

**МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ПЯТИГОРСКИЙ МЕДИКО-ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ –  
ФИЛИАЛ ФГБОУ ВО «ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ» МИНЗДРАВА РОССИИ**

Кафедра неорганической, физической и коллоидной химии

**В.А. Компанцев, Л.П. Гокжаева, Л.И. Щербакова,  
Н.С. Зяблицева, А.Л. Белоусова**

**ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Учебное пособие  
для студентов фармацевтического колледжа

Пятигорск 2019

УДК 542+546 (076)

ББК 24.12

К637

**Рецензент:** зав. кафедрой аналитической химии Пятигорского медико-фармацевтического института – филиала ФГБОУ ВО ВолгГМУ Минздрава России, кандидат химических наук, доцент В.П. Зайцев

В.А. Компанцев, Л.П. Гокжаева, Л.И. Щербакова, Н.С. Зяблицева,  
А.Л. Белоусова

К637 Общая и неорганическая химия: учебное пособие для студентов фармацевтического колледжа / В.А. Компанцев [и др.]. – Пятигорск: ПМФИ – филиал ВолгГМУ, 2019. – 196 с.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлению подготовки среднего специального образования «Фармация», разработано в соответствии с ФГОС по специальности 33.02.01 «Фармация».

Целью учебного пособия является формирование основ профессиональных компетенций, необходимых студентам фармацевтического колледжа при изучении дисциплины «Общая и неорганическая химия».

УДК 542+546 (076)

ББК 24.12

Печатается по решению ЦМК Пятигорского медико-фармацевтического института – филиала ФГБОУ ВО ВолгГМУ Минздрава России (протокол № 1 от 30 августа 2019 года).

© Пятигорский медико-фармацевтический институт – филиал ФГБОУ ВО ВолгГМУ Минздрава России, 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>Раздел I. Строение вещества</b> .....	6
<i>Тема: Номенклатура и классификация неорганических соединений</i> .....	6
<i>Тема: Строение электронных оболочек атомов. Периодический закон и периодическая система элементов Д. И. Менделеева</i> .....	17
<i>Тема: Виды химической связи: ковалентная (полярная и неполярная), ионная, металлическая и водородная</i> .....	32
<i>Тема: Комплексные соединения</i> .....	45
<b>Раздел II. Основы теории химических процессов</b> .....	52
<i>Тема: Скорость химических реакций</i> .....	52
<i>Тема: Химическое равновесие</i> .....	57
<i>Тема: Окислительно-восстановительные реакции</i> .....	60
<b>Раздел III. Учение о растворах. Равновесные процессы в растворах электролитов</b> .....	66
<i>Тема: Растворы, способы выражения состава растворов</i> .....	66
<i>Тема: Равновесные процессы в растворах электролитов. Теория электролитической диссоциации</i> .....	73
<i>Тема: Гидролиз солей</i> .....	79
<b>Раздел IV. Химия элементов</b> .....	85
<b>Глава I: s-Элементы</b> .....	86
<i>Тема: s-Элементы I и II группы</i> .....	86
<b>Глава II: d-Элементы</b> .....	94
<i>Тема: d-Элементы VI группы</i> .....	95
Хром.....	95
<i>Тема: d-Элементы VII группы</i> .....	98
Марганец .....	98
<i>Тема: d-Элементы VIII группы</i> .....	103
Железо .....	104
<i>Тема: d-Элементы I группы</i> .....	109
Медь.....	109
Серебро.....	112
<i>Тема: d-Элементы II группы</i> .....	115
Цинк .....	116
Ртуть .....	118
<b>Глава III: p-Элементы</b> .....	122

<i>Тема: р-Элементы III группы</i> .....	122
<i>Бор</i> .....	123
<i>Алюминий</i> .....	125
<i>Тема: р-Элементы IV группы</i> .....	130
<i>Углерод</i> .....	131
<i>Кремний</i> .....	136
<i>Тема: р-Элементы V группы</i> .....	140
<i>Азот</i> .....	140
<i>Фосфор</i> .....	148
<i>Тема: р-Элементы VI группы</i> .....	153
<i>Кислород</i> .....	153
<i>Сера</i> .....	157
<i>Тема: р-Элементы VII группы</i> .....	169
<i>Фтор, хлор, бром, йод</i> .....	169
<b>Приложение</b> .....	187
<b>Литература</b> .....	195

## **ВВЕДЕНИЕ**

Объектом изучения химии является вещество. Вещество – материальная система, дискретные частицы которой характеризуются конечной массой покоя. Различают физические и химические виды вещества. Под химическим видом вещества понимают атомы, молекулы, ионы, ионные кристаллы, радикалы, молекулы полимеров. Именно их и изучает химия. Вещества, используемые в химической практике, называются реактивами. К реактивам предъявляются определенные требования, которые нормируются техническими условиями или государственными стандартами. В РФ для реактивов по степени чистоты установлены квалификации:

**«чистый» (ч.)** – реактивы имеют до 0,1% примесей, применяются в учебных и производственных лабораториях;

**«чистый для анализа» (ч. д. а.)** – общее количество примесей не превышает 0,07%, реактивы применяются для аналитических работ, выполняемых с большой точностью;

**«химически чистый» (х. ч.)** – количество примесей не более 0,03%, эти реактивы используются для научных исследований.

Степень чистоты лекарственных препаратов регламентируется Государственной фармакопеей XIV издания (ГФ XIV). В соответствии с требованиями ГФ допустимые пределы примесей зависят от назначения лекарственного препарата (для употребления внутрь, для инъекций и т.п.).

## Раздел I

### Строение вещества

#### *Тема: Номенклатура и классификация неорганических соединений*

Номенклатура химических соединений складывается из химических формул, которые отображают качественный и количественный состав веществ при помощи символов химических элементов и числовых индексов.

Названия неорганических соединений образуются в соответствии с адаптированным вариантом номенклатурных правил ИЮПАК (Международный союз теоретической и прикладной химии).

Адаптированный вариант номенклатуры ИЮПАК соответствует традициям русского языка и предусматривает «обратный» порядок чтения химических формул. В ГФ XIV используют английский вариант, близкий к международной номенклатуре, в котором названия строятся «по ходу формул»:

Формула соединения	Названия по	
	адаптированному варианту номенклатуры ИЮПАК	ГФ XIV
MgO	оксид магния	магния оксид
ZnO	оксид цинка	цинка оксид
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	пероксид водорода	водорода пероксид
MgO <sub>2</sub>	пероксид магния	магния пероксид
Al(OH) <sub>3</sub>	гидроксид алюминия	алюминия гидроксид
KBr	бромид калия	калия бромид
NaNO <sub>2</sub>	нитрит натрия	натрия нитрит
AgNO <sub>3</sub>	нитрат серебра	серебра нитрат
CuSO <sub>4</sub>	сульфат меди (II)	меди (II) сульфат
CH <sub>3</sub> COOK	ацетат калия	калия ацетат
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	тетраборат натрия	натрия тетраборат

$\text{NaHCO}_3$	гидрокарбонат натрия	натрия гидрокарбонат
$\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$	гептагидрат сульфата железа (II)	железа (II) сульфат

В дальнейшем при изложении правил номенклатуры будут использоваться названия по адаптированному варианту номенклатуры ИЮПАК.

Кроме того, для неорганических лекарственных веществ используются международные непатентованные названия (МНН) в соответствии с рекомендациями ВОЗ (Всемирной организации здравоохранения), которые даются на английском языке, их также необходимо знать студентам, как будущим специалистам в области фармации и медицины.

### *Элементы, простые (элементарные) вещества*

Все элементы периодической системы делятся на металлы, неметаллы, полуметаллы.

**Неметаллы** – элементы, атомы которых могут и присоединять, и отдавать электроны, этих элементов – 22.

**Металлы** – элементы, атомы которых могут только отдавать электроны. Их в периодической системе 87.

**Благородные газы** относятся к неметаллам.

Несколько элементов относятся к полуметаллам.

**Полуметаллы** – элементы, атомы которых в форме простых веществ обнаруживают отдельные свойства металлов, однако, отличаются от них хрупкостью и возрастанием электрической проводимости при нагревании. К ним относят As, Sb, Te, At.

Для отдельных групп элементов предлагаются следующие названия: галогены – F, Cl, Br, I, At; халькогены – O, S, Se, Te, Po; галогениды и халькогениды для их соединений соответственно; щелочные металлы – от Li до Fr, щелочноземельные – от Ca до Ra, благородные газы – от He до Rn. Названия «лантаноиды» рекомендуют для элементов 57-71, «актиноиды» – 89-103.

К переходным элементам относятся металлы, атомы которых имеют

незавершенный d-подуровень, или образуют ионы с незавершенным d-подуровнем.

### *Химические соединения*

Все химические соединения можно считать условно бинарными, т.е. бинарными с точки зрения номенклатуры. В них можно выделить электроположительную и электроотрицательную части. Электроположительная составляющая в формулах всегда помещается на первое место. В формулах истинно бинарных соединений (двухэлементных) неметаллов на первое место ставится составляющая, стоящая раньше в следующем ряду: Rn, Xe, Kr, V, Si, C, Sb, As, P, N, H, Te, Se, S, At, I, Br, Cl, O, F. Например: H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, OF<sub>2</sub>.

Соотношение элементов в соединениях может выражаться с помощью системы Штока или системы Эвенса-Бассета.

В соответствии с системой Штока степень окисления элементов указывается римской цифрой в круглых скобках сразу же после названия менее электроотрицательного элемента. Если элемент имеет постоянную степень окисления, то она опускается. Например:

FeCl<sub>2</sub> – хлорид железа (II).

По системе Эвенса-Бассета указывается заряд иона арабскими цифрами в круглых скобках сразу же после названия иона. Например:

FeCl<sub>2</sub> – железо (2+) хлорид.

В учебной литературе используется система Штока.

Названия истинно бинарных (двухэлементных) соединений образуются из названия менее электроотрицательного элемента и латинского названия более электроотрицательного элемента с окончанием «ид».

К истинно бинарным относятся соединения элементов с кислородом (оксиды), серой (сульфиды), галогенами (фториды, хлориды, бромиды, йодиды), водородом (гидриды), углеродом (карбиды), кремнием (силициды), бором (бориды), азотом (нитриды), фосфором (фосфиды).

В некоторых случаях, если система Штока и Эвенса-Бассета не позволяет

четко отразить в названии количественный состав, используют систематические названия, например:

$\text{FeS}_2$  – дисульфид железа,

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  – дихлорид ртути.

### *Оксиды*

**Оксиды** – сложные вещества, состоящие из атомов двух элементов, одним из которых является кислород со степенью окисления - 2. Например:

$\text{Cu}_2\text{O}$  – оксид меди (I),

$\text{CuO}$  – оксид меди (II),

$\text{FeO}$  – оксид железа (II),

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  – оксид железа (III),

$\text{MnO}_2$  – оксид марганца (IV),

$\text{Mn}_2\text{O}_7$  – оксид марганца (VII),

$\text{P}_2\text{O}_3$  – оксид фосфора (III),

$\text{P}_2\text{O}_5$  – оксид фосфора (V),

$\text{SO}_2$  – оксид серы (IV),

$\text{SO}_3$  – оксид серы (VI),

$\text{CaO}$  – оксид кальция,

$\text{Na}_2\text{O}$  – оксид натрия,

$\text{CaO}$  – оксид кальция,

$\text{Al}_2\text{O}_3$  – оксид алюминия.

Кроме оксидов известны и другие соединения с кислородом – **пероксиды**, в которых кислород имеет степень окисления -1:

$\text{H}_2\text{O}^{-1}_2$  – пероксид водорода,

$\text{Na}_2\text{O}_2$  – пероксид натрия,

$\text{BaO}_2$  – пероксид бария,

## *Сульфиды, галогениды, гидриды, карбиды и др.*

$\text{Al}_2\text{S}_3$	– сульфид алюминия,
$\text{MnS}$	– сульфид марганца (II),
$\text{FeS}$	– сульфид железа (II),
$\text{FeCl}_3$	– хлорид железа (III),
$\text{PbI}_2$	– йодид свинца (II),
$\text{MgF}_2$	– фторид магния,
$\text{OF}_2$	– фторид кислорода,
$\text{LiH}$	– гидрид лития,
$\text{BaH}_2$	– гидрид бария,
$\text{CaC}_2$	– карбид кальция,
$\text{SiC}$	– карбид кремния,
$\text{Mg}_2\text{Si}$	– силицид магния,
$\text{Na}_3\text{N}$	– нитрид натрия,
$\text{KN}_3$	– азид калия,
$\text{HN}_3$	– азид водорода,
$\text{Zn}_3\text{P}_2$	– фосфид цинка.

По этому же принципу образуются названия соединений металлов с гидроксид-ионами. Эти соединения являются основаниями и называются **гидроксидами**:

$\text{Fe}(\text{OH})_2$	– гидроксид железа (II),
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	– гидроксид железа (III),
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	– гидроксид марганца (II),
$\text{LiOH}$	– гидроксид лития.

## *Кислоты*

**Кислоты** – соединения, электроположительная часть которых представлена катионами водорода, способными замещаться металлом, а

электроотрицательная часть кислотным остатком. Различают оксокислоты (кислородсодержащие), пероксокислоты, тиокислоты. По свойствам к кислотам относятся растворы некоторых бинарных соединений водорода. Их называют бескислородными кислотами.

**а) Оксокислоты (кислородосодержащие кислоты)**

Названия оксокислот, укоренившиеся в русском языке, сохраняются без изменения. Во многих случаях для того, чтобы показать различие между разными степенями окисления элемента в его оксокислотах, используют суффикс **...н(ая)** (серная  $H_2SO_4$ ) или **...ов(ая)** (мышьяковая  $H_3AsO_4$ ) для максимальной степени окисления; **...ист(ая)** (сернистая  $H_2SO_3$ ) и **...овист(ая)** (мышьяковистая  $H_3AsO_3$ ) для низкой степени окисления элемента.

Префиксы **орто-** и **мета-** применяются для распознавания оксокислот элемента, различающихся по количеству молекул воды. **Орто-** соответствует кислоте с большим количеством молекул воды, **мета-** – с меньшим:

- $H_3BO_3$  – ортоборная кислота,
- $H_3PO_4$  – ортофосфорная кислота,
- $HPO_3$  – метафосфорная кислота,
- $H_4SiO_4$  – ортокремниевая кислота,
- $H_2SiO_3$  – метакремниевая кислота.

Названия некоторых оксокислот и их солей:

Формула	Название кислоты	Название соли
$H_3BO_3$	(орто) борная	(орто) борат
$H_2CO_3$	угольная	карбонат
$HOCN$	циановая	цианат
$H_4SiO_4$	ортокремниевая	ортосиликат
$H_2SiO_3$	(мета) кремниевая	(мета) силикат
$HNO_3$	азотная	нитрат
$HNO_2$	азотистая	нитрит
$H_3PO_3$	(орто) фосфористая	(орто) фосфит
$H_3PO_4$	(орто) фосфорная	(орто) фосфат

$\text{HPO}_3$	(мета) фосфорная	(мета) фосфат
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	дифосфорная	дифосфат
$\text{H}_3\text{AsO}_4$	мышьяковая	арсенат
$\text{H}_3\text{AsO}_3$	мышьяковистая	арсенит
$\text{H}_2\text{SO}_4$	серная	сульфат
$\text{H}_2\text{SO}_3$	сернистая	сульфит
$\text{H}_2\text{CrO}_4$	хромовая	хромат
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	дихромовая	дихромат
$\text{HClO}_4$	хлорная	перхлорат
$\text{HClO}_3$	хлорноватая	хлорат
$\text{HClO}_2$	хлористая	хлорит
$\text{HClO}$	хлорноватистая	гипохлорит
$\text{HMnO}_4$	марганцевая	перманганат
$\text{H}_2\text{MnO}_4$	марганцовистая	манганат

### б) Пероксокислоты

Пероксокислоты получают при замещении *оксид-иона* ( $\text{O}^{2-}$ ) в молекуле оксокислоты *пероксид-ионом* ( $\text{O}_2^{2-}$ ). Чтобы назвать пероксокислоту, к названию оксокислоты прибавляется префикс **пероксо-**:

Формула	Название кислоты	Название соли
$\text{H}_2\text{SO}_5$	перооксомonosерная (пероксосерная)	пероксосульфат
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	пероксодисерная	пероксодисульфат
$\text{H}_2\text{CrO}_6$	дипероксохромовая	дипероксохромат

### в) Тиокислоты

Тиокислоты получают при замещении оксид-ионов в молекуле оксокислоты *сульфид-ионом* ( $\text{S}^{2-}$ ). К названию оксокислоты прибавляется префикс **тио-**:

Формула	Название кислоты	Название соли
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	тиосерная	тиосульфат
$\text{H}_3\text{AsS}_3$	тиомышьяковистая	тиоарсенит
$\text{H}_3\text{AsS}_4$	тиомышьяковая	тиоарсенат
$\text{HSCN}$	тиоциановая	тиоцианат

	(родановодородная)	(роданид)
--	--------------------	-----------

### г) *Бескислородные кислоты*

Эти кислоты являются водными растворами бинарных соединений водорода. Если водородные соединения рассматриваются в газообразном состоянии, то им даются следующие названия:

HF – фтороводород,

HCl – хлороводород,

HBr – бромоводород,

HI – йодоводород,

H<sub>2</sub>S – сероводород.

Водные растворы этих веществ являются кислотами и имеют названия:

Формула	Название кислоты	Название соли
HF	фтороводородная (плавиковая)	фторид
HCl	хлороводородная (соляная)	хлорид
HBr	бромоводородная	бромид
HI	йодоводородная	йодид
H <sub>2</sub> S	сероводородная	сульфид
H <sub>2</sub> Se	селеноводородная	селенид
HCN	циановодородная (синильная)	цианид

### *Соли*

а) *Средние соли* – соединения, состоящие из атомов металла и кислотных остатков, это продукты полного замещения атомов водорода в молекуле кислоты на атомы металлов. В соответствии с традициями русского языка сначала называется электроотрицательная часть соли (анион), затем электроположительная часть (катион). Соотношение компонентов обозначается по системе Штока:

Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – нитрат марганца (II),

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  – фосфат кальция,  
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  – сульфат железа (III),  
 $\text{PbCO}_3$  – карбонат свинца (II),  
 $\text{Hg}(\text{CN})_2$  – цианид ртути (II).

**б) Кислые соли** – это продукты не полного замещения атомов водорода в молекуле кислоты. Название образуется путем добавления к названию кислотного остатка префикса «**гидро**». Перед ним с помощью числового префикса указывается количество незамещенных атомов водорода. Например:

$\text{NaHCO}_3$  – гидрокарбонат натрия,  
 $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  – дигидрофосфат лития,  
 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  – дигидрофосфат кальция,  
 $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$  – гидросульфат алюминия,  
 $\text{KHS}$  – гидросульфид калия.

**в) Основные соли (гидроксидные), оксосоли (оксидные).**

К этому типу относятся соли, содержащие анионы  $\text{OH}^-$  или  $\text{O}^{2-}$ , связанные с катионом металла. Сначала называется анион, затем префикс **гидроксо-** или **оксо-**, в последнюю очередь называется катион металла. Например:

$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  – карбонат гидроксомеди (II),  
 $\text{AlOH}\text{SO}_4$  – сульфат гидроксоалюминия,  
 $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{NO}_3$  – нитрат дигидроксожелеза (III),  
 $\text{FeOH}(\text{NO}_3)_2$  – нитрат гидроксожелеза (III),  
 $(\text{FeOH})_2\text{SO}_4$  – сульфат гидроксожелеза (II),  
 $\text{ZnOHCl}$  – хлорид гидроксоцинка,  
 $\text{BiONO}_3$  – нитрат оксовисмута (III),  
 $\text{SbOCl}$  – хлорид оксосурьмы (III),  
 $\text{Hg}_2\text{OCl}_2$  – хлорид оксортути (II).

## *Двойные соли*

В названиях двойных солей, содержащих два различных катиона, в первую очередь называется анион, катионы перечисляются в алфавитном порядке (в соответствии с русским алфавитом):

$\text{KMgF}_3$  – фторид калия магния,

$\text{KNaCO}_3$  – карбонат калия натрия,

$\text{NH}_4\text{MgPO}_4$  – фосфат аммония магния,

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  – сульфат алюминия калия,

$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  – сульфат аммония железа (III),

$\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$  – гидрофосфат аммония натрия.

Название двойной соли, содержащей два разных аниона, складывается из названий анионов, которые перечисляются в алфавитном порядке (в соответствии с русским алфавитом) и названия катиона:

$\text{CaClOCl}$  – гипохлорит хлорид кальция,

$\text{PbFCl}$  – фторид хлорид свинца (II),

$\text{HgNH}_2\text{Cl}$  – амид хлорид ртути (II).

## *Кристаллогидраты*

Соли или другие вещества, содержащие кристаллизационную воду, называются так же как и безводные соли с указанием числа молекул кристаллизационной воды при помощи префиксов **моно-, ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта-, окта-, нона-, дека-**.

Если молекул  $\text{H}_2\text{O}$  больше десяти, то их количество обозначается арабскими цифрами. Префикс **моно-** можно опускать:

$\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  – гептагидрат сульфата железа (II),

$\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$  – гексагидрат фосфата аммония магния,

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$  – 12-гидрат сульфата алюминия калия,

$\text{H}_3\text{PO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  – дигидрат ортофосфорной кислоты,

$\text{NaOH} \times 2\text{H}_2\text{O}$  – дигидрат гидроксида натрия.

## *Ионы*

Ионы – это отрицательно или положительно заряженные частицы. Ионы состоящие из атомов одного элемента называются простыми или элементарными:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и др. Сложные ионы – это ионы, состоящие из атомов нескольких элементов, чаще всего это кислотные остатки  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$ , ион аммония  $\text{NH}_4^+$  и др.

### **а) Катионы.**

Положительно заряженные ионы следует называть, используя русское название элемента без его изменения. Заряд иона указывается рядом римской цифрой в круглых скобках:

$\text{Cu}^+$  – ион меди (I),

$\text{Cu}^{2+}$  – ион меди (II),

$\text{Fe}^{2+}$  – ион железа (II),

$\text{Fe}^{3+}$  – ион железа (III),

$\text{H}^+$  – ион водорода,

$\text{H}_3\text{O}^+$  – ион оксония,

$\text{NH}_4^+$  – ион аммония,

$\text{AlOH}^{2+}$  – ион гидрооксоалюминия,

$\text{Al}(\text{OH})_2^+$  – ион дигидрооксоалюминия.

### **б) Анионы.**

Названия для одноатомных анионов состоят из названия элемента и окончания **-ид**. Такие же названия имеют некоторые многоатомные анионы:

$\text{H}^-$  – гидрид-ион,

$\text{F}^-$  – фторид-ион,

$\text{Cl}^-$  – хлорид-ион,

$\text{OH}^-$  – гидроксид-ион (но не гидроксил-ион; термин гидроксил сохраняется для нейтральной или положительно заряженной группы HO),

$\text{HS}^-$  – гидросульфид-ион,

$\text{S}_2^{2-}$  – дисульфид-ион,

$\text{NH}_2^-$  – амид-ион,

$\text{CN}^-$  – цианид-ион,

$\text{O}_2^{2-}$  – пероксид-ион,

$\text{O}^{2-}$  – оксид-ион.

Названия для других многоатомных ионов должны состоять из корня латинского названия центрального атома с окончанием **-ат** или **-ит**. Окончание **-ит** употребляется, чтобы обозначить более низкую степень окисления.

Например:

$\text{NO}_3^-$  – нитрат-ион,

$\text{NO}_2^-$  – нитрит-ион,

$\text{SO}_4^{2-}$  – сульфат-ион,

$\text{SO}_3^{2-}$  – сульфит-ион.

***Тема: Строение электронных оболочек атомов. Периодический закон и периодическая система элементов Д.И. Менделеева***

Периодическая система (ПС) химических элементов – графическое выражение периодического закона (ПЗ) Д. И. Менделеева. Периодический закон в формулировке Менделеева: *свойства простых тел, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от величины их атомных весов.*

Современная формулировка ПЗ связывает периодичность в изменении свойств элементов и их соединений с зарядом ядер атомов элементов: **свойства элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от заряда атомного ядра.** Свойства элементов

периодически повторяются, потому что периодически повторяются структуры валентных электронных оболочек их атомов.

Конструкция ПС (периоды, группы, подгруппы) отражает строение электронных оболочек. Поэтому, чтобы понять связь между строением атома и его положением в ПС, необходимо познакомиться со строением атома.

Атом состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов (символ  $e^-$ ). Ядра атомов имеют сложное строение. Они состоят из протонов (символ  $p$ ) и нейтронов (символ  $n$ ).

#### Свойства элементарных частиц, образующих атом

Элементарная частица	Заряд		Масса	
	Кл	условные единицы	г	атомные единицы массы (а.е.м.)
Электрон	$-1,6022 \cdot 10^{-10}$	-1	$9,10939 \cdot 10^{-28}$	0,00055
Протон	$1,6022 \cdot 10^{-10}$	+1	$1,6726 \cdot 10^{-24}$	1,007276
Нейтрон	0	0	$1,6750 \cdot 10^{-24}$	1,008665

Протоны и нейтроны называются нуклонами. Таким образом, ядра атомов заряжены положительно. Заряд ядер атомов численно равен количеству протонов.

Определить число протонов и нейтронов можно по положению элемента в ПС. Сумма числа протонов ( $Z$ ) и числа нейтронов ( $N$ ) называется массовым числом ( $A$ ):

$$A = Z + N.$$

Масса электронов очень мала, поэтому массовое число ( $A$ ) приблизительно равно относительной атомной массе, указанной в ПС. Число протонов ( $Z$ ) равно порядковому номеру элемента в ПС. Порядковый номер элемента (число протонов или заряд ядра атома) записывают слева внизу от символа элемента, а массовое число – слева вверху. Например:  ${}_{13}^{27}\text{Al}$ , где  $A = 27$ ,  $Z = 13$ .

Число нейтронов ( $N$ ) можно рассчитать по разности:  $N = A - Z$ .

Например, в ядре атома алюминия  ${}_{13}^{27}\text{Al}$  содержится 13 протонов и  $27 - 13 = 14$  нейтронов. Краткая запись состава ядра атома алюминия: (13p, 14n).

Число электронов в атоме равно числу протонов в его ядре. Например, число электронов в атоме алюминия и число протонов в его ядре равно 13.

Однако, состав ядер атомов химических элементов не одинаков. Поэтому в природе существуют атомы одного и того же элемента с разной массой. Ядра этих атомов содержат одинаковое число протонов, но разное число нейтронов. Разновидности атомов одного элемента, содержащие в своих ядрах одинаковое число протонов, но разное число нейтронов, называются **изотопами**. Изотопы (от греч. *isos* – одинаковый и *topos* – место) – нуклиды одного химического элемента, т.е. разновидности атомов определенного элемента с различными массовыми числами. Они имеют одинаковое строение электронных оболочек и занимают одно и то же место в ПС, что отражено в названии «изотопы».

Названиями и символами изотопов обычно служат названия и символы соответствующих химических элементов. Массовое число указывают сверху

слева от символа, например, для природных изотопов хлора –  ${}_{17}^{35}\text{Cl}$  и  ${}_{17}^{37}\text{Cl}$ .

Только изотопы самого легкого элемента – водорода с массовыми числами 1, 2 и 3 – имеют специальные названия и символы: протий (H), дейтерий (D) и тритий (T) соответственно.

Все изотопы подразделяются на стабильные и нестабильные (радиоактивные). Стабильные изотопы не подвергаются радиоактивному распаду, поэтому они и сохраняются в природных условиях. Известно около 280 стабильных и более 2000 радиоактивных изотопов природных и искусственно полученных химических элементов. Примерами стабильных

изотопов являются  ${}_{8}^{16}\text{O}$ ,  ${}_{6}^{12}\text{C}$ ,  ${}_{9}^{19}\text{F}$ . Большинство природных элементов состоит из смеси двух или большего числа стабильных изотопов. Из всех элементов наибольшее число стабильных изотопов имеет олово (10 изотопов). В редких

случаях, например, у алюминия или фосфора, в природе встречается только один стабильный изотоп, а остальные изотопы неустойчивы.

Массы атомов различных изотопов одного химического элемента отличаются. Поэтому атомная масса природного элемента, состоящего из смеси изотопов, – дробная величина, которая указана в ПС. При расчете средней атомной массы природного элемента учитывают процентное содержание изотопов. Например, природный хлор на 75,53% состоит из изотопа  ${}_{17}^{35}\text{Cl}$  и на 24,47% из изотопа  ${}_{17}^{37}\text{Cl}$ ; в результате средняя атомная масса хлора равна 35,453.

Современная теория строения атома основана на законах, описывающих движение и взаимодействие микрочастиц (квантовая или волновая механика).

В первые годы XX века стало очевидным, что классическая физика терпит неудачу, когда рассматривает явления в атомных масштабах. Чтобы разрешить эту трудность, Планк (1900 г.) предложил теорию квантов, которая была дополнена Эйнштейном: энергия излучается, передается и поглощается определенными порциями – квантами. Энергия каждого кванта равна  $E=h\nu$ .

Развивая теорию квантов, Луи де Бройль (1924 г.) ввел понятие о «корпускулярных волнах», т. е. о корпускулярно-волновом дуализме (dualis – лат. двойной, двойственный). Он отметил, что для фотонов должны выполняться два основных уравнения: Планка –  $E=h\nu$  и Эйнштейна –  $E=mc^2$ .

Комбинируя эти уравнения и используя формулу:

$$\lambda = \frac{c}{\nu},$$

где  $\lambda$  – длина волны,  $\nu$  – частота излучения и  $c$  – скорость света, Луи де-Бройль нашел, что:

$$\lambda = \frac{h}{mc}.$$

Затем он высказал гипотезу о том, что движение субатомных частиц

таких как электрон связано с волновым движением. Длина волны его может быть рассчитана по уравнению, аналогичному уравнению Луи де-Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{mv},$$

где  $m$  и  $v$  – масса и скорость электрона.

Следовательно, не только световые волны ведут себя как поток малых частиц, но и потоки малых частиц, таких как электроны, ведут себя подобно волнам.

Двойственную природу микрочастиц объясняет принцип неопределенности Гейзенберга (1927 г.): невозможно одновременно определить и скорость, и положение микрочастицы (ее координаты).

Это хорошо иллюстрирует «воображаемый эксперимент». «Наблюдая» электрон под «идеальным» микроскопом в лучах света короткой длины волны, состоящем из фотонов высокой энергии, можно точно определить положение электрона. Однако его скорость определить было бы невозможно, т. к. она тотчас же изменится от столкновения с фотоном высокой энергии. Если снизить энергию фотона, то влияние столкновений уменьшится. Однако это приведет к увеличению длины волны света и уменьшению разрешающей способности микроскопа, при этом положение электрона будет определяться менее точно, т. к. дифракционная ошибка микроскопа больше при больших длинах волн.

Таким образом, при использовании длинных волн можно знать точно скорость электрона, но не его положение, а при коротких – положение электрона, но не его скорость.

Траекторию электрона определить с математической точностью нельзя, вместо этого существует полоса неопределенности, в которой движется электрон. Это движение имеет волновой характер.

