px;">F</span> ? | Ne    |
| 3      | <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Al</span> ? | <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Si</span> ?                  | <span style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; padding: 2px;">P</span> | <span style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; padding: 2px;">S</span> | <span style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; padding: 2px;">Cl</span>  | Ar    |
| 4      | Ga   | <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Ge</span> ?                  | <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">As</span>                    | <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Se</span>                    | <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Br</span>                      | Kr    |
| 5      | In   | Sn  | Sb  | Te  | <span style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; padding: 2px;">I</span>   | Xe    |
| 6      | Tl   | Pb  | Bi  | Po  | At  | Rn    |
| 7      | $p^1$  | $p^2$   | $p^3$   | $p^4$   | $p^5$   | $p^6$ |

– незаменимые элементы  – биогенные элементы

Степени окисления (от  $-IV$  до  $+VII$ ).

Уменьшение радиуса атомов  
Увеличение энергии ионизации  
средства к электрону  
окислительной активности  
Ослабление металлических свойств

| Период   | Г   | Р    | У         | П    | А   |
|----------|---|------|-----------|------|---|
| <i>n</i> | IIIA  | IVA  | VA        | VIA  | VIIA  |
| 2        | (B)<br>$r_a = 80 \text{ пм}$<br>ОЗО = 2,0   |      |           |      | (F)<br>$r_a = 71 \text{ пм}$<br>ОЗО = 4,0   |
| 3        |   | (Si) | НЕМЕТАЛЛЫ |      |   |
| 4        |   |      | (As)      |      |   |
| 5        | АМФОТЕРНЫЕ<br>ЭЛЕМЕНТЫ                      |      |           | (Te) |   |
| 6        | (Tl)<br>$r_a = 171 \text{ пм}$<br>ОЗО = 1,5 |      |           |      | (At)<br>$r_a = 150 \text{ пм}$<br>ОЗО = 2,0 |

Увеличение радиуса атомов  
Уменьшение энергии ионизации  
средства к электрону  
окислительной активности  
Ослабление неметаллических свойств

**Неметаллические свойства:** склонность к образованию одноатомных анионов ( $S^{2-}$ ,  $Cl^-$  и т.д.), к образованию только сложных катионов ( $NH_4^+$ ,  $NO^+$  и т.д.), окислительные свойства.

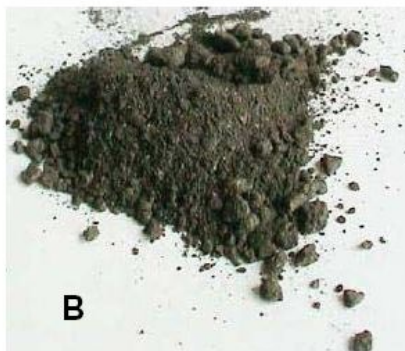
С увеличением порядкового номера элемента (сверху вниз по группе) усиливается **металличность**

Отличие свойств последнего элемента группы (6 период): **стабилизация низшей степени окисления**. Например, в IIIA-группе таллий(I); в IVA-группе свинец(II); в VA-группе висмут(III) и т.д.

Характерно **образование кратных** ( $\sigma$ - и  $\pi$ -) связей; тип гибридизации атомных орбиталей преимущественно  $sp^3$ .  
Для простых и сложных веществ:  
**катенация** – образование структур типа  
–Э–Э–Э– ... ( $O_3$ ,  $P_4$ ,  $S_8$ ,  $NN_3$  ...) и  
Э–О–Э–О–Э– ... ( $H_2S_2O_7$ ,  $Na_2B_4O_7$  ...).

# ЭЛЕМЕНТЫ III A ГРУППЫ.

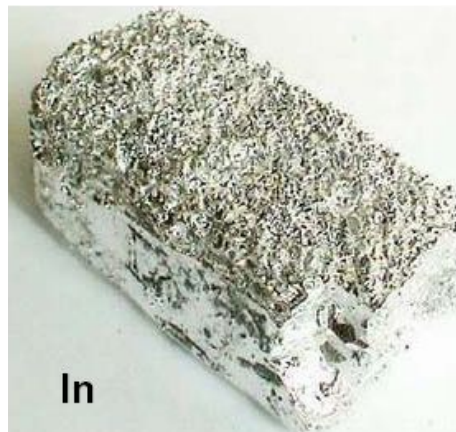
B, Al, Ga, In, Tl



B



Ga



In

## Общая характеристика элементов

возрастают  
металлические  
свойства

B

Al

Ga

In

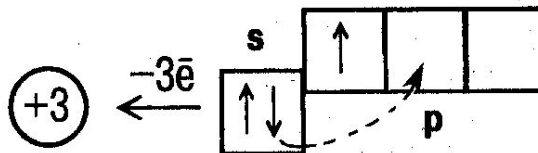
Tl

неметалл, высокие температуры кипения и плавления, инертен, ядовит

амфотерные свойства

металлы, легкоплавкие, In и Tl очень мягкие металлы, соли подвергаются гидролизу

$ns^2np^1$  – электронная формула последнего уровня



Максимальная степень окисления

# Бораты

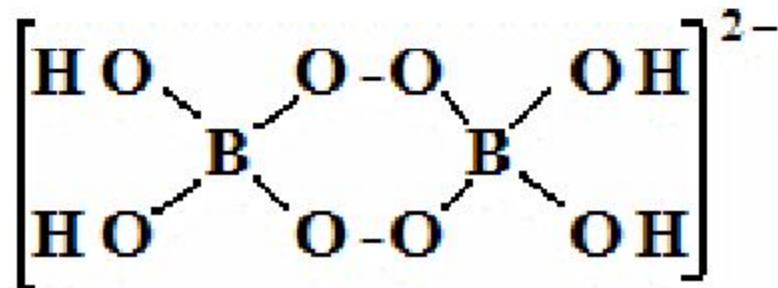
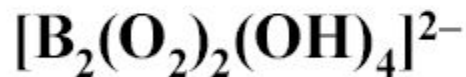
Борная кислота ( $K_1 = 6 \cdot 10^{-10}$ ):



