

# Структурная химия и кристаллохимия

Некоторые основные понятия:

**Координационное число (КЧ)** атома (иона) – число его ближайших соседей, т.е. тех, с которыми он химически связан. Но при одном и том же КЧ могут быть разные формы окружения. **Координация** атома (иона) – *число, вид и взаимное расположение его соседей*.

**Связность структуры D** – число измерений пространства, в которых на **большом** протяжении непрерывна система **прочных** связей:

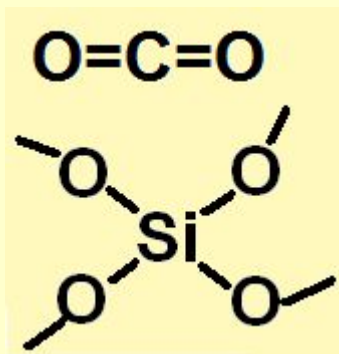
D=0 – островные (молекулярные) структуры;

D=1 – цепочечные; D=2 – слоистые; D=3 – гомодесмичные или каркасные; в каркасных, кроме трёхмерного жёсткого остова, есть более слабо связанная «начинка» – ионы или молекулы.

## Влияние связности на физико-химические свойства

CO<sub>2</sub>: T возг. = 195 К,  
растворяется в воде;

SiO<sub>2</sub>: T плавл. = 1983 К,  
T возг.?? T кип.??



Различие в **механических** свойствах графита и алмаза общеизвестно. Алмаз – эталон твёрдости, используется для режущего и бурильного инструмента, а графит – эталон мягкости, используется как смазка. Это нельзя объяснить прочностью связи: энергия атомизации графита (**717** кДж/моль) даже чуть больше, чем у алмаза (**715** кДж/моль). *Отдельные* связи C-C в графите короче (**1,43** А) и прочнее, чем в алмазе (**1,54** А). Но в графите нет прочных связей в третьем измерении (кратчайшие *межслоевые* расстояния **3,40** и **3,65** А).

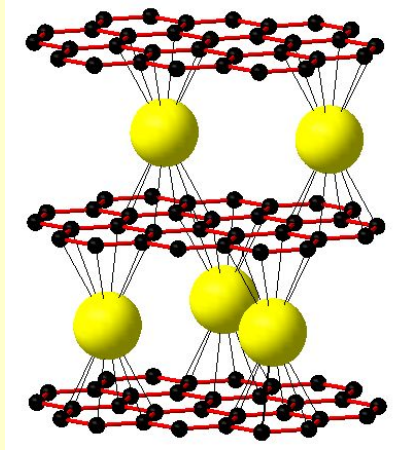
Графит – проводник (система делокализованных р-связей),

алмаз – диэлектрик (только локализованные s-связи).

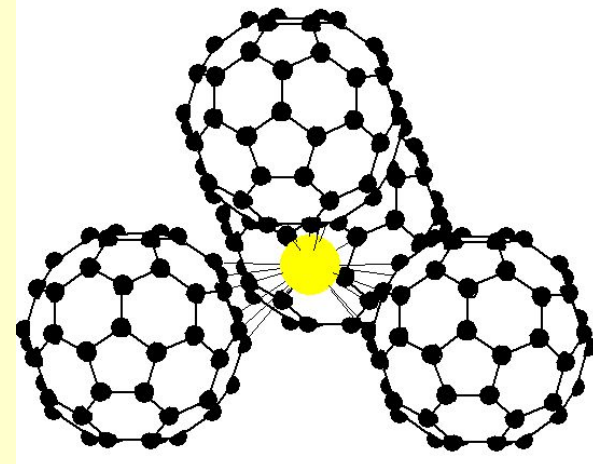
Графит и фуллерены способны к внедрению различных атомов и молекул (слои или молекулы могут раздвинуться), а алмаз – нет.



Фаза внедрения калия в графит. Межслоевое расстояние выросло с 3,40 до 5,35 Å.



В присутствии калия изменился тип упаковки молекул с ГЦК на ОЦК



**Структурный тип** – совокупность геометрически подобных структур с близким типом химической связи. Но строгое геометрическое подобие возможно только в кубической сингонии при одинаковой пространственной группе и заселении одинаковых беспараметрических позиций, например:

Ионные кристаллы AX типа NaCl:  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z=4$ ;

A (0, 0, 0); X (1/2, 0, 0).

A = Li, Na, K, Rb; X = F, Cl, Br, I; CsF;

A = Mn, Fe, Co, Ni; X = O;

A = Mg, Ca, Sr, Ba; X = O, S, Se.

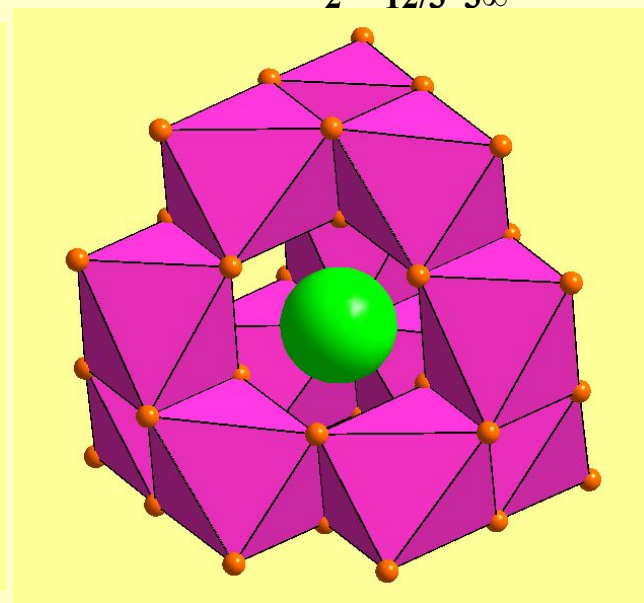
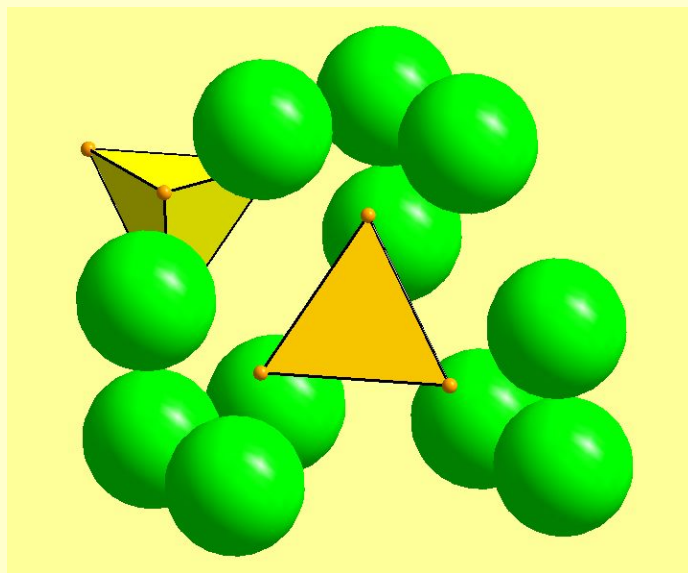