Область атома, в пределах которой пребывает электрон, называется **орбиталью** (в отличие от орбиты, которая подразумевает точную траекторию тела).

Орбитали атома имеют разные размеры и форму. Существуют четыре **формы электронных орбиталей**. Орбиталь, имеющая форму шара (сферы), называется s-орбиталью. Орбиталь, имеющая форму гантели или объемной восьмерки, называется p-орбиталью. Еще более сложные формы имеют d- и f-орбитали.

Орбиталь изображают графически в виде квантовой ячейки: 

На одной орбитали может находиться максимально два электрона.

Электроны, движущиеся в орбиталях меньшего размера, сильнее притягиваются ядром, чем электроны, движущиеся в орбиталях большего размера. Электроны, которым соответствуют орбитали одинакового размера, образуют электронные слои, называемые также энергетическими уровнями.

**Энергетический уровень** – это совокупность орбиталей, расположенных на одинаковом расстоянии от ядра. Номер уровня указывают арабскими цифрами: 1, 2, 3, 4 и т. д.

**Максимальное число электронов на энергетическом уровне** можно рассчитать по формуле:  $2n^2$ , где n – номер энергетического уровня. Например: на первом, ближайшем к ядру, уровне максимально может находиться  $2 \cdot 1^2 = 2$  электрона, на втором –  $2 \cdot 2^2 = 8$  электронов, на третьем –  $2 \cdot 3^2 = 18$  электронов и т.д.

Энергетические уровни принято делить на подуровни.

**Энергетическим подуровнем** называют совокупность орбиталей, которые имеют одинаковую форму и одинаковый размер.

Энергетические подуровни обозначают латинскими буквами: s, p, d, f.

Каждый подуровень состоит из определенного числа орбиталей:

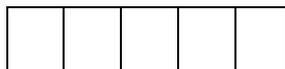
s-подуровень состоит из одной s-орбитали



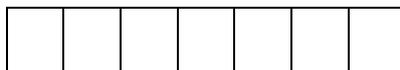
p-подуровень состоит из трех p-орбиталей



d-подуровень состоит из пяти d-орбиталей

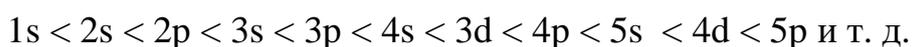


f-подуровень состоит из семи f-орбиталей



**Максимальное число электронов, содержащихся в s-подуровне равно 2, в p-подуровне – 6, в d-подуровне – 10, в f-подуровне – 14.**

Последовательность заполнения электронами уровней и подуровней определяется **принципом наименьшей энергии**: электроны заполняют орбитали в порядке возрастания энергии уровней и подуровней. Возрастание энергии и заполнение подуровней происходит в следующем порядке:

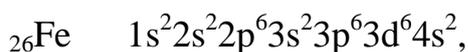


Если электроны в атоме занимают орбитали с наименьшей энергией, состояние атома называется основным или невозбужденным.

Число заполняемых электронами энергетических уровней в атоме равно номеру периода, в котором находится элемент: у атомов элементов первого периода заполняется один энергетический уровень, второго периода – два, третьего периода – три, четвертого периода – четыре и т.д.

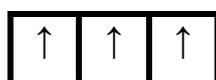
Распределение электронов в атоме изображают электронной формулой (электронной конфигурацией). Например, электронная формула атома алюминия  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$  показывает, что 13 электронов (сумма показателей:  $2+2+6+2+1$ ) занимают три энергетических уровня, что соответствует третьему периоду периодической системы. Причем первый и второй энергетические уровни заняты максимально возможным числом электронов: 2 и 8 соответственно, а третий – внешний – имеет три электрона. Эти электроны являются валентными и их число (три) указывает на номер группы.

С 4 периода у атомов начинает заполняться d-подуровень. Например, электронная формула атома железа в основном (невозбужденном) состоянии:

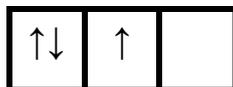


Показывает, что, хотя 3d-подуровень заполняется после 4s-подуровня, в формуле он ставится раньше, в своем уровне, так как последовательно записываются все подуровни данного уровня.

В пределах энергетического подуровня электроны распределяются в соответствии с **правилом Хунда**. Находящиеся на разных орбиталях данного подуровня одиночные электроны должны иметь одинаковые (параллельные) спины. Рассмотрим расположение трех электронов на орбиталях p-подуровня по правилу Хунда:



Указанное расположение соответствует устойчивому состоянию атома. Если три электрона займут только две орбитали, то такое расположение не будет отвечать устойчивому состоянию атома и не соответствует правилу Хунда:



Здесь квантовая ячейка обозначает орбиталь, стрелка – электрон, направление стрелки – ориентацию спина, пара стрелок – электроны с противоположными спинами. Необходимо учитывать, что каждый электрон, кроме движения по орбитали, совершает вращение вокруг собственной оси. Это вращение называется спином (в переводе с англ.).

В зависимости от характера заполнения электронами орбиталей элементы делятся на 4 семейства (блока): s-, p-, d- и f-семейства.

**s-Семейство** составляют элементы, в атомах которых очередной электрон занимает s-орбиталь внешнего энергетического уровня. К ним относятся элементы главных подгрупп I и II групп, а также водород и гелий. Валентные электроны занимают s-орбиталь внешнего энергетического уровня:  $\dots ns^{1+2}$ .

**Примеры:**

I группа

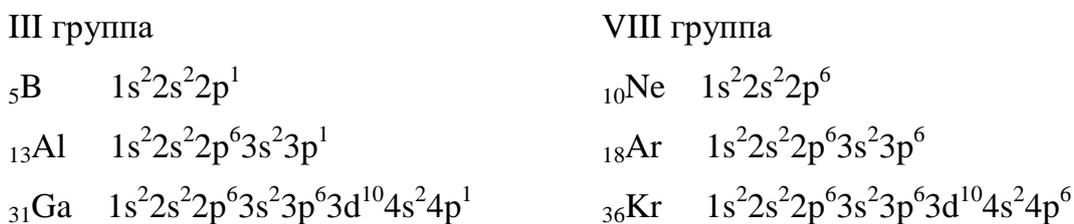
II группа



Очередные электроны: третий у атома Li, одиннадцатый у Na и т. д., занимают s-орбиталь внешнего энергетического уровня: второго у атома Li, третьего у атома Na и т. д. Число валентных электронов равно номеру группы.

**p-Семейство** составляют элементы, в атомах которых очередной электрон занимает p-орбиталь внешнего энергетического уровня. К ним относятся элементы главных подгрупп III-VIII групп. Валентные электроны занимают s- и p-орбитали внешнего энергетического уровня:  $\dots ns^2 np^{1+6}$ .

#### Примеры:



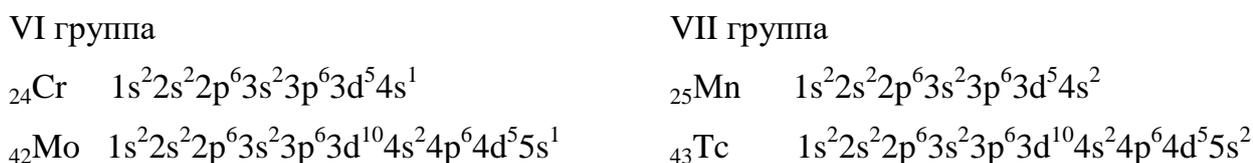
Очередные электроны: пятый у атома B, тринадцатый у атома Al, тридцать шестой у атома Kr и т. д. занимают p-орбиталь внешнего энергетического уровня: второго у атома B, третьего у атома Al, четвертого у атома Kr и т. д. Число валентных электронов равно номеру группы.

**K d-семейству** относятся элементы, в атомах которых очередной электрон занимает d-орбиталь предвнешнего энергетического уровня:  $\dots (n-1)d^{1+10} ns^{0+2}$ .

К ним относятся элементы побочных подгрупп всех групп.

Валентные электроны занимают s-орбитали внешнего энергетического уровня и d-орбитали – предвнешнего. Сумма их равна номеру группы.

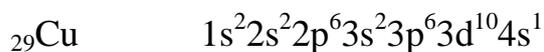
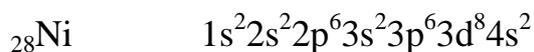
#### Примеры:



У элементов VI группы хрома и молибдена 6 валентных электронов; у

элементов VII группы марганца и технеция – 7.

Исключение составляют некоторые элементы VIII группы, а также d-элементы I и II групп.



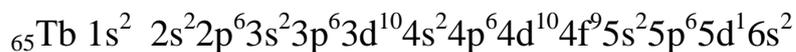
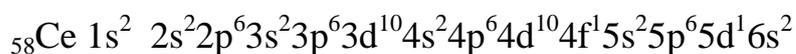
В атомах никеля и меди в s- и d-подуровнях 10 и 11 электронов соответственно, т. е. больше, чем номер группы.

К f-семейству относятся элементы, в атомах которых очередной электрон занимает f-орбиталь третьего снаружи энергетического уровня:  $\dots(n-2)f^{1-14}(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^1ns^2$ .

К ним относятся элементы вторых побочных подгрупп (лантаноиды и актиноиды).

Валентные электроны в их атомах занимают s-орбиталь внешнего, d-орбиталь предвнешнего и f-орбиталь третьего снаружи энергетических уровней.

Примеры:



Деление элементов на четыре семейства по строению электронных оболочек их атомов, т. е. по характеру заполнения орбиталей, позволяет лучше уяснить причину деления групп периодической системы на подгруппы.

Группа – понятие широкое. В одну группу входят мало похожие элементы, например, натрий и медь (I группа), хлор и марганец (VII группа) и т. д.

**Группа** – это вертикальный ряд элементов, атомы которых имеют одинаковое число валентных электронов, равное номеру группы.

Элементы одной группы имеют одинаковую высшую степень окисления.

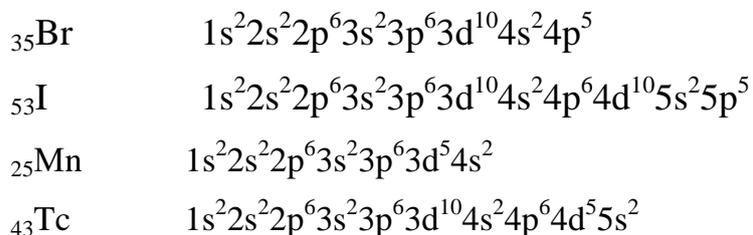
Например:

а)  $\text{Cl}^{+7}$  [ $\text{HClO}_4$  – хлорная кислота] и  $\text{Mn}^{+7}$  [ $\text{HMnO}_4$  – марганцевая кислота],

б)  $\text{P}^{+5}$  [ $\text{P}_2\text{O}_5$  – оксид фосфора (V)] и  $\text{V}^{+5}$  [ $\text{V}_2\text{O}_5$  – оксид ванадия (V)].

Большим сходством обладают элементы, принадлежащие к одной подгруппе (щелочные металлы, галогены и др.).

**Подгруппой** называется вертикальный ряд элементов, атомы которых обладают не только одинаковым числом валентных электронов, но и сходной структурой электронных оболочек:



Элементы Br, I, Mn и Tc принадлежат одной группе (VII) и имеют одинаковое число валентных электронов равное семи, но их валентные электроны занимают различные орбитали. У элементов, принадлежащих к одной подгруппе (элементов-аналогов), Br и I (главная подгруппа), Mn и Tc (побочная подгруппа) валентные электроны занимают аналогичные орбитали.

Подгруппы периодической системы делятся на 3 категории:

- 1) Главные.
- 2) Побочные.
- 3) Вторые побочные (лантаноиды и актиноиды).

**Главные подгруппы** образуют элементы, в атомах которых очередные электроны занимают s- и p-орбитали. Так как емкость s- и p-орбиталей в сумме равна 8 электронам, то возможно образование только восьми главных подгрупп. Поскольку s-подуровень появляется уже в первом энергетическом уровне, то главные подгруппы появляются, начиная с I (водород и гелий) и II периодов.

**Побочные подгруппы** состоят из элементов, в атомах которых очередные электроны занимают d-орбитали. Поскольку емкость d-орбиталей равна 10 электронам, то образуется 10 побочных подгрупп. d-Орбитали появляются в третьем энергетическом уровне. Но занимают их электроны только тогда, когда в атоме появляется четвертый энергетический уровень. Поэтому побочные подгруппы появляются в IV периоде.

**Лантаноиды и актиноиды** – это элементы, в атомах которых очередные электроны занимают f-орбитали и поскольку емкость f-орбиталей равна 14 электронам, то образуется 14 вторых побочных подгрупп. Электроны занимают f-орбитали тогда, когда атом имеет шесть энергетических уровней, поэтому вторые побочные подгруппы появляются только в VI и VII периодах.

Таким образом, с каждым новым четным периодом (II, IV, VI) появляется новая категория подгрупп.

Формирование побочных подгрупп начинается с III группы периодической системы (Sc, Y, La, Ac), а заканчивается во II группе (Zn, Cd, Hg), поэтому счет побочных подгрупп следует начинать с III группы, а не с I группы.

VIII группа имеет три побочных подгруппы:

Fe	Co	Ni
Ru	Rh	Pd
Os	Ir	Pt

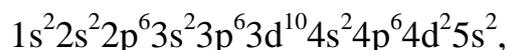
Ее главную подгруппу составляют благородные (инертные газы).

Кроме группы и подгруппы важным элементом структуры периодической системы является период.

**Период** – это горизонтальный ряд элементов, атомы которых имеют одно и то же число энергетических уровней, равное номеру периода.

Зная распределение электронов в атоме, можно определить положение элемента в периодической системе и, следовательно, его свойства. И, наоборот, зная положение элемента в периодической системе, можно записать электронную конфигурацию атома.

Например, если распределение электронов в атоме такое, как показано в следующей электронной формуле:



то можно сделать вывод, что данный элемент находится в 5 периоде (пять энергетических уровней) в IV группе (четыре валентных электрона), элемент принадлежит побочной подгруппе (d-семейству элементов, т.к. очередной

электрон занимает d-орбиталь). Порядковый номер элемента – 40 (сумма электронов:  $2+2+6+2+6+10+2+6+2+2$ ). Следовательно, электронная формула принадлежит элементу цирконию.

Физический смысл периодического изменения свойств элементов составляет периодическая повторяемость определенных типов электронных конфигураций атомов с увеличением заряда ядра.

Периодическая система представляет собой следствие фундаментальных физических закономерностей, которым подчиняется строение атома.

***Периодический характер изменения свойств атомов (орбитальные радиусы, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность).***

**Орбитальный радиус ( $r_{орб.}$ )** – расстояние от ядра до граничной поверхности наименее связанного с ядром электрона. В пределах периода величина орбитальных радиусов с возрастанием заряда ядра уменьшается, достигая минимального значения у атомов благородных газов. Такой характер изменения объясняется электронным сжатием, т. к. в пределах периода число электронных слоев остается постоянным, а заряд ядра увеличивается. При переходе к новому периоду возникает новый квантовый слой (энергетический уровень) и радиус резко возрастает.

В пределах главных подгрупп I и II групп короткопериодного варианта ПС радиусы атомов при переходе от периода к периоду увеличивается, что обусловлено увеличением числа электронных слоев. В пределах главных подгрупп III-VIII групп и побочных подгрупп изменение радиусов происходит в соответствии с закономерностью, называемой вторичной периодичностью.

**Энергия ионизации** – энергия, которая необходима для отрыва электрона от изолированного невозбужденного атома. Измеряется в единицах энергии и характеризует способность атомов к отдаче электронов. Очевидно, что чем меньше эта величина, тем сильнее выражены восстановительные свойства атома. На величину энергии ионизации влияют величина орбитального радиуса, эффекты экранирования и проникновения электронов к

ядру. В пределах периодов основным фактором является величина орбитального радиуса. Чем он меньше, тем ближе электрон к ядру, тем больше энергия ионизации. Поэтому в пределах периодов энергия ионизации минимальна для элементов, начинающих период (щелочные и щелочно-земельные металлы) и максимальна у благородных газов.

К периодически изменяющимся свойствам атомов относится **средство к электрону** – это энергия, которая выделяется или поглощается при присоединении электрона к изолированному атому. Средство к электрону максимально у р-элементов VII группы и минимально у благородных газов. Средство к электрону определено не для всех атомов ПС. Для типичных неметаллов средство атомов к двум и более электронам всегда отрицательно. Поэтому многозарядные отрицательные ионы не существуют ( $O^{2-}$ ,  $N^{3-}$  и др.).

**Электроотрицательность** (ЭО или  $\chi$ ) – способность химически связанного атома притягивать электроны. Широко используется относительная шкала электроотрицательностей, предложенная Л. Поллингом. В соответствии с этой шкалой электроотрицательность лития принимается равной единице. Наименьшее значение электроотрицательности у атомов щелочных металлов и максимально у галогенов. Самый электроотрицательный элемент – фтор. Таким образом, в пределах периодов ЭО увеличивается, а в пределах групп уменьшается.

#### Относительные электроотрицательности элементов I-IV периодов

	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>	<b>V</b>	<b>VI</b>	<b>VII</b>	<b>VIII</b>		
<b>1</b>							<b>H</b> 2,1	<b>He</b> -		
<b>2</b>	<b>Li</b> 1,0	<b>Be</b> 1,5	<b>B</b> 2,0	<b>C</b> 2,5	<b>N</b> 3,0	<b>O</b> 3,5	<b>F</b> 4,0	<b>Ne</b> -		
<b>3</b>	<b>Na</b> 0,9	<b>Mg</b> 1,2	<b>Al</b> 1,5	<b>Si</b> 1,8	<b>P</b> 2,1	<b>S</b> 2,5	<b>Cl</b> 3,0	<b>Ar</b> -		
<b>4</b>	<b>K</b> 0,8	<b>Ca</b> 1,0	<b>Sc</b> 1,3	<b>Ti</b> 1,5	<b>V</b> 1,6	<b>Cr</b> 1,6	<b>Mn</b> 1,5	<b>Fe</b> 1,8	<b>Co</b> 1,9	<b>Ni</b> 1,9
	<b>Cu</b> 1,9	<b>Zn</b> 1,6	<b>Ga</b> 1,6	<b>Ge</b> 1,8	<b>As</b> 2,0	<b>Se</b> 2,4	<b>Br</b> 2,8	<b>Kr</b> -		



## ***Тема: Виды химической связи: ковалентная (полярная и неполярная), ионная, металлическая и водородная***

Современные теории химической связи основываются на квантово-механической модели атома. В основе образования химической связи лежит квантово-механическое взаимодействие, которое сопровождается перестройкой электронных оболочек. Обязательным условием образования химической связи является понижение потенциальной энергии системы, т.е. необходимо, чтобы потенциальная энергия образовавшейся частицы была меньше энергии исходных атомов. Энергия, которая выделяется при образовании связи между атомами, называется **энергией связи**. Она измеряется в единицах энергии, чаще в кДж на моль. Например, энергия связи Н-Н в молекуле водорода равна 455 кДж/моль, это означает, что при образовании 1 моль газообразных молекул водорода из двух моль атомов выделяется 455 кДж. Это же количество энергии необходимо затратить, чтобы разрушить связи между атомами водорода в 1 моль молекул водорода. Если молекула (частица) многоатомна и содержит одинаковые связи (например, молекула воды, аммиака) рассчитывается средняя энергия связи в пересчете на 1 моль, как частное от деления энергии образования 1 моль этого вещества из изолированных атомов на число связей. Энергия связи может быть определена экспериментально, а также рассчитана теоретически при помощи волнового уравнения Шредингера. *Энергия связи служит мерой ее прочности: чем больше энергия связи, тем прочнее химическая связь.*

Еще одной важной характеристикой химической связи является ее длина. **Длина связи** – расстояние между центрами ядер атомов в молекуле (частице), когда силы притяжения уравновешены силами отталкивания и энергия системы достигает минимального значения. Длина связи, как и энергия связи, может быть определена экспериментально и рассчитана теоретически по уравнению Шредингера. *Чем меньше длина связи, тем больше энергия связи, тем прочнее связь.*

Различают несколько типов химической связи: ковалентную, ионную, металлическую и водородную.

### **Ковалентная связь**

**Ковалентная связь** – это связь, которая образуется за счет одной или нескольких общих электронных пар.

Наряду с энергией и длиной важной характеристикой ковалентной связи является валентный угол. **Валентный угол** – угол, образуемый линиями связи. Линия связи – воображаемая линия, соединяющая центры ядер химически связанных атомов. Валентный угол является геометрической характеристикой ковалентной связи, определяет ее направленность и пространственную конфигурацию молекул, ионов и др. частиц. Наиболее распространены значения валентных углов равные  $90^\circ$ ;  $109,5^\circ$ ;  $120^\circ$ ;  $180^\circ$  или близкие к ним.

В настоящее время для описания ковалентной связи применяется метод валентных схем (связей) (ВС) или метод молекулярных орбиталей (МО), каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки.

Метод ВС был предложен в 1927 году В. Гейтлером и Ф. Лондоном, а позднее развит Л. Поллингом и Д. Слейтером и др.

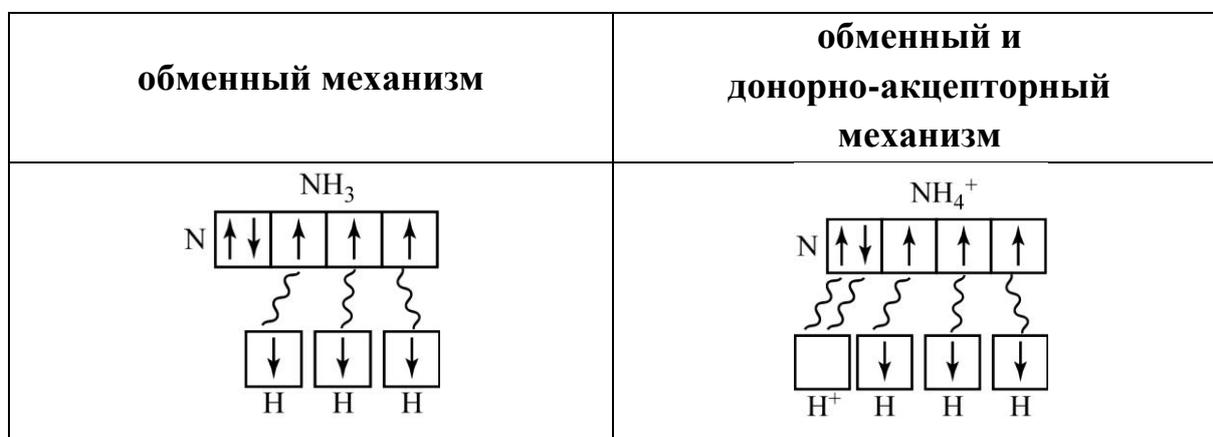
#### **Основные положения метода ВС заключаются в следующем:**

1. Одиночные электроны с антипараллельными спинами образуют двухцентровую связь; все связи в молекуле (частице) можно представить комбинацией таких связей.
2. При образовании химической связи происходит перекрывание атомных орбиталей взаимодействующих атомов, в межъядерном пространстве увеличивается электронная плотность, атомы притягиваются друг к другу, что приводит к уменьшению потенциальной энергии системы.
3. Химическая связь образуется в направлении максимального перекрывания электронных орбиталей взаимодействующих атомов.

Комбинация двухэлектронных, двухцентровых связей, отражающая электронную структуру молекулы называется **валентной схемой**. Т. к.

электронная пара динамична, то для описания молекулы следует принять не одну, а несколько валентных схем, каждая из которых реализуется с определенной вероятностью.

Считают, что существуют два механизма образования химической связи – обменный и донорно-акцепторный. При обменном механизме каждый атом предоставляет на образование одной связи по одному электрону, при донорно-акцепторном – один атом-донор предоставляет неподделенную пару электронов, а другой – акцептор предоставляет свободную орбиталь. Например, образование связи по обоим механизмам можно представить электронно-структурными (электронно-графическими) формулами:

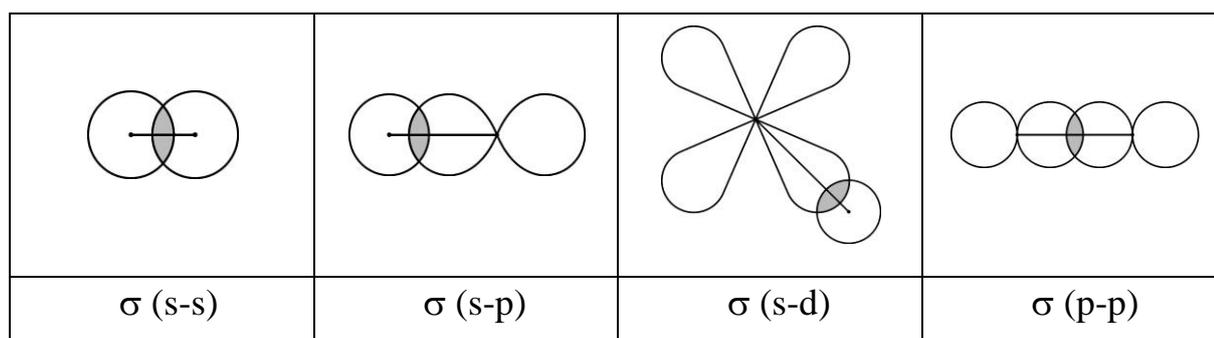


К свойствам ковалентной связи относят ее насыщенность и направленность.

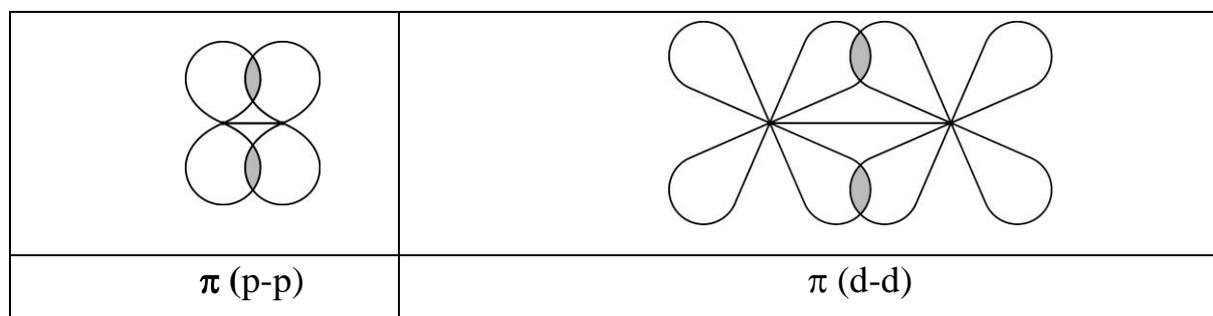
**Насыщенностью** ковалентной связи называют способность атомов образовывать строго определенное число связей. Общее число ковалентных связей, которые способен образовать конкретный атом, ограничено. Оно определяется числом тех валентных орбиталей, использование которых для образования связей энергетически выгодно. Максимальное число ковалентных связей любого атома определяется количеством неспаренных валентных электронов и числом неподделенных валентных электронных пар (или свободных валентных орбиталей). Насыщенность определяет состав (стехиометрию) молекулярных химических соединений.

Образование ковалентной связи является результатом перекрывания валентных электронных орбиталей взаимодействующих атомов. Такое перекрывание возможно только при определенной взаимной ориентации электронных орбиталей в пространстве. **Направленностью** ковалентной связи называют способность атомов образовывать ковалентную связь в строго определенном направлении. Пространственная направленность ковалентной связи определяет химическое и кристаллическое строение вещества.

По характеру перекрывания атомных орбиталей различают  $\sigma$ -,  $\pi$ -связи.  **$\sigma$ -Связь** характеризуется осевым (аксиальным) перекрыванием атомных орбиталей, т. е. область перекрывания атомных орбиталей находится на линии связи. Этот тип связи возникает при перекрывании двух s-орбиталей, двух p-орбиталей, s- и p-орбиталей, s- и d-орбиталей:



При боковом (лосеральном) перекрывании орбиталей образуется  **$\pi$ -связь**, в этом случае область перекрывания орбиталей находится по обе стороны от линии связи. Известна  $\pi$  (p-p) и  $\pi$  (d-d)-связь.



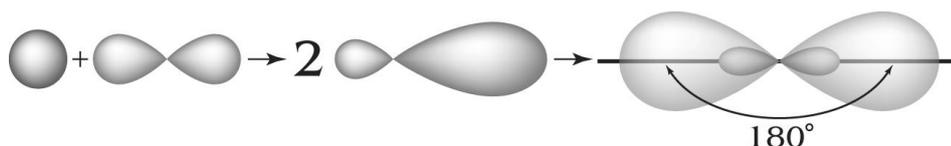
При образовании  $\sigma$ -связи область перекрывания атомных орбиталей больше, чем при образовании  $\pi$ -связи. Поэтому энергия  $\sigma$ -связи всегда больше,

чем  $\pi$ -связи. Геометрически между двумя атомами может возникнуть только одна  $\sigma$ -связь, все остальные будут  $\pi$ -связями. Если между атомами возникает более одной связи, то они называются кратными. Так в молекуле азота кратность связи равна трем ( $\text{N}\equiv\text{N}$ ). При этом одна связь –  $\sigma$ , а две другие –  $\pi$ -связи. Наличие кратных связей объясняет высокую энергию связи в молекуле азота, равную 944,68 кДж/моль.

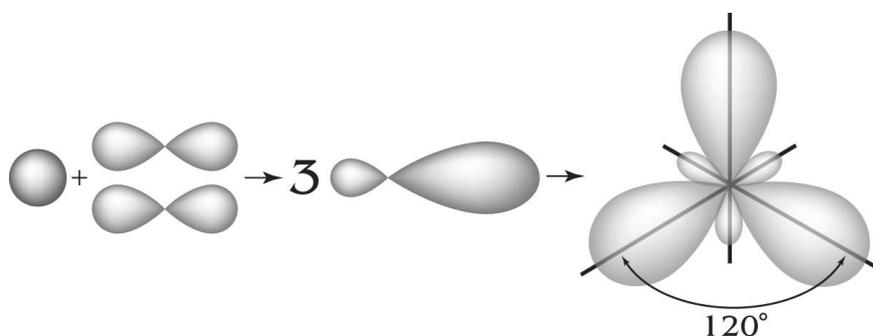
Часто теоретически рассчитанные параметры химической связи – энергия, длина и валентный угол не совпадают с экспериментально найденными. Для объяснения этого Л. Полингом была использована концепция (т. е. способ рассмотрения какого-либо явления) гибридизации атомных орбиталей. *Под гибридизацией понимают выравнивание формы и энергии атомных орбиталей, которая происходит в момент образования химических связей.* Гибридизация не является реальным процессом. Это удобный способ объяснения несоответствия теоретических расчетов экспериментальным данным. Например, теоретически следует ожидать, что валентный угол в молекуле воды должен составлять, как и в сероводороде,  $90^\circ$ . Однако, он составляет  $104,5^\circ$  и близок к тетраэдрическому, который равен  $109,5^\circ$ . Объяснить это несоответствие можно, исходя из предположения, что орбитали кислорода в молекуле воды находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации и в результате взаимного отталкивания поворачиваются к вершинам правильного тетраэдра. Из четырех гибридных орбиталей связи образуют две орбитали, а в двух других – находятся неподеленные электронные пары. В результате взаимного отталкивания этих орбиталей тетраэдрический угол искажается и становится равным  $104,5^\circ$ . Встречаются следующие типы гибридизации  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ,  $dsp^2$ ,  $ds$ ,  $d^3s$ ,  $d^2sp^3$  и др.

