Тюменская государственная медицинская академия
Кафедра аналитической и органической химии

Лекция для студентов 1 курса фармацевтического факультета

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

www.calc.ru

Д.И. Менделеев
1834–1907

Периоды	Ряды	I (а б)	II (а б)	III (а б)	IV (а б)	V (а б)	VI (а б)	VII (а б)	VIII б	VIII б	VIII б	VIII а
1	1	H 1 ВОДОРОД 1,008										He 2 ГЕЛИЙ 4,003
2	2	Li 3 ЛИТИЙ 6,941	Be 4 БЕРИЛЛИЙ 9,0122	B 5 БОР 10,811	C 6 УГЛЕРОД 12,011	N 7 АЗОТ 14,007	O 8 КИСЛОРОД 15,999	F 9 ФТОР 18,998				Ne 10 НЕОН 20,179
3	3	Na 11 НАТРИЙ 22,99	Mg 12 МАГНИЙ 24,312	Al 13 АЛЮМИНИЙ 26,092	Si 14 КРЕМНИЙ 28,086	P 15 ФОСФОР 30,974	S 16 СЕРА 32,064	Cl 17 ХЛОР 35,453				Ar 18 АРГОН 39,948
4	4	K 19 КАЛИЙ 39,102	Ca 20 КАЛЬЦИЙ 40,08	21 Sc СКАНДИЙ 44,956	22 Ti ТИТАН 47,956	23 V ВАНАДИЙ 50,941	24 Cr ХРОМ 51,996	25 Mn МАРГАНЕЦ 54,938	26 Fe ЖЕЛЕЗО 55,849	27 Co КОБАЛЬТ 58,933	28 Ni НИКЕЛЬ 58,7	
	5	29 Cu МЕДЬ 63,546	30 Zn ЦИНК 65,37	Ga 31 ГАЛЛИЙ 69,72	Ge 32 ГЕРМАНИЙ 72,59	As 33 МЫШЬЯК 74,922	Se 34 СЕЛЕН 78,96	Br 35 БРОМ 79,904				Kr 36 КРИПТОН 83,8
5	6	Rb 37 РУБИДИЙ 85,468	Sr 38 СТРОНЦИЙ 87,62	39 Y ИТТРИЙ 88,906	40 Zr ЦИРКОНИЙ 91,22	41 Nb НИОБИЙ 92,906	42 Mo МОЛИБДЕН 95,94	43 Tc ТЕХНЕЦИЙ [99]	44 Ru РУТЕНИЙ 101,07	45 Rh РОДИЙ 102,906	46 Pd ПАЛЛАДИЙ 106,4	
	7	47 Ag СЕРЕБРО 107,868	48 Cd КАДМИЙ 112,41	In 49 ИНДИЙ 114,82	Sn 50 ОЛОВО 118,69	Sb 51 СУРЬМА 121,75	Te 52 ТЕЛЛУР 127,6	I 53 ИОД 126,905				Xe 54 КСЕНОН 131,3
6	8	Cs 55 ЦЕЗИЙ 132,905	Ba 56 БАРИЙ 137,34	57–71 ЛАНТАНОИДЫ	72 Hf ГАФНИЙ 178,49	73 Ta ТАНТАЛ 180,948	74 W ВОЛЬФРАМ 183,85	75 Re РЕНИЙ 186,207	76 Os ОСМИЙ 190,2	77 Ir ИРИДИЙ 192,22	78 Pt ПЛАТИНА 195,09	
	9	79 Au ЗОЛОТО 196,967	80 Hg РТУТЬ 200,59	Tl 81 ТАЛЛИЙ 204,37	Pb 82 СВИНЕЦ 207,19	Bi 83 ВИСМУТ 208,98	Po 84 ПОЛОНИЙ [210]	At 85 АСТАТ [210]				Rn 86 РАДОН [222]
7	10	Fr 87 ФРАНЦИЙ [223]	Ra 88 РАДИЙ [226]	89–103 АКТИНОИДЫ	104 Rf РЕЗЕРФОРДИЙ [261]	105 Db ДУБНИЙ [262]	106 Sg СИБОРГИЙ [263]	107 Bh БОРИЙ [262]	108 Hn ХАНИЙ [265]	109 Mt МЕЙТНЕРИЙ	110	
ВЫСШИЕ ОКСИДЫ		R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4			
ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ					RH_4	RH_3	H_2R	HR				

Л А Н Т А Н О И Д Ы

57 La ЛАНТАН 138,906	58 Ce ЦЕРИЙ 140,12	59 Pr ПРАЗЕОДИМ 140,908	60 Nd НЕОДИМ 144,24	61 Pm ПРОМЕТИЙ [145]	62 Sm САМАРИЙ 150,4	63 Eu ЕВРОПИЙ 151,96	64 Gd ГАДОЛИНИЙ 157,25	65 Tb ТЕРБИЙ 158,926	66 Dy ДИСПРОЗИЙ 162,5	67 Ho ГОЛЬМИЙ 164,93	68 Er ЭРБИЙ 167,26	69 Tm ТУЛИЙ 168,934	70 Yb ИТТЕРБИЙ 173,04	71 Lu ЛЮТЕЦИЙ 174,97