## Варианты расширительного толкования понятия «структурный тип»

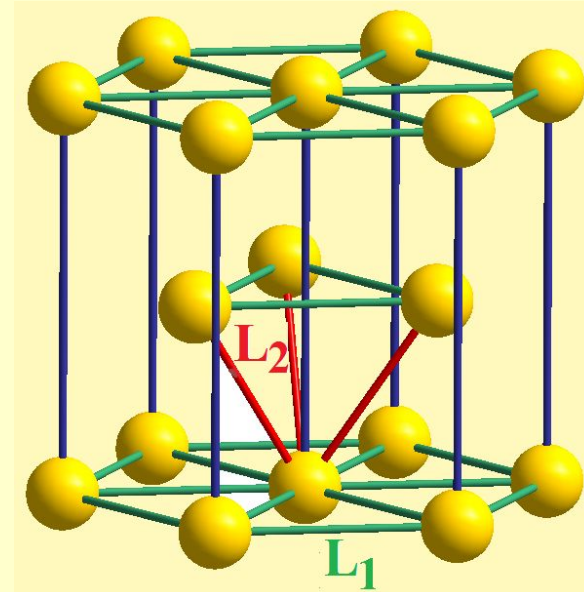
- 1) Строгое геометрическое подобие при существенно ином типе связи: TiC, VC описываются той же моделью, что NaCl, но это *металлические* фазы.
- 2) При одинаковой кубической пространственной группе и заселении одних и тех же правильных систем точек их *переменные координаты существенно отличаются* из-за различия в радиусах, длинах и прочности связей, откуда вытекает реальное различие в химическом строении. Изоструктурны ли эти вещества?

	WNa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
Простр. группа	Fd3m		Fd3m	
Позиции	W: 0, 0, 0; Na: 5/8, 5/8, 5/8		Li: 0, 0, 0; Mn: 5/8, 5/8,	
Окружение	тетраэдр	октаэдр	тетраэдр	октаэдр
Позиция O <sup>2-</sup> : x, x, x	x=0.365		x=0.388	
Тип структуры:	островная: Na <sub>2</sub> [WO <sub>4</sub> ]		каркас Li[Mn <sub>2</sub> O <sub>12/3</sub> ] <sub>3∞</sub>	

И то, и другое формально относится к типу шпинели MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, но по существу это *три разных* структурных типа.



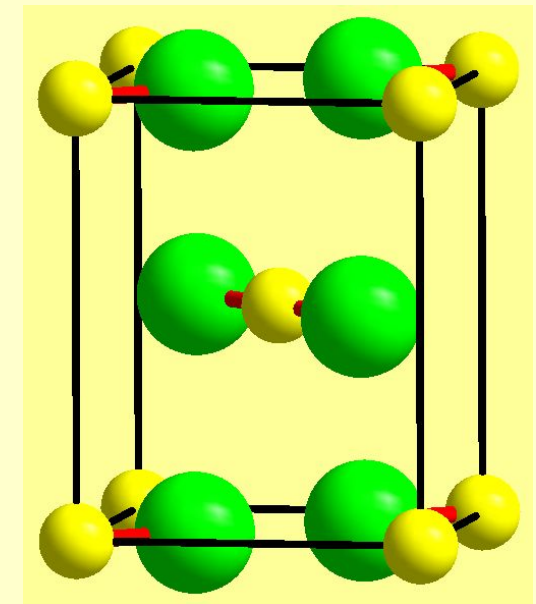
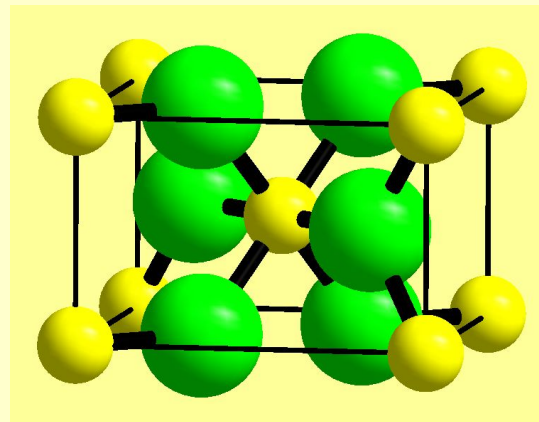
3) У некубических фаз, даже при строго одинаковых позиционных параметрах, нет строгого подобия из-за неодинаковой формы элементарных ячеек. Простейший пример – гексагональные плотноупакованные металлы: везде  $R\bar{6}_3/mmc$ , атомы в 2(c):  $1/3$   $2/3$   $1/4$ , но *разное соотношение осей*.



	c/a	$L_1 \times 6$	$L_2 \times 6$	$L_2/L_1$
Be	1.568	2.285	2.225	0.974
Mg	1.624	3.209	3.197	0.996
Zn	1.856	2.665	2.913	1.093
Cd	1.886	2.979	3.294	1.106

В этих структурах, хотя и нет строгого подобия, всё же одинаковые КЧ 12 и однотипный (металлический) характер связи.

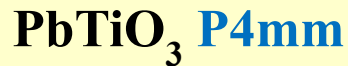
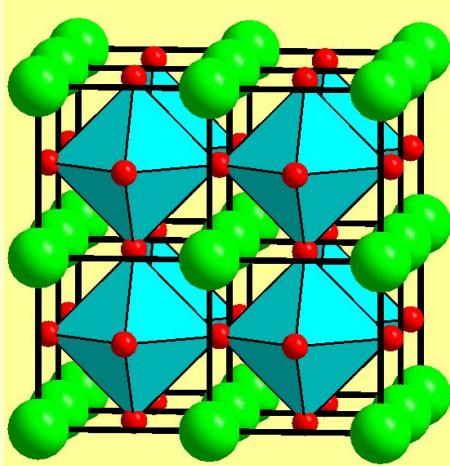
А ранее рассмотренные  $TiO_2$  и  $KrF_2$  никак нельзя считать изоструктурными: c/a = 0.644 и 1.271



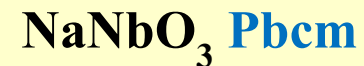
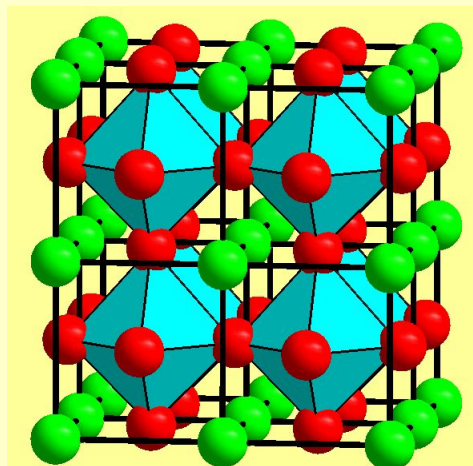
4) К структурному типу *перовскита* относят соединения даже *разной симметрии*, на основе сходства топологии – системы прочных связей



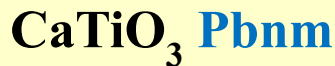
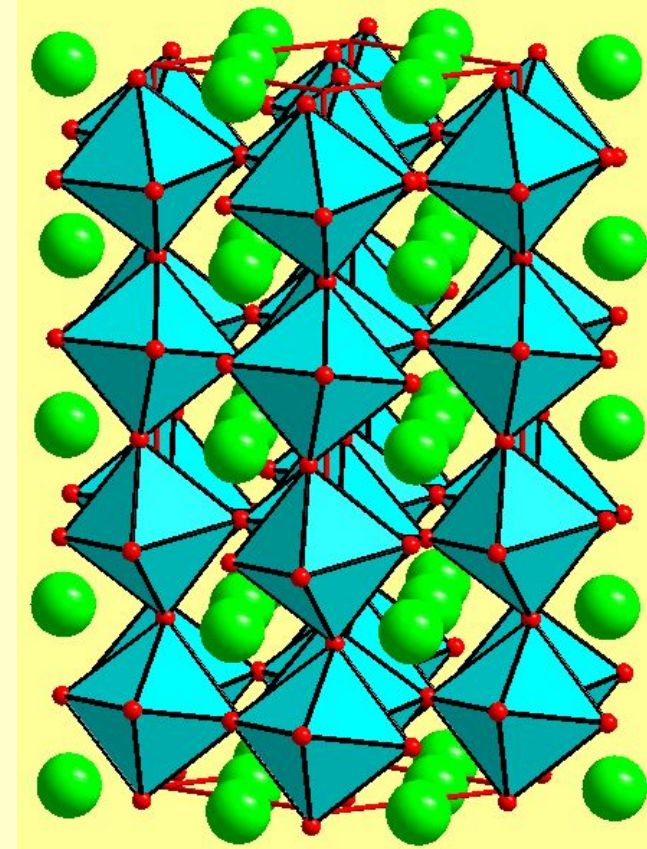
$a=3.905 \text{ \AA}$