При  **$sp$ -гибридизации** происходит выравнивание формы и энергии одной  $s$ - и одной  $p$ -орбиталей. Получаются две гибридные орбитали, которые располагаются под углом в  $180^\circ$ . При таком расположении области наибольшей электронной плотности гибридных орбиталей максимально удалены друг от друга. Частицы, образованные такими орбиталями, имеют линейную

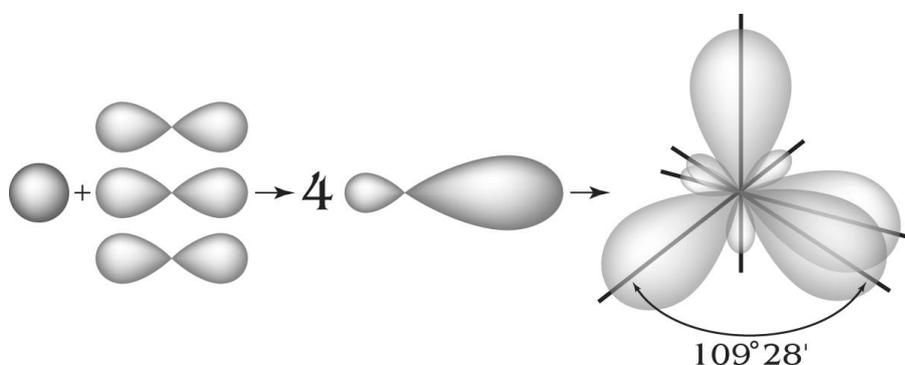
(палочковидную) форму:



В случае  $sp^2$ -гибридизации выравнивается форма и энергия одной  $s$ - и двух  $p$ -орбиталей, в результате получаются три одинаковых по форме и энергии орбитали, которые располагаются в одной плоскости. При этом области наибольшей электронной плотности орбиталей повернуты к вершинам правильного треугольника, поэтому частицы, образованные такими орбиталями, имеют форму правильного треугольника, с валентным углом в  $120^\circ$ :

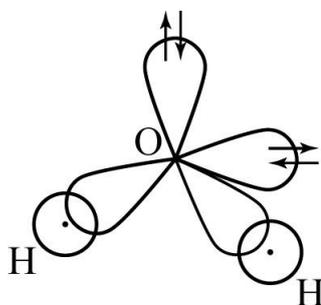


Для  $sp^3$ -гибридизации характерно выравнивание формы и энергии четырех орбиталей: одной  $s$ - и трех  $p$ -орбиталей. В результате образуются четыре равноценные орбитали, которые располагаются в пространстве, ориентируясь к вершинам тетраэдра. Угол между орбиталями соответствует тетраэдрическому и равен  $109,5^\circ$ . Частицы, образованные такими орбиталями, имеют форму тетраэдра:

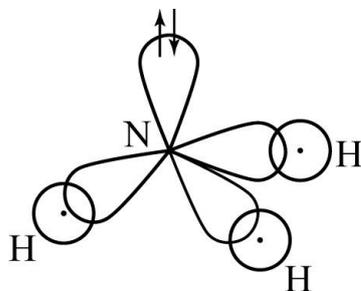


Таким образом, при  $sp$ -гибридизации орбиталей атома частица имеет линейную (палочковидную) форму, валентный угол соответствует  $180^\circ$ ; при

$sp^2$ -гибридизации орбиталей атома частица имеет форму треугольника, валентный угол составляет  $120^\circ$ ; в случае  $sp^3$ -гибридизации орбиталей атома частица имеет форму тетраэдра с валентным углом, равным  $109,5^\circ$ . Изложенное справедливо для частиц, в образовании которых участвуют все гибридные орбитали. Однако встречаются случаи, когда в образовании связей участвуют не все гибридные орбитали. Например, как отмечалось, при образовании молекулы воды из четырех гибридных орбиталей кислорода связи образуют только две орбитали, две несвязанные орбитали содержат по два спаренных электрона. Между этими орбиталями усиливается отталкивание и тетраэдрический угол искажается, становится равным  $104,5^\circ$ . Молекула воды имеет уголковую форму:



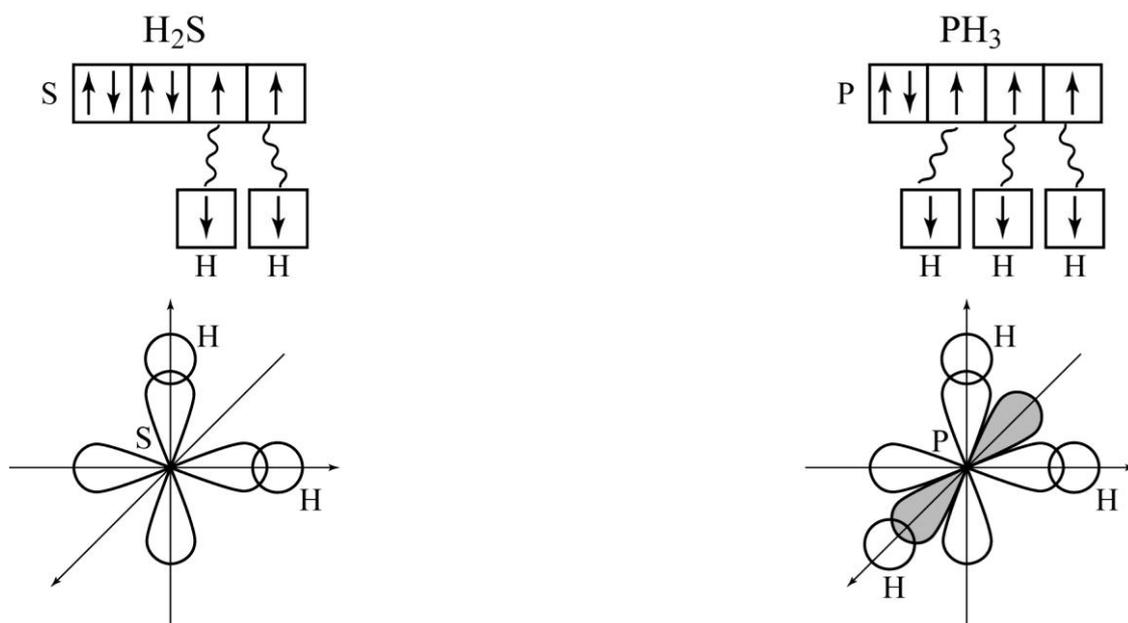
В образовании молекулы аммиака также участвуют не все орбитали азота, находящиеся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, а лишь три. В орбитали, которая не участвует в образовании связи, находится неподеленная пара электронов, поэтому валентный угол искажается, но меньше, чем в воде, и составляет  $107,5^\circ$ . Молекула аммиака имеет форму тригональной пирамиды с орбиталью, содержащей неподеленную пару электронов в вершине:



Гибридизация устойчива в том случае, если орбитали имеют близкую энергию и достаточную электронную плотность. По периоду разность энергий электронных орбиталей увеличивается, что должно приводить к уменьшению

способности к гибридизации, но это влияние в какой-то степени компенсируется увеличением электронной плотности атомных орбиталей, что связано с уменьшением орбитального радиуса.

Уменьшение способности к гибридизации обнаруживается при сравнении соединений с водородом элементов V и VI групп ПС. Можно сопоставить форму молекул и величину валентного угла воды и сероводорода, аммиака и фосфина. Молекула сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ), как и молекула воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ), имеет уголковую форму, но в сероводороде валентный угол составляет  $90^\circ$ , что свидетельствует об отсутствии гибридизации атомных орбиталей серы. Молекула фосфина ( $\text{PH}_3$ ), как и молекула аммиака ( $\text{NH}_3$ ), имеет форму тригональной пирамиды, но валентный угол в ней составляет  $90^\circ$ , что говорит об образовании связей «чистыми» (негибридными) орбиталями фосфора.



Другие виды гибридизации, например:  $dsp^2$ ,  $d^2sp^3$  встречаются в комплексных соединениях.

*Таким образом, по величине валентного угла можно судить о наличии или отсутствии гибридизации атомных орбиталей.*

Метод валентных схем при всех достоинствах имеет ряд недостатков: не объясняет парамагнитные свойства  $\text{O}_2$ , образование молекул с нечетным числом электронов –  $\text{NO}$ , образование делокализованных связей.

Ковалентная связь образуется между атомами, относительная электроотрицательность которых одинакова или отличается незначительно. Например, связи в молекулах:  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и другие.

Связь между атомами, электроотрицательность которых сильно отличается, называется ионной. Граница между ковалентной полярной и ионной связью весьма размыта.

Тип химической связи (ковалентная или ионная) может быть определен по разности электроотрицательностей химически связанных атомов. Эту закономерность называют *правилом Полинга*. Если разность относительных ЭО химически связанных атомов равна нулю, то связь между ними ковалентная неполярная. Например, в молекуле  $\text{H}_2$  ( $\text{ЭО}_\text{H} - \text{ЭО}_\text{H} = 2,1 - 2,1 = 0$ ). Если эта разность больше нуля, но меньше 1,7 – связь считается ковалентной полярной. Например, в молекуле  $\text{HCl}$  ( $\text{ЭО}_\text{Cl} - \text{ЭО}_\text{H} = 3,0 - 2,1 = 0,9$ ). Если разность относительных ЭО больше значения 1,7, то связь считается ионной. Например, в соединении  $\text{NaCl}$  ( $\text{ЭО}_\text{Cl} - \text{ЭО}_\text{Na} = 3,0 - 0,9 = 2,1$ ).

### **Поляризация химической связи. Ионная связь**

Важной характеристикой химической связи является ее полярность. Если связь образована атомами с одинаковой электроотрицательностью (ЭО), то область перекрывания атомных орбиталей расположена симметрично относительно ядер обоих атомов. В этом случае центры тяжести положительных зарядов ядер и отрицательных зарядов электронов совпадают. Такая связь называется неполярной ковалентной. Если связь возникает между атомами с разной электроотрицательностью (ЭО больше 0, но меньше 1,7) то область перекрывания атомных орбиталей смещается к атому с большей ЭО, что приводит к тому, что центры тяжести положительных зарядов ядер и отрицательных зарядов электронов не совпадают. Такая связь называется **полярной** ковалентной, а процесс – **поляризацией связи**. Тот атом, к которому область перекрывания ближе, приобретает отрицательный заряд (поляризуется

отрицательно), а атом, который располагается дальше, поляризуется положительно, так образуется **диполь**.

Если связь образуется между атомами, разность электроотрицательностей которых по правилу Полинга больше 1,7, то поляризация связи достигает предела, и общая пара электронов практически полностью переходит к более электроотрицательному атому. Этот атом превращается в отрицательно заряженный ион, соответственно другой атом в положительно заряженный ион, между ионами действуют силы электростатического притяжения. Такая связь называется ионной. **Ионной связью** называется химическая связь между ионами, осуществляемая силами электростатического притяжения.

Ионная связь имеет ряд особенностей. В отличие от ковалентной связи, она ненаправленная, т.к. электростатические поля ионов имеют сферическую форму. Сфера симметрична относительно всех осей координат, поэтому взаимодействие ионов может проходить в любом направлении. Ионная связь ненасыщаемая, т.к. при взаимодействии ионов происходит частичная нейтрализация их электростатических полей, поэтому каждый ион одного знака стремится окружить себя максимально возможным числом ионов противоположного знака. Число ионов окружения зависит от соотношения ионных радиусов. Образующаяся упорядоченная система характеризуется минимумом энергии и называется ионным кристаллом. Ионные кристаллы являются формой существования ионных соединений. Например, в кристалле хлорида натрия каждый ион натрия окружен шестью хлорид-ионами, а каждый хлорид-ион – шестью ионами натрия. Эти ионы находятся на одинаковых расстояниях друг от друга, образуя кристаллы кубической формы. Такие формулы, как NaCl, LiF, отражают лишь соотношение ионов в ионном кристалле. Образование ионных молекул типа NaCl, LiF возможно только в газовой фазе. Соединения с ионным типом связи хорошо растворяются в полярных растворителях, имеют высокие температуры плавления.

Однако в действительности связи не бывают ионными на 100 %. Даже в типичных ионных соединениях, например, галогенидах щелочных металлов, не

происходит полного перехода электрона от одного атома к другому. Поэтому принято говорить о степени ионности связи, которую определяют опытным путем. Например:

<b>Разность ЭО</b>	0	0,5	1,0	1,5	1,7	2,0	2,5	3,0
<b>Степень ионности связи, %</b>	0	6	22	44	52	63	79	86

### **Металлическая связь**

Металлы в твердом состоянии образуют металлические кристаллические решетки, что объясняется особенностями электронного строения и свойств их атомов. Атомы большинства металлов на внешнем энергетическом уровне содержат небольшое количество электронов. Они имеют меньший заряд ядра и больший радиус по сравнению с атомами неметаллов данного периода, поэтому легко отдают валентные электроны и превращаются в положительно заряженные ионы. В то же время атомы металлов имеют много свободных валентных орбиталей. При сближении атомов в результате образования кристаллической решетки валентные орбитали соседних атомов перекрываются, благодаря чему электроны свободно перемещаются из одной орбитали в другую. Эти обобществленные электроны называются «электронным газом». В узлах кристаллической решетки металлов находятся положительно заряженные ионы и небольшое количество атомов металлов.

Связь между положительно заряженными ионами металлов посредством обобществленных электронов в металлической кристаллической решетке называется **металлической связью**.

Наличием обобществленных электронов объясняются характерные для металлов физические свойства: высокая тепло- и электропроводность, прочность, пластичность и др.

Металлическая связь имеет некоторое сходство с ковалентной связью, поскольку основана на обобществлении электронов. Однако в образовании ковалентной связи участвуют электроны только двух взаимодействующих

атомов, и они прочно с ними связаны. Электроны, осуществляющие металлическую связь, свободно перемещаются по всему кристаллу и принадлежат всем его атомам. Поэтому кристаллы с ковалентной связью хрупки, а с металлической – пластичны. В отличие от ковалентной связи металлическая связь не обладает направленностью и насыщенностью.

### **Водородная связь**

Термин «водородная связь» ввели В. Латимер и Р. Родебуш в 1920 г., для того, чтобы объяснить высокие температуры кипения воды, спиртов, жидкого HF и некоторых других соединений. Сопоставляя температуры кипения родственных соединений  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $H_2Se$ , и  $H_2Te$ , они обратили внимание на то, что первый член этого ряда – вода – кипит намного выше, чем это следовало из той закономерности, которую образовали остальные члены ряда. Из этой закономерности следовало, что вода должна кипеть на  $200^\circ C$  ниже, чем наблюдаемое истинное значение.

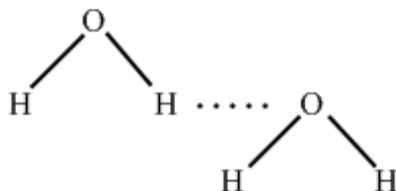
Точно такое же отклонение наблюдается для аммиака в ряду родственных соединений:  $NH_3$ ,  $H_3P$ ,  $H_3As$ ,  $H_3Sb$ . Его истинная температура кипения ( $-33^\circ C$ ) на  $80^\circ C$  выше ожидаемого значения. Если температуры кипения неожиданно высокие, то, следовательно, молекулы связаны дополнительно еще какими-то силами. В данном случае это и есть водородные связи.

Водородная связь – это особый вид связи. Она может быть межмолекулярной и внутримолекулярной.

**Водородную связь** могут образовывать вещества, в молекулах которых атом водорода связан с атомом сильно электроотрицательного элемента – фтора, кислорода, азота, реже хлора и серы. Поскольку в такой молекуле общая электронная пара сильно смещена от атома водорода к атому сильноэлектроотрицательного элемента, а положительный заряд водорода сконцентрирован в малом объеме, то образующийся протон взаимодействует с неподеленной электронной парой другого атома или иона, принадлежащих

другой (или той же) молекуле. В результате образуется вторая, более слабая связь, получившая название водородной.

Обычно водородную связь обозначают точками и этим указывают, что она намного слабее ковалентной связи (примерно в 15-20 раз):



Водородная связь оказывает влияние на свойства многих веществ. Наличием водородных связей объясняется высокая температура кипения воды (100°C) по сравнению с водородными соединениями других элементов подгруппы кислорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ ), так как для разрушения водородных связей необходимо затратить дополнительную энергию, а также низкая испаряемость, высокая удельная теплоемкость, максимальная плотность при 4°C и др.

Внутримолекулярные водородные связи играют большую роль в образовании таких биологически важных веществ как белки и нуклеиновые кислоты.

### ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Что является обязательным условием образования химической связи?
2. Что характеризуют энергия и длина связи? Как связаны между собой эти величины?
3. Какую химическую связь называют ковалентной?
4. Перечислите основные положения метода ВС.
5. Какие два механизма образования химической связи известны?
6. Составьте электронно-структурные диаграммы частиц:  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_3\text{O}^+$ ;  $\text{N}_2$ ;  $\text{NH}_3$ ;  $\text{NH}_4^+$ .
7. Назовите свойства ковалентной связи.
8. Какие связи по характеру перекрывания атомных орбиталей известны?

Рассмотрите их на примере молекулы  $N_2$ .

9. Укажите, какими связями по характеру перекрывания атомных орбиталей характеризуются молекулы:  $HCl$ ,  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $CO_2$ .
10. Почему  $\sigma$ -связь более прочная, чем  $\pi$ -связь? Может ли между двумя атомами образоваться более одной  $\sigma$ -связи?
11. Что называется валентным углом? Можно ли по величине валентных углов судить о наличии гибридизации атомных орбиталей? Объясните, перечислив значения валентных углов.
12. Дайте определение понятию гибридизация атомных орбиталей.
13. Перечислите типы гибридизации s- и p-орбиталей. Укажите значения валентных углов и геометрические формы частиц, соответствующие каждому случаю.
14. Объясните различие значений валентных углов в  $CO_2$  ( $180^\circ$ ) и в  $SO_2$  ( $120^\circ$ );  $BF_3$  ( $120^\circ$ ) и в  $PH_3$  ( $90^\circ$ ).
15. Типы ковалентной связи, приведите примеры. Правило Полинга.
16. Дайте определение ионной связи. В каком случае по правилу Полинга она образуется? Рассмотрите на примере  $NaCl$ . Каковы особенности ионной связи и соответствующих соединений (растворимость в воде, температура плавления)?
17. Какую химическую связь называют металлической?
18. Дайте определение и краткую характеристику водородной связи. На примере воды поясните, как влияет наличие водородной связи на физические свойства веществ (температуру кипения, растворимость и др.).

### ***Тема: Комплексные соединения***

Комплексными (координационными) называются соединения,

образованные в результате координации лигандов к центральному атому, которые способны к самостоятельному существованию, как в кристаллах, так и в растворах. Из этого определения следует, что комплексное соединение состоит из центрального атома (ц.а.) и лигандов.

Роль центрального атома обычно выполняют положительно заряженные ионы, имеющие свободные электронные орбитали, т. к. центральные атомы являются акцепторами электронных пар. Акцепторные свойства сильнее выражены у ионов с незавершенным d-подуровнем. Например,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и др.

Лигандами обычно являются отрицательно заряженные ионы или полярные молекулы. В их электронной оболочке обязательно есть неподделенные электронные пары, т. е. лиганды, как правило, являются донорами электронных пар. Например,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ .

Центральный атом с лигандами образует внутреннюю сферу комплексного соединения, она обычно заключается в квадратные скобки и называется комплексной частицей. Если частица заряжена положительно, комплекс называется катионным, если заряжена отрицательно – анионным, если не заряжена – нейтральным. Заряд комплексной частицы нейтрализуется ионами противоположного знака, они образуют внешнюю сферу комплексного соединения. Например:

1. Составные части комплексного соединения  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  – внутренняя сфера

$\text{SO}_4^{2-}$  – внешняя сфера

$\text{Cu}^{2+}$  – центральный атом (комплексообразователь)

$4\text{NH}_3$  – лиганды

донорные атомы в лигандах – N

координационное число = 4

2. Составные части комплексного соединения  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$

$[\text{HgI}_4]^{2-}$  – внутренняя сфера

$2K^+$  – внешняя сфера

$Hg^{2+}$  – центральный атом (комплексобразователь)

$4I^-$  – лиганды

донорные атомы в лигандах – I

координационное число = 4

### Классификация комплексных соединений

I. По принадлежности к определенному классу:

*Комплексные кислоты*  $H[AuCl_4]; H[BiI_4]; H[B(OH)_4]$

*Комплексные основания*  $[Ni(NH_3)_6](OH)_2; [Ag(NH_3)_2]OH$

*Комплексные соли*  $K_3[Fe(CN)_6]; [Cr(H_2O)_6]Cl_3$

II. По природе лигандов:

*Аммиакаты*  $[Cu(NH_3)_4]SO_4; [Ag(NH_3)_2]Cl$

*Аквакомплексы*  $[Co(H_2O)_6]SO_4; [Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$

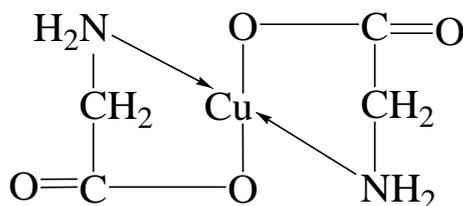
*Гидроксикомплексы*  $K[Al(OH)_4]; K_2[Zn(OH)_4]$

*Ацидокомплексы*  $K_2[HgI_4]; K_3[Fe(CN)_6]$

*Полиiodидные КС*  $KI + I_2 \rightarrow K[I \cdot I_2]$

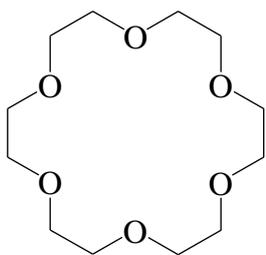
*Смешанные КС*  $[Cr(NH_3)_2(H_2O)_2Cl_2]NO_3$

*Хелаты* (клешневидные КС). Образуются органическими полидентатными лигандами:

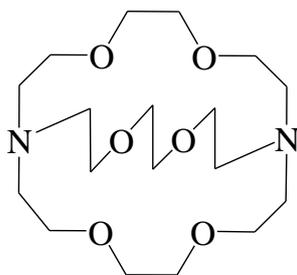


КС меди (II) с аминокислотой (глицином)

*Коронаты* – КС, лигандами в которых являются краун-эфиры (1), криптанды (2):



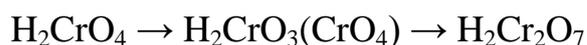
1



2

III. По числу центральных атомов различают **одноядерные** и **многоядерные** КС. Многоядерные КС содержат несколько центральных атомов. К многоядерным КС относятся изополикислоты и гетерополикислоты.

Изополикислоты – КС, в которых один или несколько оксид-ионов кислотного остатка замещены на кислотный остаток этой же кислоты, например,  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :



Гетерополикислоты – КС, в которых один или несколько оксид-ионов кислотного остатка замещены на остаток другой кислоты:



Кластеры (КС с мостиковыми группами) – КС, в которых ц.а. связаны между собой, например,  $[\text{Co}_2(\text{CO})_{10}]$ .

Клатраты (соединения включения). Примером клатратов является продукт взаимодействия крахмала с йодом; декстрина с различными лекарственными препаратами.

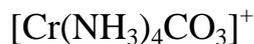
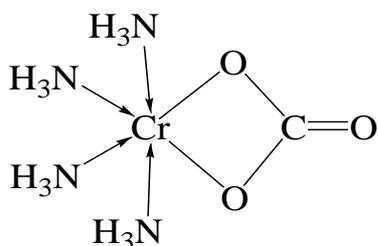
*По типу донорного атома лиганды делятся на:*

Кислородсодержащие	$\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{OH}^-$ ; $\text{SO}_4^{2-}$ ; $\text{ONO}^-$ ;
Азотсодержащие	$\text{NH}_3$ ; $\text{NO}_2^-$ ; $\text{CN}^-$ ; $\text{NCS}^-$ ;
Серусодержащие	$\text{S}^{2-}$ ; $\text{SCN}^-$ ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ;
Углеродсодержащие	$\text{CO}$ ; $\text{CN}^-$ ; $\text{CNS}^-$ ;
Галогенсодержащие	$\text{F}^-$ ; $\text{Cl}^-$ ; $\text{Br}^-$ ; $\text{I}^-$ .

По числу донорных атомов различают лиганды **монодентатные**, **полидентатные** и **амбидентатные**. Монодентатные лиганды содержат один донорный атом, полидентатные – два и более донорных атома, амбидентатные – два донорных атома, но координация с данным центральным может идти только по одному из них, например,  $\underline{S}CN^-$  и  $\underline{N}CS^-$ ;  $\underline{O}NO^-$  и  $\underline{N}O_2^-$ ;  $\underline{C}O$  и  $\underline{C}O$ .

Каждый ц.а. может образовывать с лигандами определенное число связей. Это число называется координационным. Для координационных соединений к.ч. – это число связей ц.а. с лигандами. Если лиганды монодентатные, то к.ч. равно числу лигандов  $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ .

Если лиганды бидентатные и более, то координационное число не совпадает с числом лигандов и определяется по числу связей ц.а. с лигандами:



Лигандов 5

к.ч. 6



Лигандов 3

к.ч. 6

**Номенклатура комплексных соединений основана на систематических названиях:**

1. Первым называется анион, т. е. электроотрицательная составляющая.
2. В комплексной частице сначала перечисляются лиганды. Первыми перечисляются отрицательно заряженные, затем нейтральные, в последнюю очередь – положительно заряженные лиганды. Внутри каждой из этих групп лиганды перечисляются в порядке усложнения ( $H^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $OH^-$ ); если они по сложности одинаковые, то их перечисляют в алфавитном порядке.
3. Если комплексная частица – анион, то после перечисления лигандов называется корень латинского названия центрального атома с окончанием -ат, после чего по системе Штока указывается степень его окисления.

4. Если комплексная частица – катион, то после перечисления лигандов дается русское название центрального атома в родительном падеже с указанием степени окисления по системе Штока.
5. Степень окисления центрального атома (X) рассчитывается исходя из того, что алгебраическая сумма зарядов всех составляющих комплексного соединения равна нулю.



$$X + 2 - 2 - 2 = 0$$

$$X = +2$$



$$X - 1 - 2 = 0$$

$$X = +3$$

6. Количество лигандов указывается при помощи количественных греческих числительных: ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-, окта- и т.д.

Формулы	Названия лигандов	Формулы	Названия лигандов
S <sup>2-</sup>	- тио	NH <sub>3</sub>	- аммин
SCN <sup>-</sup>	- тиоцианато	NO	- нитрозил
NCS <sup>-</sup>	- изотиоцианато	CO	- карбонил
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	- сульфито	CN <sup>-</sup>	- циано
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	- сульфато	HO <sup>-</sup>	- гидроксо
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	- тиосульфато	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	- нитро
H <sup>-</sup>	- гидридо	ONO <sup>-</sup>	- нитрито
F <sup>-</sup>	- фторо	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	- нитрато
Cl <sup>-</sup>	- хлоро	O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	- пероксо
Br <sup>-</sup>	- бромо	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	- амидо
I <sup>-</sup>	- йодо	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	- оксалато
H <sub>2</sub> O	- аква	N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	- гидразиниум

### ***Примеры названий комплексных соединений***

#### *1. Катионные комплексы*

- [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> - хлорид гексааквахрома (III)
- [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>ONO]NO<sub>3</sub> - нитрат нитритопентаамминкобальта (II)
- [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>I]SO<sub>4</sub> - сульфат йодопентаакважелеза (III)

#### *2. Анионные комплексы*

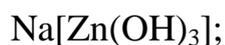
- K<sub>4</sub>[Ni(CN)<sub>6</sub>] - гексацианоникколат (II) калия
- Na<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO] - пентационитрозилферрат (III) натрия



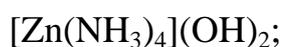
- дийододинитроплатинат (II) калия

### ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Какие соединения называются комплексными?
2. Как определяется степень окисления центрального атома? Рассчитайте ее в следующих соединениях:



3. Укажите составные части КС:



Назовите их по номенклатуре ИЮПАК; укажите, к какому типу по заряду комплексных частиц они относятся.

4. Напишите формулы следующих КС:
  - а) хлорид диамминсеребра (I);
  - б) гидроксид тетраамминмеди (II);
  - в) гексацианоферрат (II) натрия;
  - г) тетрайодомеркурат (II) калия.

## Раздел II

### Основы теории химических процессов

#### *Тема: Скорость химических реакций*

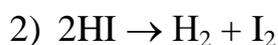
Скорость и механизм химических реакций изучает раздел химии, называемый химической кинетикой. Механизм реакции это совокупность стадий, из которых состоит реакция. Механизмы химических реакций изучает молекулярная кинетика.

#### **Кинетическая классификация химических реакций**

В химической кинетике реакции делятся на простые и сложные.

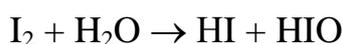
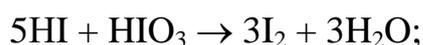
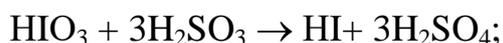
Реакции, состоящие только из одной стадии, называются **простыми**.

Например, к простым реакциям относятся:

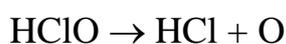


В большинстве случаев реакции протекают в несколько стадий. Такие реакции называют **сложными**. Сложные реакции подразделяются на последовательные, параллельные, сопряженные и др.

**Последовательные реакции** – это реакции, в которых продукты предыдущих стадий расходуются в последующих:

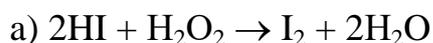


**Параллельные реакции** протекают одновременно в нескольких направлениях из одних и тех же исходных веществ:



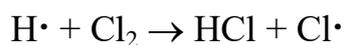
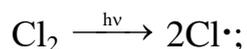
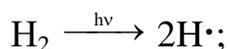


Две реакции называют сопряженными, если одна из них возбуждает протекание другой:



Реакция (а) протекает только при наличии реакции (б). Участник обеих реакций называется **актором** ( $\text{H}_2\text{O}_2$  – актор). С актором в реакции (б) непосредственно реагирует **индуктор** ( $\text{FeSO}_4$  – индукторы). **Акцептор** ( $\text{HI}$  – акцептор) реагирует с актором в присутствии индуктора.

Особо выделяют **цепные – свободнорадикальные реакции**, в которых можно встретить комбинацию трех указанных выше типов реакций. Примером цепной реакции служит реакция между хлором и водородом:



### Скорость химических реакций

Математическую зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ изучает формальная кинетика. Согласно формальной кинетике, скорость реакции равна отношению изменения концентрации исходных веществ или продуктов реакции к отрезку времени, за который оно произошло:

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

где  $v$  – скорость химической реакции,  $\Delta t$  – отрезок времени,  $\Delta C$  – изменение концентрации реагирующих веществ или продуктов реакции.