А К Т И Н О И Д Ы

89 Ac АКТИНИЙ [227]	90 Th ТОРИЙ 232,038	91 Pa ПРОТАКТИНИЙ [231]	92 U УРАН 238,29	93 Np НЕПТУНИЙ [237]	94 Pu ПЛУТОНИЙ [244]	95 Am АМЕРИЦИЙ [243]	96 Cm КЮРИЙ [247]	97 Bk БЕРКЛИЙ [247]	98 Cf КАЛИФОРНИЙ [251]	99 Es ЭЙНШТЕЙНИЙ [254]	100 Fm ФЕРМИЙ [257]	101 Md МЕНДЕЛЕВИЙ [256]	102 No НОБЕЛИЙ [259]	103 Lr ЛОУРЕНСИЙ [260]

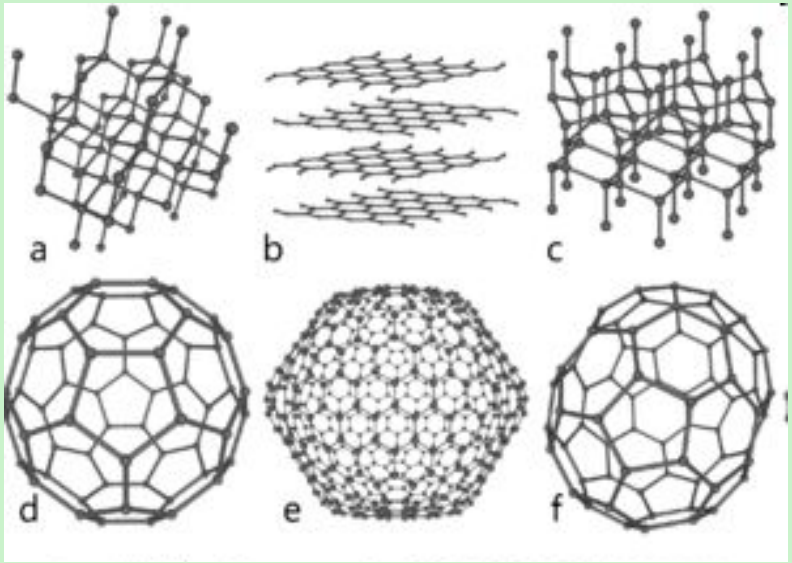
СИМВОЛ ЭЛЕМЕНТА — Rb
ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР — 37
НАЗВАНИЕ ЭЛЕМЕНТА — РУБИДИЙ
ОТНОСИТЕЛЬНАЯ АТОМНАЯ МАССА — 85,468
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО СЛОЯМ — 1, 8, 18, 8, 2

s-элементы
p-элементы
d-элементы
f-элементы

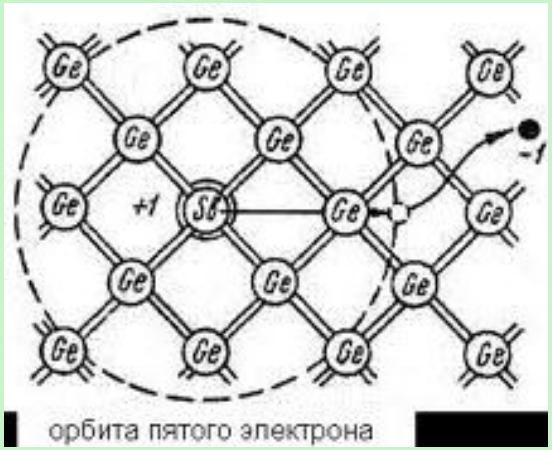
C, Si, Ge, Sn и Pb - p-элементы IV группы периодической системы.

В соответствии с эл. конфигур. элементы IV А-группы делят на: типические (C и Si) и подгруппу германия (Ge, Sn и Pb).

Общая электронная формула ns^2np^2 , а в возбужденном - ns^1np^3. Степени окисления данных элементов +2 и +4.



В ряду C, Si, Ge, Sn и Pb наблюдается увеличение радиусов атомов с возрастанием порядкового номера, а следовательно усиление металлических и ослабление неметаллических свойств (C, Si - неMe, а Ge, Sn и Pb – Me). В электрохимическом ряду напряжения металлов Sn и Pb расположены перед H, а Ge – после, поэтому он в отличие от Sn и Pb не взаимодействует с разбавленными кислотами (HCl, H_2SO_4).



Характеристики атомов элементов IVA - группы

Характеристики	C	Si	Ge	Sn	Pb
Атомная масса	12,01	28,085	72,5	118,6	207,2
Валентные электроны	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$4s^2 4p^2$	$5s^2 5p^2$	$6s^2 6p^2$
Радиус атома, нм	0,077	0,134	0,139	0,158	0,175
Энергия ионизации атома, кДж/моль	1086	787	762	709	716
Относительная электроотрицательность	2,5	1,9	2,01	1,7	1,6

Сокращенные электронные формулы элементов:

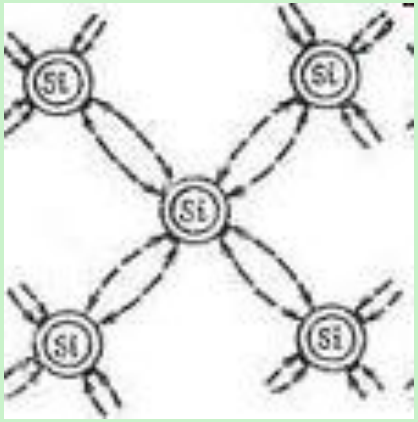
C [He] $2s^2 2p^2$

Si [Ne] $3s^2 3p2$

Ge [Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^2$

Sn [Kr] $5s^2 4d^{10} 5p^2$

Pb [Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$

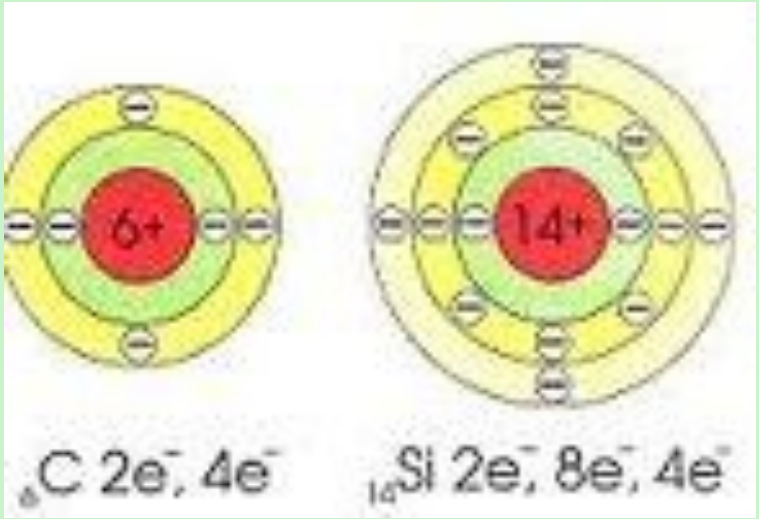


Степени окисления:

C - -4;-3; -2;-1; 0;+1; +2;+3; +4,

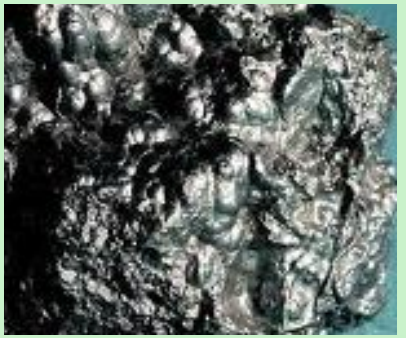
Si – 4; 0; +4;

Ge, Sn, Pb - 0; +2; +4.



УГЛЕРОД

Углерод - элемент, известный с древнейших времен. Современное название было дано в 1787г. Элемент не принадлежит к самым распространенным, его кларк составляет 0,14%. В природе: в св. виде (алмазы, графит, карбины), входит в состав нефти, ископаемых углей (каменные и бурые угли, торф). Минералы: $CaCO_3$ - кальцит, мел, мрамор, известь; $MgCO_3*CaCO_3$ - доломит; $MgCO_3$ - магнезит; С - алмаз, графит, древесный уголь, карбин.



C в виде 3-х аллотропных модификаций:

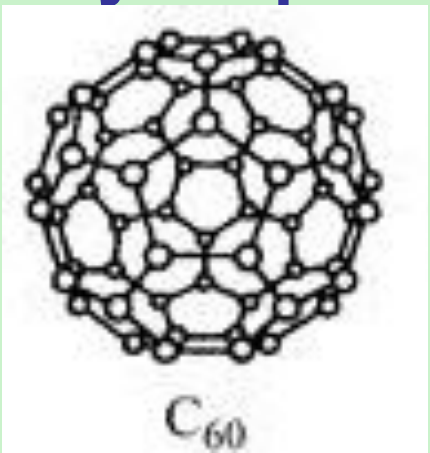
алмаз (sp^3) – куб. структура, тверд., диэлектрические свойства;

графит (sp^2) - гексагональная из шестичл. колец, мягк., электропр., легко расслаивается;

карбин (sp) – гексагон. из прямолин. цепочек, черный порошок, полупроводник;

фуллерен (sp^2) – C60; C80 обладает сверхпроводимостью, темно-коричневой окраской.

Химическая активность от Алмаза до Фуллерена возрастает



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА:

1) при нагревании: $2C + O_{2\ (нед.)} \rightarrow 2CO$

$C + O_2\ (изб.) \rightarrow CO_2$

2) + с галогенами: $C + 2F_2 \rightarrow CF_4\ (CF_4, C_2F_6)$

$C + 2Br_2 \rightarrow CBr_4$

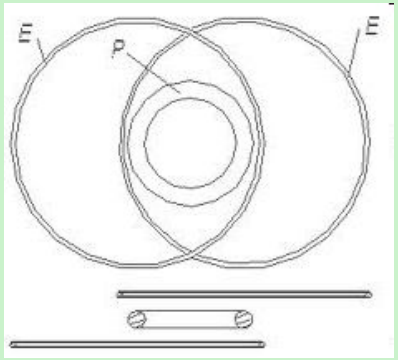
3) + с кремнием: $C + Si \rightarrow CSi$

4) + с серой: $4C + S_8 \rightarrow 4CS_2$ (сероуглерод - летуч, б/цв., яд. жид. с неприятным запахом, tкип. 46 ^{0}C.)