Бура

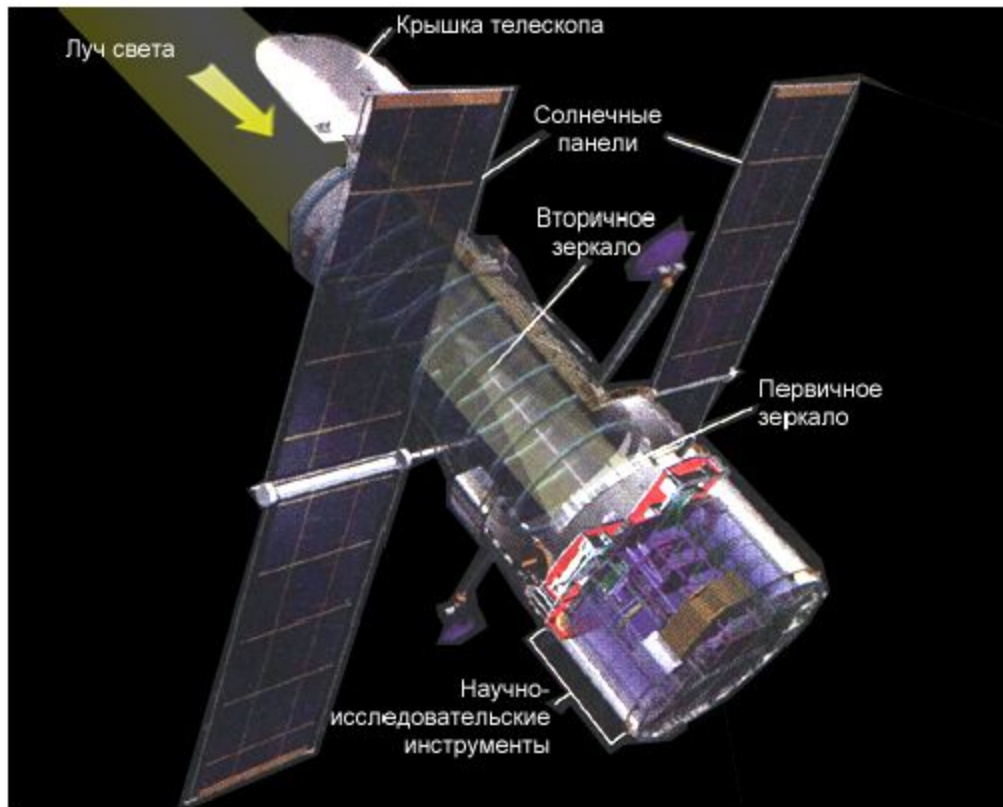


Пероксоборат  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



# Металлический алюминий. Зеркала

Орбитальный телескоп-рефлектор “Хаббл” массой более 12 т использует стеклянное зеркало диаметром 2,4 м, покрытое слоем Al толщиной 70 нм, с защитным слоем  $MgF_2$  толщиной 25 нм

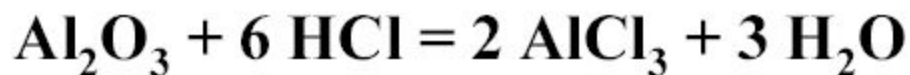


Открытая астрономия 2.5

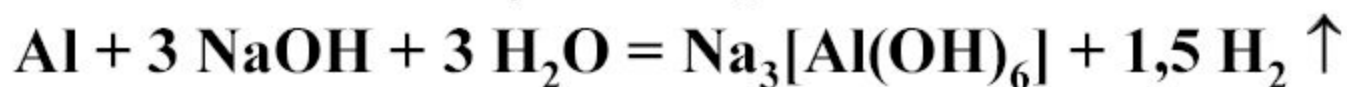


## Реакция металлического алюминия с кислотой или щелочью

Растворение защитной пленки:



Далее алюминий реагирует с кислотой и щелочью как амфотерный металл и с водой ( $E_0 -1,66 \text{ В}$ ):

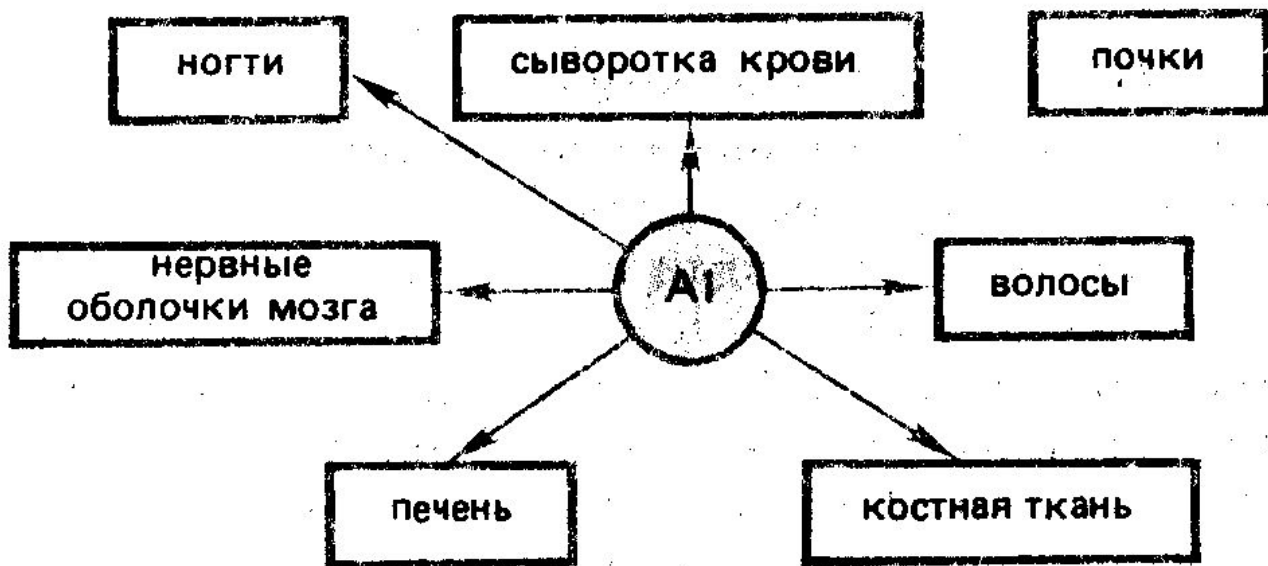
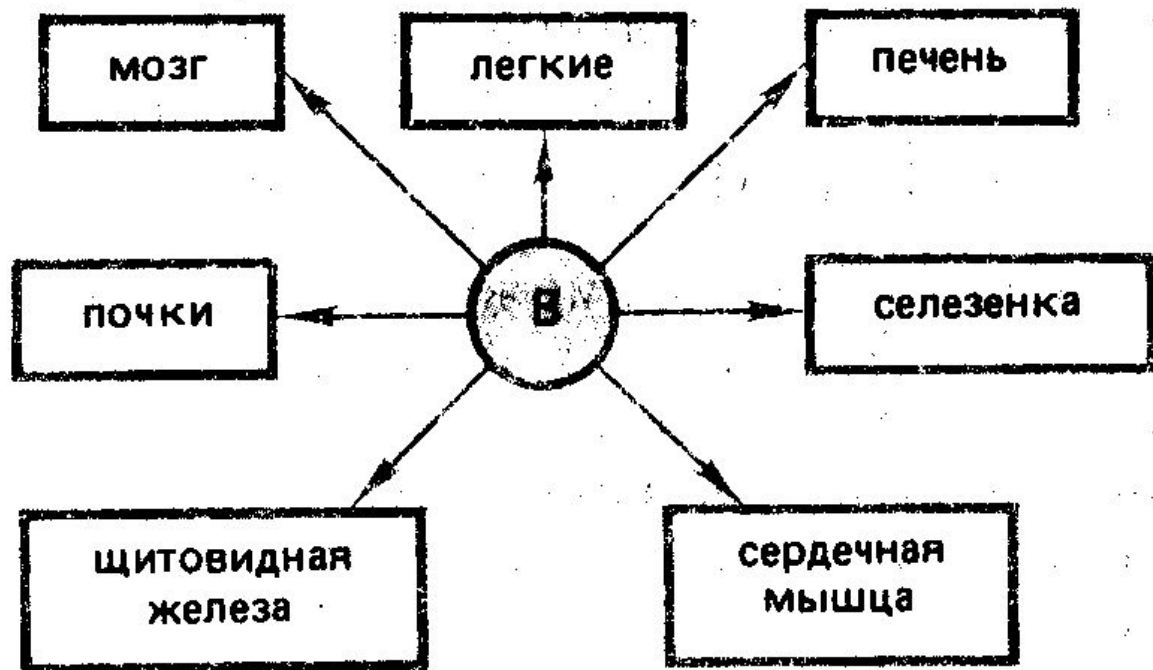