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры, концентрации реагирующих веществ (для газов от давления), от присутствия катализатора.

## Зависимость скорости реакции от температуры и природы реагирующих веществ

Зависимость скорости реакции от температуры выражается правилом Вант-Гоффа (1884 г.): при повышении температуры на каждые десять градусов скорость большинства реакций увеличивается в 2-4 раза. Правило Вант-Гоффа математически описывается формулой:

$$V_{T_2} = V_{T_1} \times \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

где  $V_{T_2}$  и  $V_{T_1}$  – скорость реакций при температуре  $T_2$  и  $T_1$ ;  $\gamma$  – температурный коэффициент реакции, показывающий, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на  $10^\circ$ .

Например, при повышении температуры на  $30^\circ$ , скорость реакции повысится в 8 раз, если температурный коэффициент равен двум:

$$\frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}; \quad \frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = 2^3 = 8$$

Причину такого влияния выявил С.Аррениус, он установил, что не все соударения частиц заканчиваются взаимодействием, реагировать при столкновении могут только активные частицы.

Активными являются частицы, имеющие избыточную энергию. Этот избыток энергии Аррениус назвал **энергией активации**. Значение энергии активации для большинства реакции лежит в пределах от 0 до 500 кДж/моль.

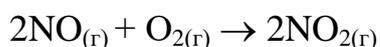
В зависимости от природы реагирующих веществ и условий их взаимодействия в элементарных актах реакции могут принимать участие атомы, молекулы, ионы или радикалы. В соответствии с этим различают молекулярные реакции, ионные и радикальные. Тип частиц можно определить по величине энергии активации. Наибольшая энергия активации (105-450 кДж/моль) характерна для молекулярных реакций, меньшая – для ионных (0-80 кДж/моль) и радикальных (0-40 кДж/моль) реакций.

Чем выше температура системы, тем больше активных частиц она содержит, чем выше концентрация частиц, тем чаще происходят столкновения

частиц. Поэтому скорость реакции будет тем больше, чем выше температура и концентрация взаимодействующих веществ.

### **Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ**

Зависимость скорости реакции от концентрации выражается законом действующих масс (Н. Н. Бекетов – 1865 г., Гульдберг и Вааге – 1867 г.): при постоянной температуре скорость простой химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Например, для простой реакции

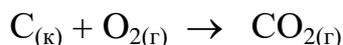


закон действующих масс может быть выражен формулой:

$$V = kC_{\text{NO}}^2 \times C_{\text{O}_2}$$

где  $V$  – скорость химической реакции,  $k$  – константа скорости,  $C_{\text{NO}}$  и  $C_{\text{O}_2}$  – концентрации реагирующих веществ.

Реакция в гетерогенной системе протекает на поверхности раздела между фазами. Закон действующих масс не учитывает концентрации твердых веществ, т. к. они реагируют лишь на поверхности, которая остается неизменной, (их «концентрации» постоянны). Так для реакции



уравнение закона действующих масс имеет вид:  $V = k \times C_{\text{O}_2}$ .

Смысл константы скорости становится ясным, если принять концентрации реагирующих веществ, равными 1 моль/л. Тогда  $V = k$ , т. е. константа скорости – это скорость реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице. Константа скорости не зависит от концентрации реагирующих веществ.

Сумма показателей степеней концентраций реагирующих веществ в уравнении скорости простой реакции, называется **порядком реакции**. В большинстве случаев для простой реакции порядок равен сумме

стехиометрических коэффициентов перед реагирующими веществами. В сложной реакции порядок может быть нулевым, целым или дробным числом и определяется экспериментально путем изучения механизма реакции.

Например, для реакции  $2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow 2\text{CO}_{2(г)}$

$$V = kC_{\text{CO}}^2 \times C_{\text{O}_2} \quad \text{порядок реакции} = 2+1=3$$

А для реакции  $\text{C}_{(к)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow \text{CO}_{2(г)}$

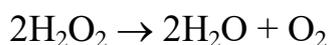
$$V = k \times C_{\text{O}_2} - \text{порядок реакции} = 1.$$

Со скоростью простой химической реакции связано также понятие **молекулярности реакции**, то есть числа молекул, принимающих участие в элементарном акте реакции. В зависимости от числа таких молекул различают моно-, би- и редко тримолекулярные реакции:



Более высокая молекулярность не встречается, так как вероятность одновременного столкновения молекул нескольких видов ничтожно мала.

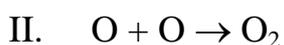
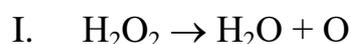
Если реакция сложная, то ее скорость определяется той стадией, которая идет наиболее медленно, поэтому уравнение закона действующих масс составляется на основе уравнения реакции этой стадии. Например, реакции разложения пероксида водорода соответствует уравнение:



Однако экспериментально найденной зависимости скорости от концентрации соответствует концентрация пероксида водорода не во второй, а в первой степени, т. е.:

$$V = k \times C(\text{H}_2\text{O}_2)$$

Это свидетельствует о том, что данная реакция является сложной и протекает в две стадии:



Причем стадия (I) протекает медленно и определяет скорость всего процесса.

### ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Что называется скоростью химической реакции?
2. Перечислите факторы, влияющие на скорость химических реакций.
3. Рассчитайте температурный коэффициент, если при увеличении температуры на 50°C скорость реакции увеличивается в 32 раза.

(Ответ: 2).

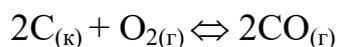
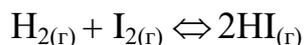
4. Рассчитайте, на сколько градусов нужно повысить температуру в системе, чтобы скорость химической реакции возросла в 64 раза (температурный коэффициент равен 4).

(Ответ: 30°C).

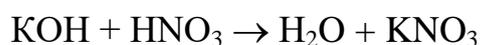
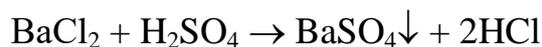
### *Тема: Химическое равновесие*

Химические реакции бывают обратимыми и необратимыми.

Обратимыми называют реакции, которые при одних и тех же условиях одновременно протекают в противоположных направлениях. Например:



Реакции протекают необратимо, если в результате реакции образуются вещества, переходящие в другую фазу (газ, осадок) или малодиссоциированные (H<sub>2</sub>O и др.):



Различают реакции практически и абсолютно необратимые.

Под **практически необратимыми реакциями** понимают необратимые

при данных условиях реакции, но возможно подобрать условия, при которых реакция пойдет в противоположном направлении, как правило – это реакции в которых выделяется осадок или образуется малодиссоциирующее вещество. **Абсолютно необратимыми** считаются те реакции, в которых обратный процесс невозможен ни при каких условиях, как правило, в этих реакциях выделяется газообразное вещество.

К обратимым реакциям применимо понятие «химическое равновесие». Химическим равновесием называют такое состояние системы, при котором скорость прямой реакции  $\vec{V}$  равна скорости обратной реакции  $\overleftarrow{V}$ . Равенство  $\vec{V} = \overleftarrow{V}$  является кинетическим условием химического равновесия. При этом условии в системе устанавливаются равновесные концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции.

Химическое равновесие остается неизменным до тех пор, пока остаются постоянными условия, при которых оно установилось.

При изменении условия равновесие нарушается, через некоторое время в системе вновь наступает равновесие, характеризующееся новым равенством скоростей и новыми равновесными концентрациями всех реагирующих веществ. Переход от одного равновесного состояния к другому называют смещением (сдвигом) равновесия.

Равновесие смещается потому, что изменение условий по-разному влияет на скорость прямой и обратной реакций.

Равновесие смещается в сторону той реакции, скорость которой при смещении равновесия становится больше. Если, например, скорость прямой реакции становится больше скорости обратной реакции ( $\vec{V} > \overleftarrow{V}$ ), то равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции.

Предсказать направление смещения равновесия позволяет **принцип Ле Шателье-Брауна** (принцип подвижного равновесия): *при изменении условий равновесие смещается в направлении той реакции, которая противодействует*

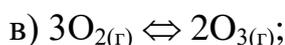
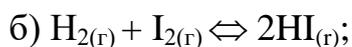
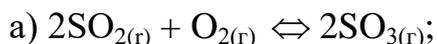
произведенному изменению, а именно:

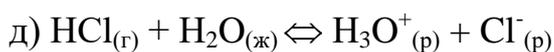
1. С увеличением концентрации одного из исходных веществ, или уменьшением концентрации одного из продуктов реакции, равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции; с уменьшением концентрации одного из исходных веществ, или увеличением концентрации одного из продуктов реакции – в сторону образования исходных веществ.
2. С повышением давления равновесие смещается в сторону образования меньшего числа газообразных частиц; с понижением – в сторону образования большего числа газообразных частиц.
3. С повышением температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции; с понижением – в сторону экзотермической реакции.

Введение катализатора в систему, находящуюся в состоянии равновесия, не изменяет равновесных концентраций реагентов. Катализатор в равной мере снижает энергию активации как для прямой, так и для обратной реакций. Катализатор только уменьшает время, необходимое для достижения равновесия при данных условиях.

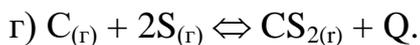
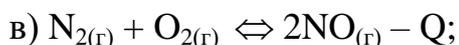
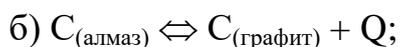
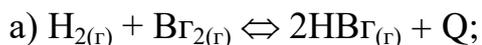
### **ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:**

1. Какое состояние обратимой реакции называется химическим равновесием?
2. Сформулируйте принцип Ле Шателье-Брауна применительно к химическому равновесию.
3. Перечислите факторы, влияющие на смещение химического равновесия.
4. Укажите, к каким последствиям должно привести повышение давления в следующих равновесных системах:





6. Объясните, как влияет повышение температуры на следующие равновесия:



### ***Тема: Окислительно-восстановительные реакции***

По признаку изменения степеней окисления атомов элементов все реакции делят на окислительно-восстановительные и реакции, протекающие без изменения степеней окисления.

**Окислительно-восстановительными** называются реакции, протекающие с переносом электронов от одних атомов к другим, в результате чего изменяются их степени окисления.

Процесс отдачи электронов называется *процессом окисления*. Процесс присоединения электронов называется *процессом восстановления*. Таким образом, окислительно-восстановительный процесс – диалектическое единство двух противоположных процессов – окисления и восстановления.

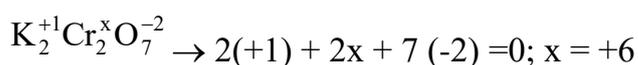
Одним из первых ученых, сформулировавших основные положения теории окислительно-восстановительных реакций (ОВ-реакций), был Лев Владимирович Писаржевский. В 1914 г. он приступил к фундаментальным работам в области теории ОВ-реакций, одним из первых сформулировал и в дальнейшем широко пропагандировал определение процесса окисления-восстановления как перехода электронов.

В процессе ОВ-реакции изменяется степень окисления двух или более элементов.

*Степенью окисления* называется величина условного электрического заряда атома в соединении, вызванного смещением валентных электронов от

менее электроотрицательного элемента к более электроотрицательному при образовании между ними химической связи.

При вычислении степени окисления следует учитывать, что алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю, а в сложном ионе – заряду иона. Например, степень окисления хрома в дихромате калия и степень окисления азота в катионе аммония:



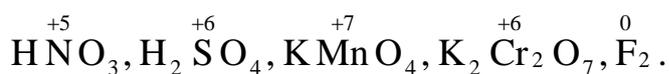
Таким образом, степень окисления хрома в  $K_2Cr_2O_7$  равна +6, степень окисления азота в ионе  $NH_4^+$  равна –3.

Вещества, атомы которых в ходе реакции отдают электроны, называются *восстановителями*.

Вещества, атомы которых в ходе реакции присоединяют электроны, называют *окислителями*.

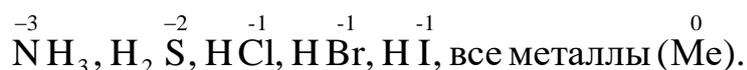
По окислительно-восстановительным свойствам все вещества можно разделить на три группы:

1. Вещества, которые могут быть *только окислителями*. В этих веществах атомы элементов, изменяющие свою степень окисления, находятся в максимальной степени окисления. Например:



Такие атомы не могут отдавать электроны, а могут только присоединять их.

2. Вещества, которые могут быть *только восстановителями*. В этих веществах атомы элементов, изменяющие свою степень окисления, находятся в минимальной степени окисления. Например:



Такие атомы не могут присоединять электроны, а могут только отдавать их.

3. Вещества, которые могут быть *и окислителями, и восстановителями* (в зависимости от второго участника реакции). Эти вещества содержат атомы

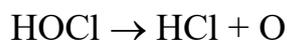
элементов в промежуточных степенях окисления. Например:

$\text{HN}^{\text{+3}}\text{O}_2$ ,  $\text{S}^{\text{+4}}\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{\text{+2}}\text{Cl}_2$ , все неметаллы  $\text{N}_2$ ,  $\text{S}$  и др. (кроме  $\text{F}_2$ ). Такие атомы могут

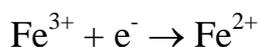
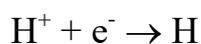
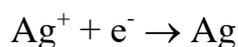
и отдавать, и присоединять электроны, например:



На практике используются различные окислители и восстановители. Типичными окислителями являются те простые вещества, атомы которых обладают высокой электроотрицательностью, т. е. неметаллы:  $\text{F}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{S}$  и др. Атомам этих веществ не хватает одного, двух или трех электронов для завершения внешней оболочки. Особенно сильно их окислительная способность проявляется, когда такие вещества находятся в атомном состоянии. Из сложных веществ к типичным окислителям относятся химические соединения, которые содержат атомы элементов, находящихся в высоких степенях окисления:  $\text{Pb}^{\text{+4}}\text{O}_2$ ,  $\text{Mn}^{\text{+4}}\text{O}_2$ ,  $\text{HN}^{\text{+5}}\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}^{\text{+6}}\text{O}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2^{\text{+6}}\text{O}_7$ ,  $\text{KMn}^{\text{+7}}\text{O}_4$ ,  $\text{HCl}^{\text{+7}}\text{O}_4$  и др. Однако, высокая степень окисления элемента не всегда является величиной, определяющей окислительную способность вещества. Например, из кислородсодержащих кислот хлора наиболее сильным окислителем является хлорноватистая кислота  $\text{HOCl}^{\text{+1}}$  вследствие ее нестойкости:



Ионы водорода и ионы металлов также являются окислителями, восстанавливаясь до свободного состояния или до ионов с промежуточным зарядом:



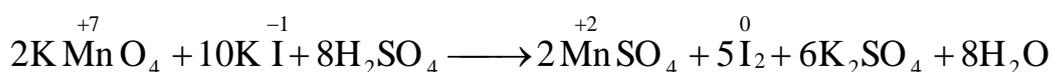
Типичными восстановителями являются простые вещества, образованные элементами с низкой электроотрицательностью, т. е. все металлы и некоторые

неметаллы (H<sub>2</sub>, B, C и др.). Как правило, атомы этих веществ имеют на внешнем энергетическом уровне 1, 2 или 3 электрона (в основном это атомы металлов). Из сложных веществ к восстановителям относятся те, которые содержат атомы с низкими степенями окисления:

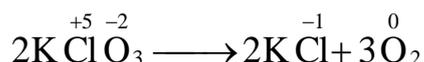


Известны три типа окислительно-восстановительных реакций: межмолекулярные, внутримолекулярные и реакции диспропорционирования.

*Межмолекулярные реакции* – реакции, которые идут с изменением степеней окисления атомов в разных веществах, например:



*Внутримолекулярные реакции* – реакции, которые идут с изменением степеней окисления разных атомов в одном веществе, например:

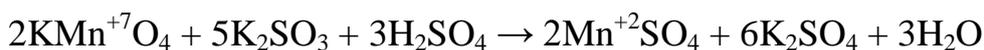


*Реакции диспропорционирования* (самоокисления – самовосстановления) – реакции, в которых атомы одного и того же элемента являются одновременно и окислителем, и восстановителем, например:

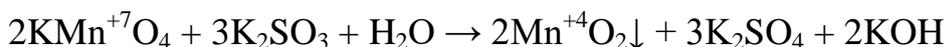


На ОВ-активность веществ может оказывать влияние характер среды, в которой протекает данная реакция. С увеличением концентрации H<sup>+</sup> усиливается окислительная способность, особенно для кислородосодержащих соединений. Например:

а) в кислой среде (pH < 7) KMnO<sub>4</sub> – сильный окислитель:



б) в нейтральной среде (pH ≈ 7) KMnO<sub>4</sub> – окислитель средней силы:



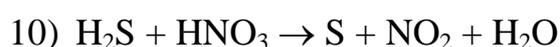
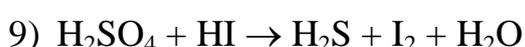
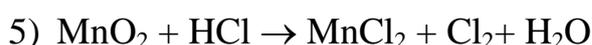
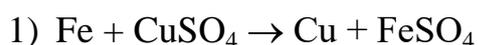
в) в щелочной среде (pH > 7) KMnO<sub>4</sub> – слабый окислитель:



Окислительные свойства наиболее сильно выражены в кислой среде, поскольку ион  $H^+$  имеет очень маленький радиус, глубоко проникает в структуру оксоаниона и ослабляет связи. В нейтральной среде концентрация  $H^+$  незначительна, поэтому окислительные свойства менее выражены. В щелочной среде оксоанионы наиболее стабильны, т.к. происходит их взаимное отталкивание с гидроксид-ионами.

### ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Какие реакции называются окислительно-восстановительными?
2. Дайте определения понятиям: «процесс окисления», «процесс восстановления», «восстановитель», «окислитель».
3. Какие вещества могут быть: а) только окислителями; б) только восстановителями; в) и окислителями, и восстановителями?
4. Дайте определение понятию «степень окисления». Назовите типичные окислители и типичные восстановители.
5. Назовите три типа окислительно-восстановительных реакций, дайте определение каждому из них.
6. В перечисленных ниже уравнениях реакций укажите степень окисления каждого элемента в окислителе и восстановителе:



7. В уравнениях приведенных выше реакций расставьте коэффициенты методом электронного баланса. Укажите восстановитель и окислитель, процесс окисления и процесс восстановления.

## Раздел III

### Учение о растворах. Равновесные процессы в растворах электролитов

#### *Тема: Растворы, способы выражения состава растворов*

Растворы – однородные, однофазные системы, состоящие из двух или нескольких компонентов, состав которых можно изменять в определенных пределах без нарушения однородности.

По агрегатному состоянию различают растворы жидкие, твердые и газообразные. Жидкие растворы могут быть получены при растворении твердых, жидких и газообразных веществ в жидких растворителях. Многие сплавы металлов являются примерами твердых растворов. Примером газообразных растворов является воздух. Наибольшее значение имеют жидкие растворы.

Компонентами раствора являются растворитель и растворенные вещества. Растворителем считается тот компонент, агрегатное состояние которого в чистом виде совпадает с агрегатным состоянием раствора. Если растворенное вещество и растворитель до растворения находились в одинаковом агрегатном состоянии, то растворителем считается тот компонент, который содержится в растворе в большем количестве. Если одним из компонентов является вода, то она всегда является растворителем.

Растворы представляют собой частное более общего понятия дисперсионные системы, которые характеризуются двумя составляющими: ДС – дисперсионная среда (то, в чем распределяется вещество, для раствора – растворитель) и ДФ – дисперсная фаза (распределяемое вещество, для растворов – растворенное).

Дисперсионная среда (растворитель) обуславливает агрегатное состояние данной дисперсной системы (раствора). Например, газообразная дисперсная

система – воздух, где ДС его основной компонент – азот, а все остальное – ДФ. Пример твердой дисперсной системы – сталь (сплав), где железо является ДС, а все остальные компоненты – дисперсной фазой.

Для общей и неорганической химии наибольшее значение имеют дисперсные системы, в которых ДС является жидкостью, чаще всего – вода.

По величине частиц ДФ, ДС системы подразделяются:

1) Взвеси (размер частиц ДФ более  $10^{-5}$  см). Частицы ДФ находятся во взвешенном состоянии в ДС, но при длительном стоянии взвеси разрушаются, а в присутствии стабилизаторов остаются устойчивыми. Взвеси подразделяются на суспензии (ДФ – твердое вещество) и эмульсии (ДФ – жидкость). Взвеси и эмульсии, часто встречающиеся лекарственные формы, приготовление которых требует от фармацевта определенных теоретических знаний и практических навыков.

2) Коллоидные растворы (размер частиц ДФ от  $10^{-7}$  до  $10^{-5}$  см). Это более стойкие дисперсные системы и при стоянии они не разрушаются. Для их разрушения необходимо вмешательство извне (действие электрического тока, высаливание, кипячение и т. д.); при этом коллоидные частицы укрупняются и коллоидные растворы переходят во взвеси. Коллоидные растворы или золи образуются при растворении высокомолекулярных, полимерных вещества (например, раствор пектина, куриного белка, крахмальный клейстер, канцелярский клей – силикат натрия и др.).

3) Истинные или молекулярные растворы (размер частиц ДФ менее  $10^{-7}$  см). Это однородные системы, в которых растворяемое вещество диспергируется до молекул (например – раствор сахара в воде) или даже до более мелких заряженных частиц – ионов (растворы электролитов, например – водный раствор хлорида натрия). Поскольку многие лекарственные вещества применяются в виде водных растворов, а химические реакции и подавляющее большинство биологических процессов протекает в растворах, то изучение теоретических основ процесса образования растворов является чрезвычайно важным.

Существует две теории растворов: физическая и химическая.

Физическая теория растворов (основоположники Я. Вант-Гофф, С. Аррениус середина XIX века) предполагает, что при растворении происходят чисто физические процессы: фазовый переход, диффузия, осмос, причем растворитель выступает как инертная среда, никаких химических процессов не происходит. Физическая теория довольно верно объясняет физические явления при растворении в разбавленных растворах. Однако, такие явления как тепловые процессы, уменьшение объема (контракция) и изменение окраски при растворении она объяснить не может.

В 1887 г. в книге «Исследование водных растворов по удельному весу» Д.И. Менделеев изложил основы химической теории растворов, (иногда ее называют гидратной, применительно к водным растворам). Согласно химической теории – растворение есть химический процесс взаимодействия растворяемого вещества и растворителя, при этом образуются соединения сольваты (для водных растворов гидраты). Исследуя водные растворы серной кислоты по удельному весу, Д.И. Менделеев обнаружил несколько гидратных форм  $\text{H}_2\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ . Многообразие гидратных форм объясняется совокупностью всех физических и химических явлений, возникающих при попадании растворяемого вещества в растворитель. Однородность растворов, тепловые явления при растворении, контракция (сжатие) растворов – все эти процессы сближают растворы с химическими соединениями.

Однако растворы не подчиняются основному закону химических соединений – закону постоянства состава. Связано это с избытком растворителя, в котором может быть распределено в зависимости от концентрации различное количество растворяемого вещества, а также непрочностью тех физических и некоторых химических связей, которые образуются между молекулами и ионами растворяемого вещества и растворителя в процессе растворения. Некоторые гидраты, когда они переходят в кристаллическую форму (кристаллогидраты), имеют постоянный состав

$\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$ .

Рассмотренные выше теории (физическую и химическую) нельзя противопоставлять, они не исключают друг друга, а взаимно дополняют и являются основой современной теории, которая опирается на теорию строения жидкостей и теорию межмолекулярного взаимодействия (основоположники русские ученые А.И. Каблуков, Н.П. Коновалов, Н.С. Курнаков).

Гидратная теория Д. И. Менделеева не применима к очень разбавленным растворам, для которых более приемлема физическая теория.

**Растворение** – сложный физико-химический процесс, при котором под действием молекул растворителя происходит разрушение структуры растворяемого вещества и распределение его частиц между молекулами растворителя. При взаимодействии молекул растворителя с частицами растворенного вещества образуются продукты переменного состава, называемые сольватами. Если растворителем является вода, то образующиеся продукты называют гидратами. Процесс их образования называется соответственно сольватацией или гидратацией.

Разрушение структуры растворяемого вещества (например, кристаллической решетки соли при растворении в воде) сопровождается поглощением теплоты. Процесс сольватации (гидратации) происходит с выделением теплоты. **Тепловой эффект процесса растворения** равен сумме тепловых эффектов двух указанных выше процессов. Если в результате сольватации (гидратации) теплоты выделяется больше, чем затрачивается на разрушение структуры вещества, то растворение – экзотермический процесс. Например, растворение в воде  $\text{NaOH}$ . Если в результате сольватации (гидратации) теплоты выделяется меньше, чем поглощается при разрушении структуры вещества, то растворение – эндотермический процесс. Например, растворение в воде  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ .

Способность вещества растворяться в воде или другом растворителе называется **растворимостью**.

По растворимости в воде все вещества делятся на три группы: 1) хорошо растворимые; 2) мало растворимые; 3) нерастворимые. Последние называют также практически нерастворимыми, так как абсолютно нерастворимых веществ нет. Примерами хорошо растворимых в воде веществ являются хлорид натрия, гидроксид натрия (твердые вещества), этанол, ацетон (жидкие вещества), хлороводород, аммиак (газообразные вещества). Примерами малорастворимых в воде веществ могут служить сульфат кальция, гидроксид магния (твердые вещества), бензол, диэтиловый эфир (жидкие вещества), азот, кислород (газообразные вещества). Примерами нерастворимых в воде веществ являются стекло, серебро (твердые вещества), керосин, растительное масло (жидкие вещества), благородные газы (газообразные вещества).

**Растворимость** веществ зависит от природы растворяемого вещества и растворителя, температуры и давления (для газов).

**Зависимость растворимости от природы веществ** обычно соответствует эмпирическому (установленному опытным путем) правилу: «подобное растворяется в подобном». Так, вещества, состоящие из полярных молекул (например, спирты, кислоты), и вещества с ионным типом связи (например, соли, щелочи) лучше растворяются в полярных растворителях (вода), а неполярные вещества – в неполярных растворителях (например, углеводороды смешиваются друг с другом в любых соотношениях).

**Зависимость растворимости от температуры** определяется значением теплового эффекта процесса растворения. Растворимость большинства твердых веществ и жидкостей с повышением температуры увеличивается. Растворение газов в воде представляет собой экзотермический процесс. Поэтому растворимость газов в воде с повышением температуры уменьшается. Однако растворение газов в некоторых органических жидкостях сопровождается поглощением теплоты. В таких случаях с ростом температуры растворимость газа увеличивается.

**Зависимость растворимости от давления.** На растворимость газов большое влияние оказывает давление, при повышении которого растворимость

газов увеличивается. На растворимость твердых и жидких веществ давление практически не влияет, так как при их растворении не происходит заметного изменения объема системы.

При растворении некоторых жидкостей в воде, например, спирта ( $C_2H_5OH$ ) образование новых связей, в частности, водородной, приводит к уменьшению общего объема раствора. Это явление называется *контракцией*. Например: 1 л  $H_2O$  + 1 л  $C_2H_5OH$  = 1,93 л раствора при  $25^\circ C$ .

Количественно растворимость выражается **коэффициентом растворимости** ( $k_s$ ), который показывает максимальное число граммов вещества, способное раствориться в 100 г растворителя при данной температуре. Например, при  $25^\circ C$  в 100 г воды растворяется 106 г фосфата калия. Коэффициент растворимости характеризует концентрацию насыщенного раствора.

**Насыщенным** называется раствор, находящийся в динамическом равновесии с избытком растворенного вещества, при данной температуре. Он содержит максимально возможное при данных условиях количество растворенного вещества. Раствор, в котором при одинаковых условиях растворенного вещества содержится меньше, чем в насыщенном, называется **ненасыщенным**. Раствор, содержащий растворенного вещества больше, чем насыщенный при данных условиях, называется **пересыщенным**. Пересыщенный раствор можно получить, если насыщенный раствор, приготовленный при повышенной температуре, охлаждать медленно и осторожно, предотвращая выделение избытка растворенного вещества из раствора. Пересыщенный раствор является нестабильным. При перемешивании или попадании в него кристалла вещества начинается процесс кристаллизации, переводящий данный раствор в состояние насыщенного.

Количественный состав раствора может выражаться разными способами. Для приблизительного выражения концентрации раствора используют термины разбавленный и концентрированный. **Разбавленным** называют раствор, содержащий растворенного вещества гораздо меньше, чем растворителя.

Раствор, в котором количество растворенного вещества соизмеримо с количеством растворителя, называют **концентрированным**. Граница между разбавленным и концентрированным растворами условна. При сравнении растворимости различных веществ видно, что насыщенные растворы малорастворимых веществ являются разбавленными, а ненасыщенные растворы хорошо растворимых веществ – концентрированными. К точным способам выражения содержания растворенного вещества в растворе относятся массовая доля растворенного вещества и молярная концентрация.

**Массовой долей** растворенного вещества называют отношение массы растворенного вещества к массе раствора:

$$\omega = m_{в-ва} / m_{р-ра}, \text{ где}$$

$\omega$  – массовая доля растворенного вещества, выраженная в долях единицы,

$m_{в-ва}$  – масса растворенного вещества в г,

$m_{р-ра}$  – масса раствора в г.

Массовую долю можно также выражать в процентах:

$$\omega = \frac{m_{в-ва}}{m_{р-ра}} \times 100\%$$

Массовую долю растворенного вещества в процентах часто называют процентной концентрацией раствора.

**Молярной концентрацией** (молярностью) называют отношение количество растворенного вещества к объему раствора. Молярная концентрация показывает количество молей растворенного вещества в 1 литре раствора.

$$C = \frac{n}{V}, \text{ где}$$

$C$  – молярная концентрация вещества в моль/л,

$n$  – количество растворенного вещества в молях,

$V$  – объем раствора в л.

**Значение растворов.** Растворы имеют большое значение для живых организмов и практической деятельности человека. Все важнейшие

физиологические жидкости (кровь, лимфа и т.д.) представляют собой растворы. Человек, животные и растения усваивают питательные вещества в виде растворов. В медицине в виде растворов применяют многие лекарственные вещества. Растворы используются в производственных процессах, а также в сельском хозяйстве.

### **ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:**

1. Что такое раствор и его составляющие: растворитель, растворяемое вещество?
2. Физическая и химическая теории растворов.
3. Стадии процесса растворения: сольватация, гидратация; разрушение кристаллической решетки; диффузия).
4. Растворимость веществ. Зависимость растворимости от природы растворяемого вещества и растворителя, температуры и давления.
5. Способы выражения количественного состава растворов: массовая доля растворенного вещества ( $\omega$ ), молярная концентрация ( $C$ ).
6. Роль водных растворов в жизнедеятельности организмов, медицине и фармации.