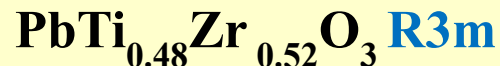
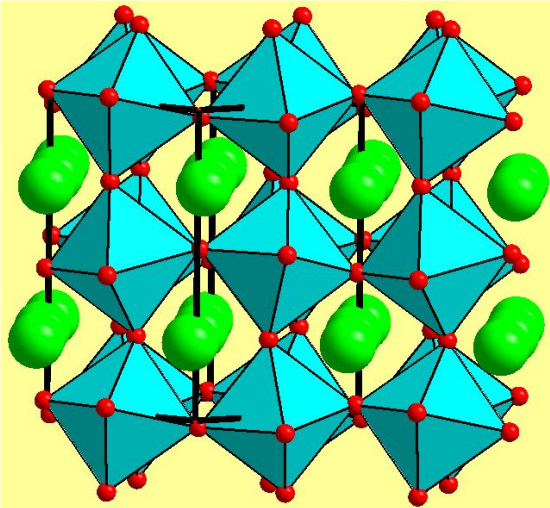
$a=3.902, c=4.156 \text{ \AA}$



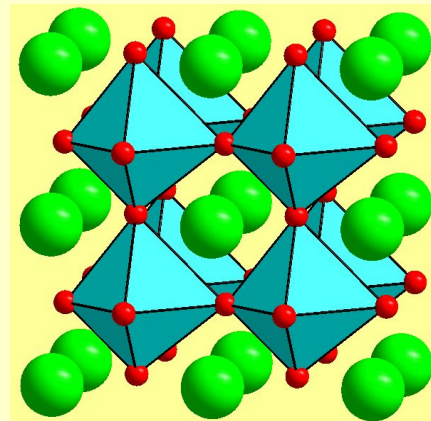
$a=5.506, b=5.566, c=15.520 \text{ \AA}$



$a=5.388, b=5.447, c=7.654 \text{ \AA}$



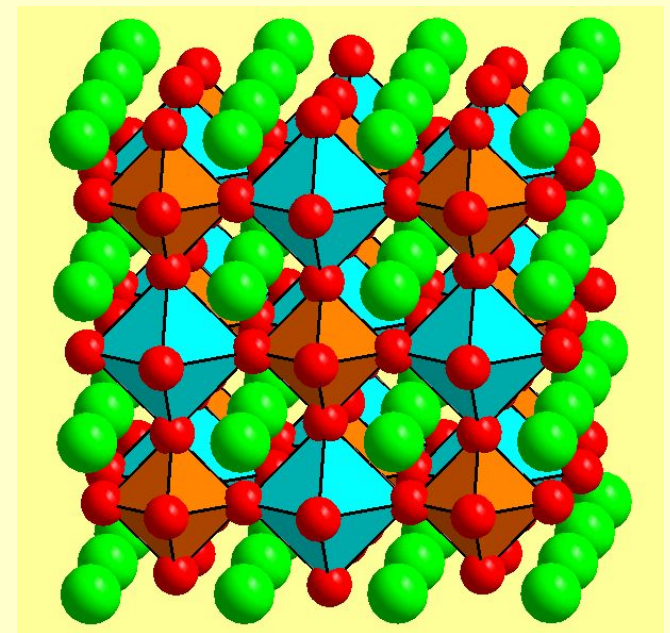
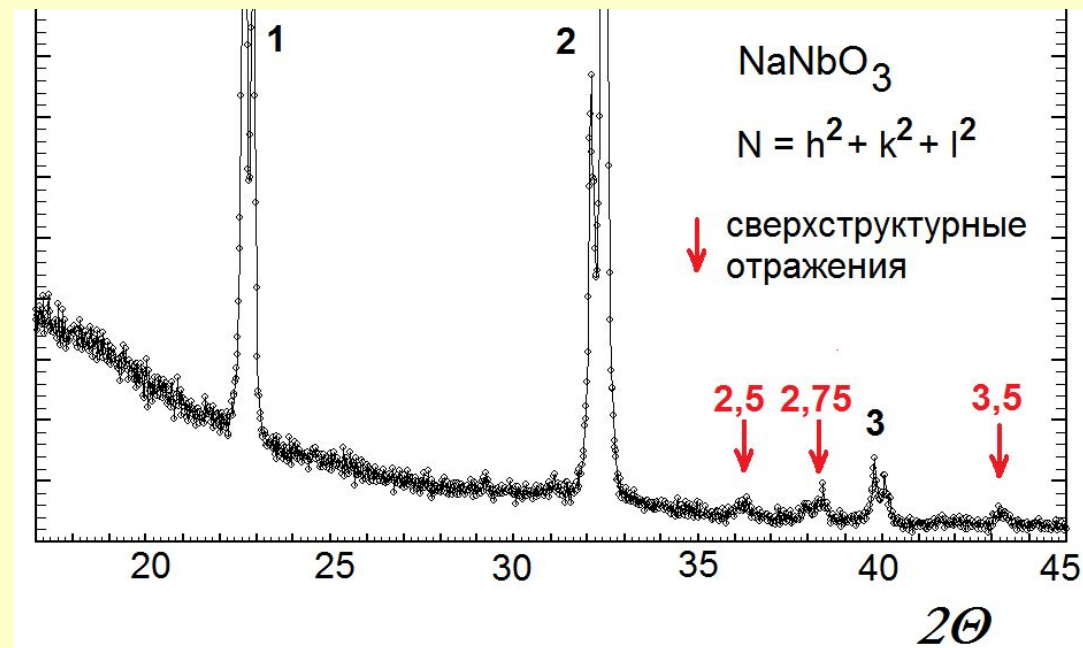
$a=4.070 \text{ \AA}, \alpha=89.65^\circ$



При высоких температурах многие из них (но не сам перовскит  $\text{CaTiO}_3$ !) переходят в идеальную структуру  $Pm\bar{3}m$ .

**Сверхструктура** – структура, производная от более простой структуры, где некоторые ранее эквивалентные позиции стали неэквивалентными, от чего потеряна часть элементов симметрии. Если потеряны трансляции, то возрастают периоды решётки или пропадает центрировка. Тогда на рентгенограмме появляются добавочные отражения, не удовлетворяющие прежней ячейке. Но они не всегда интенсивны. Примеры *сверхструктур смятия* –  $\text{NaNbO}_3$  и  $\text{CaTiO}_3$  на предыдущем слайде. Катионы там повторяются с псевдопериодом  $\sim 4 \text{ \AA}$ , а истинные увеличенные периоды видны только по размещению кислорода, который слабо рассеивает излучение. Поэтому сверхструктурные отражения слабые, и большинство пиков можно проиндексировать на основе маленькой псевдоячейки с ребрами  $\sim 4 \text{ \AA}$ . У *сверхструктуры размещения* интенсивность зависит от разности факторов рассеяния упорядоченных атомов или ионов.