| <b>Токсические свойства металлов IIIA группы</b> |           |           |               |
|--|-----------|-----------|---------------|
|  | <b>Al</b> | <b>In</b> | <b>TlBr**</b> |
| Температура кипения, °С                          | 2348      | 2000      | 815           |
| ПДК (8 часов в сутки), мг/м <sup>3</sup>         | 2         | 0,1       | 0,01          |
| Смертельно, мг/м <sup>3</sup>                    | >50*      |           | 35 мг/кг      |

\*У рабочих с повышенной чувствительностью при производстве пиротехнической алюминиевой пудры в течение года.

\*\* Другие соединения таллия имеют близкие физиологические свойства.





# Al



В медицине используются адсорбирующие, обволакивающие, антацидные, защитные и обезболивающие свойства препаратов содержащих алюминий.

**Гидроокись алюминия** используют внутрь как антацидное средство при язвенной болезни желудка, гастритах и пищевых отравлениях.

**Гидроокись алюминия с окисью магния** входит в состав комбинированного препарата "Альмагель".

**Фосфат алюминия** обладает противоязвенным действием, снижает кислотность желудочного сока.

## Простые вещества

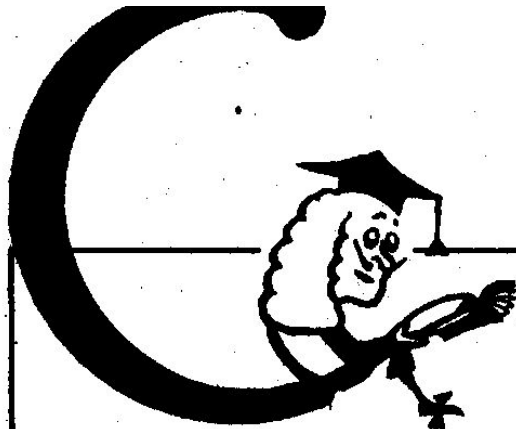
| Свойства простых веществ |            |      |      |           |           |
|--------------------------|------------|------|------|-----------|-----------|
|                          | C (графит) | Si   | Ge   | Sn*       | Pb        |
| Темп. плавл., °C         | 3500       | 1420 | 936  | 232       | 327       |
| Темп. кипен., °C         |            | 3700 | 2850 | 2620      | 1745      |
| Радиус атома, пм         | 77         | 117  | 122  | 158 (мет) | 175 (мет) |

\*Данные для белого (металлического) олова; при температурах ниже +13,2°C более устойчиво серое олово (полупроводник).



# ЭЛЕМЕНТЫ IV А ГРУППЫ.

C, Si, Ge, Sn, Pb



растет размер атома и электроположительность

усиливаются восстановительные металлические свойства

## Общая характеристика элементов

C

Si

Ge

Sn

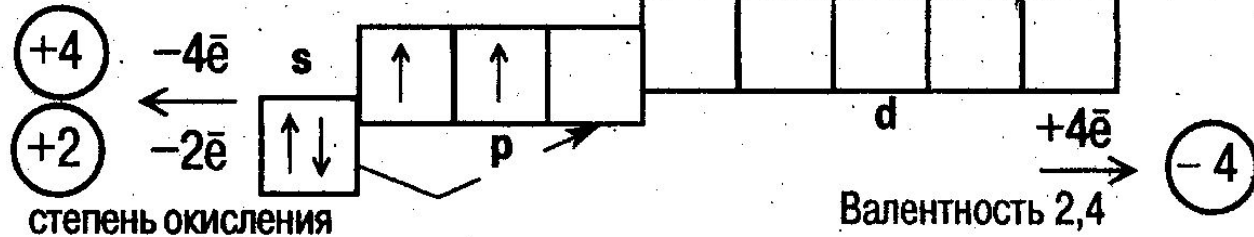
Pb

**неметаллы**

не образуют в растворах и расплавах свободных катионов

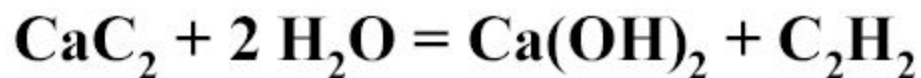
**металлы**

кислотообразующие свойства имеют



# Карбиды

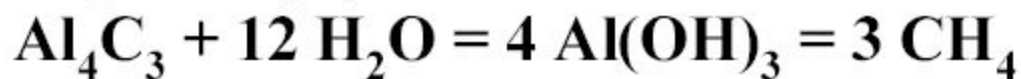
Карбид кальция:



Ацетилен выделяют при реакции с водой и карбиды цинка, кадмия, лантана и церия:



$\text{Be}_2\text{C}$  и  $\text{Al}_4\text{C}_3$  разлагаются водой с образованием метана:



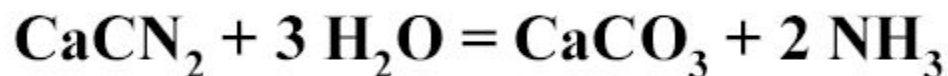
В технике применяют карбиды титана  $\text{TiC}$ , вольфрама  $\text{W}_2\text{C}$  (твердые сплавы), кремния  $\text{SiC}$  (карборунд – в качестве абразива и материала для нагревателей).