***Тема: Равновесные процессы в растворах электролитов.***

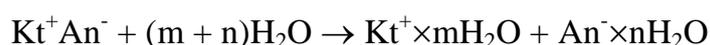
#### ***Теория электролитической диссоциации***

Исследуя свойство вещества проводить электрический ток в растворах и в расплавленном состоянии, шведский химик С. Аррениус в 1887 г., выдвинул гипотезу диссоциации в растворах. Согласно этой гипотезе все вещества, имеющие ионную и полярную ковалентную связь, при растворении в воде распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы, образуя растворы которые способны проводить электрический ток. Эти вещества называются *электролитами* и являются проводниками второго рода. К ним

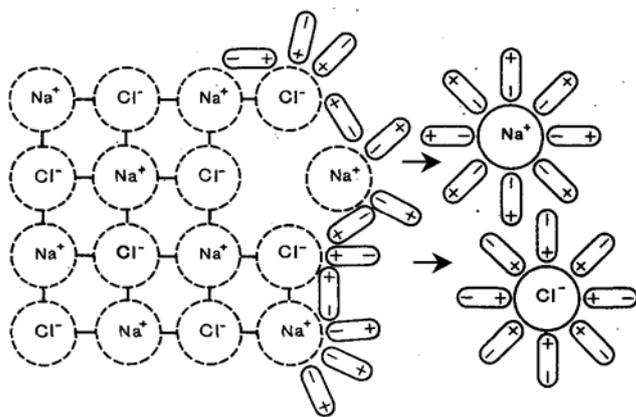
относятся соли, основания и кислоты. Процесс распада электролита на ионы под действием молекул растворителя воды называется *электролитической диссоциацией*.

Вещества, водные растворы или расплавы которых не проводят электрический ток, называются *неэлектролитами*. Химические связи в этих веществах ковалентные неполярные и малополярные. Неэлектролитами являются некоторые неорганические вещества, в том числе, простые вещества, оксиды, и большинство органических веществ.

Будучи сторонником физической теории растворов, Аррениус отрицал участие растворителя в процессе диссоциации молекул и какое-либо взаимодействие между образовавшимися ионами и растворителем. В 1891 г. И.А. Каблуков, объединив гипотезу диссоциации с физико-химической теорией растворов, дал правильное объяснение процесса диссоциации. При растворении происходит, прежде всего, внедрение растворителя в структуру растворяемого вещества. Для веществ, состоящих из ионных кристаллов или полярных молекул, под воздействием растворителя происходит отрыв заряженных частиц (ионов). Одновременно происходит процесс сольватации (гидратации), т. е. химического взаимодействия между ионами и растворителем (водой) с образованием гидратированных ионов (аквакомплексов):

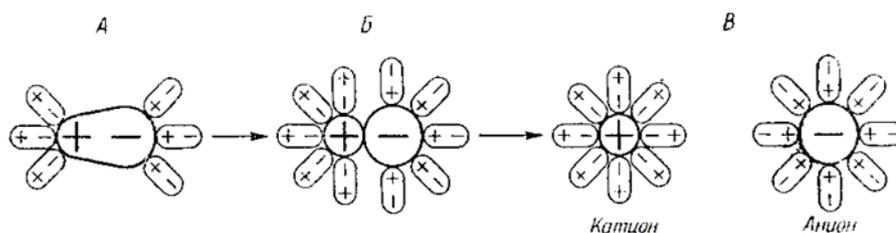


Механизм электролитической диссоциации отличается для электролитов с разными типами химической связи. При растворении в воде веществ с ионной связью, например, NaCl, молекулы-диполи H<sub>2</sub>O ориентируются вокруг ионов натрия и хлорид-ионов, образующих кристаллическую решетку растворяемого вещества. При этом молекулы H<sub>2</sub>O притягиваются положительными полюсами к ионам Cl<sup>-</sup> и отрицательными полюсами к ионам Na<sup>+</sup>:



В результате взаимодействия между молекулами воды и ионами электролита притяжение между ионами в кристаллической решетке ослабевает и она разрушается. Ионы, окруженные молекулами воды, переходят в раствор. Такие ионы называются гидратированными. Диссоциация ионных соединений в водном растворе протекает полностью (100%).

При растворении в воде веществ с полярной ковалентной связью происходит взаимодействие молекул-диполей электролита с молекулами-диполями воды. Например, при растворении в воде хлороводорода происходит взаимодействие молекул  $\text{HCl}$  с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ . Под влиянием этого взаимодействия изменяется характер связи в молекуле  $\text{HCl}$ : сначала связь становится более полярной, а затем переходит в ионную, т.е. происходит процесс ионизации. Результатом этого процесса является диссоциация электролита с образованием в растворе гидратированных ионов:



Диссоциация электролитов с полярной ковалентной связью может быть полной или частичной. Это зависит от степени полярности связей в молекуле электролита.

### Основные положения теории электролитической диссоциации

1. Электролиты – вещества, водные растворы которых проводят

электрический ток, при растворении в воде диссоциируют на ионы – положительно и отрицательно заряженные частицы.

2. Под воздействием электрического тока ионы движутся: положительно заряженные к катоду (называются катионами), отрицательно заряженные к аноду (называются анионами).
3. Процесс диссоциации – процесс для слабых электролитов обратимый: распад молекул на ионы – диссоциация, соединение ионов в молекулу – моляризация.

Сила электролита определяется степенью диссоциации. Отношение числа распавшихся на ионы частиц  $N_{расп.}$  к их исходному числу  $N_{исх.}$  называется степенью диссоциации ( $\alpha$ ):

$$\alpha = \frac{N_{расп.}}{N_{исх.}} \quad \alpha = \frac{N_{расп.}}{N_{исх.}} \times 100\%$$

По степени диссоциации все электролиты подразделяются на сильные ( $\alpha > 30\%$ ) (соли, щелочи, кислоты  $H_2SO_4$ ;  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $HI$ ,  $HBr$ ,  $HClO_4$ ,  $HMnO_4$  и др.) и слабые ( $\alpha < 30\%$ ) ( $HCN$ ,  $CH_3COOH$ ,  $H_2S$ ,  $H_2CO_3$ ,  $NH_3 \times H_2O$  и др.). Степень диссоциации электролитов зависит от следующих факторов:

1. *От природы растворителя и растворяемого вещества*, что выражается законом Кулона:

$$f = \frac{e_1 \times e_2}{\epsilon \times r^2}$$

где:

$f$  – сила электростатического притяжения между ионами;

$e_1, e_2$  – заряды ионов;

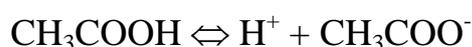
$r$  – расстояние между ионами,

$\epsilon$  – диэлектрическая константа растворителя (для  $H_2O = 80,4$ ; для бензола = 2,3).

2. *От температуры*. При повышении температуры у сильных электролитов степень диссоциации уменьшается, у слабых – возрастает.

3. *От концентрации.* С увеличением концентрации электролита степень диссоциации уменьшается.
4. *От наличия одноименных ионов.* Прибавление одноименных ионов уменьшает степень диссоциации. Смещение равновесия в растворах слабых электролитов в присутствии сильных электролитов с одноименными ионами происходит в сторону образования их молекул, степень диссоциации уменьшается.

В растворах слабых электролитов существует подвижное равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами, например:



При добавлении сильной кислоты или ацетата щелочного металла к раствору уксусной кислоты, степень ее диссоциации будет уменьшаться.

Вода не является электролитом, но в ничтожно малой степени диссоциирует:



В чистой воде при 25°C концентрации ионов водорода  $[\text{H}^+]$  и гидроксид-ионов  $[\text{OH}^-]$  одинаковы и составляют  $10^{-7}$  моль/л:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

В этом случае говорят, что раствор имеет нейтральную реакцию.

При добавлении к воде кислоты концентрация ионов водорода увеличивается, а концентрация гидроксид-ионов уменьшается:  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$  – раствор имеет кислую реакцию среды.

При добавлении щелочи – наоборот, повышается содержание гидроксид-ионов, а концентрация ионов водорода понижается:  $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$  – раствор имеет щелочную реакцию среды.

Количественное обозначение реакции среды можно упростить, если принять за основу водородный показатель рН – отрицательный (взятый с обратным знаком) десятичный логарифм концентрации ионов водорода, выраженной в молях на литр:  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ .

Это понятие было введено в 1909 г. датским химиком Сёренсеном.

Показатель называется рН, по первым буквам латинских слов *potentialum Hydrogenii* – сила водорода.

Для чистой воды (среда нейтральная)  $pH = -\lg 10^{-7} = 7$ . В случае кислой реакции среды раствора значение рН будет меньше 7 ( $pH < 7$ ), в случае щелочной реакции среды раствора значение рН будет больше 7 ( $pH > 7$ ).

На схеме дано обозначение реакции среды:

$$H^+ = 10^{-1} 10^{-2} 10^{-3} 10^{-4} 10^{-5} 10^{-6} 10^{-7} \quad 10^{-8} 10^{-9} 10^{-10} 10^{-11} 10^{-12} 10^{-13} 10^{-14}$$

Увеличение кислотности							Увеличение щелочности						
pH = 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
←							→						

На практике реакцию среды удобно определять при помощи индикаторов – сложных органических веществ, меняющих свой цвет в зависимости от относительной концентрации ионов  $H^+$  и  $OH^-$ .

В таблице представлена окраска некоторых индикаторов в кислой и щелочной средах:

Индикатор	Окраска	
	в кислой среде	в щелочной среде
Метиловый оранжевый	красная	желтая
Лакмус	красная	синяя
Фенолфталеин	бесцветная	красная
Метиловый фиолетовый	желто-зеленая	фиолетово-голубая
Индигокармин	голубая	желтая

### ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Особенности поведения электролитов в водных растворах.
2. Теория электролитической диссоциации С. Аррениуса.

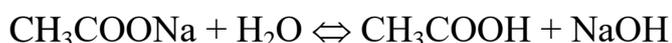
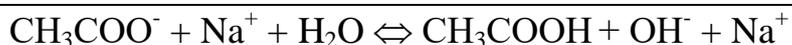
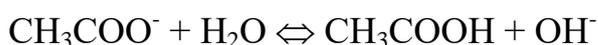
3. Развитие И. А. Каблуковым теории электролитической диссоциации Аррениуса.
4. Механизм электролитической диссоциации веществ с ионной и полярной ковалентной связями. Гидратация ионов.
5. Понятие о сильных и слабых электролитах, степень диссоциации.
6. Зависимость степени диссоциации от различных факторов.
7. Смещение равновесия в растворах слабых электролитов в присутствии сильных электролитов с одноименными ионами.

### ***Тема: Гидролиз солей***

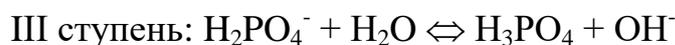
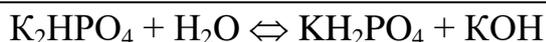
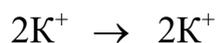
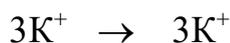
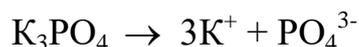
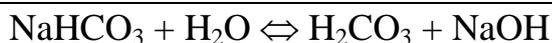
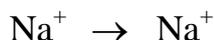
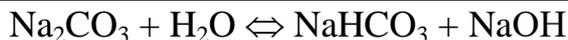
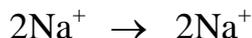
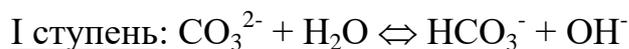
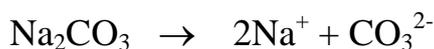
С точки зрения теории электролитической диссоциации Аррениуса, гидролизом называется реакция обменного взаимодействия между водой и растворенным в ней веществом. Важное место в неорганической и аналитической химии, в фарманализе занимает гидролиз солей. В подавляющем большинстве соли являются сильными электролитами. Процесс взаимодействия ионов соли и молекул воды, приводящий к образованию слабого электролита, называется **гидролизом соли**. Гидролизу подвергаются растворимые соли. Реакцию среды определяют ионы  $\text{OH}^-$  или  $\text{H}^+$ , которые образуются в результате гидролиза. Как правило, процесс гидролиза – обратимый, в уравнениях реакций необходимо ставить знак обратимости.

В зависимости от состава солей различают три типа гидролиза:

1) Гидролиз солей, образованных катионами сильного основания и анионами слабой кислоты (гидролиз по аниону).



Если соль образована катионами сильного основания и анионами многоосновной слабой кислоты, гидролиз идет ступенчато, например:

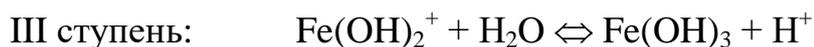
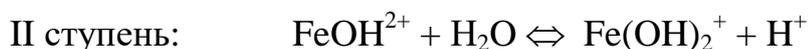
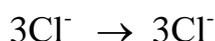
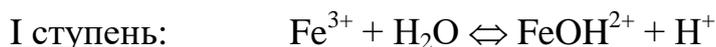
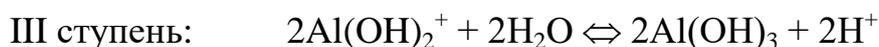
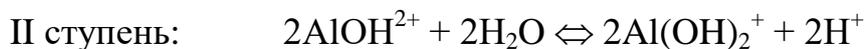
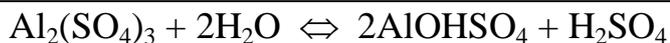
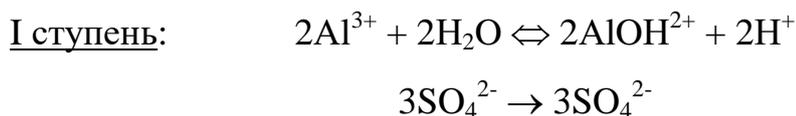


При обычных условиях гидролиз идет преимущественно по I ступени.

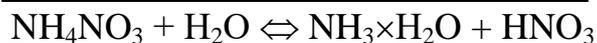
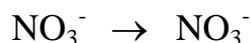
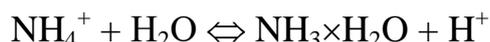
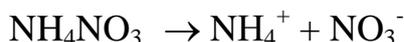
Таким образом, при гидролизе солей этого типа образуется или слабая кислота, или кислая соль многоосновной кислоты, в растворе накапливаются гидроксид-ионы, сообщая ему щелочную реакцию ( $\text{pH} > 7$ ).

2) Гидролиз солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой (гидролиз по катиону).



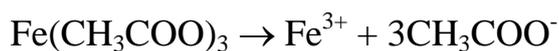


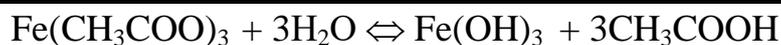
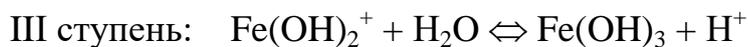
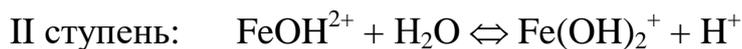
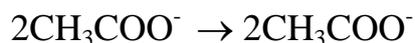
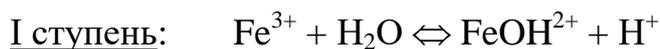
При обычных условиях гидролиз идет преимущественно по I ступени, по II и III ступеням – при нагревании.



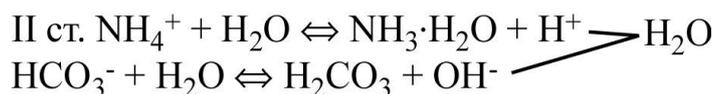
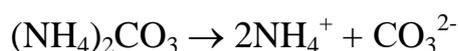
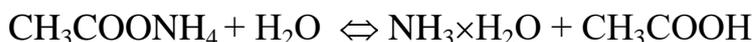
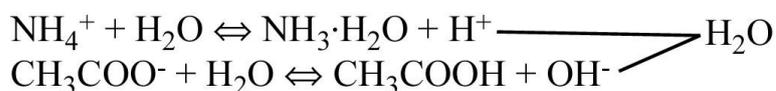
Приведенные уравнения реакций свидетельствуют о том, что при гидролизе солей, образованных катионами слабого основания и анионами сильной кислоты, образуется или основная соль, или слабое основание, в растворе накапливаются ионы водорода, сообщая раствору кислую реакцию ( $\text{pH} < 7$ ).

**3) Гидролиз солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой (гидролиз и по катиону, и по аниону).**





Гидролиз по II и III ступени идет лишь при нагревании или сильном разбавлении раствора.

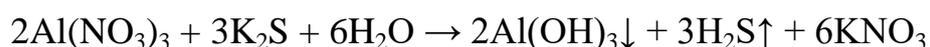
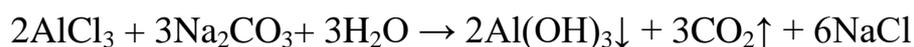


Соли, образованные ионами аммония и анионами слабых кислот, гидролизуются практически по I и II ступеням. Реакция среды определяется силой соответствующей кислоты и основания. Например: гидроксид аммония более сильный электролит, чем угольная кислота, следовательно, реакция среды в растворе карбоната аммония – слабощелочная.

Гидролиз солей, образованных слабым многокислотным основанием и слабой многоосновной кислотой, протекает ступенчато. Если продукты гидролиза выводятся из сферы реакции в виде нерастворимого или летучего соединения, то гидролиз протекает необратимо до конца. К рассматриваемому типу солей относятся сульфиды и карбонаты алюминия, хрома (III), железа (III). Эти соли плохо растворяются в воде, однако, при соприкосновении с водой гидролизуются полностью с образованием гидроксидов и слабых кислот:



Соли, полностью разлагающиеся водой (в таблице растворимости стоит «—»), нельзя получить по реакции обмена в водных растворах, т.к. вместо реакции обмена протекает реакция полного необратимого гидролиза:



4) Гидролиз солей, образованных сильным основанием и сильной кислотой, практически не идет. В растворах таких солей среда нейтральная (pH = 7).

Процесс гидролиза является обратимым, поэтому к нему применим принцип Ле Шателье. В соответствии с ним при разбавлении раствора гидролиз усиливается, т. к. увеличивается концентрация одного из компонентов — концентрация молекул воды. При нагревании процесс гидролиза также усиливается. Это объясняется тем, что гидролиз солей можно рассматривать как реакцию, обратную реакции нейтрализации, которая является экзотермической. Для подавления процесса гидролиза, т. е. смещения равновесия влево, следует увеличить концентрацию продукта гидролиза. Обычно для этого добавляется сильная кислота (для солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием) или щелочь (для солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой).

## ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Что называется гидролизом? Что называется гидролизом солей?
2. Напишите уравнения гидролиза солей  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .
3. Перечислите факторы, влияющие на процесс гидролиза.
4. Как можно усилить или подавить процесс гидролиза солей?

## Раздел IV

### Химия элементов

Химия элементов (неорганическая химия) – это химическая дисциплина, изучающая строение и свойства химических элементов и их неорганических соединений, которые определяются строением валентного электронного слоя атомов.

По структуре валентного слоя атомов все элементы делятся на 4 семейства (блока): s-, p-, d- и f-семейства.

Элементы, необходимые для построения и жизнедеятельности различных клеток и органов, называют *биогенными элементами*.

По функциональной роли в живых организмах среди биогенных элементов выделяют:

- органогены – элементы, которые составляют основу всех живых систем. Без них невозможна жизнедеятельность организмов. К ним относятся 6 элементов: С, Н, О, N, P, S. Их доля в организме составляет 97,4%.
- жизненно необходимые (эссенциальные) элементы, к которым относят биометаллы (металлы жизни) Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Co, Zn, Mn, Mo, V, а также неметаллы Cl и I. Эти элементы входят в состав структуры биологических тканей и осуществляют жизненные процессы в организме.

По количественному содержанию биоэлементы классифицируют на:

- 1) *Макроэлементы*. Это элементы, содержание которых в организме выше  $10^{-2}$  %. К ним относятся O, C, H, N, P, S, Ca, K, Mg, Na, Cl и Fe.
- 2) *Микроэлементы*. Это элементы, содержание которых в организме находится в пределах от  $10^{-2}$  до  $10^{-5}$  %. К ним относятся I, Cu, Zn, Mn, Mo, Co, V, As, F, Br, Sr, Ba, S, B, Al, Li, Cd.
- 3) *Ультрамикроэлементы*. Это элементы, содержание которых в организме ниже  $10^{-5}$  %. К ним относятся Hg, Au, Ag, Ra, Ti, Ba, Ni, Pb, Bi.

В настоящее время ультрамикроэлементы объединяют с микроэлементами в одну группу. Однако эта классификация отражает только содержание элементов в живых организмах, но не указывает ни биологическую роль, ни физиологическое значение того или иного элемента.

Точно перечислить все биогенные элементы в настоящее время невозможно из-за сложности определения очень низких концентраций микроэлементов и установления их биологических функций. Для 30 элементов биогенность установлена точно.

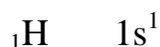
## **Глава I. s-Элементы**

### ***Тема: s-Элементы I и II группы***

Элементы, у которых очередной электрон поступает в s-подуровень внешнего энергетического уровня, образуют s-семейство элементов. Электронная конфигурация их внешнего слоя выражается формулой  $\dots ns^{1+2}$ . К s-семейству относятся элементы главных подгрупп I и II группы ПС, а также водород, не имеющий определенного места в ПС, и гелий.

#### **Водород**

Водород – элемент с порядковым номером 1. Занимает двойственное положение в ПС: его принято помещать в I и VII группы (главные подгруппы). Это обусловлено тем, что он имеет сходство и со щелочными металлами (может отдавать 1 электрон), и с галогенами (является неметаллом и может присоединять 1 электрон). Электронная формула:



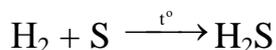
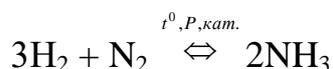
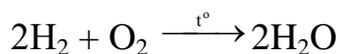
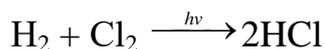
Водород имеет постоянную валентность I. В соединениях с металлами его степень окисления равна  $-1$ , в других соединениях  $+1$ .

В химических реакциях водород может быть и окислителем (в реакциях с металлами), и восстановителем (в реакциях со всеми другими веществами).

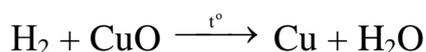
Взаимодействует с щелочными и щелочно-земельными металлами с образованием гидридов, например:



Взаимодействует со многими неметаллами, например:



Взаимодействует со многими оксидами металлов, например:



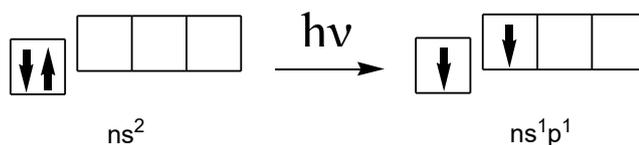
**s-Элементы I группы** – литий (Li), натрий (Na), калий (K), рубидий (Rb), цезий (Cs), франций (Fr) – радиоактивный элемент. Они имеют групповое название – **щелочные металлы**, так как при взаимодействии с водой образуют щелочи (MeOH).

s-Металлы I группы содержат один электрон в s-орбитали внешнего энергетического уровня  $\dots ns^1$ .

В соединениях с другими элементами щелочные металлы всегда одновалентны, их степень окисления равна +1.

**s-Элементы II группы** – бериллий (Be), магний (Mg), кальций (Ca), стронций (Sr), барий (Ba), радий (Ra) – радиоактивный элемент. Четыре последних элемента: Ca, Sr, Ba, Ra называют **щелочно-земельными** металлами. Название связано со свойствами их оксидов – ("земель" по старинной терминологии) образовывать с водой щелочи  $\text{Me}(\text{OH})_2$ .

Атомы s-элементов II группы содержат во внешнем электронном слое два спаренных s-электрона  $\dots ns^2$ . При возбуждении атомов один s-электрон переходит в p-подуровень этого же уровня:



Поэтому атомы этих металлов двухвалентны, их степень окисления в соединениях равна +2.

Для s-элементов характерны типичные физические свойства металлов: металлический блеск, пластичность, электро- и теплопроводимость и др.

Щелочные металлы являются самыми активными металлами. Увеличение заряда ядер s-элементов II группы по сравнению с таковыми для щелочных металлов приводит к меньшим радиусам и большим энергиям ионизации. Поэтому химическая активность у этих элементов выражена слабее, чем у щелочных металлов. Восстановительная активность s-металлов II группы по мере увеличения заряда ядер возрастает.

Валентные электроны легко удаляются из атомов s-элементов с образованием одно- и двухзарядных ионов:  $Me^+$  и  $Me^{2+}$ .

Химические свойства s-металлов связаны в основном с их высокой восстановительной способностью. При окислении на воздухе они образуют различные кислородные соединения: Li – оксид  $Li_2O$ ; натрий – пероксид  $Na_2O_2$ ; калий, рубидий и цезий – гипероксиды  $KO_2$ ,  $RbO_2$ ,  $CsO_2$ , s-металлы II группы – оксиды с общей формулой  $MeO$ . Оксиды металлов (кроме  $BeO$ ) – типичные основные оксиды, а гидроксиды  $MeOH$  и  $Me(OH)_2$  (кроме  $Be(OH)_2$  и  $Mg(OH)_2$ ) – основания, которые хорошо растворяются в воде (щелочи).

Многие физико-химические свойства Li и, особенно, Be отличают их от свойств электронных аналогов по подгруппам. Атомы этих элементов имеют меньшие радиусы и содержат на предвнешнем уровне – два, а не восемь электронов. Li и Be обнаруживают большее сходство с элементами, находящимися в ПС по диагонали (диагональное сходство), чем с s-элементами I и II группы соответственно, т.е. Li с Mg, а Be с Al.

Литий при сгорании на воздухе образует оксид  $Li_2O$ , как и магний –  $MgO$ . В отличие от других щелочных металлов, Li легко соединяется с азотом,

образуя нитрид лития  $\text{Li}_3\text{N}$ , как и магний –  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ . Такие соли, как  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , так же как  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  – малорастворимы в воде.

Химические свойства бериллия напоминают свойства алюминия. Из всех s-элементов II группы только бериллий (его оксид и гидроксид), как и алюминий, обладает амфотерными свойствами.

s-Элементы I и II групп активно взаимодействуют с водородом, образуя гидриды ( $\text{MeH}$ ;  $\text{MeH}_2$ ), с азотом – нитриды ( $\text{Me}_3\text{N}$ ;  $\text{Me}_3\text{N}_2$ ), с галогенами – галогениды ( $\text{MeHal}$ ;  $\text{MeHal}_2$ ), с серой – сульфиды ( $\text{Me}_2\text{S}$ ;  $\text{MeS}$ ), с водой – гидроксиды ( $\text{MeOH}$ ;  $\text{Me}(\text{OH})_2$ ). Во всех реакциях они являются восстановителями.

Соли s-элементов I группы, за исключением некоторых солей лития, хорошо растворяются в воде.

Из солей s-элементов II группы малорастворимы в воде карбонаты  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  и нерастворимы – сульфаты  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$  и хроматы  $\text{CaCrO}_4$ ,  $\text{SrCrO}_4$ ,  $\text{BaCrO}_4$ .

Кислые соли, например, гидрокарбонаты – хорошо растворяются в воде. При обычной температуре гидрокарбонаты устойчивы, но при нагревании легко переходят в средние соли угольной кислоты:



Летучие соли щелочных и щелочноземельных металлов окрашивают пламя в соответствующий цвет, что используется для их обнаружения:

$\text{Li}^+$	– карминово-красный
$\text{Na}^+$	– желтый
$\text{K}^+$ , $\text{Rb}^+$ , $\text{Cs}^+$	– фиолетовый
$\text{Ca}^{2+}$	– кирпично-красный
$\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ra}^{2+}$	– карминово-красный
$\text{Ba}^{2+}$	– желто-зеленый

Магний не окрашивает пламя горелки, горит ослепительным, ярким пламенем. Ионы  $Mg^{2+}$  образуют с гидрофосфат-ионом в присутствии  $NH_4Cl$  и  $NH_3$  белый кристаллический осадок – фосфат аммония-магния, нерастворимый в воде, но растворимый в уксусной и сильных кислотах:



### **Жесткость воды. Способы устранения жесткости**

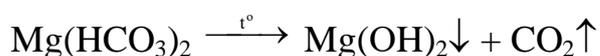
Главным компонентом всех биологических жидкостей является вода. Вода – не только растворитель, но и участник многих химических реакций, протекающих в организме.

Жесткость воды – совокупность свойств воды, обусловленных наличием в ней растворенных солей Ca и Mg. По величине общей жёсткости различают воду *мягкую* (до 2 ммоль/дм<sup>3</sup>), *средней жесткости* (2-10 ммоль/дм<sup>3</sup>) и *жёсткую* (более 10 ммоль/дм<sup>3</sup>).

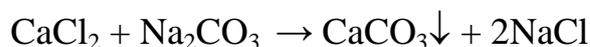
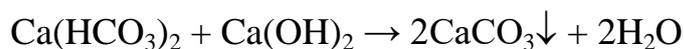
В жесткой воде с трудом развариваются пищевые продукты, плохо заваривается чай, образуется накипь и увеличивается расход мыла. В то же время в санитарно-гигиеническом отношении эти катионы не представляют опасности. Однако, перед использованием жесткой воды ее следует умягчить. По отношению к процессам умягчения воды различают временную (карбонатную) и постоянную (некарбонатную) жесткость. Временная обусловлена наличием в воде гидрокарбонатов кальция и магния ( $Ca(HCO_3)_2$  и  $Mg(HCO_3)_2$ ), а постоянная – наличием хлоридов и сульфатов кальция и магния ( $CaSO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$ ). Для устранения жесткости необходимо ионы  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  перевести в осадок.

#### **Способы устранения жесткости воды:**

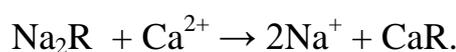
1. Кипячение используется для устранения временной жесткости, например:



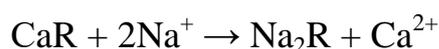
2. Известково-содовый способ позволяет устранить и временную, и постоянную жесткость, например:



3. Катионитный способ основан на использовании катионитов ( $\text{Na}_2\text{R}$ ) – твердых веществ, способных обменивать свои подвижные катионы на ионы внешней среды. При пропускании жесткой воды через колонку с катионитом, происходит обмен катионами:



Ионы  $\text{Ca}^{2+}$  задерживаются на катионите, а в воду переходят ионы  $\text{Na}^+$ . Через некоторое время катионит регенерируют, пропуская через насыщенный раствор хлорида натрия:



### **Биологическая роль s-элементов I и II групп**

По содержанию в организме человека Na, K, Mg, Ca относятся к макроэлементам, Li – к микроэлементам.

Биологическая роль лития выяснена недостаточно. Имеются сведения, что литий способствует высвобождению ионов магния и тормозит передачу нервных импульсов, снижая этим возбудимость центральной нервной системы. Установлено, что литий влияет на нейроэндокринные процессы, жировой и углеводный обмен.

Ионы натрия играют важную роль в обеспечении постоянства внутренней среды организма, в том числе участвуют в поддержании постоянного осмотического давления биожидкостей (осмотический гомеостаз). Ионы  $\text{Na}^+$  участвуют в регуляции водного обмена и влияют на работу ферментов. Вместе с ионами  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  ионы  $\text{Na}^+$  участвуют в передаче нервных импульсов через мембраны нервных клеток и поддерживают нормальную возбудимость

мышечных клеток. NaCl – основной источник соляной кислоты для желудочного сока.