Пример  $\text{Ba}_2\text{MgWO}_6$ ,  $\text{Fm}3m$



**Антиструктура** – структура, где поменялись местами катионы и анионы:  $\text{Na}_3\text{OCl}$  – антиперовскит,  $\text{CaF}_2$  – флюорит,  $\text{Na}_2\text{O}$  – антифлюорит.

**Обращённая структура** – структура, где переставлены ионы одного знака, но разной природы:  $^{\text{тетр}}\text{Mg}^{\text{окт}}\text{Al}_2\text{O}_4$  – нормальная шпинель, а  $^{\text{тетр}}\text{Fe}^{\text{окт}}(\text{NiFe})_2\text{O}_4$  – обращённая шпинель.

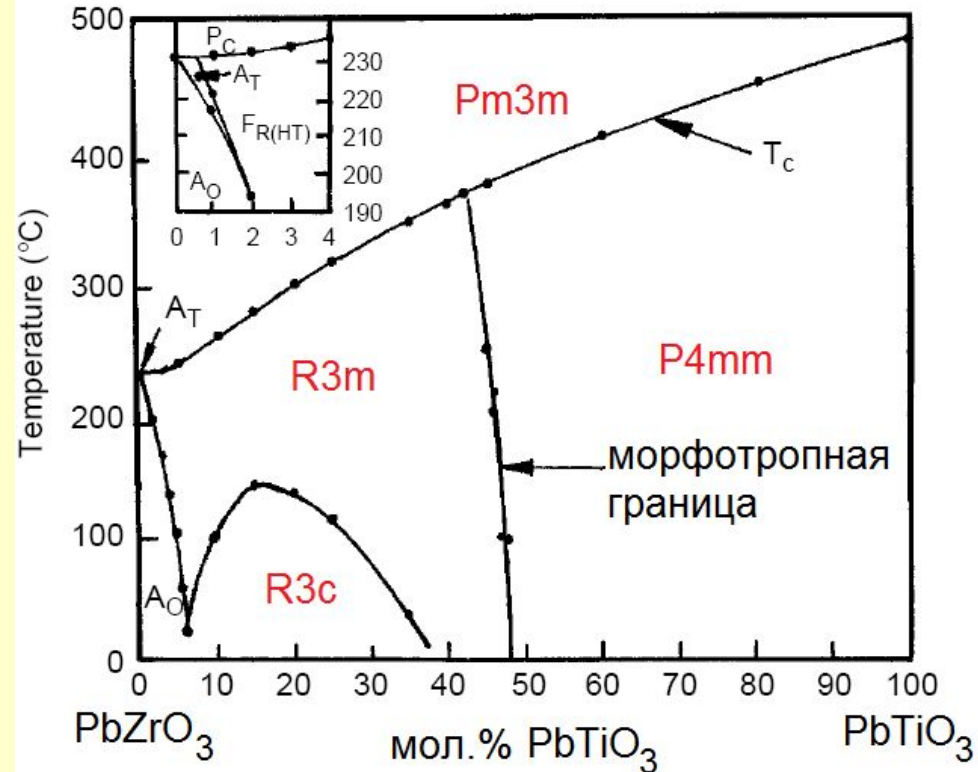
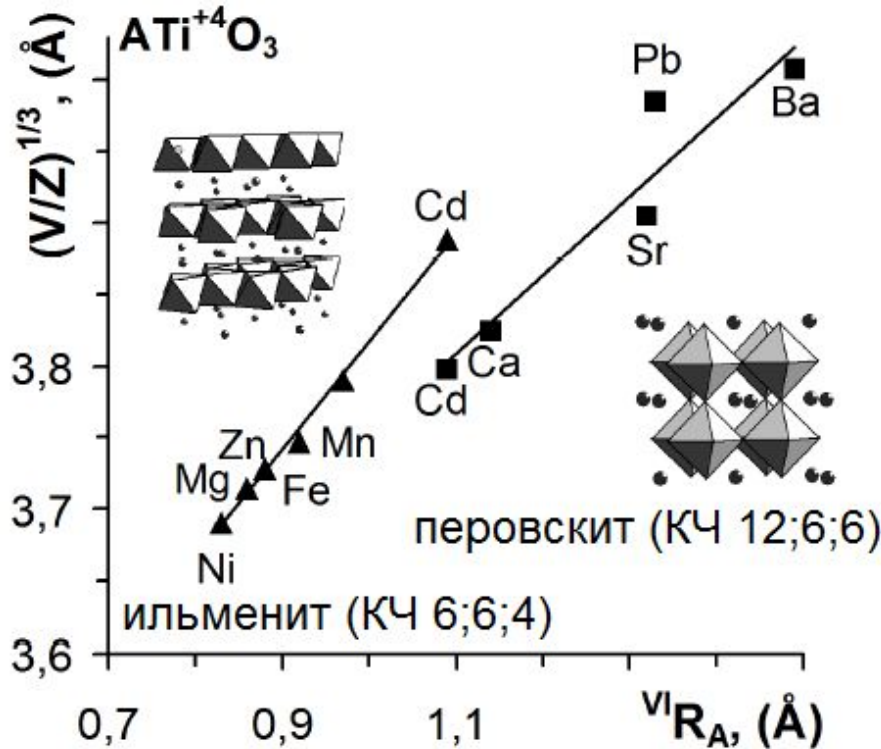
**Полиморфизм** – существование одного и того же *состава* в виде двух или более разных кристаллических фаз. «Существование одного и того же *вещества* в виде двух или более разных кристаллических фаз» можно применять только к молекулярным веществам, где по-разному упакованы одни и те же молекулы:  $\text{S}_8$  или  $\text{H}_2\text{O}$ , и там, где разные структуры топологически одинаковы и отличаются лишь малыми искажениями (как у перовскитных фаз  $\text{BaTiO}_3$   $\text{Pm}3\text{m}$ – $4\text{mm}$ – $\text{Vmm}2$ – $\text{R}3\text{m}$ ) или степенью порядка. Но если разные фазы имеют разную систему связей – это разные вещества. Соответственно, надо различать **фазовые превращения**:

**дисторсионные** – когда общий мотив сохраняется, а изменяется лишь симметрия, как у  $\text{BaTiO}_3$  и других сегнетоэлектриков типа перовскита; **порядок-беспорядок**, как в  $\text{CuZn}$   $\text{Pm}3\text{m}$ – $\text{Im}3\text{m}$  при сохранении размеров ячейки;

**реконструктивные** – когда перестраивается система прочных связей: графит–алмаз (C), анатаз–рутил ( $\text{TiO}_2$ ), кварц–тридимит–стишовит ( $\text{SiO}_2$ ). Кроме того, надо различать **обратимые** превращения (когда у каждой фазы есть p-T область термодинамической стабильности) и **необратимые**.

**Полиптипия** (политипизм) – частный случай полиморфизма, когда фазы построены из одних и тех же блоков, но отличаются способом их укладки. Подробнее – в теме о плотнейших упаковках.