# Неорганические соединения углерода с азотом и кислородом (1)

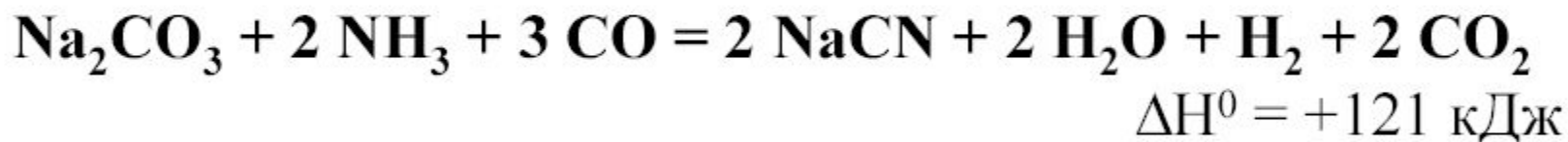
Цианамид кальция:



Гидролиз цианамиды:



Получение цианидов:



Электронное строение цианид-аниона аналогично оксиду углерода (II) и азоту (изоэлектронные частицы):



Цианиды (0,1-0,2%-ный раствор) применяют при добыче золота:



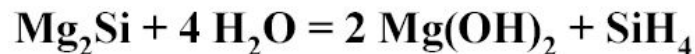
## Угольная кислота



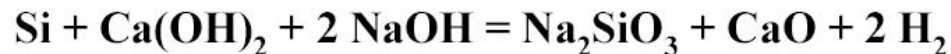
Противодействие парниковому эффекту



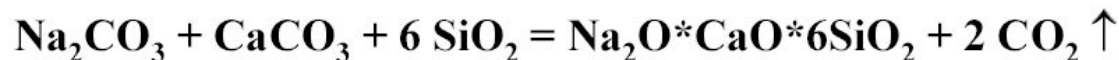
## Кремний и германий



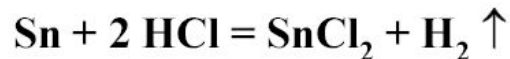
Гидрогенид



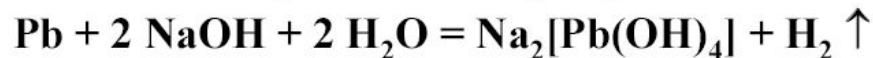
Наиболее распространенное стекло варят при 1400<sup>0</sup>С:



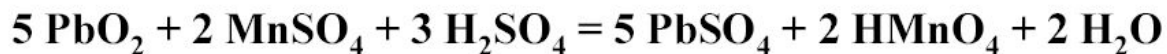
## Олово и свинец



Оба металла проявляют амфотерные свойства:



Соединения свинца (IV) – сильные окислители:





## Токсические свойства соединений углерода и свинца

|   | $\text{CO}_2$ | $\text{CO}$ | $(\text{CN})_2$ | $\text{HCN}$ | $\text{KCN}$ | $\text{COCl}_2$ |
|---|---------------|-------------|-----------------|--------------|--------------|-----------------|
| Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$   | -78,5(в)      | -191,5      | -20,7           | +25,7        | -            | +8,2            |
| ПДК (8 часов в сутки), $\text{мг/м}^3$    | 9800          | 20          | 1,2             | 0,3          | 0,3          | 0,5             |
| Смертельно за 1 - 3 часа, $\text{мг/м}^3$ | 13,6%         | 2000        | 600             | 10000        | 0,12г*       | 5               |

\*средняя разовая смертельная доза для человека

«Этиловая жидкость» – состоит из тетраэтилсвинца  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  (61%), дибромэтана (25-35%), дихлорэтана (до 9%), хлорнафталина (до 8%)

В Германии - не более 0,15 г ТЭС на 1 л бензина.

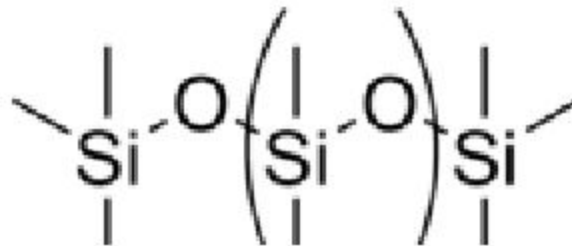
В США норма содержания ТЭС в бензине – не более 0,0265 г/л.

В России допускается не более **0,17 г/л** ТЭС в бензине А-76 (А-80) и не более **0,37 г/л** ТЭС в бензинах АИ-93 и АИ-98.

Si

## Применение кремнийорганических соединений

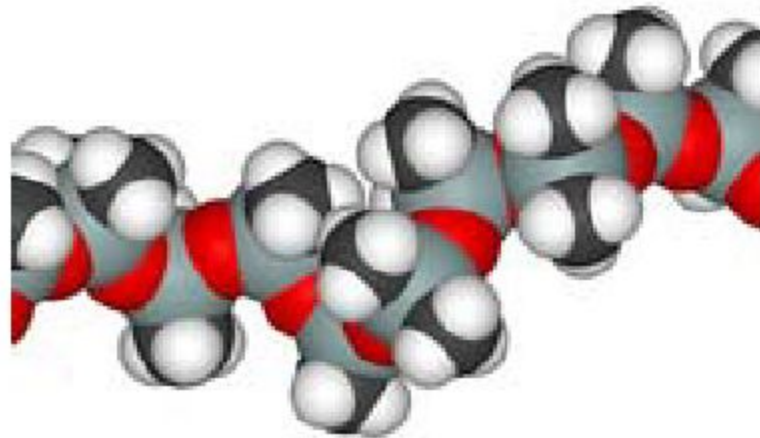
Олиго- и полисилоксаны



Используется

в пластической хирургии,  
как имплантанты,  
шунты и катетеры,

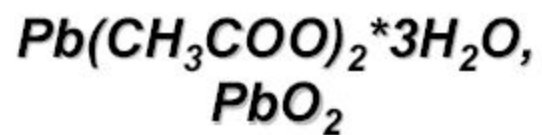
в виде силиконовых жидкостей  
как анти-коагулянты



поли(диметилсилоксан)

# ● Pb

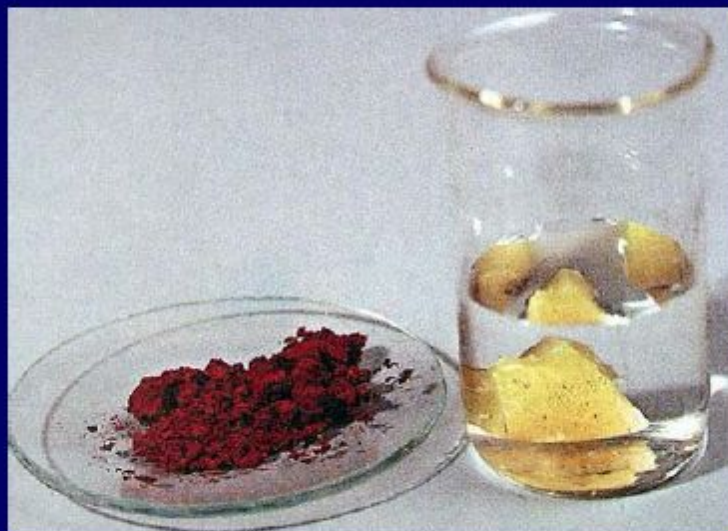
## АНТИСЕПТИКИ И ДЕЗИНФИЦИРУЮЩИЕ СРЕДСТВА