$CS_2 + 3O_2 \rightarrow CO_2 + 2SO_2$

$K_2S + CS_2 \rightarrow K_2[CS_3]$

5) + Me (карбиды): $Ca + 2\ C \rightarrow CaC_2$



$3\ Mg + C \rightarrow Mg_3C$

6) + с H_2 при tэлектр. дуги:

$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$

1) + с H_2O (вод. пары ч/з раскаленный уголь):

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$ (водяной газ)

$$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$$

2) + с оксидами Ме и неМе: $CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO$

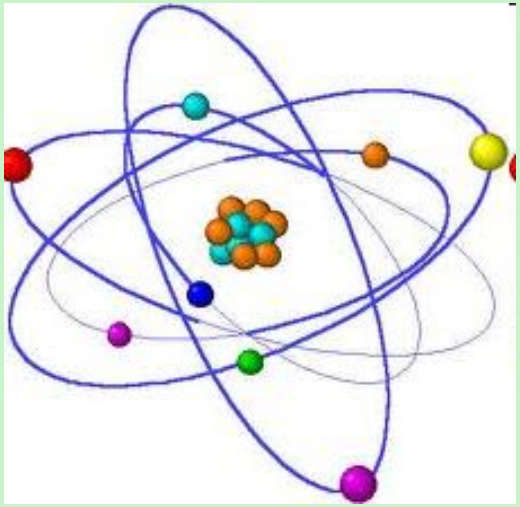
$$C + CO_2 \rightarrow 2CO$$

3) + с кислотами:

$$C + 2H_2SO_{4\ (конц.)} \rightarrow CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$$

$$C + 4HNO_{3\ (конц.)} \rightarrow CO_2 + 4NO_2 + 2H_2O$$

4) разб. и распл. р-ры кислот и щелочей на С не действуют.



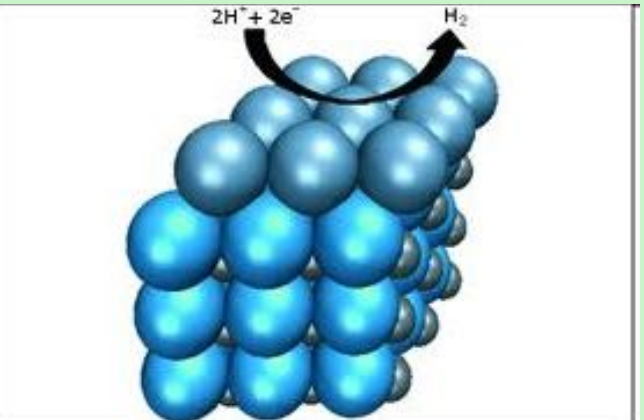
Карбиды: 1) ковалентные (CH_4, SiC, B_4C_3);
2) ионно-ковалентн. (Al_4C_3, CaC_2, Cu_2C_2, Ag_2C_2 - кристалл., солепод., разлаг. H_2O и разб. кислотами):

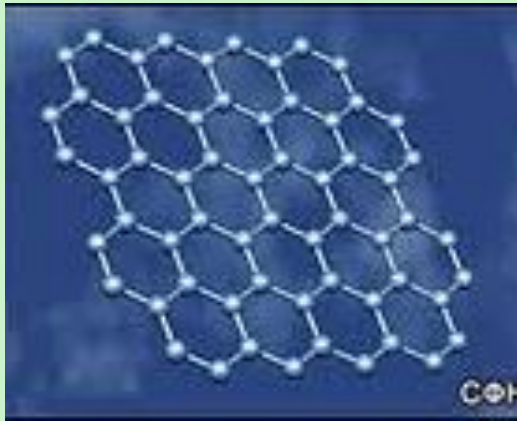
$$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4$$

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

3) Металлические (Fe_3C, Mn_3C, Cr_3C_2 – тв., жаропр., стойки к коррозии).

CO - оксид С (II), монооксид, угарный газ. Без цв. и зап., токсичен. Молекула изоэлектронна молекуле азота. Несолеобрузующий оксид, хим. инертен.





Восстановительные св-ва: $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$

$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$

$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$ – **фосген**

$COCl_2 + H_2O \rightarrow 2HCl + CO_2$

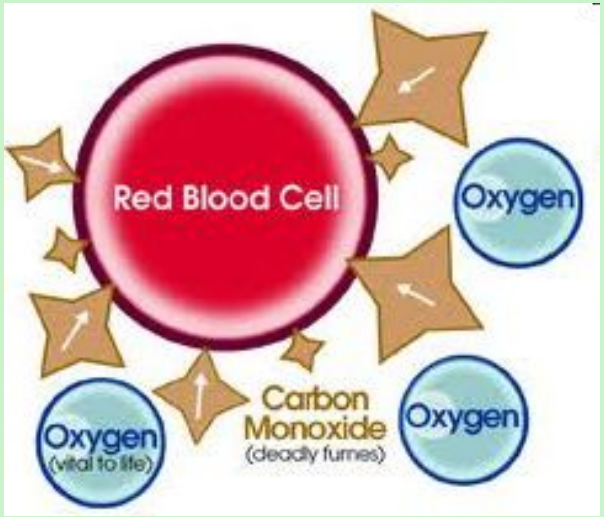
Получение: $HCOOH \rightarrow CO + H_2O$