**Морфотропия** – скачкообразное изменение структуры в ряду соединений с однотипной формулой в функции размера переменного компонента. В частном случае – изменение симметрии в ряду твёрдых растворов, например, ЦТС:  $\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$  типа перовскита



На правом рисунке – упрощённая фазовая диаграмма. Фактически морфотропные «границы» – не линии, а области составов, и между  $R3m$  и  $P4mm$  есть промежуточная моноклинная фаза.



**Изоморфизм** – первоначально подразумевалась изоструктурность, но теперь это слово означает способность образовывать *твёрдые растворы замещения*. Для этого нужно, чтобы замещаемые атомы, ионы или атомные группы были близки по размеру и по характеру химической связи, а изоструктурность требуется только для *неограниченной* растворимости. Например,  $\text{NaNbO}_3$  и  $\text{LiNbO}_3$  не изоструктурны, но образуют друг в друге ограниченные твёрдые растворы.  $\text{PbTiO}_3$  и  $\text{PbZrO}_3$  строго изоструктурны только при высоких температурах в кубической фазе, но и при низких температурах образуют широкие области твёрдых растворов, показанные на предыдущем слайде.

# Атомные и ионные радиусы

Атом не имеет чётких границ, поэтому радиус – понятие условное, зависит от способа определения, и всегда нужно уточнять, о каком радиусе идёт речь. Но всё же атомы при образовании связи сближаются на более или менее определённые расстояния, и связи с хлором всегда длиннее, чем с фтором, так что размер имеет смысл.

**Знание радиусов важно для прогноза структур, длины и прочности связей и возможности замещений при легировании материалов.**

Рассмотрим на примере твёрдых растворов в железе, добавки перечислены в порядке возрастания атомных радиусов:

Fe + H, Fe + C – твёрдые растворы внедрения

Fe + B – нет растворимости (атом B слишком велик для внедрения между атомами железа и слишком мал для замещения железа); если и есть продукты взаимодействия, то не растворы, а соединения ( $Fe_2B$ , FeB)

Fe + Si – ограниченный твёрдый раствор замещения (~ до 25% Si)

Fe + Cr – неограниченные твёрдые растворы замещения (0-100% Cr)

Fe + Mo – ограниченный твёрдый раствор замещения (~ до 20% Mo)

Fe + Mg – растворимость ничтожна (атом Mg слишком велик для замещения железа).

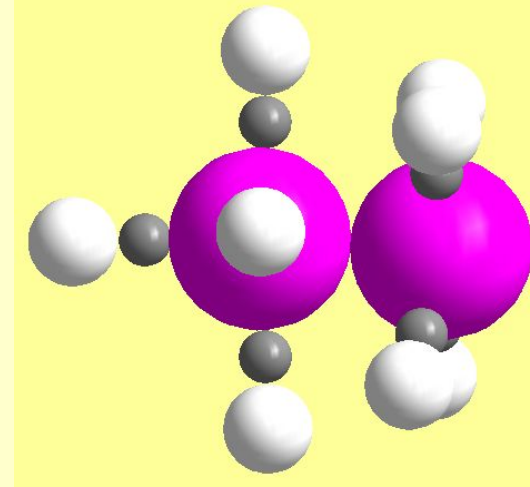
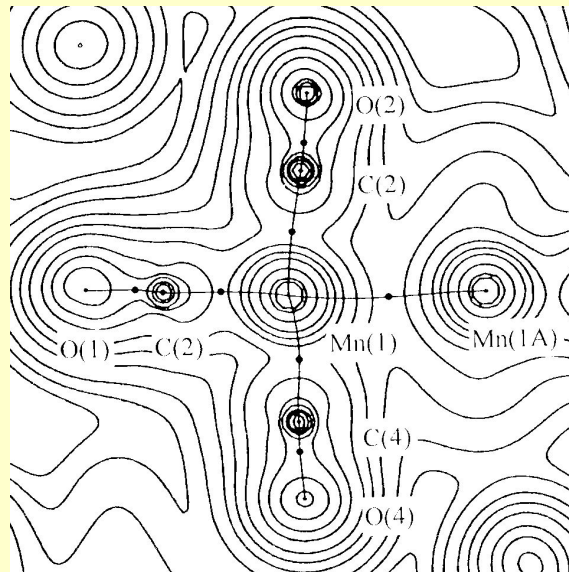
**Отношение радиусов ограничивает возможное число соседей (КЧ).**

**Орбитальный радиус** – расстояние от ядра до самого дальнего максимума электронной плотности заселённой орбитали. Находится путём расчётов: грубо – по правилам Слэтера, точно – методом ССП.

# Эмпирические радиусы

Все остальные радиусы – **эмпирические**, т.е. найдены из опытных данных. При образовании связи электронные оболочки перекрываются, деформируются, и атом перестаёт быть шариком. Тем не менее, радиусы находят на основе модели жёстких сфер.

Реальная карта электронной плотности (данные рентгеноструктурного анализа)



Модель жёстких сфер

Эмпирические радиусы – это величины, подобранные таким образом, что их суммы хорошо соответствуют межъядерным расстояниям:  $L_{MX} = R_M + R_X$ . Найденные по одним расшифрованным структурам, они верно предсказывают средние межъядерные расстояния в других структурах, значит, в них есть смысл. Они зависят от типа связи. Различают ковалентные, металлические, вандерваальсовы (межмолекулярные) и ионные радиусы. Первые три можно определить как половину расстояния между ядрами соседних одинаковых атомов с данной связью.

**Ковалентный** радиус определяют как половину межъядерного расстояния атомов одного элемента, связанных простой ковалентной связью. Например, в молекуле  $\text{Cl}_2$  межъядерное расстояние (длина связи)  $2,00 \text{ \AA}$ , поэтому считается, что ковалентный радиус хлора  $1,00 \text{ \AA}$ . За ковалентный радиус углерода принимается полдлины связи в алмазе или в алканах ( $0,77 \text{ \AA}$ ), но не в графите и не в алкенах. Тогда длина связи C-Cl ожидается  $1,00+0,77=1,77 \text{ \AA}$ , а экспериментально найденные значения (в  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ) –  $1,76 \text{ \AA}$ , т.е. ошибка менее 1%. Для сравнения: сумма **орбитальных** радиусов тех же атомов  $0,73+0,62=1,35 \text{ \AA}$ , т.е. ошибка 23 %.

**Вандерваальсов (межмолекулярный)** радиус – это половина расстояния между ядрами соседних одинаковых атомов разных молекул, т.е. без ковалентной связи. Это расстояние в твёрдых  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClCN}$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  равно  $3,2-3,7 \text{ \AA}$ , поэтому **межмолекулярный** радиус хлора примерно  $1,7 \text{ \AA}$  – гораздо больше ковалентного. Аналогично **металлический** радиус – это половина кратчайшего межъядерного расстояния в простом металле.

Но **ионная** связь между одинаковыми атомами невозможна, поэтому пополам делить нельзя, а как делить – неясно. **Ионные радиусы известны лишь с точностью до постоянного слагаемого**, но это не мешает верно предсказывать расстояния.

1)  $\text{Na}^+$  1.02,  $\text{K}^+$  1.38,  $\text{Ca}^{2+}$  1.00,  $\text{O}^{2-}$  1,40,  $\text{F}^-$  1,33,  $\text{Cl}^-$  1,81  $\text{ \AA}$  **или**

2)  $\text{Na}^+$  1.16,  $\text{K}^+$  1.52,  $\text{Ca}^{2+}$  1.14,  $\text{O}^{2-}$  1,26,  $\text{F}^-$  1,19,  $\text{Cl}^-$  1,67  $\text{ \AA}$  ?