Концентрация ионов  $\text{Na}^+$  внутри клетки в 15 раз меньше, чем во внеклеточной жидкости, а концентрация ионов  $\text{K}^+$  в 35 раз выше внутри клетки, чем вне её.

Ионы  $\text{K}^+$  играют важную роль в физиологических процессах, сокращении мышц, нормальном функционировании сердца, проведении нервных импульсов, обменных реакциях. Ионы калия – важные активаторы ферментов, находящихся внутри клеток.

Основная масса кальция в костной и зубной тканях содержится в виде нерастворимого гидроксилапатита –  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \times \text{Ca}(\text{OH})_2$ . Как и магний, он является макроэлементом. В биожидкостях кальций находится как в ионизированном состоянии, так и в соединениях с белками, углеводами и др. Ионы  $\text{Mg}^{2+}$  участвуют в передаче нервных импульсов, сокращении мышц и регуляции работы сердечной мышцы. Mg и Ca относятся к "металлам жизни".  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  не могут быть заменены ионами других элементов, без них невозможна жизнедеятельность живого организма.

## **Лекарственные препараты**

**Natrii sulfas** ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$ ) – натрия сульфат. Назначают внутрь в качестве слабительного.

**Kalii chloridum** (KCl) – калия хлорид. Применяют в качестве антиаритмического средства и источника ионов калия (при гипокалиемии).

**Kalii acetat** ( $\text{CH}_3\text{COOK}$ ) – калия ацетат. Используют в качестве источника ионов  $\text{K}^+$  при гипокалиемии и как диуретическое средство. Как мочегонное средство применяют препарат главным образом при отеках, связанных с нарушением кровообращения.

**Calcii chloridum** ( $\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ) – кальция хлорид. Применяют в качестве лечебного средства, оказывающего противоаллергическое, противовоспалительное, кровоостанавливающее, диуретическое действие.

**Calcii sulfas ustus** ( $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ) – кальция сульфат жженный (гипс). Применяют в травматологии и стоматологической практике.

**Magnesii oxydum** ( $\text{MgO}$ ) – магния оксид. Применяется в качестве антацидного средства (для уменьшения повышенной кислотности желудочного сока).

**Magnesii Subcarbonas** ( $\text{Mg}(\text{OH})_2 \times 4\text{MgCO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ ) – магния карбонат основной. Применяют наружно как присыпку, внутрь – при повышенной кислотности желудочного сока и как легкое слабительное.

**Magnesii sulfas** ( $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ) – магния сульфат. Проявляет слабительный эффект при пероральном введении больших доз (10-30 г). При парентеральном введении 20-25%-ного раствора оказывает успокаивающее действие, поэтому его назначают в качестве седативного, противосудорожного, спазмолитического средства.

**Talcum** ( $2\text{MgSiO}_3 \times \text{Mg}(\text{HSiO}_3)_2$ ) – тальк. Применяется в качестве адсорбирующего и обволакивающего средства. Это вещество используют также в качестве компонента для приготовления паст и таблеток.

**Barii sulfas pro raentgeno** ( $\text{BaSO}_4$ ) – бария сульфат. Используют при рентгенологическом исследовании желудка и кишечника в виде водной суспензии.

### ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Какая связь существует между химической активностью щелочных металлов и строением их атомов? Ответ мотивируйте. Напишите электронные формулы их атомов.
2. Почему металлы главной подгруппы II группы называются щелочноземельными? Напишите электронные формулы их атомов.

3. Чем отличаются свойства оксида и гидроксида бериллия от свойств оксидов и гидроксидов остальных s-элементов II группы?
4. Напишите уравнения реакций, соответствующих превращениям:  

$$\text{NaCl} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{NaCl}$$

$$\text{Na} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaCl}$$
5. Реакция обнаружения магния, окраска пламени солями щелочных и щелочноземельных металлов.
6. Понятие о жесткости воды и методах ее устранения.
7. Биологическая роль s-металлов.
8. Напишите формулы лекарственных препаратов s-металлов. Как их применяют в медицине и фармации?

## Глава II. d-Элементы

К d-элементам относятся элементы, у атомов которых очередной электрон поступает в d-подуровень предвнешнего энергетического уровня. Электронная формула валентного слоя атомов этих элементов имеет вид ...  $(n-1)d^{1-10}ns^{0-2}$ .

В ПС d-элементы расположены в первых побочных подгруппах I-VIII групп. Все d-элементы образуют d-семейство (в короткопериодной ПС) или d-блок элементов (в длиннопериодной ПС). Ионы d-элементов, как правило, в водных растворах подвергаются гидролизу. Одной из особенностей ионов d-элементов является выраженная способность к образованию комплексных соединений (КС). Многие процессы в организме человека, животных и растений на молекулярном уровне являются реакциями d-элементов с органическими катализаторами (ферментами). Все d-элементы, кроме Zn, Cd и Hg, называются переходными.

## **Тема: d-Элементы VI группы**

К d-элементам VI группы относятся хром (Cr), молибден (Mo), вольфрам (W) и сиборгий (Sg). Для Cr и Mo характерна электронная конфигурация валентных электронов  $...(n-1)d^5ns^1$ , для W...  $5d^46s^2$ . У хрома и его аналогов возможны степени окисления +2, +3, +6, при этом для хрома более устойчиво состояние со степенью окисления +3, в меньшей степени +6, для молибдена и вольфрама +6.

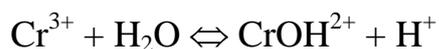
### **Хром (Chromium)**

#### **Соединения хрома (II)**

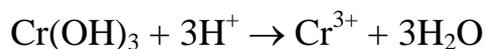
Большого практического значения соединения хрома (II) не имеют, число устойчивых соединений ограничено: это гидроксид хрома (II), имеет желтую окраску и носит основной характер; соли хрома (II) кристаллизуются с водой, имеют синюю окраску, легко окисляются и переходят в соединения хрома (III).

#### **Соединения хрома (III)**

Хрому (III) соответствует ион с конфигурацией  $...3d^3$ , который в водном растворе образует аквакомплекс  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , окрашенный в сине-фиолетовый цвет. Этот ион входит в состав кристаллогидратов  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , которые также имеют сине-фиолетовую окраску. Ионы  $\text{Cr}^{3+}$  подвержены гидролизу:



Хрому (III) соответствует малорастворимый в воде гидроксид  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  грязно-зеленого цвета, который обладает амфотерными свойствами:

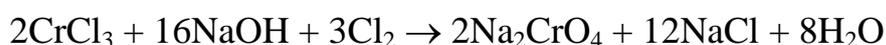


Таким образом, ион Cr (III) в виде гидроксокомплекса существует в щелочной среде (ярко-зеленый цвет раствора), а  $\text{Cr}^{3+}$  – в кислой среде (сине-фиолетовый цвет раствора).

Т.к.  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  – очень слабое амфотерное основание, он не образует в растворе солей с очень слабыми кислотами, поэтому осаждением из водных растворов невозможно получить  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$  ввиду их полного гидролиза:



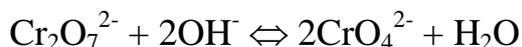
Соединения Cr (III) являются восстановителями, при этом в щелочной среде окисление легко идет до хроматов, в кислой среде – до дихроматов только под действием очень сильных окислителей:



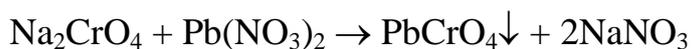
### Соединения хрома (VI)

Оксид хрома (VI)  $\text{CrO}_3$  – красные гигроскопичные кристаллы, сильнейший окислитель. Ему соответствуют две кислоты: хромовая  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  и дихромовая  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Соли кислот – хроматы и дихроматы соответственно.

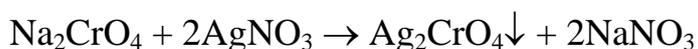
Хромат-ионы имеют желтую, а дихромат-ионы оранжевую окраску. В растворах хромат-ионы существуют в нейтральной и щелочной среде, дихромат-ионы в нейтральной и кислой среде. Между хромат- и дихромат-ионами существует подвижное равновесие:



Хроматы и дихроматы калия и натрия легко растворимы в воде. Ионы металлов Ca, Sr, Ba, Pb, Ag и др. образуют нерастворимые окрашенные хроматы, что используется в аналитической практике:



*желтый*



*кирпично-красный*

## **Биологическая роль хрома**

Хром относится к биогенным элементам. Он играет важную роль в процессе метаболизма углеводов, осуществляя, по-видимому, связывание инсулина с рецепторами клеточных мембран. С этим согласуется тот факт, что обычное содержание хрома в сыворотке крови, которое составляет приблизительно 0,03 ммоль резко снижается при введении в кровь глюкозы.

## **Токсическое действие**

Растворимые соединения хрома ядовиты; пары хромовой кислоты повреждают слизистые оболочки носа и дыхательных путей; хроматы и дихроматы разъедают кожу и вызывают экзему, а также повышают чувствительность ко многим аллергенам. Есть данные о том, что соединения хрома (VI) обладают канцерогенным действием.

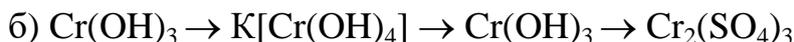
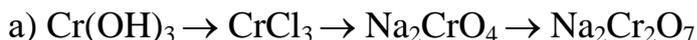
## **Применение соединений хрома в фармации**

В фармации соединения хрома применяются в качестве реагентов или индикаторов для количественного определения соединений железа (II), серебра, некоторых органических лекарственных препаратов. Хромовая смесь, состоящая из  $K_2Cr_2O_7$ ,  $H_2O$  и концентрированной  $H_2SO_4$  в соотношении 1:6:2 (по массе) является сильным окислителем и применяется для мытья лабораторной посуды.

## **ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:**

1. В чем особенность строения валентного слоя электронов атома хрома?
2. Какие степени окисления возможны, а какие более устойчивы для хрома?
3. Как изменяются кислотно-основные свойства в ряду гидроксидов хрома (II), (III), (VI)?
4. Объясните, почему в растворе, содержащем ион хрома (III), среда кислая? Что произойдет с этим ионом, если pH увеличить до 12?
5. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить

следующие превращения:



6. Что называется хромовой смесью? Для чего она используется?
7. В чем заключается биологическая роль хрома?
8. Как объяснить токсичность хроматов и дихроматов?
9. Какое применение находят хроматы и дихроматы в аналитической практике и фармакологии?

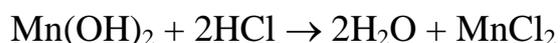
### ***Тема: d-Элементы VII группы***

К d-элементам VII группы относятся марганец (Mn), технеций (Tc), рений (Re), борий (Bh) (радиоактивный, искусственно полученный элемент). Для них характерна электронная конфигурация валентного слоя  $...(n-1)d^5ns^2$ . Атомы этих элементов могут проявлять степени окисления +2, +3, +4, +6, +7. Наиболее характерные степени окисления для марганца +2, +4, +6 и +7.

#### ***Марганец (Manganum)***

##### **Соединения марганца (II)**

Марганцу (II) соответствует ион с конфигурацией  $...3d^5$ , который в водных растворах образует аквакомплекс  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , окрашенный в розовый цвет. Такую же окраску имеют кристаллогидраты  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а также  $\text{MnS}$ . Большинство солей марганца (II) хорошо растворимы в воде. Малорастворимы  $\text{MnS}$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ , а также гидроксид марганца (II) –  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , который является основанием и реагирует с кислотами:

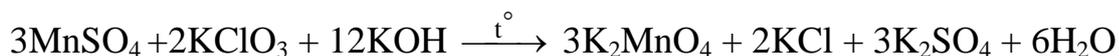


$\text{Mn}(\text{OH})_2$  легко окисляется кислородом воздуха:



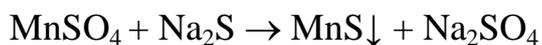
при этом образуется бурый осадок:  $\text{Mn}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{MnO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$

Соединения Mn (II) проявляют восстановительные свойства. В сильнощелочной среде окисление идет до манганатов, окрашенных в зеленый цвет, а в кислой среде – до перманганатов, имеющих фиолетовую окраску:



Реакция с оксидом свинца (IV) используется для обнаружения соединений марганца (II).

Качественная реакция на ион марганца (II)



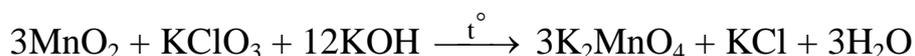
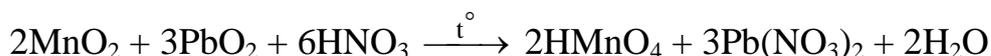
телесный

### Соединения марганца (IV)

Соединения марганца (IV) неустойчивы, за исключением оксида марганца (IV).  $\text{MnO}_2$  – амфотерный оксид. Формально этому оксиду соответствует марганцеватистая кислота  $\text{H}_2\text{MnO}_3$ , соли ее называются манганитами. В растворах кислота не существует, манганиты малоустойчивы. Т.к. марганец в оксиде марганца (IV) имеет промежуточную степень окисления, он может быть и окислителем, и восстановителем. При взаимодействии с кислотами он ведет себя как окислитель:



В реакциях с сильными окислителями выполняет роль восстановителя, при этом в кислой среде получаются перманганаты, а в щелочной среде – манганаты:



## Соединения марганца (VI)

Эти соединения неустойчивы, наиболее устойчивы соли – манганаты. Устойчивость манганатов зависит от реакции среды. В сильнощелочных растворах они наиболее устойчивы, в нейтральной среде быстро диспропорционируют:



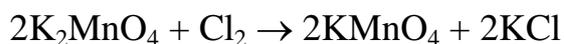
При этом зеленая окраска переходит в фиолетовую и выпадает бурый осадок. Особенно легко этот процесс идет в кислой среде:



В кислой среде в присутствии восстановителей манганаты – сильные окислители, восстанавливаются они обычно до  $\text{MnO}_2$ :

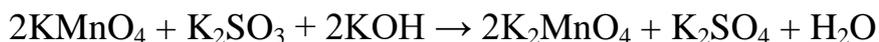
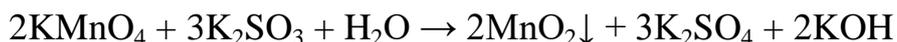
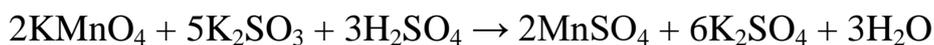


При взаимодействии с сильными окислителями превращаются в перманганаты:



## Соединения марганца (VII)

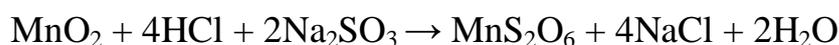
Производные марганца (VII) известны в виде перманганатов. Большинство перманганатов хорошо растворяется в воде. Сравнительно трудно растворяются перманганаты калия, рубидия, цезия. Для перманганат-иона характерна красно-фиолетовая окраска. Перманганаты – сильные окислители. Продукты восстановления перманганат-ионов могут быть различными и зависят от реакции среды в растворе. Например:



Наиболее сильно окислительные свойства перманганатов выражены в кислой среде.

При работе с растворами перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  следует помнить, что при попадании на кожу он образует бурые пятна  $\text{MnO}_2$ , которые удаляются

смесью сульфита натрия и хлороводородной кислоты, при этом образуется бесцветный дитионат марганца (II):



### **Биологическая роль марганца и его соединений**

Марганец является важным биогенным элементом. Недостаток марганца в организме приводит к заболеваниям: развивается дегенерация яичников и семенников, происходит укорочение и искривление конечностей и другие деформации скелета. В хрящах понижается содержание галактозамина. В организме марганец образует комплексы с белками, нуклеиновыми и аминокислотами. Эти комплексы входят в состав различных металлоферментов.

Марганец усиливает действие гормонов, в том числе инсулина, а также действие ферментов, участвующих в процессах кроветворения. Суточная потребность марганца составляет 5-7 мг, она полностью удовлетворяется продуктами, которые человек употребляет в пищу. Больше всего марганца содержится в картофеле, моркови, красной свекле, печени, чае.

### **Токсическое действие соединений марганца**

Из соединений марганца наиболее токсичными являются перманганаты.  $\text{KMnO}_4$  взаимодействует с органическими компонентами клеток тканей. При этом он восстанавливается до  $\text{MnO}_2$ , который в свою очередь также может взаимодействовать с белками. При отравлениях перманганатами внутрь назначают раствор тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ :



### **Лекарственные препараты**

**Kalii permanganas** ( $\text{KMnO}_4$ ) – калия перманганат. Применяется как антисептик для полосканий при заболеваниях горла; для промываний мочевого

пузыря и уретры; инфицированных ран, ожоговых поражений кожи; для промываний желудка при отравлениях опиумом, морфином; цианидами; для прижиганий мест укуса змей.

Лечебное действие  $\text{KMnO}_4$  основано на реакции:



Образующийся  $\text{MnO}_2$  оказывает вяжущее, раздражающее и прижигающее действие, а выделяющийся кислород обладает антимикробным и дезодорирующим действием. Кислород выделяется без образования пузырьков, поэтому растворы калия перманганата можно вводить в глубокие раны при анаэробной инфекции.

### **Применение соединений марганца в фармации**

Перманганат калия применяется в аналитической практике и фармацевтическом анализе для количественного определения веществ и лекарственных препаратов, обладающих восстановительными свойствами, этот метод называется перманганатометрией. Перманганатометрия используется также в биохимическом анализе для определения некоторых ферментов и уровня мочевой кислоты в крови. Способность  $\text{KMnO}_4$  взаимодействовать с органическими веществами протоплазмы микробов и разрушать их используется в фармации для получения апиrogenной воды, воды лишенной белковых веществ микроорганизмов, поэтому не вызывающей пирогенную реакцию.

### **ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:**

1. Напишите электронную формулу атома марганца. Какие степени окисления он может проявлять, какие из них наиболее устойчивы?
2. Напишите электронные формулы ионов марганца:  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{7+}$ .
3. Напишите уравнение реакции гидролиза нитрата марганца (II). Какую реакцию среды имеют растворы солей Mn (II) с анионами сильных кислот?
4. Какой характер носит гидроксид марганца (II), какая окраска для него

характерна? Почему на воздухе он приобретает бурую окраску? Напишите соответствующее уравнение реакции.

5. В какой среде соединения марганца (II) окисляются до манганатов, а в какой – до перманганатов? Приведите уравнения соответствующих реакций.
6. Опишите качественную реакцию на ион марганца (II).
7. Какое соединение марганца (IV) наиболее устойчиво? Приведите уравнения реакций, в которых  $MnO_2$  является окислителем, восстановителем. Объясните причину его окислительно-восстановительной двойственности.
8. Приведите уравнения реакций, характеризующих окислительные свойства перманганатов в кислой, нейтральной и щелочной среде. В какой среде они выражены наиболее сильно? Почему?
9. Почему растворы и кристаллы перманганата калия при попадании на кожу образуют бурые пятна? Какими веществами нужно обработать пятна, чтобы они обесцветились? Напишите соответствующие уравнения реакций.
10. Опишите биологическую роль марганца (II).
11. На какой химической реакции основано применение перманганата калия в качестве антисептического средства?

### ***Тема: d-Элементы VIII группы***

VIII группа ПС включает девять d-элементов: железо (Fe), кобальт (Co), никель (Ni), рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd), осмий (Os), иридий (Ir) и платину (Pt). Эти элементы образуют три побочных подгруппы; в подгруппах сходство элементов электронных аналогов проявляется в меньшей степени, чем у элементов, находящихся в одном периоде.

Поэтому d-элементы VIII группы принято рассматривать по семействам: семейство железа (Fe, Co, Ni) и семейство платины (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt). Электронная конфигурация валентного слоя атомов d-элементов VIII группы и одного периода имеет вид  $...(n-1)d^{6-8}ns^2$ .

Как видно из формулы, сумма валентных электронов может превышать номер группы; однако, валентность равную восьми проявляют только рутений и осмий.

## **Железо**

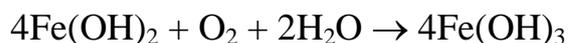
Для железа характерны степени окисления +2, +3, +6.

### **Соединения железа (II)**

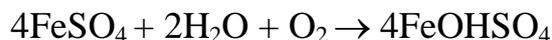
Железу (II) соответствует ион с конфигурацией ... 3d<sup>6</sup>, который в водных растворах образует аквакомплекс [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, окрашенный в бледно-зеленый цвет. В водном растворе ион железа (II) подвергается гидролизу:



Железу (II) соответствует основной гидроксид Fe(OH)<sub>2</sub> – вещество белого цвета, однако при осаждении его из растворов солей железа (II) щелочью выпадает осадок грязно-зеленого цвета, т.к. одновременно образуются основные соли железа (III). Гидроксид железа (II) легко окисляется кислородом воздуха:



Из соединений железа (II) заслуживает внимания гептагидрат сульфата железа (II) FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (железный купорос), который в растворах окисляется до соли железа (III):



Поэтому растворы солей железа (II) не рекомендуется готовить заранее.

Более устойчиво железо (II) в соли Мора (двойная соль) – гексагидрат сульфата аммония железа (II) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.

Из комплексных соединений железа (II) представляют интерес желтая кровяная соль – гексацианоферрат (II) калия K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] и нитропруссид натрия – пентацианонитрозилферрат (II) натрия Na<sub>3</sub>[FeNO(CN)<sub>5</sub>], используемый как реактив на сульфид-ион и соединения, содержащие SH-группу, в том числе

лекарственные препараты (многие из реакций были изучены профессором ПГФА В.Г. Беликовым).

Все соединения Fe (II) являются восстановителями:



Эта реакция используется для количественного определения FeSO<sub>4</sub>.

Реактивом для обнаружения иона Fe (II) является гексацианоферрат (III) калия (красная кровяная соль):



Выпадает синий осадок турбуллевой сини – гексацианоферрат (III) железа (II). Растворимой форме этого соединения соответствует формула KFe[Fe(CN)<sub>6</sub>].

### Соединения железа (III)

Железу (III) соответствует ион с конфигурацией ...3d<sup>5</sup>, в водных растворах образующий ион гексаакважелеза (III) [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, окрашенный в бледно-фиолетовый цвет. Однако, в результате гидролиза растворы солей железа (III) приобретает желтый цвет:



Для подавления гидролиза необходимо создать pH около 0.

Fe(OH)<sub>3</sub> амфотерен, однако в концентрированных растворах щелочей растворяется только частично:



Многие соли железа (III) хорошо растворяются в воде; из растворов кристаллизуются в виде кристаллогидратов FeCl<sub>3</sub>×6H<sub>2</sub>O; Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>×9H<sub>2</sub>O; Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>×10H<sub>2</sub>O. Соединения железа (III) являются окислителями, поэтому с некоторыми ионами – восстановителями получить соединения железа (III) не удастся:

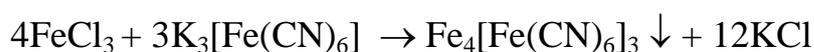


Для железа (III) характерно образование комплексов с тиоцианат-, цианид-, фосфат-, фторид-ионами и др. Образование кроваво-красного комплекса с тиоцианат-ионами используют для обнаружения ионов железа (III):



гексаизотиоцианатоферрат (III) аммония

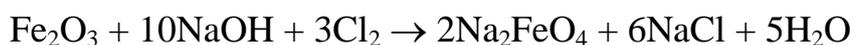
Из цианидных комплексов важное значение имеет  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (красная кровяная соль) – гексацианоферрат (III) калия как реактив на ионы железа (II). Реакция образования комплексного соединения ионов Fe (III) с гексацианоферратом (II) калия используется для их обнаружения:



Выпадает синий осадок берлинской лазури; растворимая форма которой  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  идентична турнбуллевой сини.

### **Соединения железа (VI)**

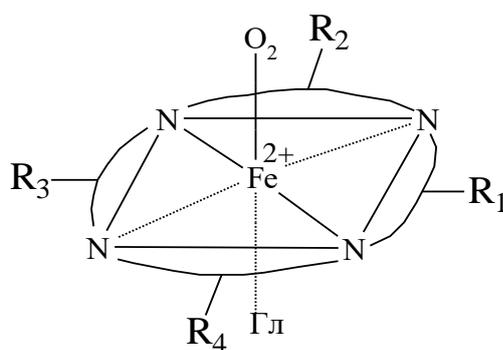
Из соединений железа (VI) известны соли – ферраты, которые получают при окислении хлором суспензии оксида железа (III) в концентрированном растворе гидроксида натрия:



Ферраты – сильные окислители.

### **Биологическая роль железа и его соединений**

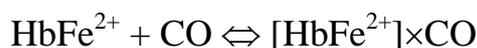
Функции железа в живых организмах многочисленны и разнообразны. В организме человека содержится 3-5 г железа, из них 70% сосредоточено в эритроцитах. Суточный рацион человека составляет 15 мг железа, из них организм усваивает 1 мг. Железо в эритроцитах находится в виде внутрикомплексного соединения – гемоглобина. Гемоглобин в свою очередь включает белковую часть глобин (Гл) и простетическую небелковую группу – гем, на долю которой приходится 4% массы гемоглобина. Гем представляет собой хелатный комплекс железа (II) с порфирином:



Физиологическая функция гемоглобина заключается в способности обратимо связывать кислород и переносить его от легких к тканям:



Гемоглобин может взаимодействовать также с оксидом углерода (II), образуя более прочный комплекс, чем гем с кислородом:



Существуют гемовые ферменты – цитохромы, которые содержат железо со степенью окисления +3. Это каталаза и пероксидаза. Каталаза выполняет защитные функции, катализируя распад  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



и препятствует накоплению  $\text{H}_2\text{O}_2$ , который оказывает повреждающее действие на компоненты клеток. Пероксидаза выполняет ту же функцию, но действует значительно медленнее, примерно в  $10^4$  раз. Недостаток железа в организме нарушает синтез гемоглобина и железосодержащих ферментов, что приводит к тяжелому заболеванию – гипохромной анемии.

### Токсичность железа и его соединений

Избыточные количества железа способствуют образованию свободных радикалов токсичных для организм.

### Применение железа и его соединений в медицине

**Ferrum reductum (Fe)** – железо восстановленное,

**Ferri (II) sulfas ( $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ )** – железа (II) сульфат.

Препараты железа применяют при гипохромных (железодефицитных) анемиях.

### **Применение в фармации**

Железоаммониевые квасцы, хлорид и сульфат железа (III) применяют в качестве реактивов для обнаружения в растительном лекарственном сырье гидролизуемых дубильных веществ. Растворы этих солей железа (III) с водными вытяжками из растений дают черно-синее окрашивание или осадок этого цвета.

### **ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:**

1. В чем особенность конструкции VIII группы? Почему сходство d-элементов VIII группы, находящихся в одном периоде, проявляются в большей степени, чем у элементов одной подгруппы?
2. Какие элементы образуют семейство железа? Напишите электронные формулы их атомов, какие степени окисления для них возможны, какие из них устойчивы?
3. Какие соли – простые, двойные и комплексные образует железо (II)?
4. В виде какого комплекса железо (II) существует в водных растворах?
5. Почему растворы солей железа (II) не готовят заранее? Что происходит в водном растворе с сульфатом железа (II) под действием кислорода воздуха? Напишите уравнение реакции, расставьте коэффициенты методом электронного баланса.
6. Какие кислотно-основные свойства проявляет гидроксид железа (II)? Чем объясняется его грязно-зеленая окраска?
7. При помощи какого реактива можно установить присутствие ионов Fe(II) в растворе? Напишите уравнение реакции.
8. Приведите уравнения реакций, подтверждающих восстановительные свойства ионов Fe (II).
9. Какие соли образует железо (III)? Приведите примеры простых, двойных и

комплексных солей. Какие соли железа (III) нельзя получить в водных растворах реакцией обмена? Почему?

10. Какой характер носит гидроксид железа (III)? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

11. Напишите уравнения двух реакций при помощи которых можно обнаружить ионы железа (III).

12. В чем заключается биологическая роль железа?

13. Какие препараты железа применяются в медицине?

14. При помощи каких реакций можно осуществить следующие превращения:



### ***Тема: d-Элементы I группы***

К d-элементам I группы ПС относятся медь – Cu, серебро – Ag, золото – Au. Т.к. каждый из этих элементов является предпоследним d-элементом в своем периоде, в (n-1)d-подуровне их атомов должно находиться по девять электронов. Однако, энергетически более выгодным оказывается переход одного из s-электронов в (n-1)d-состояние. Поэтому для Cu, Ag, Au характерна электронная конфигурация валентного слоя ... (n-1)d<sup>10</sup>ns<sup>1</sup>.

d-Элементы этой группы проявляют степени окисления +1, +2, +3. Для меди наиболее характерна степень окисления +2, для серебра +1, для золота +3. Эти элементы относятся к неактивным металлам и стоят в электрохимическом ряду напряжений после водорода. Причем от меди к золоту происходит уменьшение химической активности.

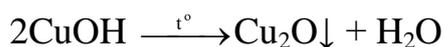
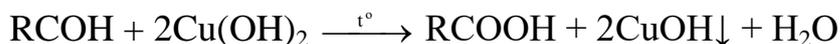
### ***Медь (Cuprum)***

### **Соединения меди (II)**

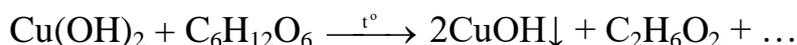
Ион меди (II) в водных растворах образует аквакомплекс  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , окрашенный в голубой цвет. Эта окраска характерна для многих соединений меди (II). Из солей меди наибольшее значение имеет пентагидрат сульфата меди (II), образующий синие кристаллы. Получают его, действуя на медь разбавленной серной кислотой в присутствии окислителей ( $\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  и др.):



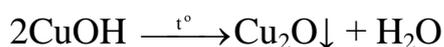
Гидроксид меди (II)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  выпадает в виде голубого осадка из растворов солей меди (II) при добавлении щелочей, при нагревании легко разлагается на черный оксид меди (II) и воду. При нагревании  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  с альдегидами в щелочной среде голубой осадок превращается в желтый гидроксид меди (I), а затем в красный осадок оксида меди (I):



При взаимодействии с глюкозой в щелочной среде при нагревании происходит деструкция молекул глюкозы:

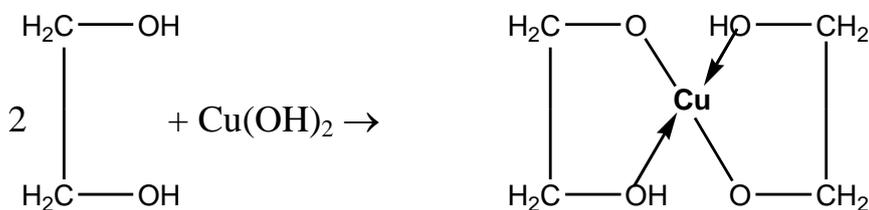


*желтый*



*кирпично-красный*

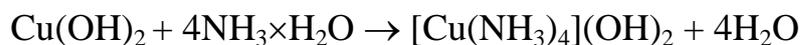
Гидроксид меди (II) легко растворяется в многоатомных спиртах с образованием хелатного комплекса синего цвета:



Действие концентрированного раствора гидроксида натрия приводит к образованию тетрагидроксикупрата (II) натрия:



При действии концентрированного раствора аммиака образуется аммиачный комплекс – гидроксид тетраамминмеди (II), окрашенный в синий цвет:



Координационное число меди (II), как правило, равно 4.