$H_2C_2O_4 \rightarrow CO + CO_2 + H_2O$

$K_4[Fe(CN)_6] + 6H_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow FeSO_4 + 2K_2SO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6CO$

Молекула CO – как лиганд, в карбониловых комплексах: $Fe(CO)_5$ – пентакарбонил железа $Cr(CO)_6$ – гексакарбонил хрома

В карбонилах Me 2 механизма связи: сигма-донорно-акцепторный, пи-дативный (CO – донор электронов за счет св. орбиталей CO и d-электронных пар). Они токсичны. Отравление вызвано тем, что CO + Fe (II) в геме более устойч. соед., чем O_2



$CO + NH_3 \rightarrow H_2O +$ **HCN – циановодород, в р-ре цианистоводородная (синильная) кислота, летуч. б/цв жид., сл. кислота, в водном растворе ассоциирована за счет:** $HCN + 2H_2O \rightarrow HCOONH_4$

Соли – цианиды (KCN, NaCN)

Гидролиз (написать самим),

На воздухе разлагаются:

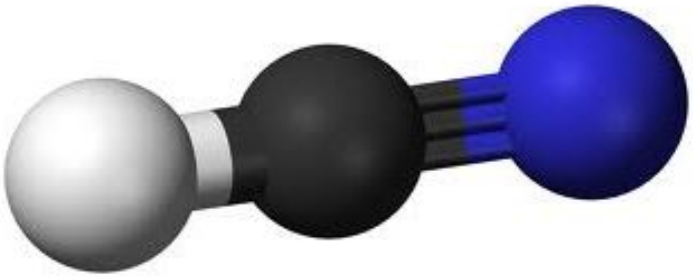
$2KCN + CO_2 + H_2O \rightarrow K_2CO_3 + 2HCN$

Как вос-ли: $2KCN + O_2 \rightarrow 2KCNO$ **(цианат калия)**

$KCN + S \rightarrow KSCN$ **(тиоцианат калия)**

В комплексах: $K_4[Fe(CN)_6]$ **– жел. кров. соль,**

$K_3[Fe(CN)_6]$ **– красн. кров. соль.**



В орг. Синтезе, добыче Au:

$4Au + 8CN^- + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4[Au(CN)_2]^- + 4OH^-$

Токсичны - к паралич дых. (конц. > 0,0003мг/л).

HSCN – тиоцианат водорода – б/цв, неустойч, маслянистая жидкость.

По силе = HCl.

Соли – (как реактив на Fe^{3+}, окраски тканей):

$KCN + S \rightarrow KSCN$ (сплавление)

CO_2 - оксид C (IV), диоксид, углекислый газ. Без цв. и зап., тяжелее воздуха в 1,5 раза. При сил. охлажд. - кристаллы (сухой лед), возгоняется при t низких - 78град. Ядовит при > 15% в воздухе.

Кисл. оксид: $CO_2 + 2KOH \rightarrow K_2CO_3 + H_2O$

$Ba(OH)_2 + 2CO_2 \rightarrow Ba(HCO_3)_2$

При t=25^0 С 1% растворим в H_2O (в 1л H_2O - 0,76л CO_2): $CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$

(при t >700^0 С): $2CO_2 \rightarrow 2CO + O_2$

$CO_2 + 2NH_4OH_{(конц.)} \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + H_2O$

$CO_2 + NH_4OH_{(разб.)} \rightarrow NH_4HCO_3$

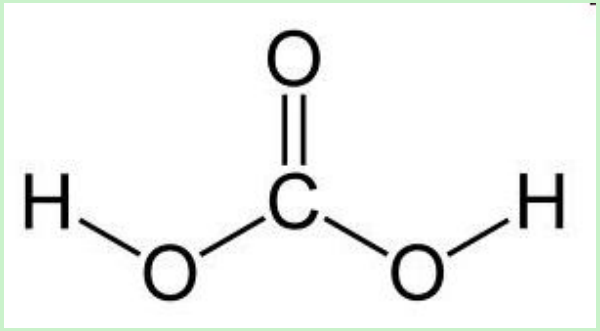
Получение: 1) в пром. - обжиг известняка:

$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

2) в лаборатории - в аппарате Киппа:

$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$

H_2CO_3 - угольная кислота: $K_1(H_2CO_3) = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_2(H_2CO_3) = 4,8 \cdot 10^{-4}$



Соли: карбонаты (Na_2CO_3), гидрокарбонаты ($NaHCO_3$). В р-ре гидролиз. При нагревании соед. щел. Ме плавятся без разл., остальные - разлагаются (исключение: $Li_2CO_3 \rightarrow Li_2O + CO_2$)