Первый ряд – IR (ионные радиусы) по Шеннону (R.D. Shannon, 1976), второй – его же CR (кристаллические радиусы)

# Закономерности изменения радиусов

Анализируем на основе формулы  $r_{\text{наивер}} = a_0 n^2 / Z^*$ ,

где  $a_0$  – борковский радиус атома водорода ( $0,53 \text{ \AA}$ ),  $n$  – главное квантовое число последнего уровня,  $Z^*$  – эффективный заряд ядра.  $Z^* = Z - K$ , где  $K$  – константа экранирования, учитывающая, как прочие электроны заслоняют внешний электрон от ядра – ослабляют притяжение.

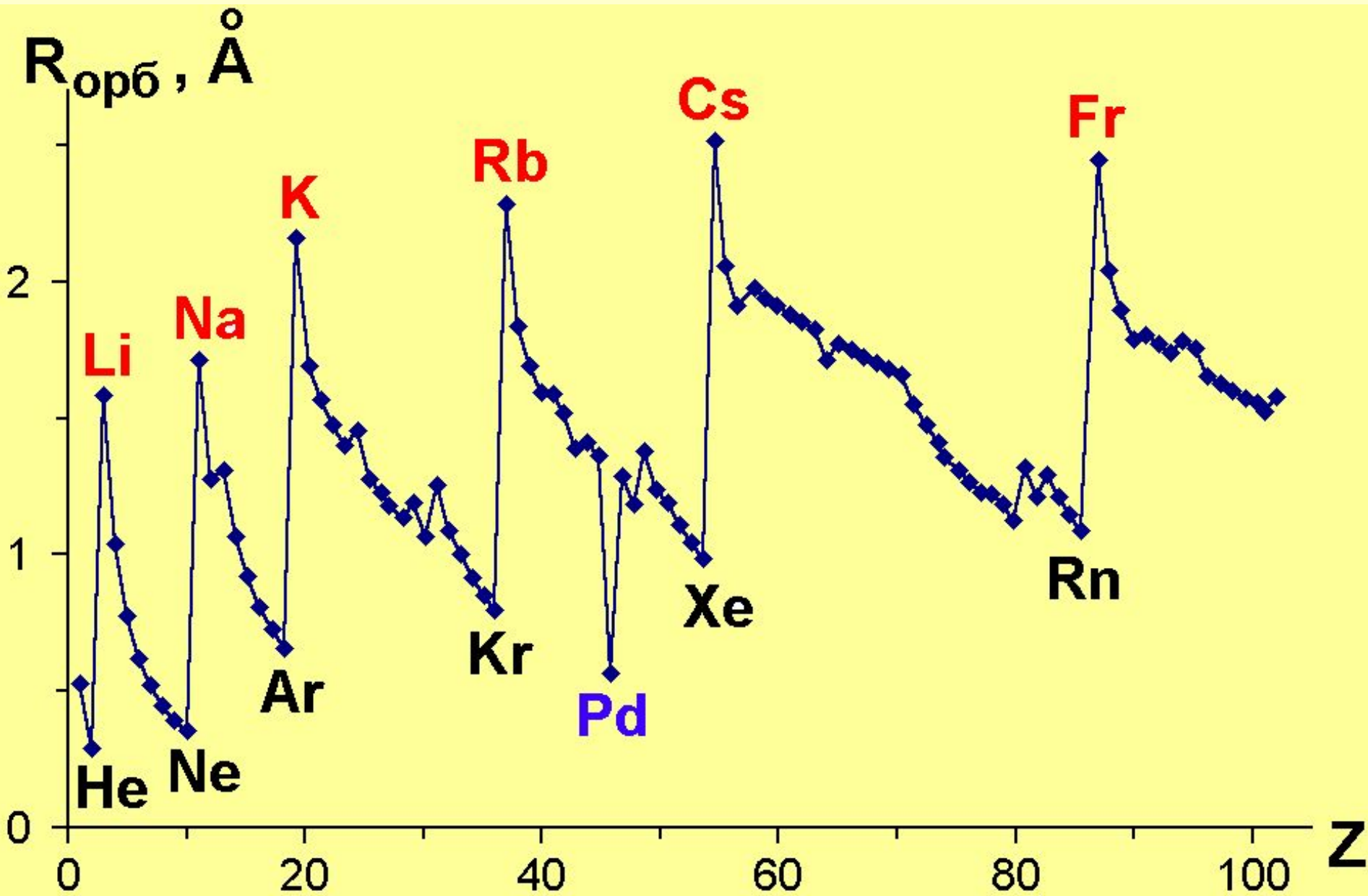
1. При присоединении электрона к атому ( $\text{Cl} + e = \text{Cl}^-$ ) в  $K$  добавляется  $0,35$ , эффективный заряд ядра уменьшается на  $0,35$ , но главное квантовое число не изменяется, поэтому радиус возрастает, но не сильно.

2. При отрыве электрона возможны два варианта: (а) если этот электрон не последний на уровне, то  $n$  не изменяется, и радиус уменьшается не сильно – только из-за возрастания  $Z^*$  на  $0,35$ ; (б) если же отрывается последний электрон, то  $n^2$  и радиус резко уменьшаются. Поэтому для атомов с конфигурацией внешнего уровня  $s^2$  нехарактерна степень окисления  $+1$ . Например,  $2\text{Ca} + \text{Cl}_2 = \text{Ca} + \text{CaCl}_2$ , а не  $2\text{CaCl}$ : ион  $\text{Ca}^+$  ( $4s^1$ ) слишком крупный, поэтому связи слабые, выгоднее отдать второй электрон и получить гораздо меньший  $\text{Ca}^{2+}$  с прочными связями.