Соединения меди (II) являются окислителями, поэтому некоторые соединения меди (II) с ионами-восстановителями получить нельзя, например:



Соединения меди (I) неустойчивы.

### **Обнаружение соединений меди**

Летучие соли меди (II) окрашивают пламя газовой горелки в интенсивно-голубой или зеленый цвет. Растворы солей меди (II) в присутствии аммиака окрашиваются в темно-синий цвет.

### **Биологическая роль меди**

Медь является необходимым микроэлементом для нормальной жизнедеятельности животных и растений. В организм человека и высших животных медь поступает с пищей и всасывается в верхней части кишечника. Депонируется медь в печени, костном мозге, сером веществе головного мозга. Роль медьсодержащих соединений в организме человека многообразна: ускорение процессов обмена, усиление тканевого дыхания, ускорение процесса окисления глюкозы и др. Известно около 25 медьсодержащих белков и ферментов.

Медь вместе с железом играет важную роль в кроветворении. Медь активирует реакцию образования гема крови. В процессе синтеза гемоглобина медь вместе с железом образует медь-железо-нуклеопротеиновый комплекс – предшественник гемоглобина. Образование этого комплекса снижает энергию активации реакции синтеза гемоглобина.

## Токсичность соединений меди

Избыток меди токсичен. Это объясняется тем, что медь образует с белками нерастворимые альбуминаты. Кроме того, ионы меди (II) образуют прочную связь с аминным азотом и с группой -SH белков, что вызывает инактивацию ферментов.

## Лекарственные препараты

**Cupri sulfas** ( $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ) – меди (II) сульфат. Применяют в виде растворов с массовой долей 0,25% в глазной практике и урологии в качестве антисептического, вяжущего и прижигающего средства. При ожогах кожи белым фосфором применяют 5%-ный раствор  $\text{CuSO}_4$ :



Выделяющаяся медь образует на поверхности фосфора тонкую пленку и защищает кожу от его воздействия. Иногда меди (II) сульфат в виде 1% раствора назначают как рвотное средство.

## Применение в фармации

$\text{CuSO}_4$  входит в состав жидкости Фелинга, которая используется для количественного определения восстанавливающих сахаров.

## *Серебро (Argentum)*

Для серебра наиболее устойчиво состояние со степенью окисления +1. Ион серебра (I) характеризуется относительно низкой теплотой гидратации (-485,67 кДж/моль), поэтому образует непрочные аквакомплексы и гидролизу почти не подвергается. В растворах он бесцветен; окрашены лишь некоторые соединения серебра (I), содержащие окрашенный или легкополяризующийся анион ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{AgI}$ ). Большинство солей серебра плохо растворяются в воде, что объясняется ковалентным характером связи. Соединения серебра

чувствительны к свету, легко разлагаются с выделением металлического серебра:

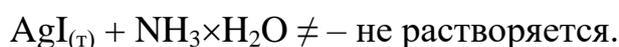
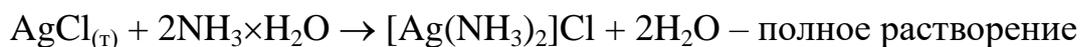


К растворимым соединениям серебра относятся нитрат  $\text{AgNO}_3$ , перхлорат  $\text{AgClO}_4$ , хлорат  $\text{AgClO}_3$  и фторид  $\text{AgF}$ . Из них практическое значение имеет нитрат серебра (I), который получают растворением серебра в концентрированной азотной кислоте:

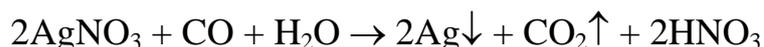


Нитрат серебра следует хранить в защищенном от света месте, в склянках из темного стекла.

Растворимость галогенидов серебра (I) уменьшается от хлорида к йодиду, что объясняется увеличением ковалентного характера связи. Галогениды серебра (I) можно отличить по окраске  $\text{AgCl}$  – белый,  $\text{AgBr}$  – желтовато-белый и  $\text{AgI}$  – желтый и по растворению в концентрированном растворе аммиака:



Соединения серебра (I) – окислители, например:



Последняя реакция известна как реакция «серебряного зеркала».

### **Обнаружение соединений серебра**

Растворимые соединения серебра образуют с хлорид-ионами в присутствии азотной кислоты белый творожистый осадок хлорида серебра (I), растворимый в растворе аммиака.

### **Биологическая роль серебра**

Серебро – примесный микроэлемент. Концентрируется в печени, гипофизе, эритроцитах. Серебро не имеет важного биологического значения.

### **Токсичность соединений серебра**

Соединения серебра, попадая в организм человека, оказывают токсическое действие, которое сопровождается отмиранием слизистой оболочки желудочно-кишечного тракта. Это объясняется тем, что ион  $\text{Ag}^+$  реагирует с сульфидными и гидросульфидными (сульфгидрильными) группами серусодержащих белков, инактивирует ферменты, образует нерастворимые альбуминаты. При отравлении соединениями серебра промывают желудок растворами натрия хлорида, образующийся нерастворимый в воде и кислотах хлорид серебра (I) выводится из организма.

### **Лекарственные препараты**

Лекарственные препараты серебра предназначены для наружного применения в качестве антисептических средств. Их применение основано на вяжущем и прижигающем действии соединений. Химические основы лечебного действия соединений серебра те же, что лежат в основе токсичности.

**Argenti nitras** ( $\text{AgNO}_3$ ) – серебра нитрат. В медицинской практике применяют в виде 1-2%-ных водных растворов для лечения заболеваний глаз, как прижигающее и антисептическое средство.

### **Применение соединений серебра в фармации**

Нитрат серебра применяется в аналитической практике для количественного определения хлоридов и бромидов, для обнаружения арсина  $\text{AsH}_3$  (реакция Гутцайта). Однако, ввиду значительного сокращения запасов серебра применение его соединений в последнее время ограничено.

### **ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:**

1. Напишите электронные формулы атомов Cu, Ag, Au. В чем их особенность?

Какие степени окисления для этих элементов возможны, а какие характерны?

2. Напишите электронные формулы возможных ионов Cu, Ag, Au.
3. Охарактеризуйте гидроксид меди (II): получение, физические и химические свойства.
4. Окислительные свойства соединений меди (II).
5. Соединения меди (I): гидроксид, соли. Получение, растворимость.
6. Обнаружение ионов меди (II).
7. Охарактеризуйте биологическую роль меди.
8. В чем проявляется токсичность соединений меди?
9. Какие соединения меди применяются в медицине и фармации?
10. Соединения серебра (I). Почему ион  $\text{Ag}^+$  практически не подвергается гидролизу? Какие соли серебра (I) легко растворимы в воде?
11. Приведите формулы галогенидов серебра (I). Какие из них легко растворяются в воде и в концентрированном растворе аммиака? Напишите соответствующие уравнения реакций.
12. Напишите уравнения реакций, характеризующих окислительные свойства серебра (I).
13. Биологическая роль и токсичность соединений серебра.
14. Применение соединений серебра в медицине и фармации.

### ***Тема: d-Элементы II группы***

К d-элементам II группы ПС относятся цинк – Zn, кадмий – Cd, ртуть – Hg. Для их атомов характерна электронная конфигурация  $...(n-1)d^{10}ns^2$ . Они проявляют степень окисления +2 (для ртути возможна степень окисления +1). Ионы цинка, кадмия и ртути (II) в водных растворах подвергаются гидролизу; ионы в растворах бесцветны, поэтому соединения этих элементов не окрашены (исключение оксид, сульфид, йодид ртути (II)).

Ртуть относится к полублагородным металлам. В комплексных соединениях для Zn, Cd и Hg характерно координационное число 4. У этих элементов проявляется тенденция к образованию ковалентных связей.

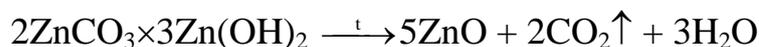
## **Цинк (*Zincum*)**

### **Соединения цинка**

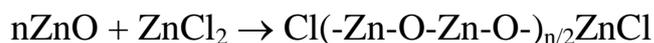
Из соединений цинка наиболее важными являются оксид и сульфат.

### **Оксид цинка**

Получают ZnO по реакции:



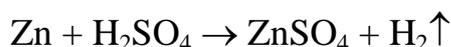
ZnO – белый порошок, желтеющий при нагревании. При охлаждении возвращается белая окраска. Эта особенность позволяет отличить ZnO от других белых оксидов и солей. Оксид цинка может образовывать неорганический полимер при взаимодействии с концентрированным раствором ZnCl<sub>2</sub>:



Продукт полимеризации известен в стоматологии как зубной цемент. Оксид цинка амфотерен; ему соответствует амфотерное основание Zn(OH)<sub>2</sub>, растворяясь в щелочах, он образует гидроксокомплексы Na[Zn(OH)<sub>3</sub>] или Na<sub>2</sub>[Zn(OH)<sub>4</sub>]; при растворении в аммиаке образует аммиачный комплекс [Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub>.

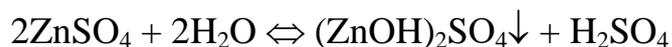
### **Сульфат цинка – ZnSO<sub>4</sub>×7H<sub>2</sub>O**

Сульфат цинка получают растворением цинка в разбавленной серной кислоте:



Кристаллизуется сульфат цинка с семью молекулами воды. При хранении происходит потеря кристаллизационной воды, поэтому хранить его следует в

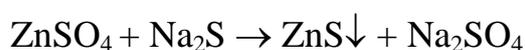
хорошо укупоренной таре. Водные растворы сульфата цинка при хранении мутнеют, что объясняется процессом гидролиза:



Но обычно сульфату гидроксоцинка приписывают формулу:  $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \times \text{ZnSO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$ .

### Обнаружение соединений цинка

При взаимодействии растворимых солей цинка с сульфид-ионами в нейтральной среде выпадает белый осадок сульфида цинка, который не растворяется в уксусной кислоте, но растворяется в хлороводородной кислоте:



При взаимодействии с гексацианоферратом (II) калия образуется белый гелеобразный осадок, нерастворимый в кислотах, но растворимый в растворах щелочей:



При сжигании полоски фильтровальной бумаги, смоченной раствором  $\text{ZnSO}_4$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , образуется цинкат кобальта (зелень Ринмана), окрашенный в зеленый цвет:



### Биологическая роль цинка

Цинк относится к микроэлементам. В организме человека он депонируется в печени, мышцах, поджелудочной и предстательной железе. Цинк входит в состав приблизительно 40 ферментов, которые катализируют реакции, не связанные с переносом электронов, в частности, реакции гидратации и гидролиза.

Ионы цинка входят в состав фермента инсулина, который регулирует содержание сахара в крови. При нарушении синтеза инсулина развивается тяжелое заболевание – сахарный диабет.

## Токсичность соединений цинка

Растворимые соединения цинка в больших концентрациях оказывают раздражающее действие на кожу – вызывают экзему, а при попадании внутрь организма вызывают отравление. Хранить продукты в оцинкованной посуде не рекомендуется. В целом соединения цинка менее токсичны, чем соединения кадмия и ртути. Установлено, что большое количество ионов  $Zn^{2+}$  содержится в злокачественных опухолях, что может свидетельствовать о влиянии цинка на возникновение онкологических заболеваний.

## Лекарственные препараты

**Zinci oxydum (ZnO)** – цинка оксид. Обладает подсушивающим, вяжущим и антисептическим действием. Применяется наружно в виде присыпок, мазей при гнойничковых заболеваниях кожи (пиодермии), мокнущих ранах, опрелостях.

**Zinci sulfas ( $ZnSO_4 \times 7H_2O$ )** – цинка сульфат. Применяется в виде растворов как вяжущее и антисептическое средство в глазной практике и урологии.

## *Ртуть (Hydrargyrum, Mercurium)*

Для ртути характерно образование соединений двух типов – со степенью окисления +2 и +1.

## Соединения ртути (II)

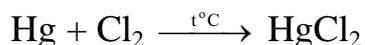
Оксид ртути (II)  $HgO$ . Получают, действуя на хлорид ртути (II) щелочью:



Оксид ртути (II) выпадает в виде желтого осадка. Оксид носит основной характер. При длительном взбалтывании с водой образуется раствор со слабо щелочной реакцией среды:



Хлорид ртути (II)  $\text{HgCl}_2$  относится к неэлектролитам. Получают при нагревании до  $335\text{-}340^\circ\text{C}$  смеси паров ртути и газообразного хлора:



Хлорид ртути (II) при нагревании сублимируется, отсюда произошло его тривиальное название – сулема. Это свойство используется для очистки препарата ртути от других несублимирующихся веществ. Хлорид ртути (II) растворим в воде, кислотах, эфире, этаноле. В водных растворах на свету  $\text{HgCl}_2$  подвергается фотолизу:



Гидролиз идет с образованием хлорида оксортути (II):



При взаимодействии хлорида ртути (II) с аммиаком идет процесс аммонолиза и образуется белый осадок амида хлорида ртути (II):



С йодид-ионом  $\text{Hg}^{2+}$  образует нерастворимый йодид  $\text{HgI}_2$ , который выпадает в виде желто-оранжевого осадка, растворимого в избытке йодида калия с образованием тетраiodомеркурата (II) калия:



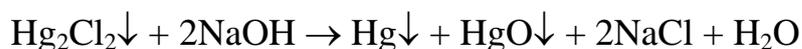
Щелочной раствор тетраiodомеркурата (II) калия известен как реактив Несслера, который используется для обнаружения следовых количеств аммиака и ионов аммония.

### Соединения ртути (I)

В состав соединений ртути (I) входит ион  $\text{Hg}_2^{2+}$ , который легко диспропорционирует:



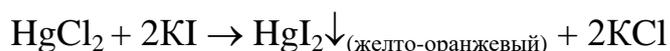
Поэтому многие соединения ртути (I) получить нельзя:



Большая часть соединений ртути (I) не растворяется в воде, растворимы только нитрат и перхлорат ртути (I).

### Обнаружение соединений ртути (II) и (I)

Медная проволока, опущенная в раствор, содержащий соединения ртути, через некоторое время покрывается серым налетом металлической ртути. Кроме того, обнаружить соединения ртути можно при помощи следующих реакций:

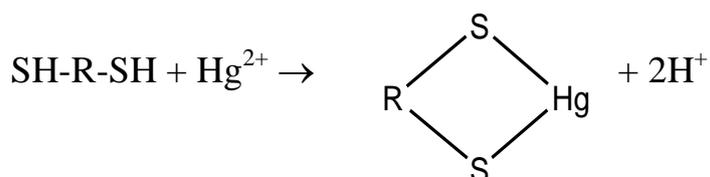


### Биологическая роль ртути и ее соединений

Ртуть, как и кадмий – примесный, токсичный элемент. Является ингибитором многих ферментов.

### Токсичность ртути и ее соединений

Металлическая ртуть токсична. Она легко переходит в газообразное состояние: пары ртути, попадая в верхние дыхательные пути, поступают в кровь в виде атомов. Затем происходит каталитическое окисление до  $\text{Hg}^{2+}$ . Ион ртути (II) легко вступает в реакции с сульфгидрильными (-SH) группами белков, в результате образуются прочные нерастворимые соединения:



Это приводит к инактивации ферментов и денатурации белков. Особой токсичностью обладают растворимые соединения ртути с ковалентной связью: сулема, метил ртуть  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , т.к. они легко растворяются в липидах и беспрепятственно проникают через клеточную мембрану в клетку. При

ртутных отравлениях нарушается деятельность почек и кишечника, поражается ЦНС, появляются обмороки, возникает гипотермия, наблюдается ослабление работы сердца.

### **Лекарственные препараты**

Несмотря на высокую токсичность, некоторые препараты ртути находили применение как антисептические средства при гнойничковых заболеваниях кожи и мочеполовой системы. В настоящее время не применяются.

**Hydrargyri oxydum flavum (HgO)** – ртути оксид желтый. Применяли как антисептическое средство в виде мазей в глазной практике и при заболеваниях кожи.

**Hydrargyri amidochloridum (HgNH<sub>2</sub>Cl)** – ртути амидохлорид. Применяли в виде мазей при пиодермиях кожи.

**Hydrargyri chloridum (HgCl<sub>2</sub>)** – ртути дихлорид (сулема). Применяли в виде раствора (1:1000) для дезинфекции одежды, предметов ухода за больными.

Работать с соединениями ртути ввиду их высокой токсичности надо очень осторожно.

### **Применение соединений ртути в фармации**

Реактив Несслера (раствор тетраiodомеркурата (II) калия K<sub>2</sub>[HgI<sub>4</sub>] и гидроксида калия KOH) используют для обнаружения следовых количеств аммиака и ионов аммония.

### **ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:**

1. Охарактеризуйте положение Zn, Cd и Hg в ПС. Напишите электронные формулы их атомов.
2. Соединения цинка: оксид, гидроксид; их амфотерность.
3. Комплексные соединения цинка: гидроксокомплекс, аммиакат; получение, окраска.
4. Обнаружение соединений цинка.

5. Биологическая роль цинка.
6. Токсичность соединений цинка.
7. Применение соединений цинка в медицине и фармации.
8. Соединения ртути (II): оксид; получение, свойства.
9. Хлорид ртути (II): получение, растворимость, гидролиз, фотолиз, аммонолиз.
10. Комплексные соединения ртути (II) с йодид-, цианид- и другими ионами.  
Реактив Несслера.
11. Соединения ртути (I). Нитрат и хлорид ртути (I), получение, свойства.
12. Реакция диспропорционирования соединений ртути (I).
13. Обнаружение соединений ртути.
14. Токсичность соединений ртути.

### **Глава III. p-Элементы**

Элементы, у атомов которых очередной электрон поступает в p-подуровень внешнего энергетического уровня, относятся к p-элементам. Электронная формула атомов элементов p-семейства имеет вид  $\dots ns^2np^{1-6}$ , т.к. во внешней электронной оболочке их атомов может быть от 3 до 8 электронов, это семейство очень многообразно по свойствам. Среди p-элементов есть металлы и неметаллы. К p-семейству относятся элементы главных подгрупп III-VIII групп ПС.

Среди p-элементов жизненно важными биогенными элементами являются углерод (C), кислород (O), азот (N), сера (S), фосфор (P), хлор (Cl), йод (I), фтор (F). Эти элементы являются структурными основами биосубстратов. Многие соединения p-элементов являются лекарственными препаратами.

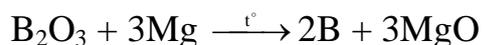
***Тема: p-Элементы III группы***

К р-элементам III группы относятся бор (В), алюминий (Al) и элементы подгруппы галлия: галлий (Ga), индий (In), таллий (Tl). Для них характерна электронная конфигурация валентного слоя  $\dots ns^2 np^1$ . Атомы этих элементов могут проявлять степень окисления (с.о.) +3, для элементов подгруппы галлия характерна также с.о. +1. В пределах подгруппы происходит увеличение радиуса атома, усиление металлических свойств: бор – неметалл, алюминий – металл с амфотерными свойствами, элементы подгруппы галлия – металлы.

### **Бор (Borum)**

В природе в свободном виде не встречается, наиболее распространены соединения: сассолин ( $H_3BO_3$ ); бура ( $Na_2B_4O_7 \times 10H_2O$ ), боркальцит ( $CaB_4O_7 \times 10H_2O$ ).

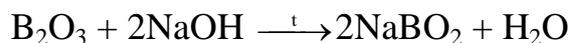
Получение:



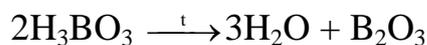
**Бор** (эл. ф. В –  $1s^2 2s^2 2p^1$ ) проявляет постоянную с.о. + 3 ( $B^{3+} 1s^2$ ).

### **Соединения бора**

**Оксид бора  $B_2O_3$ .** Стекловидная, гигроскопичная масса, поглощает влагу, проявляет только кислотные свойства, взаимодействует со щелочами:



Получение:

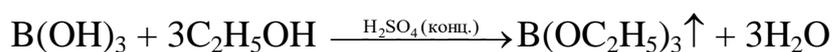


**Борная кислота  $H_3BO_3$ .** Борная кислота известна в трех формах: метаборная ( $HBO_2$ ), тетраборная ( $H_2B_4O_7$ ) и наиболее устойчивая ортоборная ( $H_3BO_3$ ) кислоты.

Получение:

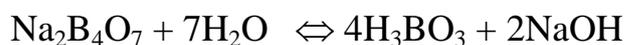


**Качественная реакция:**

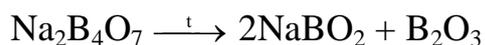


В процессе реакции образуется борно-этиловый эфир – летучее соединение, окрашивающее пламя в ярко-зеленый цвет.

**Соли:** наиболее устойчивы тетрабораты, среди них бура –  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$  – декагидрат тетрабората натрия. Как соль слабой кислоты тетраборат натрия подвержен гидролизу:



Термическое разложение тетрабората натрия:



Метабораты ( $\text{NaBO}_2$ ) менее устойчивы. Характерно образование окрашенных метаборатов (перлов). Например:



$\text{Co}(\text{BO}_2)_2$  – синего цвета. Различная окраска перлов используется в аналитической практике.

## **Биологическая роль бора**

Бор относится к примесным микроэлементам, концентрируется в легких, щитовидной железе, селезенке, печени, мозге, почках, сердечной мышце. Биологическое действие бора недостаточно изучено. Бор участвует в углеводно-фосфатном обмене, взаимодействует с рядом биологически активных соединений (углеводами, ферментами, витаминами, гормонами). В растениях бор взаимодействует с ингибиторами их синтеза – полифенолами, уменьшая токсичность последних.

## **Токсичность соединений бора**

Токсическое действие соединений бора обусловлено тем, что бор угнетает активность адреналина (соединения фенольной природы), с которым борная кислота образует прочные соединения. При попадании в организм вызывает тошноту, оказывает вредное действие на ЦНС, симптомы которого описаны под названием "боризм".

## Лекарственные препараты

**Acidum boricum** ( $H_3BO_3$ ) – кислота борная. Применяется как антисептик в лекарственных формах в виде 2-3% растворов, в мазях, присыпках.

**Natrii tetraboras** (Borax)  $Na_2B_4O_7 \times 10H_2O$  – натрия тетраборат, бура. Применяется как антисептик в лекарственных формах в виде 1-2% растворов, мазях и присыпках.

Лекарственные препараты соединений бора предназначены только для наружного применения в качестве антисептических средств. Высокая растворимость борной кислоты в липидах обеспечивает быстрое проникновение её в клетки через липидные мембраны. В результате происходит свертывание белков (денатурация) цитоплазмы микроорганизмов и их гибель. Действие тетрабората натрия ( $Na_2B_4O_7$ ) обусловлено тем, что при гидролизе наряду с борной кислотой образуется щелочь (NaOH), которая обладает также антисептическим действием. При воздействии щелочей на микробные клетки происходит коагуляция клеточных белков и вследствие этого гибель микроорганизмов.

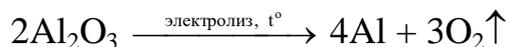
## Применение соединений бора в фармации

В фарманализе используются борная кислота и бура для приготовления буферных растворов.

## *Алюминий (Aluminium)*

Алюминий – самый распространенный металл в земной коре (содержание 8%). В природе в свободном виде не встречается. Основные минералы и руды: бокситы ( $Al_2O_3 \times nH_2O$ ), корунд ( $Al_2O_3$ ) с примесями оксидов Cr, Ti, Fe образуют драгоценные камни (сапфиры, рубины), нефелины, глины ( $K_2O \times Al_2O_3 \times 2SiO_2$ ), алюмосиликаты ( $Al_2O_3 \times 2SiO_2 \times 2H_2O$ ), криолит ( $Na_3AlF_6$ ).

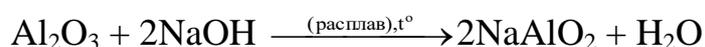
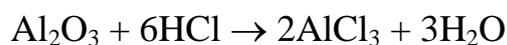
Получение: электролизом расплава оксида в присутствии криолита ( $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ ):



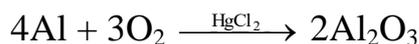
**Алюминий** (эл. ф.  $\text{Al} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ ) имеет постоянную с.о. + 3, образует ион ( $\text{Al}^{3+} - 1s^2 2s^2 2p^6$ ).

### Соединения алюминия

**Оксид алюминия**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – белый рыхлый порошок нерастворим в воде, обладает амфотерными свойствами, реагирует с кислотами и щелочами:

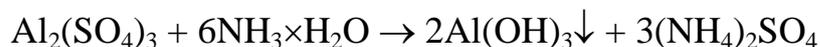


Получение:

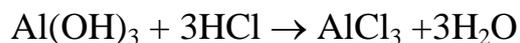


### Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$

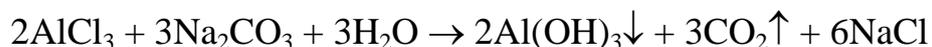
Получение:



Раствор аммиака используют для более полного осаждения  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , т.к. он не растворяется в избытке раствора аммиака, но растворяется в избытке щелочи. Свойства:  $\text{Al}(\text{OH})_3$  – белый рыхлый порошок нерастворим в воде, обладает амфотерными свойствами, реагирует с кислотами и щелочами:



Т.к.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  – очень слабое амфотерное основание, он не образует в растворе солей с очень слабыми кислотами, поэтому осаждением из водных растворов невозможно получить  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$  ввиду их полного гидролиза:





Алюминий влияет на развитие эпителиальной и соединительной тканей, на регенерацию костных тканей, влияет на обмен фосфора, оказывает воздействие на ферментативные процессы.

### **Токсичность соединений алюминия**

Избыток алюминия в организме тормозит синтез гемоглобина, так как благодаря довольно высокой комплексообразующей способности алюминий блокирует активные центры ферментов, участвующих в кроветворении. Алюминий может катализировать реакцию трансаминирования (перенос  $\text{NH}_2$ -группы).

### **Лекарственные препараты**

**Aluminii hydroxydum** ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) алюминия гидроокись. Применяют в качестве адсорбирующего и обволакивающего средства. Наружно в виде присыпок и внутрь как антацидное средство при повышенной кислотности желудочного сока.

**Almagel** (альмагель). Состав:  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ;  $\text{MgO}$  или  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  с добавлением D-сорбита в форме геля.

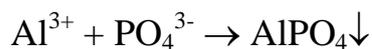
**Aluminii et Kalii sulfas (Alumen)**  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$  калия-алюминия сульфат (квасцы алюминиево-калиевые). Применяют наружно в качестве вяжущего и антисептического средства в виде водных растворов (0,5-1%) для полосканий, промываний, примочек и спринцеваний при воспалительных заболеваниях слизистых оболочек и кожи.

**Gefal (Гефал)** – лекарственный препарат, содержащий алюминия фосфат в виде суспензии белого цвета, сладковатого вкуса. Применяют как антацидное средство при язвенной болезни, гастритах, диспепсии и др.

Химизм антацидного действия гидроксида алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$  обусловлен взаимодействием его с ионами оксония ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), что приводит к снижению кислотности желудочного сока:



Образующиеся ионы  $Al^{3+}$  осаждаются фосфат-ионами ( $PO_4^{3-}$ ) и выводятся с фекалиями из организма:



Антисептическое действие алюминиокалиевых квасцов ( $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ) обусловлено тем, что ионы  $Al^{3+}$  образуют с белками (протеинами) микроорганизмов комплексы, выпадающие в виде гелей. Вяжущее действие квасцов связано с осаждением белков и образованием кислотных альбуминатов.

### Применение соединений алюминия в фармации

В технологии лекарственных форм используется белая глина [ $Al_2(SiO_3)_3$  с примесью  $CaSiO_3$  и  $MgSiO_3$ ] в качестве основы для приготовления пилюль и таблеток. В фарманализе используется алюминия окись ( $Al_2O_3$ ) для хроматографии.

### ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Охарактеризуйте положение бора и алюминия в периодической системе.
2. Напишите электронные формулы атомов В и Al и их возможных ионов.
3. Охарактеризуйте свойства оксида бора и борной кислоты.
4. Качественная реакция на борную кислоту и её соли.
5. Опишите свойства солей борной кислоты (мета- и тетрабораты), особенности гидролиза тетрабората натрия.
6. Биологическая роль бора. Чем обусловлена токсичность его соединений?
7. Какие соединения бора применяются в качестве лекарственных препаратов? Опишите химические основы их лечебного действия.
8. Охарактеризуйте свойства оксида и гидроксида алюминия.
9. Напишите схемы амфотерности  $Al(OH)_3$  с позиций теории Аррениуса.
10. Какие типы солей может образовать ион  $Al^{3+}$ , какие из них устойчивы в кислой и щелочной средах, в водных растворах и кристаллическом состоянии?

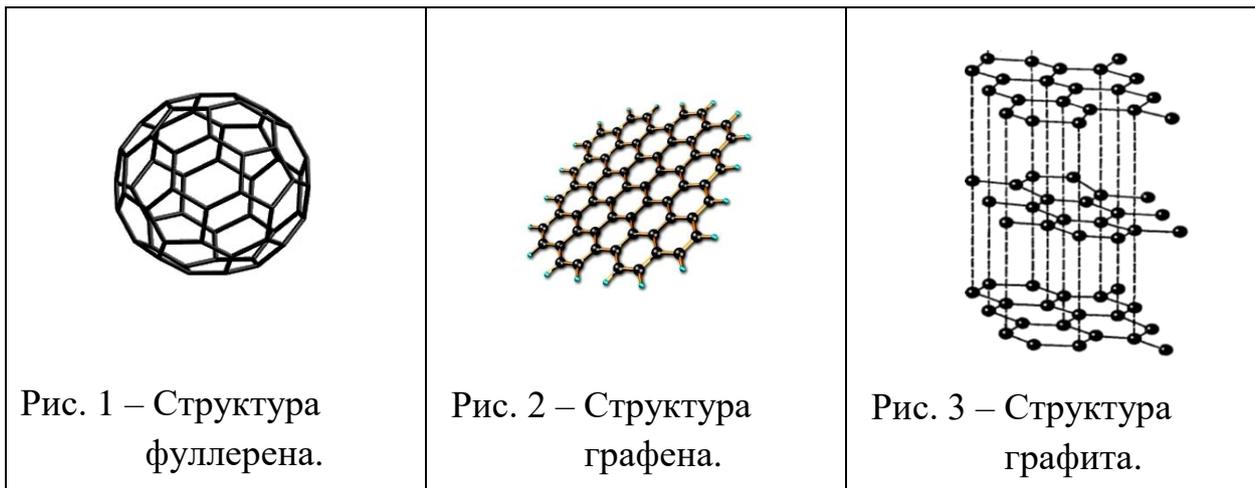
11. Как протекает гидролиз сульфата алюминия в чистом виде и в присутствии карбоната натрия?
12. Что такое алюмокалиевые квасцы? Напишите их химическую формулу. Где они применяются, что происходит с ними в водных разбавленных растворах?
13. Чем объяснить различие действия избытка аммиака и гидроксида натрия на раствор сульфата алюминия?
14. Допишите уравнения реакций, расставьте коэффициенты методом электронного баланса:
- а)  $\text{Al} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
- б)  $\text{Al} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} \rightarrow \text{SO}_2 + \dots$
- в)  $\text{Al} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб.})} \rightarrow \dots$
15. Биологическая роль алюминия. Чем обусловлена его токсичность?
16. Какие соединения алюминия применяются в качестве лекарственных препаратов? Опишите химические основы их действия.