свинцовые примочки и пластыри

# Простые вещества VA (15) группы

|                                    | $N_2$  | P(бел) | As           | Sb   | Bi   |
|------------------------------------|--------|--------|--------------|------|------|
| Температура плавления, $^{\circ}C$ | -210   | 44,2   | 817 (36 атм) | 631  | 272  |
| Температура кипения, $^{\circ}C$   | -195,8 | 280    | 613 (возг)   | 1635 | 1560 |
| Радиус атома, пм                   | 52     | 92     | 100          | 141  | 152  |





# ЭЛЕМЕНТЫ V A ГРУППЫ.

N, P, As, Sb, Bi

Общая характеристика

увеличение атомной массы, усиливается металлический характер

+3

$-3\bar{e}$

s

↑

↑

↑

d

+5

$-5\bar{e}$

↑↓

степень окисления

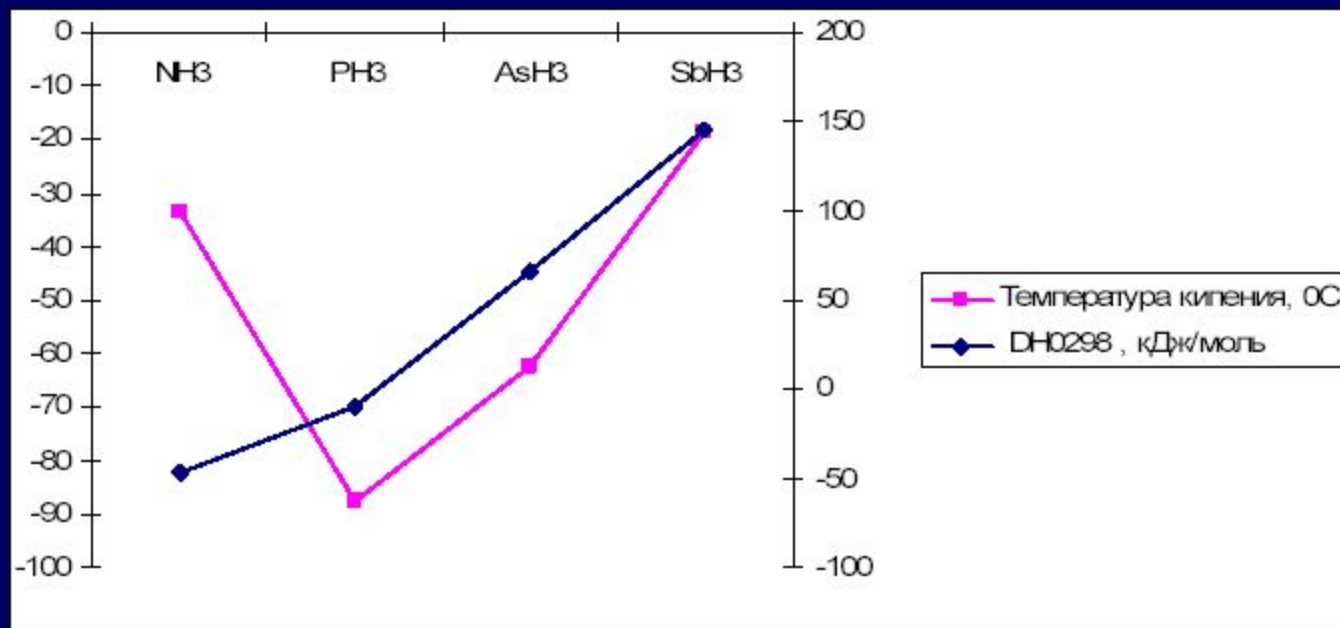
$ns^2np^3$  – последний уровень

N  
P  
As  
Sb  
Bi



## Водородные соединения элементов VA группы

|   | $\text{NH}_3$ | $\text{PH}_3$ | $\text{AsH}_3$ | $\text{SbH}_3$ |
|---|---------------|---------------|----------------|----------------|
| Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$ | -77,8         | -133,5        | -116,3         | -88            |
| Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$   | -33,4         | -87,5         | -62,4          | -18,4          |
| $\Delta H^{\circ}_{298}$ , кДж/моль       | -46,1         | -9,6          | 66,4           | 145,1          |



## Аммиак основание:



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$



## Окисление аммиака:



## Кислородные соединения азота (оксиды)

| Оксид                         | $\text{N}_2\text{O}$ | $\text{NO}$ | $\text{N}_2\text{O}_3$ | $\text{NO}_2$ | $\text{N}_2\text{O}_5$ |
|-------------------------------|----------------------|-------------|------------------------|---------------|------------------------|
| $\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль | +81,5                | +90,4       | +86,6                  | +33,9         | +13,3                  |
| Формула кислоты               | -                    | -           | $\text{HNO}_2$         | -             | $\text{HNO}_3$         |
| Название кислоты              | -                    | -           | азотистая              | -             | азотная                |
| Название солей                | -                    | -           | нитриты                | -             | нитраты                |



+150<sup>0</sup>С

-11<sup>0</sup>С

$2 \text{NO}_2$

$\leftarrow \rightarrow$

$\text{N}_2\text{O}_4$

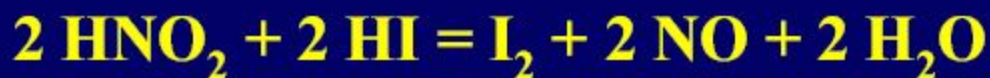
$\Delta H^0_{298} = -55 \text{ кДж}$

бурый

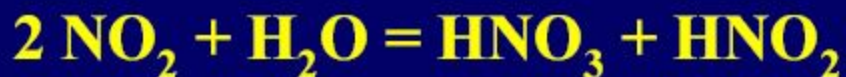
бесцветный



## Кислородные соединения азота (нитриты)



### Получение азотной кислоты



# Нитрит натрия в пищевых продуктах



|                |                      |
|----------------|----------------------|
| <b>E-249</b>   | <b>Нитрит калия</b>  |
| <b>E-250</b>   | <b>Нитрит натрия</b> |
| <b>E-251</b>   | <b>Нитрат натрия</b> |
| <b>E-252**</b> | <b>Нитрат калия</b>  |

**Состав:** свинина, говядина, вода, молоко сухое, белок соевый, мука пшеничная, соль, яичный порошок, стабилизатор (пирофосфаты, трифосфаты), специи, сахар, краситель натуральный (рис ферментированный), антиокислитель (аскорбиновая кислота), фиксатор окраски (нитрит натрия). В 100 г. продукта: белок-13,0 г., жир-22,0 г., углеводы-4,6 г., ккал-268,4. Упаковано под вакуумом: хранить при  $t=0-6^{\circ}\text{C}$ . Годен в течение 15 суток. ЗАО «Микояновский мясокомбинат», т.: 677-05-64, Россия, г. Москва, ул. Талалихина, д.41, [www.mikoyan.ru](http://www.mikoyan.ru)