**Катион  $\ll$  атома  $<$  аниона**

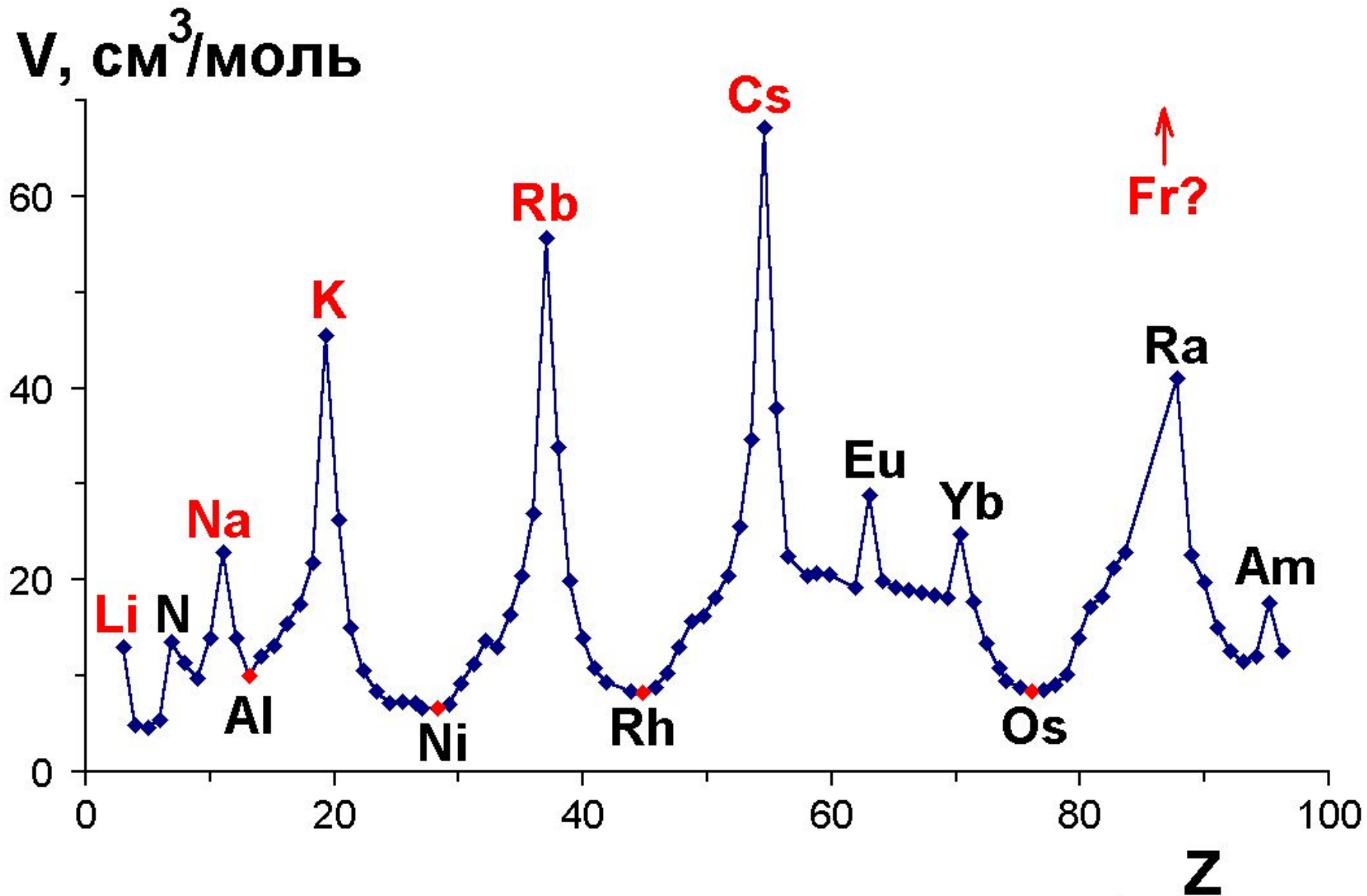
3. По периоду каждый шаг вправо сопровождается ростом  $Z^*$  на  $1 - 0,35 = 0,65$  при постоянном  $n$ , поэтому радиус уменьшается – если не появляется новый подуровень (от  $\text{Mg } 3s^2$  к  $\text{Al } 3s^2 3p^1$  орбитальный радиус слегка растёт) и если нет аномалий из-за корреляции электронов (от  $\text{V } 3d^3 4s^2$  к  $\text{Cr } 3d^5 4s^1$  он тоже растёт). Кроме того, под атомными радиусами обычно подразумевают металлические или ковалентные, а у инертных газов – межмолекулярные, которые гораздо больше, и тогда их атомы – не самые маленькие, а очень большие.

# Изменение орбитальных радиусов по периодической системе



# Атомные объёмы

Атомный объём – это объём одного моля атомов в виде твёрдого простого вещества. Его можно найти, даже не зная структуры:  $V=M/\rho$ .



Атомные объёмы в периоде проходят через минимум, т.к. структуры металлов плотные, а типичных неметаллов – рыхлые молекулярные.

4. При переходе к следующему периоду появляется новый уровень, и радиус резко возрастает, а потом опять начинает уменьшаться. Это и есть периодичность свойств.

5. По подгруппе сверху вниз  $Z^*$  возрастает мало, т.к. рост  $Z$  почти полностью компенсируется добавлением электронов на внутренние уровни, а  $n$  растёт, поэтому радиус увеличивается. Но когда среди добавляемых внутренних электронов много кайносимметричных – слабо экранирующих – то  $Z^*$  возрастает сильнее и противодействует росту радиуса за счёт роста  $n$ . В подгруппах р-элементов при переходе от 3-его периода к 4-му (Cl-Br, S-Se)  $Z$  растёт на 18, а 10 из 18 добавленных внутренних электронов – это слабо экранирующие  $3d^{10}$ , поэтому радиус растёт мало. Аналогично, когда внутри появляется другой слабо экранирующий подуровень –  $4f^{14}$  – радиусы тоже почти не возрастают или даже слегка уменьшаются при переходе от 5 к 6 периоду.

Ковалентные радиусы, Å	$0.64$	$0.99$	$1.14$	$1.33$
	${}^9\text{F}$	${}^{17}\text{Cl}$	${}^{35}\text{Br}$	${}^{53}\text{I}$
Металлические радиусы, Å	$1.64$	$1.81$	$1.87$	$2.03$
	${}^{21}\text{Sc}$	${}^{39}\text{Y}$	${}^{57}\text{La}$	${}^{89}\text{Ac}$
Металлические радиусы, Å	$1.46$	$1.60$	$1.59$	
	${}^{22}\text{Ti}$	${}^{40}\text{Zr}$	${}^{72}\text{Hf}$	



Таким образом, **радиусы зависят от:**

- электронной структуры атома – **положения элемента в Периодической системе;**
- **характера связи:** не путайте вандерваальсовы, ковалентные, металлические и ионные радиусы;
- **степени окисления:** анион > атома > катиона,  $\text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$ ;
- **координационного числа:** чем больше соседей, тем сильнее они отталкиваются, тем больше средняя длина связи, а мы называем это увеличением радиуса;
- у катионов с частично заселённым d-подуровнем – также **от спинового состояния:** при КЧ 6 в низкоспиновом состоянии катион  $\text{Fe}^{2+}$  меньше, чем в высокоспиновом, на  $0.17 \text{ \AA}$ , а это очень значительная величина!
- ионные радиусы также зависят **от выбора системы радиусов.**

Если в каком-то источнике указываются радиусы без соответствующей конкретизации, – это ненадёжные данные.

Суммирование атомных и ионных радиусов, выбранных в соответствии с конкретной ситуацией, позволяет прогнозировать средние межъядерные расстояния с погрешностью не более 5%, а обычно – в пределах 2%. **Но индивидуальные расстояния в координационной группе могут отличаться от среднего, и эти отличия, конечно, нельзя предсказать на основе радиусов.**

# Энергия ионизации и сродство к электрону

Это свойства изолированных (газообразных) атомов, ионов или молекул, измеримые на опыте и важные для понимания химических свойств и характера связей.

Энергия (или потенциал) ионизации  $I$  – это минимальная энергия, **затрачиваемая** для отрыва электрона от атома, иона или молекулы. Первый потенциал ионизации соответствует переходу  $M \rightarrow M^+ + e$ , второй – переходу  $M^+ \rightarrow M^{2+} + e$  и т.д. Естественно, электрон легче всего отрывается с последнего энергетического уровня, но можно определить и потенциалы ионизации внутренних уровней.

$$I_1 = E(M^+) - E(M), \quad I_2 = E(M^{2+}) - E(M^+) \text{ и т.д.}$$

Сродство к электрону (или энергия сродства)  $A$  – это энергия, **выделяющаяся** при присоединении электрона к атому или молекуле. Она далеко не всегда положительна – не все атомы или молекулы склонны захватывать лишний электрон.

## Закономерности изменения энергии ионизации и сродства к электрону

1. Каждый следующий потенциал ионизации больше предыдущего, т.к. возрастает заряд иона, от которого отрываем электрон. Особенно сильно он возрастает, когда электроны начинают отрываться с предыдущего уровня или подуровня. Пример:

$I_1$	$I_2$	$I_3$	$I_4$	$I_5$	$I_6$	$I_7$	
14,5	29,6	47,5	77,5	97,9	552,1	667,0	эВ
15,1	17,9	30,0	20,4	454	115		

В какой группе находится этот элемент? Каковы его валентные подуровни?