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

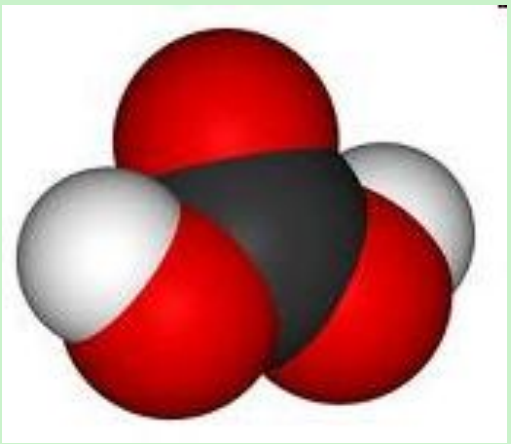
$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Окис-е св-ва: $CO_2 + 2Ca \rightarrow 2CaO + C$

$$CO_2 + C \rightarrow 2CO$$

$$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$$

Галогениды: CF_4, CCl_4, CBr_4, CJ_4, CF_2Cl_2 - фреон, хладон 12



Кремний

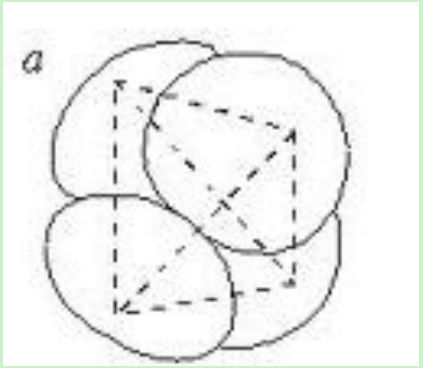
Получен в 1823г. Берцилиусом, 3 элем. по распр. после (O и H), кларк – 16,7% SiO – кремнезем, песок.

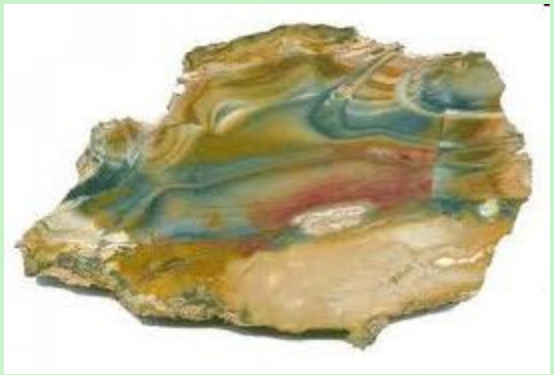
Получение: $SiO_2 + 2Mg \rightarrow Si + 2MgO$

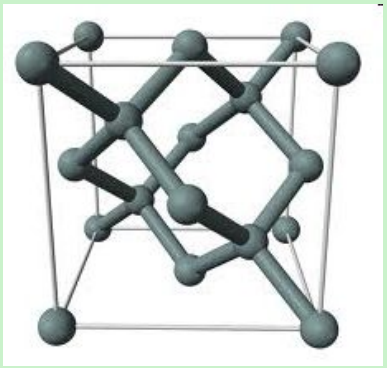
$SiCl_4 + 2Zn \rightarrow Si + 2ZnCl_2$

2 аллотр. модиф.: 1)Алмазоподобная (sp^3) куб., тв., тугопл., темно-серого цвета, имеет Ме вид, хим. инертна.

2)Аморфная (графитоподобная) - бурый порошок. Эта модификация более активна.







1) при tкомн + лишь со F_2: $Si + 2Cl_2 \rightarrow SiCl_4$ (400^0 C)

$Si + O_2 \rightarrow SiO_2$ ($600\ ^0C$)

$3Si + 2N_2 \rightarrow Si_3 + N_4$ ($1000\ ^0C$)

$Si + C \rightarrow SiC$ ($2000\ ^0C$)

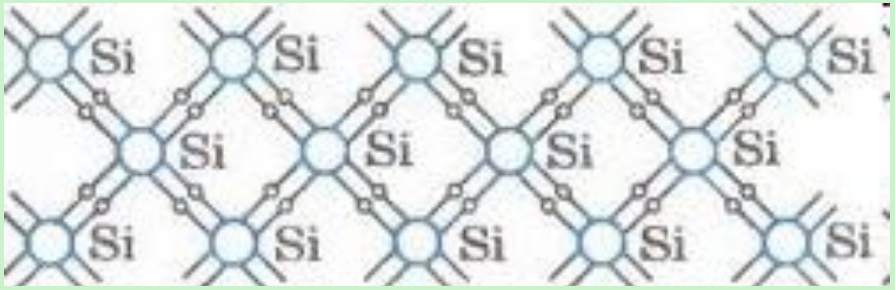
2) + Me (Mg, Ca, Cu, Fe, Pt) - *силициды*:

$2Mg + Si \rightarrow Mg_2Si$

3) $Si + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2SiO_3 + 2H_2$

4)Гидролиз: $Si + 3H_2O$ (г) $\rightarrow H_2SiO_3 + 2H_2$

5) + кислотами не взаимод., кроме смеси HF и HNO_3: $3Si + 4HNO_3 + 18HF \rightarrow 3H_2SiF_6 + 4NO + 8H_2O$



SiH_4 - гидрид кремния, силан.