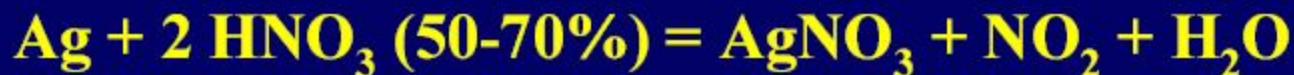
# Кислородные соединения азота (нитраты)

Нитраты и азотная кислота проявляют окислительные свойства:

горение без доступа воздуха:



растворение серебра:



При использовании «дымящей»  $\text{HNO}_3$  (более 90%):



# Реакции $\text{HNO}_3$ с металлами

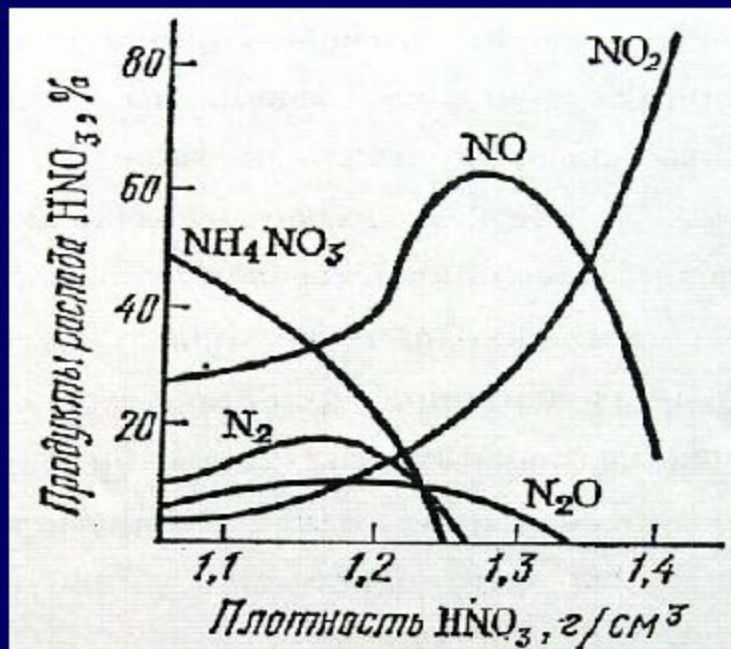
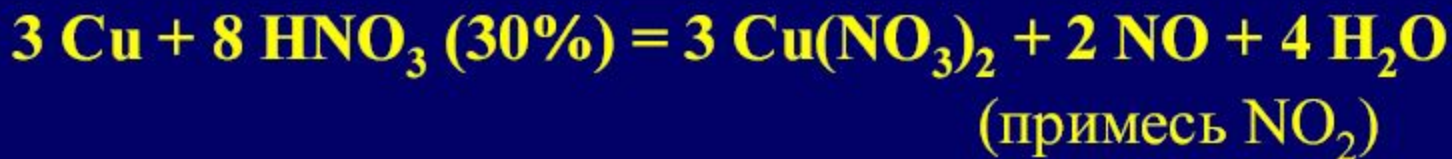
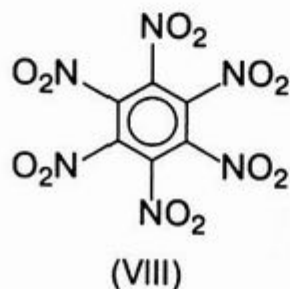
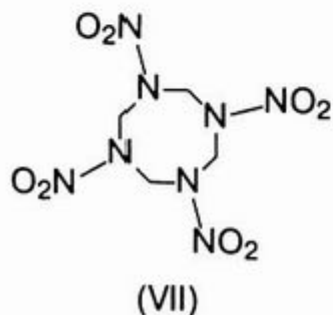
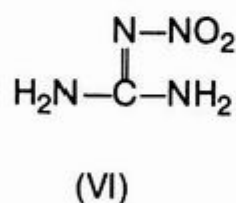
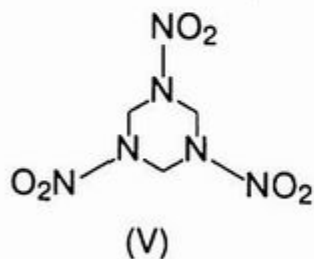
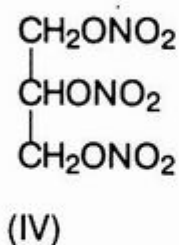
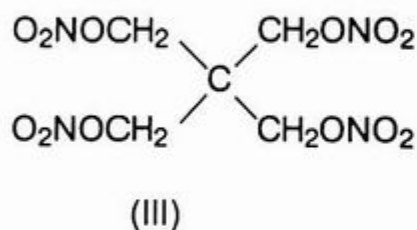
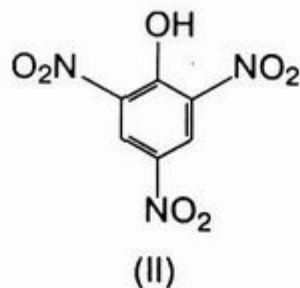
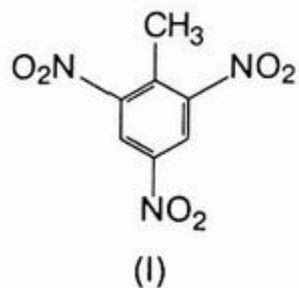


Рис. 159. Влияние концентрации  $\text{HNO}_3$  на характер продуктов ее восстановления железом

Ахметов Н. С.

Общая и неорганическая химия: Учеб. для химико-технол. вузов.— 2-е изд., перераб. и доп.— М.: Высш. шк., 1988.— 640 с., ил.

# ВВ – соединения азота



В качестве примера можно привести традиционные ВВ, такие, как наиболее широко используемый в военной технике и в народном хозяйстве 2,4,6-тринитротолуол (тротил) (I), 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота) (II), тетранитрат пентаэритрита (ТЭН) (III), тринитрат глицерина (нитроглицерин) (IV), 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазадиазоциклогексан (гексоген) (V), нитрогуанидин (VI), а также более мощные и современные 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазадиазоциклооктан (октоген) (VII) и гексанитробензол (VIII).

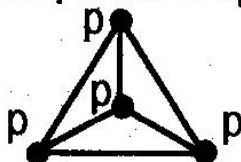
# ФОСФОР Р

**В природе:** фосфат кальция – фосфорит.  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$  – фторапатит.  
Фосфор – в составе белковых веществ.

## Аллотропные модификации

### Белый фосфор

Бесцветное ядовитое вещество. Не растворим в воде, растворим в сероуглероде. При слабом нагревании превращается в красный фосфор.



Молекулярная кристаллическая решетка.

Легко плавится, летуч.

### Красный фосфор

Красноватый порошок, неядовит, не растворим в воде и сероуглероде.