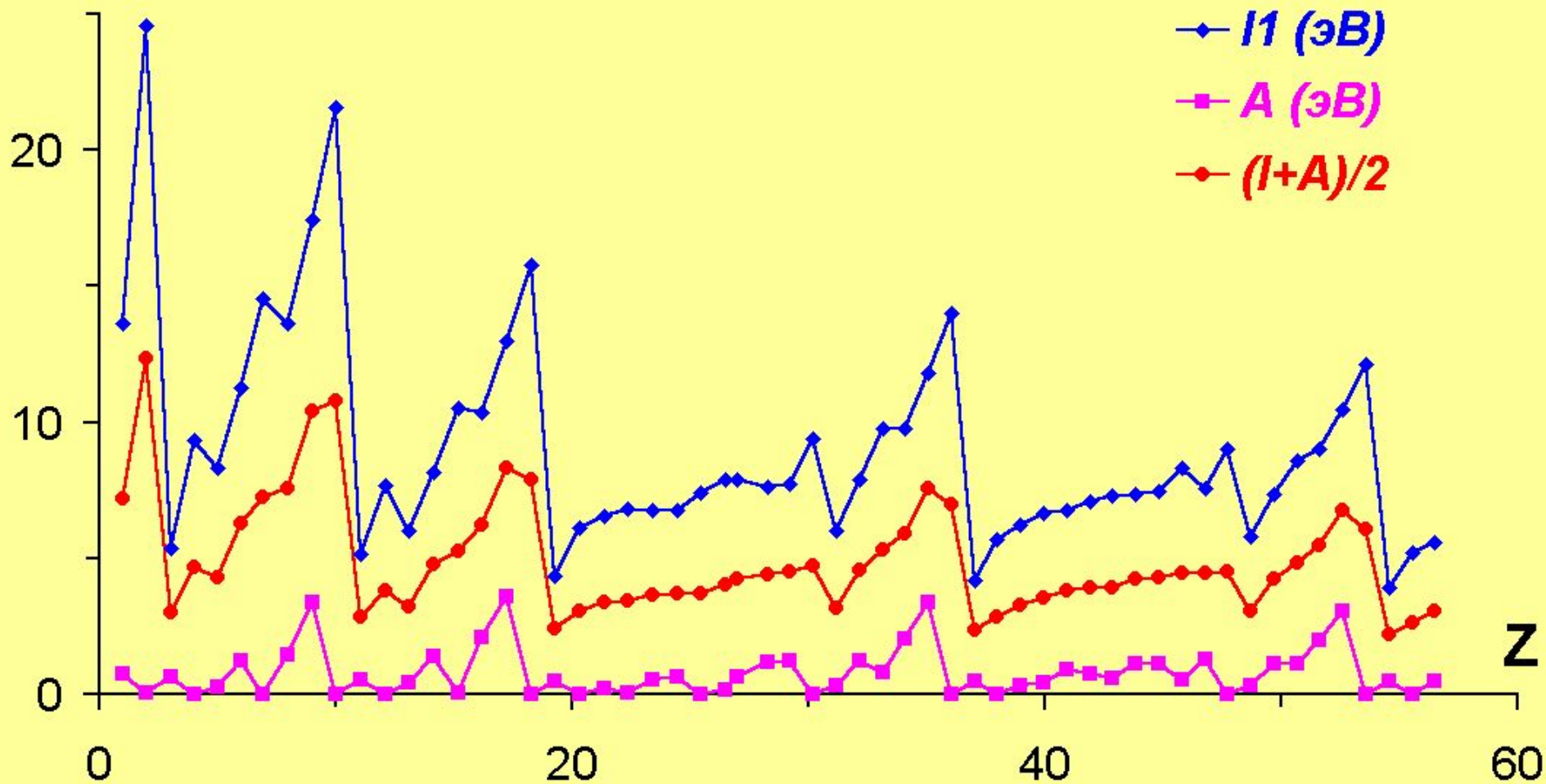
Далее анализируем закономерности изменения  $I$  и  $A$  по периодической системе на основе формулы орбитальной энергии

$$E = -13,6 \text{ эВ } (Z^*/n)^2.$$

2. Как уже обсуждалось, по периоду  $n$  не меняется, а  $Z^*$  растёт, поэтому орбитальная энергия становится всё более отрицательной, и основная тенденция – рост  $I$  и  $A$  по периоду слева направо. Но на самом деле изменение не вполне монотонное из-за появления новых подуровней и особой устойчивости наполовину и полностью заполненных подуровней. Предскажите, где будут отклонения!

Кроме того, в самом конце периода только  $I$  максимален, а сродство к электрону отсутствует, т.к. его некуда принять.

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$I_1$	5,4	9,3	8,3	11,3	14,5	13,6	17,4	21,6
$A$ (эВ)	0,62	-	0,28	1,26	-	1,46	3,40	-

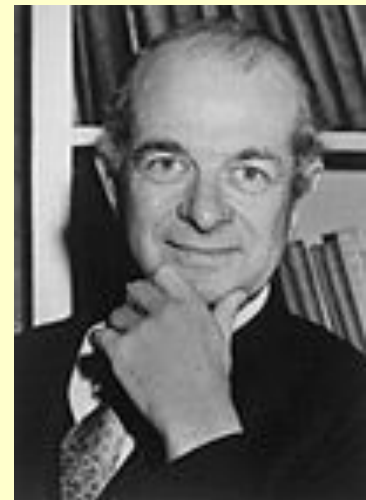


3. При переходе к следующему периоду появляется новый уровень,  $I$  резко уменьшается, а потом опять растёт → периодичность.

4. По подгруппе сверху вниз основная тенденция – уменьшение  $I$  и  $A$  с ростом  $n$ , но есть ряд отклонений, связанных с эффектом проникновения; первые и последующие потенциалы могут меняться в разных направлениях; максимальные  $A$  – в третьем периоде (у Cl, а не F) из-за сильного отталкивания на кайносимметричной (сжатой)  $2p$ -АО.

# Электроотрицательность

Энергия ионизации  $I$  и сродство к электрону  $A$ , взятые по отдельности, не дают ясного представления о свойствах атомов.  $A(\text{Li}) > A(\text{N})$ , но  $\text{Li}^+ \text{N}^{3-}$ . Поэтому Л. Полинг (1901-1994) ввёл понятие **электроотрицательность (ЭО)** – способность атома при образовании связи оттягивать к себе электронную плотность. Это менее чёткое понятие, чем  $I$  или  $A$ , но более полезное. Предложено много шкал ЭО, основанных на разных свойствах: энергии связей, сумме  $I+A$ , полярности связей и др., но все они сходны, значит, отражают нечто объективное.



- 1) По периоду ЭО возрастает слева направо до галогенов.
  - 2) В группах 1-7 и 15-17 ЭО сверху вниз уменьшается, но в группах 8-12 слегка возрастает, а в группах 13-14 имеет минимум в 3 периоде
  - 3) Для данного элемента ЭО возрастает с ростом степени окисления
- На ось нанесены все элементы с  $\text{ЭО} > 2,5$  и лишь малая часть с  $\text{ЭО} < 2,5$

1		2			3		4	
Cs	Li	Be	B	H	C	N	O	F
Ba	Mg	Al	Fe	Au	I	Br	Cl	
		Ti	Ni		S			