Получение: $Mg_2Si + 4HCl \rightarrow 2MgCl_2 + SiH_4$

$Mg_2Si + 4H_2O \rightarrow 2Mg(OH)_2 + SiH_4$

Силаны - общая формула Si_nH_{2n+2}

SiH_4, Si_2H_6 - газ, Si_3H_8 - жид, Si_4H_{10} – тв. в-во.

Имеют хвойный зап., токсичны, неустойчивы:

$SiH_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4H_2$

$SiH_4 + 2O_2 \rightarrow SiO_2 + 2H_2O$

$SiH_4 + 4Cl_2 \rightarrow SiCl_4 + 4HCl$

$SiH_4 + 2KOH + H_2O \rightarrow K_2SiO_3 + 4H_2$

$SiH_4 + 4Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O \rightarrow H_2SiO_3 + 8FeSO_4 + 4H_2SO_4$

SiO_2 - оксид Si (IV), кварц, кремнезем, кремневый ангидрид. В земной коре в виде горного хрусталя, опала, аметиста, агата и яшмы.

В воде практически н/раств.

+ только HF: $SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$

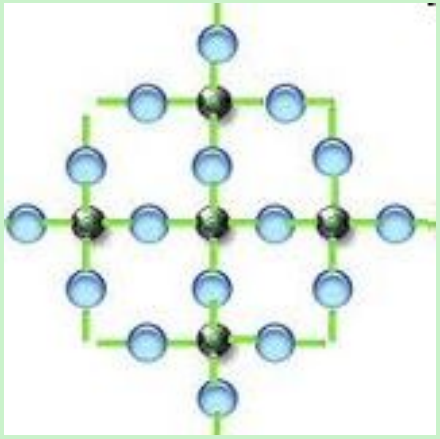
Медленно + со щелочами:

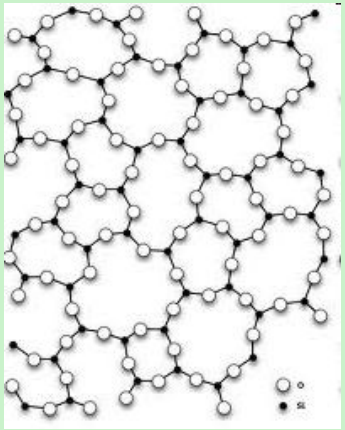
$$SiO_2 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$$

$$SiO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaSiO_3 + H_2O$$

H_4SiO_4 - ортокремневая кислота

H_2SiO_3 - метакремниевая кислота





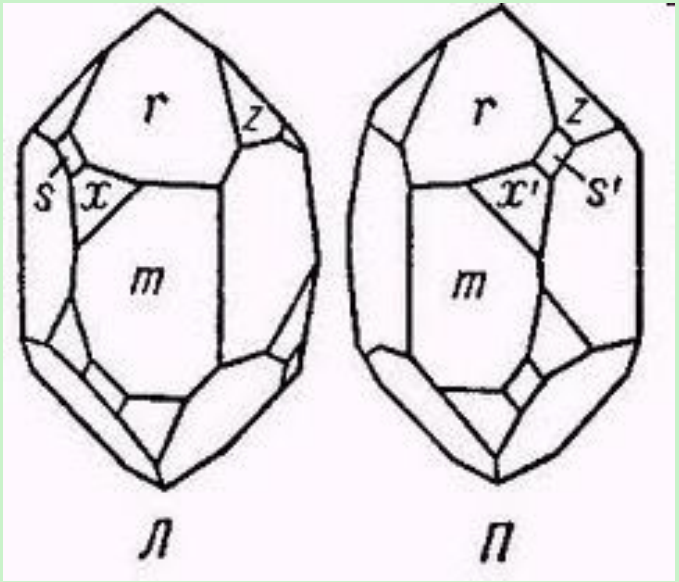
Слабая кислота $K_I(H_4SiO_4) = 1{,}3 \cdot 10^{-10}$

H_2SiO_3 **– студенист. в-во, полимер.**

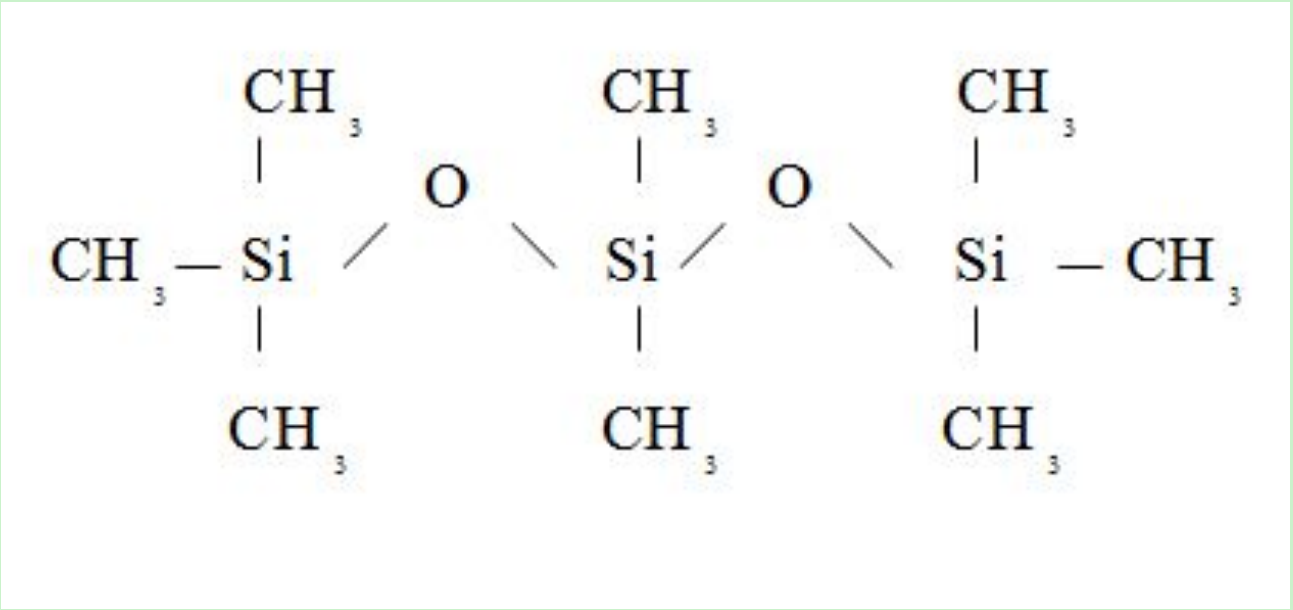
Термически неустойчиво: $H_2SiO_3 \rightarrow H_2O + SiO_2$