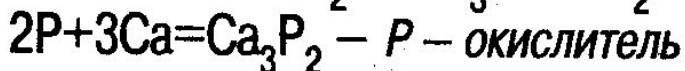
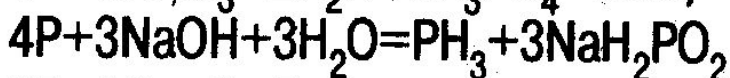
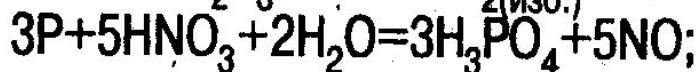
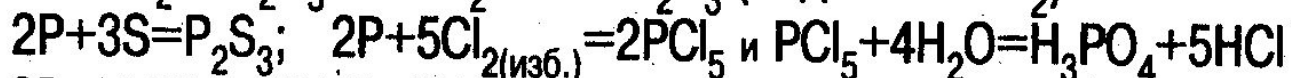
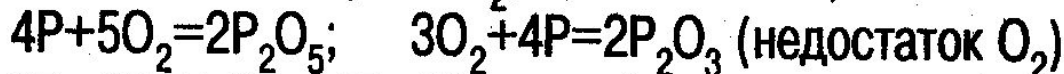
Атомная кристаллическая решетка. Нелетуч.

### Черный фосфор

По внешнему виду похож на графит, жирный на ощупь, свойства полупроводника, неядовит. Атомная кристаллическая решетка. Нелетуч.

## Химические свойства

Р взаимодействует с  $\text{O}_2$ , S, галогенами, кислотами, водой



} >  
P — восстано-  
витель

# Кислородные кислоты фосфора

| Формула               | $\text{H}_3\text{PO}_2$ | $\text{H}_3\text{PO}_3$ | $\text{H}_3\text{PO}_4$ |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Степень окисления P   | +1                      | +3                      | +5                      |
| Осно́вность           | 1                       | 2                       | 3                       |
| Название кислоты      | фосфорноватистая        | фосфористая             | (орто)фосфорная         |
| Название средней соли | гипофосфит              | фосфит                  | фосфат                  |

Ортофосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :



$$K_1 = 7,6 \cdot 10^{-3}$$



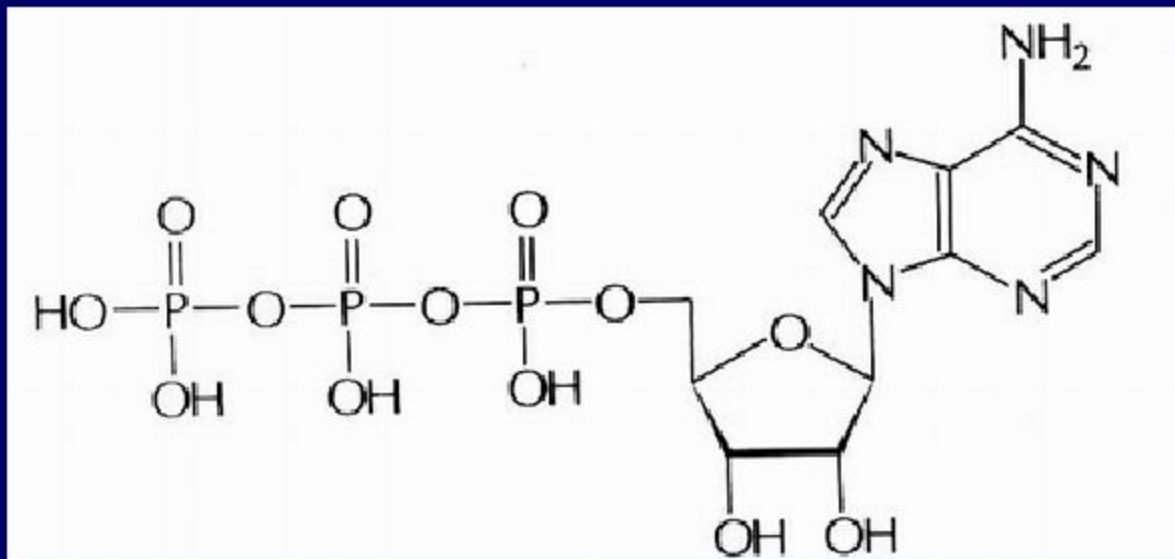
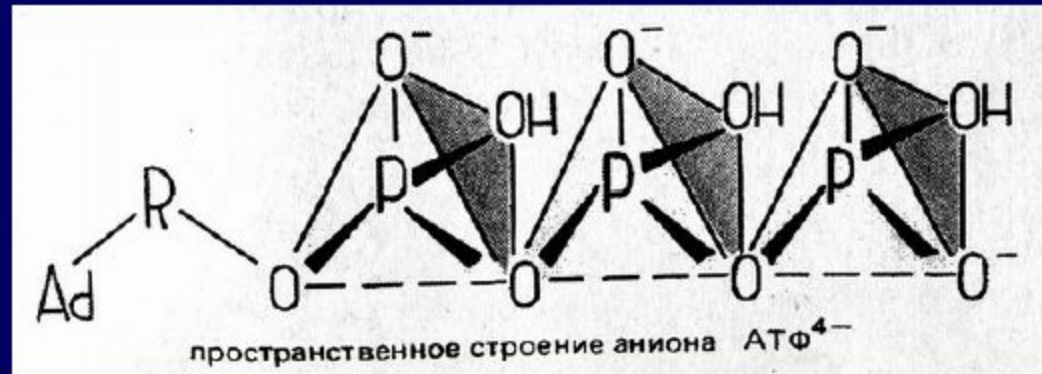
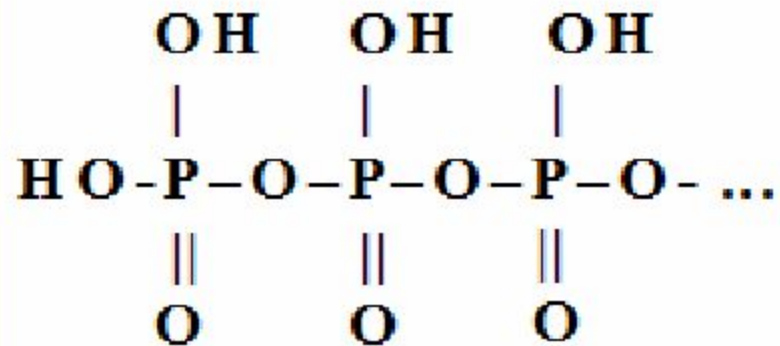
$$K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$$



$$K_3 = 4,4 \cdot 10^{-13}$$

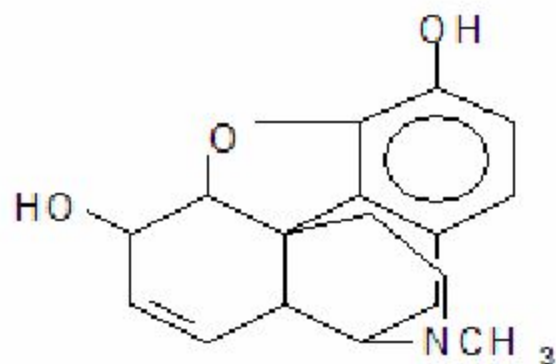
# Полифосфаты и АТФ

Полифосфаты:

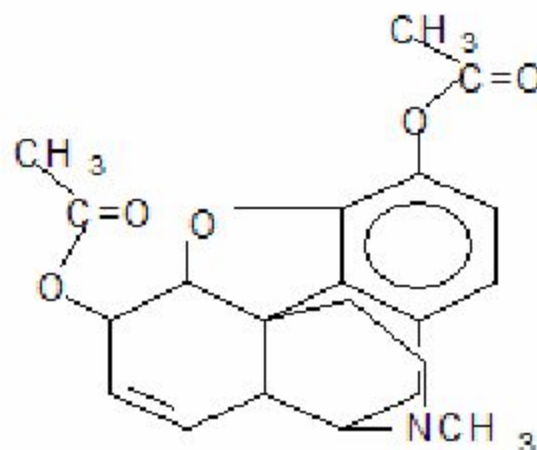




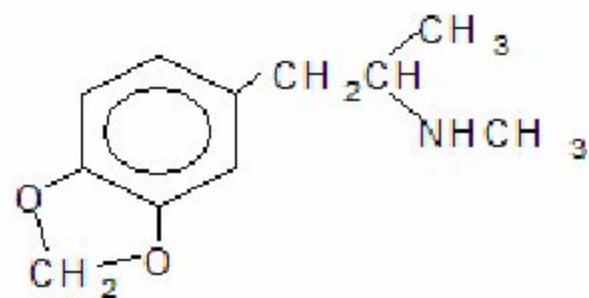
# ПсАВ, содержащие трехвалентный азот



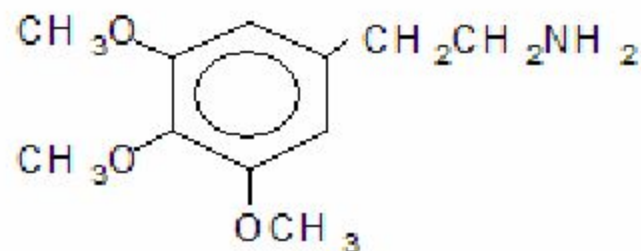
Морфин



Героин (диацетилморфин)

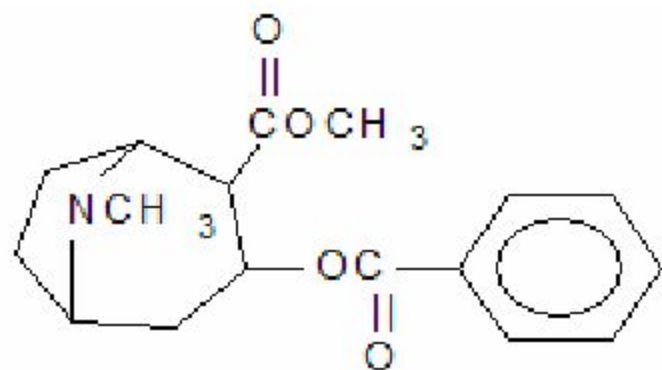


3,4-метилендиоксиметамфетамин  
(МДМА, "Экстази", "Адам")

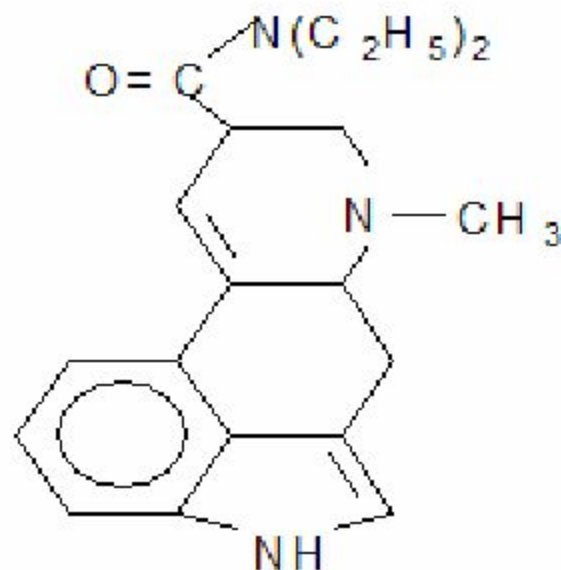


3,4,5-триметоксифенэтиламин  
(мескалин, действующее вещество пейотля)

## ПсАВ, содержащие трехвалентный азот



Кокаин



Диэтиламид d-лизергиновой кислоты  
(ЛСД-25, жаргонное "кислота")

# As



В малых дозах мышьяк может быть использован в фармакологии.

Как наружное – назначают при некоторых кожных заболеваниях.

Именно мышьяку и его соединениям приписывают целебное действие некоторых минеральных вод.



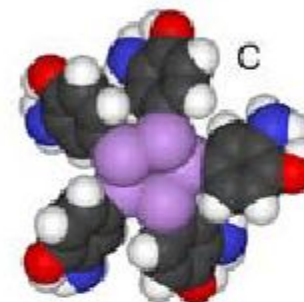
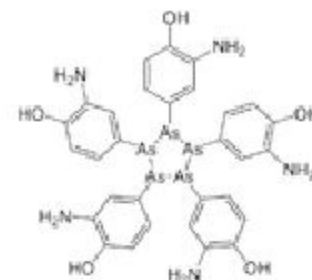
1907

Сальварсан –  
первое металлоорганическое лекарство



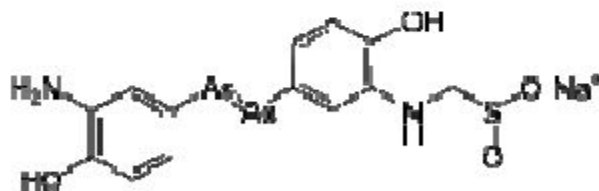
Сальварсан® Salvarsan Bayer 606  
Арсфенамин® Arsphenamine (USA)

As

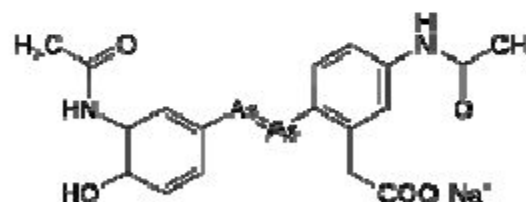


Пауль Эрлих  
(1854–1915)

(1908. Нобелевская премия  
совместно с И.Мечниковым)



Neo-Salvarsan



Solu-Salvarsan

В современной медицинской практике сальварсан служит исходным продуктом для приготовления более эффективных и менее токсичных антисифилитических препаратов — **миарсенола** и **новарсенола**.