$Na_2SiO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2SiO_3$

Соли - силикаты. В водном р-ре сильный гидролиз. При хранении образуются поликремневые кислоты $H_2Si_2O_5$.

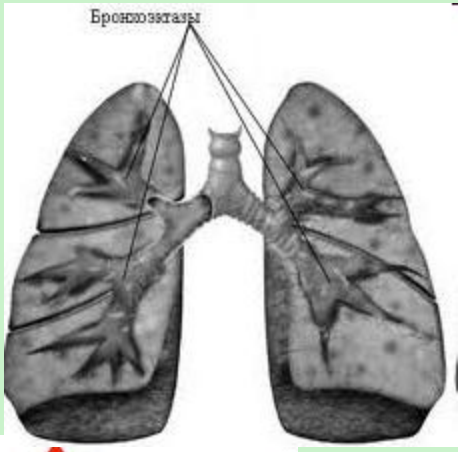


Кроме неорганических соединений значительный интерес представляют кремнийорганические соединения - силиконы.



Биологическое применение

Углерод играет огромную роль в жизни человека. Он основа всех живых организмов. Источником углерода для живых организмов обычно является CO_2 из атмосферы или воды. Биологический цикл углерода заканчивается либо окислением и возвращением в атмосферу, либо захоронением в виде угля или нефти. В виде ископаемого топлива — один из важнейших источников энергии для человечества. Углерод поступает в окружающую среду в виде сажи в составе выхлопных газов автотранспорта, при сжигании угля на ТЭС, при открытых разработках угля, подземной его газификации, получении угольных концентратов и др. С газоаэрозольными выбросами в атмосферу поступает высокое содержание углерода, что ведет к заболеванию верхних дыхательных путей и легких. Профессиональные заболевания — в основном антракоз и пылевой бронхит.



Биологическое применение

Графит используется в карандашной промышленности.

Алмаз, благодаря исключительной твердости, незаменимый абразивный материал. Кроме алмазы — бриллианты используются в качестве драгоценных камней в ювелирных украшениях. Его исключительно высокая теплопроводность (до 2000 Вт/м·К) делает его перспективным материалом для полупроводниковой техники в качестве подложек для процессоров.

В фармакологии и медицине широко используются различные соединения углерода — производные угольной кислоты и карбоновых кислот, различные гетероциклы, полимеры и другие соединения. Так, карболен (активированный уголь), применяется для абсорбции и выведения из организма различных токсинов; графит (в виде мазей) — для лечения кожных заболеваний; радиоактивные изотопы углерода — для научных исследований (радиоуглеродный анализ).

Биологическое применение

Кремневая кислота неустойчива, образует золи, гели. Ее высушиванием получают силикагель - пористый продукт, используемый в качестве сорбента в хроматографии. Широкое использование цеолитов в качестве ионообменников и молекулярных сит.

Si входит в состав опорных образований у растений и скелетных — у животных. Он концентрирует морские организмы — диатомовые водоросли, радиолярии, губки; хвощи и злаки, в первую очередь — подсемейства Бамбуков и Рисовидных, в том числе — рис посевной.

Биологическое применение

Мышечная ткань человека содержит 2% кремния, костная ткань — 4%, кровь — 3,9 мг/л. С пищей в организм человека ежедневно поступает до 1 г кремния.

Соединения кремния относительно нетоксичны. Но очень опасно вдыхание высокодисперсных частиц как силикатов, так и диоксида кремния, при взрывных работах, при долблении пород в шахтах, при работе пескоструйных аппаратов и т. д. Микрочастицы SiO_2, попавшие в лёгкие, кристаллизуются в них, а возникающие кристаллики разрушают лёгочную ткань и вызывают тяжёлую болезнь — силикоз. Чтобы не допустить попадания в лёгкие опасной пыли, следует использовать для защиты органов дыхания респиратор.

Спасибо за внимание!!!