### ***Тема: p-Элементы IV группы***

К p-элементам IV группы относятся углерод (C), кремний (Si), германий (Ge), олово (Sn), свинец (Pb). Для них характерна электронная конфигурация валентного слоя  $\dots ns^2np^2$ . Атомы этих элементов могут проявлять две степени окисления (с.о.) +2 и +4, причем для углерода и кремния более устойчивы и характерны соединения со с.о. +4; а для олова и свинца – с.о. +2. В соединениях с водородом и металлами углерод и кремний проявляют с.о. -4 ( $\text{CH}_4$  – метан;  $\text{SiH}_4$  – силан;  $\text{Al}_4\text{C}_3$  – карбиды;  $\text{Mg}_2\text{Si}$  – силициды). В пределах подгруппы происходит увеличение радиуса атомов, усиление металлических свойств: углерод и кремний – типичные неметаллы, германий, олово и свинец – металлы с амфотерными свойствами.

## Углерод (Carboneum)

Содержание в земной коре 0,14%, в атмосфере – 0,03% (CO<sub>2</sub>). В природе встречается как в свободном состоянии, так и в виде неорганических соединений (CO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>) и многочисленных органических соединений. Элемент углерод образует природные аллотропные модификации – алмаз, графит и синтетические – фуллерен, графен, карбин (–C≡C–C≡C–).



Электронная конфигурация атома углерода  $1s^2 2s^2 2p^2$  имеет особенности:

- 1) равенство числа валентных орбиталей числу валентных электронов (4);
- 2) близость расположения валентных электронов к ядру из-за наличия только одного предвнешнего энергетического уровня.

Равенство способностей к отдаче и присоединению электронов, образование за счет этого ковалентных связей, в том числе прочных углерод-углеродных связей, что приводит к образованию органических соединений (углерод – структурная основа всех органических соединений).

При образовании химических связей в различных химических соединениях для углерода характерны 3 типа гибридизации атомных орбиталей.

Тип гибридизации	Строение молекул	Примеры соединений
$sp^3$	тетраэдрическое	алмаз, $CH_4$ , $CNaI$
$sp^2$	треугольное	графит, $C_2H_4$ , $CO_3^{2-}$
$sp$	линейное	карбин, $C_2H_2$ , $CO_2$ , $CS_2$

Одна из форм углерода – аморфный уголь обладает высокой поверхностной активностью, способностью поглощать ядовитые газообразные вещества. Это важное свойство широко используется при очистке, дегазации, дезактивации ядовитых веществ, применяется также в фармации и медицине как адсорбент.

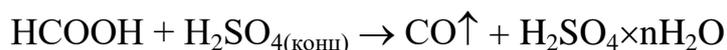
## Соединения углерода

### CO – оксид углерода (II), угарный газ

Получение в промышленности:

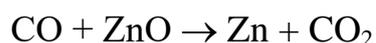


и в лаборатории:



В молекуле  $C \equiv O$  три ковалентных связи, две из них образованы по обменному, а одна – по донорно-акцепторному механизму. Для CO характерно три типа химических реакций.

1. Реакции восстановления:



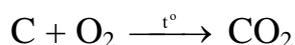
2. Реакции присоединения:



3. Реакции комплексообразования: CO является активным донором электронных пар, выступает в роли лиганда, образуя карбонилы металлов:  $[Fe_2(CO)_{10}]$ ;  $[Ni_2(CO)_8]$ .

## CO<sub>2</sub> - оксид углерода (IV), углекислый газ

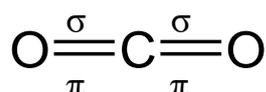
Получение в промышленности:



Получение в лаборатории:



Строение молекулы CO<sub>2</sub>:

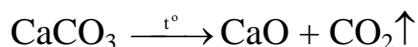


В молекуле CO<sub>2</sub> две σ- и две π-связи; валентный угол – 180°, молекула линейная (так как орбитали атома углерода находятся в состоянии sp-гибридизации), неполярная – молекула имеет симметричное строение.

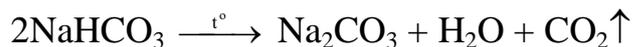
По физическим свойствам CO<sub>2</sub> – газ, без цвета, запаха, кислого вкуса, легко сжижается под давлением и при охлаждении переходит в твердое состояние (сухой лед). Последний широко используется как хладагент. CO<sub>2</sub> – типичный кислотный оксид, взаимодействуя с водой, образует слабую угольную кислоту (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), которая существует только в водном растворе. В водном растворе CO<sub>2</sub> устанавливается равновесие:



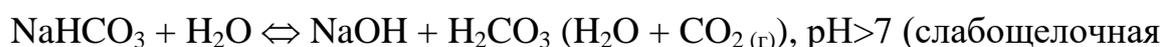
Соли угольной кислоты: средние (нормальные) – карбонаты. Например: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (кальцинированная сода); Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>×10H<sub>2</sub>O (кристаллическая сода); K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (поташ); CaCO<sub>3</sub> (мел, мрамор, известняк); MgCO<sub>3</sub> (магнезит). Кислые соли гидрокарбонаты: NaHCO<sub>3</sub> (питьевая сода); и др. Для карбонатов и гидрокарбонатов характерно термическое разложение. При нагревании карбонаты (все кроме карбонатов щелочных металлов) разлагаются, например:



Гидрокарбонаты, в том числе щелочных металлов, при нагревании переходят в карбонаты, например:



Карбонаты и гидрокарбонаты в водных растворах подвержены гидролизу:

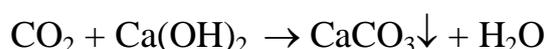


среда)

### Качественная реакция на $\text{CO}_3^{2-}$ :



### Качественная реакция на $\text{CO}_2$ :



Происходит помутнение раствора ( $\text{CaCO}_3$ ) с последующим растворением осадка и образованием растворимой соли  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .

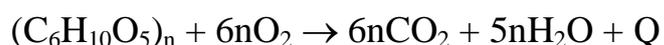
## Биологическая роль углерода

Углерод является органоменом номер один. По содержанию в организме человека (21%) углерод относится к макроэлементам. Он входит в состав всех тканей и клеток в форме белков, жиров, углеводов, гормонов, витаминов.

Круговорот углерода в природе обусловлен переходом неорганического углерода в органический и наоборот. В клетках растений (хлоропластах) под действием солнечной энергии и хлорофилла происходит синтез органических веществ:



В организме человека и животных происходит обратный процесс при тканевом дыхании:



Система ( $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^-$ ) служит главной буферной системой плазмы крови, обеспечивающей поддержание кислотно-основного гомеостаза – постоянного значения рН крови порядка 7,4.

## Лекарственные препараты

**Carbo activatus** (C) – уголь активированный. Применяют как адсорбирующее и детоксицирующее средство при диспепсии, метеоризме, пищевых интоксикациях. Назначают внутрь в виде порошка или таблеток карболен (Carbolenum).

**Natrii hydrocarbonas** (NaHCO<sub>3</sub>) – натрия гидрокарбонат. Применяют внутрь как антацидное средство при повышенной кислотности желудочного сока, наружно как антисептическое средство в водных растворах для полосканий, промываний, при ожогах.

**Carbogenum** (карбоген) – смесь газов 7% CO<sub>2</sub> и 93% O<sub>2</sub>. Применяют в хирургической практике для стимуляции дыхания во время наркоза.

Химизм антацидного действия NaHCO<sub>3</sub> основан на реакции нейтрализации избытка соляной кислоты желудочного сока:

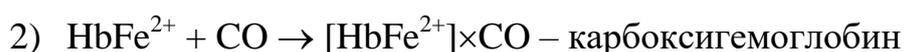
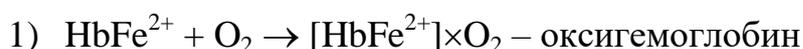


Отрицательные побочные эффекты связаны с тем, что выделяющийся углекислый газ (CO<sub>2</sub>) усиливает раздражение рецепторов слизистой оболочки желудка и вызывает вторичное усиление секреции желудочного сока.

Антисептическое действие NaHCO<sub>3</sub> объясняется тем, что в водной среде происходит постепенный гидролиз с образованием щелочи (NaOH), при воздействии которой на микробные клетки происходит коагуляция клеточных белков и гибель микроорганизмов.

## Токсичность соединений углерода

Среди неорганических соединений углерода наиболее токсичен СО оксид углерода (II) (угарный газ). Он способен к образованию прочных комплексных соединений с катионами d-металлов, в частности с ионом Fe<sup>2+</sup>, содержащимся в гемоглобине:



Образующийся комплекс карбоксигемоглобина в 300 раз более прочен, чем комплекс оксигемоглобина. Это приводит к уменьшению переноса  $O_2$  в ткани. Отравление происходит за счет снижения окислительных процессов, что может привести к летальному исходу. При попадании значительных количеств угольной пыли в организм через легкие развивается заболевание антракоз (профессиональное заболевание шахтеров).

### **Применение соединений углерода в фармации**

Жидкая углекислота ( $CO_2$ ), которая хорошо растворяет липофильные вещества (жиры, липиды, каротин, хлорофилл, растительные и жирные масла и др.) используется в фармацевтической технологии для экстракции этих веществ из лекарственных растений. Полученные  $CO_2$ -экстракты применяются для дальнейшего производства лекарственных средств.

В фарманализе используются  $Na_2CO_3$  и  $NaHCO_3$ .

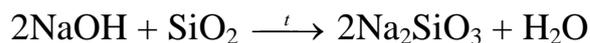
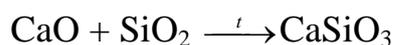
### ***Кремний (Silicium)***

В природе в свободном виде не встречается. Содержание в земной коре 27,6%, это самый распространенный элемент после кислорода. Наиболее распространены соединения – кремнеземы в виде  $SiO_2$  (песок, кварц), алюмосиликаты: каолин ( $Al_2O_3 \times 2SiO_2 \times 2H_2O$ ), полевой шпат ( $K_2O \times Al_2O_3 \times 6SiO_2$ ), нефелин ( $Na_2O \times Al_2O_3 \times 2SiO_2 \times 2H_2O$ ), асбест ( $3MgO \times 2SiO_2 \times 2H_2O$ ).

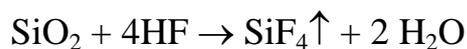
**Кремний** Si –  $1s^2 2s^2 3p^6 3s^2 3p^2$ . Наиболее устойчива с.о. +4 ( $SiO_2$ ), менее устойчива с.о. +2 (SiO) или -4 ( $SiH_4$  – силан).

### **Соединения кремния**

**$SiO_2$**  – оксид кремния (IV) в природе встречается в виде песка, кварца. Это кислотный оксид, в воде не растворяется, при сплавлении с основными оксидами и основаниями образует силикаты:

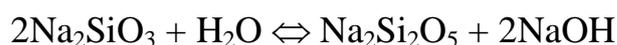


Реагирует с фтороводородной кислотой (реакция травления отекла):



**Кремниевая кислота** очень слабая кислота, не имеет даже кислого вкуса, существует в виде неорганического полимера (гель  $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ). Для мономерных структур кремниевой кислоты характерно три основных формы: наиболее устойчивая метакремниевая ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ), метадиокремниевая ( $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) и ортокремниевая ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ).

**Соли:** Силикаты. Наиболее распространены природные силикаты (алюмосиликаты, глины, каолин и др.). Большая часть силикатов не растворяется в воде. К растворимым в воде силикатам относятся  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . В водных растворах они подвержены гидролизу:



Силикаты входят в состав стекла:

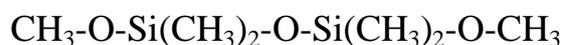


**Качественная реакция на силикаты:**



Из алюмосиликатов большое значение имеют цеолиты, состав которых выражается общей формулой  $\text{Me}_x\text{Э}_y\text{O}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где: Me – Ca, Na, K; Э – Si, Al в переменном соотношении. Цеолиты способны обменивать воду на другие вещества ( $\text{NH}_3$ , спирт и др.), поэтому они используются в качестве так называемых молекулярных сит.

Кремнийорганические соединения (силиконы) являются производными ортокремниевой кислоты  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ :



Из них наиболее распространены эсилон-4, эсилон-5, которые обладают высокими адсорбционными свойствами, используются в фармации и парфюмерии в качестве мазевых основ.

### **Биологическая роль кремния**

Содержание кремния в организме человека составляет  $3 \times 10^{-3}\%$ , он относится к примесным микроэлементам. Концентрируется в печени, надпочечниках, волосах, хрусталике. Биологическая роль кремния мало изучена. Нарушение обмена кремния приводит к возникновению гипертонии, ревматизма, малокровия. Кремний содержится в коже, хрящах, связках млекопитающих и входит в состав мукополисахаридов, где прочно связан эфирными связями, возникающими при взаимодействии ортокремниевой кислоты с гидроксильными группами углеводов (кремний-органические соединения):  $R_1-O-Si(CH_3)_2-O-R_2$

### **Токсичность соединений кремния**

При попадании значительных количеств силикатных песчинок в верхние дыхательные пути или легкие развивается силикоз. При длительном контакте силикатных песчинок с биологическими жидкостями образуется гелеобразная поликремниевая кислота, отложение которой в клетках ведет к их гибели.

### **Лекарственные препараты**

**Magnesii trisilicas** ( $Mg_2Si_3O_8 \cdot nH_2O$ ) – магнезия трисиликата. Применяют внутрь при повышенной кислотности желудочного сока как антацидное средство. Антацидное действие основано на реакции:



Поскольку в кислой среде образуется гель кремниевой кислоты, то препарат дополнительно обладает обволакивающим и адсорбирующим действием.

**Bentonitum** ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 4\text{SiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ ) – бентонит и **Talcum** ( $3\text{MgO} \times 4\text{SiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ ) – тальк. Используют как основу для приготовления мягких (мазей, линиментов) и твердых (таблетки, гранулы) лекарственных форм, в качестве присыпок, паст, а также как обволакивающее и адсорбирующее средство.

### ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Охарактеризуйте положение в ПС р-элементов IV группы. Как изменяются их свойства с увеличением заряда ядра?
2. Напишите электронные формулы атомов углерода и кремния.
3. Обоснуйте особенности электронного строения атома углерода. Почему именно он является структурной основой органических соединений?
4. Какие аллотропные модификации характерны для углерода? Особенности их строения, типы гибридизации.
5. Объясните особенности строения молекулы оксида углерода (II). Как это влияет на его химические свойства?
6. Чем обусловлена токсичность оксида углерода (II)?
7. Какими свойствами обладает оксид углерода (IV)? Что такое сухой лёд и  $\text{CO}_2$ -экстракты, где они используются?
8. Что образуется при взаимодействии оксида углерода (IV) с водой, с избытком и недостатком щелочи? Назовите образующиеся соединения.
9. Качественные реакции на карбонат-ион и оксид углерода (IV).
10. Составьте уравнения реакций гидролиза карбоната калия.
11. Биологическая роль углерода и его круговорот в природе.
12. Какие соединения углерода используются как лекарственные препараты?
13. Напишите формулы кремниевых кислот. Особенности кремниевой кислоты.
14. Что такое силикаты? Перечислите природные и синтетические силикаты.
15. Качественная реакция на силикат-ион.
16. Особенности гидролиза растворимых силикатов.
17. Биологическая роль кремния и токсическое действие его соединений.

18. Какие соединения кремния используются в качестве лекарственных препаратов и как вспомогательные средства в фармации?

19. Допишите уравнения реакций, расставьте коэффициенты методом электронного баланса:



### ***Тема: р-Элементы V группы***

К р-элементам V группы относятся азот (N), фосфор (P) и элементы подгруппы мышьяка: мышьяк (As), сурьма (Sb), висмут (Bi). Эти элементы образуют главную подгруппу V группы. Для атомов р-элементов V группы характерна электронная конфигурация валентного слоя  $\dots ns^2 np^3$ . Атомы этих элементов могут проявлять степени окисления (с. о.) +5; +3 и -3, азот проявляет и другие с. о. +1, +2, +4, -1, -2.

В подгруппе происходит увеличение радиуса атома, что приводит к нарастанию металлических свойств. Азот и фосфор типичные неметаллы. As относят к полуметаллам. Sb – металл с амфотерными свойствами. Bi – типичный металл, не проявляющий амфотерных свойств.

### ***Азот (Nitrogenium)***

Содержание азота в земной коре составляет 0,04%. В природе встречается как в свободном состоянии (в виде молекулярного азота  $N_2$  входит в состав воздуха – 78%), так и в виде неорганических соединений:  $NaNO_3$  (чилийская селитра),  $KNO_3$  (индийская селитра) и органических соединений (амины, аминокислоты, белки и др).

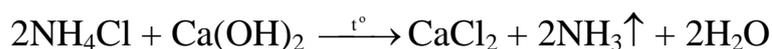
Электронная формула атома N –  $1s^2 2s^2 2p^3$ . Азот проявляет различные с. о. от -3 до +5. Наиболее устойчивые с.о. +3, +4 и +5 в соединениях с кислородом и -3 в соединениях с водородом и металлами (нитриды). Максимальная валентность (ковалентность) азота равна четырем (IV), так как в атоме отсутствует d-подуровень и электронная пара в 2s-подуровне не может быть распарена.

### Соединения азота с водородом

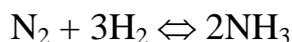
$\text{NH}_3$  – аммиак, газ без цвета с характерным запахом ( $t_{\text{кип.}} - 33^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{пл.}} - 77^\circ\text{C}$ ).

Получение:

*лабораторный способ*



*промышленный способ*

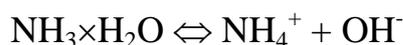


Для сдвига равновесия в сторону образования  $\text{NH}_3$  процесс в промышленности проводят при  $t = 500^\circ\text{C}$ ;  $p - 200$  атм, при участии катализатора – Fe с примесями оксидов Al и K.

В молекуле  $\text{NH}_3$  связи сильно поляризованны, молекула является диполем. С молекулами воды  $\text{NH}_3$  образует водородные связи, поэтому аммиак хорошо растворим в воде:



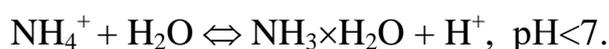
При н. у. в 1 объеме воды растворяется ~1200 объемов  $\text{NH}_3$ . Молекулы  $\text{NH}_4\text{OH}$  не существуют. Их образование предположил С. Аррениус для объяснения основных свойств аммиака. По его теории это слабое основание:



При взаимодействии  $\text{NH}_3$  с кислотами образуются соли аммония:

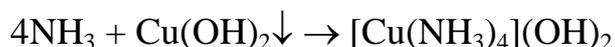
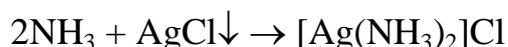


В водных растворах ион аммония подвергается гидролизу:

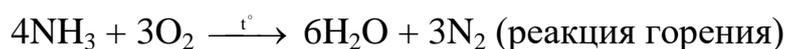


Для аммиака характерны три типа химических реакций:

1) комплексообразования, продуктами которых являются КС аммиакаты:

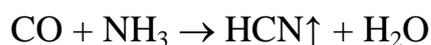


2) окисления:

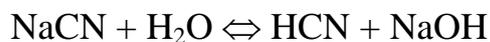


3) замещения атомов Н в молекуле аммиака с образованием амидов ( $\text{NaNH}_2$ ); имидов ( $\text{Na}_2\text{NH}$ ); нитридов ( $\text{AlN}$ ).

В результате реакции с оксидом углерода (II) при высоких температурах можно получить циановодород:



Водный раствор  $\text{HCN}$  – циановодородная (синильная) кислота. Соли – цианиды ( $\text{KCN}$ ;  $\text{NaCN}$ ) – сильные яды, подвержены гидролизу по аниону:



Цианид-ионы являются активными донорами электронных пар, входят в состав цианидных комплексных соединений:  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ;  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

**Качественные реакции на ион  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_4^+$ :**

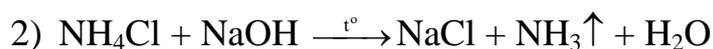
1) С реактивом Несслера:



*желто-бурый осадок*



*желто-бурый осадок*

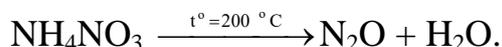


$\text{NH}_3$  окрашивает влажную красную лакмусовую бумагу в синий цвет.

## Соединения азота с кислородом

$N_2O$  – оксид азота (I), закись азота, веселящий газ – газ, без цвета и запаха, сладковатого вкуса, растворим в воде, но с ней химически не реагирует, относится к безразличным (несолеобразующим) оксидам.

Получение:



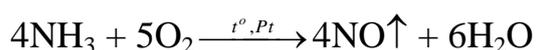
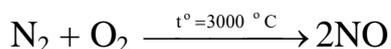
$NO$  – оксид азота (II) – газ без цвета, запаха, относится к безразличным (несолеобразующим) оксидам.

Получение:

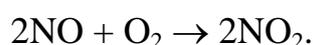
а) в лаборатории



б) в промышленности



$NO$  легко окисляется кислородом:

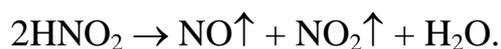


$N_2O_3$  – оксид азота (III), азотистый ангидрид – жидкость, темно-синего цвета. Это солеобразующий оксид.

Получение:



Оксид азота (III) реагирует с водой, образуя слабую азотистую кислоту, существующую только в водных растворах. Азотистая кислота неустойчива, легко разлагается:



Соли азотистой кислоты – нитриты подвержены гидролизу по аниону:



Для соединений азота (III) характерна окислительно-восстановительная двойственность:



окислитель:  $N^{+3} + 1e^{-} \rightarrow N^{+2}$

Например:



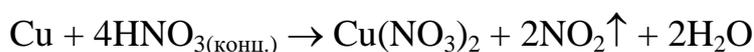
**Качественная реакция на ион  $\text{NO}_2^-$ :**



$\text{NH}_3$  обнаруживают по реакции с реактивом Несслера.

$\text{NO}_2$  – оксид азота (IV) – газ бурого цвета, обладающий характерным запахом.

Получение:



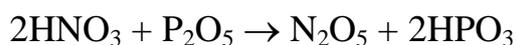
$\text{NO}_2$  – сильный окислитель, при охлаждении превращается в димер  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

Реагируя с водой, образует две кислоты – азотистую ( $\text{HNO}_2$ ) и азотную ( $\text{HNO}_3$ ):



$\text{N}_2\text{O}_5$  – оксид азота (V), азотный ангидрид – бесцветные кристаллы, жадно поглощающие влагу.

Получение:



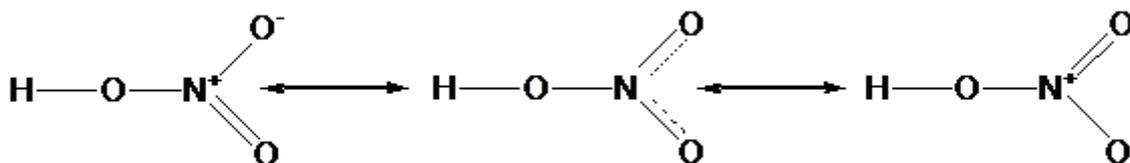
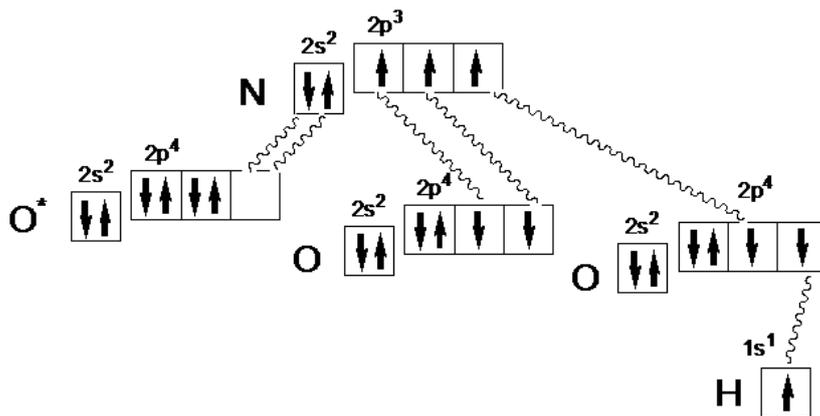
$\text{N}_2\text{O}_5$  реагирует с водой с образованием азотной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ):



Азотная кислота –  $\text{HNO}_3$  – бесцветная жидкость, на воздухе при стоянии буреет, т.к. идет процесс разложения:



Валентность атома азота в молекуле  $\text{HNO}_3$  равна IV:



Получение в лаборатории:



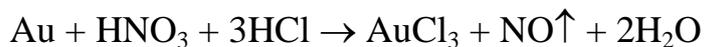
В промышленности существуют два способа получения:

- 1) Дуговой способ предложили норвежские электрохимики Брикеланд и Эйде в 1904 г. Реакция взаимодействия азота и кислорода воздуха протекает при температуре вольтовой дуги (3000°C). Достоинство: дешевое сырье – воздух; недостаток: очень низкий выход продукта (~2%) и большой расход электроэнергии.
- 2) Каталитический способ разработали немецкие ученые Ф. Габер и К. Бош (1913 г.). В качестве катализатора русский инженер И.И. Андреев (1916 г.) предложил мелко раздробленную платину:



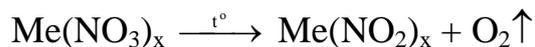
HNO<sub>3</sub> – сильный окислитель. При взаимодействии HNO<sub>3</sub> с металлами водород не выделяется, образуются различные продукты восстановления нитрат-ионов (NO<sub>2</sub>; NO; N<sub>2</sub>O; NH<sub>3</sub>), зависящие от активности восстановителя и концентрации HNO<sub>3</sub>.

Смесь 1 объема концентрированной  $\text{HNO}_3$  и 3 объемов концентрированной  $\text{HCl}$  – «царская водка» – реагирует с золотом  $\text{Au}$  («царем» металлов):



Соли  $\text{HNO}_3$  – нитраты, хорошо растворимы в воде, при нагревании разлагаются в зависимости от положения металла в ряду напряжений:

а) левее  $\text{Mg}$ :



б) от магния до меди включительно:



в) правее  $\text{Cu}$ :



**Качественная реакция на ион  $\text{NO}_3^-$ :**



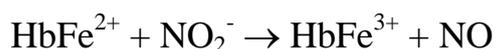
*бурый газ*

## Биологическая роль азота

Содержание азота в организме 3,1%. Это – макроэлемент, органоген номер 4. Входит в состав аминокислот  $\text{R-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$ , которые, полимеризуясь, образуют пептиды, белки, являющиеся основой жизни. Азот входит в состав РНК и ДНК, гормонов, ферментов, витаминов и многих других жизненно важных субстратов. Во многих бионеорганических комплексах (ферменты, гормоны) атомы азота по донорно-акцепторному механизму связывают органическую и неорганическую части молекулы. Круговорот азота в природе: азот воздуха усваивают только растения семейства бобовых. В растениях из ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  происходит синтез аминокислот, на основе которых образуются все жизненно важные азотсодержащие органические соединения.

## Токсичность соединений азота

Токсичность нитратов обусловлена тем, что в организме они легко восстанавливаются до нитритов, которые способствуют окислению аминокрупп нуклеиновых кислот и повреждают ДНК и РНК. Под воздействием нитритов гемоглобин ( $\text{HbFe}^{2+}$ ) превращается в метгемоглобин ( $\text{HbFe}^{3+}$ ), который не способен связывать и переносить кислород:



Нитраты в ЖКТ превращаются в нитрозамины  $\text{R}_2\text{N-NO}$ , являющиеся сильными канцерогенами.

Чрезвычайно токсичными являются цианиды. Попадая в организм, цианиды стабилизируют ион железа (III) цитохромоксидазы. В результате полностью нарушается клеточное дыхание. Наступает тканевая гипоксия, несмотря на то, что кровь насыщена кислородом. Наиболее чувствительны к дефициту кислорода клетки ЦНС. Кроме того, цианиды нарушают активность более 20 ферментативных реакций. Такое многостороннее действие приводит к стремительному развитию интоксикации и быстрой смерти пострадавшего.

## Лекарственные препараты

**Solutio Ammonii caustici** ( $\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ ) – раствор аммиака 10% (нашатырный спирт). Применяется для выведения из обморочных состояний путем вдыхания, входит в состав нашатырно-анисовых капель, применяемых в качестве отхаркивающего средства.

**Nitrogenium oxydulatum** ( $\text{N}_2\text{O}$ ) – азота закись, веселящий газ. Применяется в качестве средства для кратковременного наркоза.

**Natrii nitris** ( $\text{NaNO}_2$ ) – натрия нитрит. Применяется как сосудорасширяющее средство при стенокардии в виде 1-2% раствора. Однако, из-за побочного действия (метгемоглобиновая гипоксия) применяется ограниченно.

**Ammonii chloridum** ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) – аммония хлорид. Применяется в микстурах в качестве отхаркивающего средства, а также в качестве мочегонного средства.

## Применение соединений азота в фармации

В фарманализе используются в качестве реактивов  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NaNO}_2$ .

## Фосфор (*Phosphorus*)

Содержание фосфора в земной коре 0,1%, В природе в свободном виде не встречается, наиболее распространены соединения  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  – фосфориты;  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \times \text{CaF}_2$  – апатиты.

Электронная формула P –  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ . Проявляемые степени окисления: -3; +3; +5. В отличие от азота в атоме фосфора имеется свободный 3d-подуровень, поэтому электронная пара на 3s-подуровне может распариваться, в результате фосфор может проявлять максимальную валентность (ковалентность) равную пяти (V).

Фосфор образует три аллотропные модификации – белый, красный, черный. Для белого фосфора характерно свойство холодного свечения (люминесценция).

## Соединения со с.о. +3

$\text{P}_2\text{O}_3$  – оксид фосфора (III), фосфористый ангидрид – белая, похожая на воск кристаллическая масса.

Получение:



$\text{P}_2\text{O}_3$  при нагревании окисляется до  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Медленно реагирует с водой:

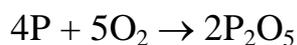


Соли фосфористой кислоты – фосфиты очень токсичны. Поскольку  $\text{H}_3\text{PO}_3$  – слабая кислота, фосфит-ион подвержен гидролизу. В окислительно-восстановительных реакциях кислота и ее соли являются восстановителями:



## Соединения со с.о. +5

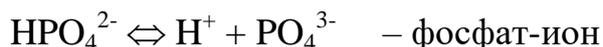
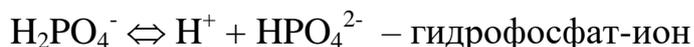
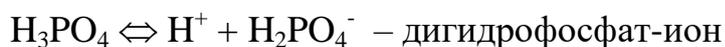
$P_2O_5$  – оксид фосфора (V), фосфорный ангидрид – белый кристаллический порошок. Получение – при жестком окислении фосфора:



$P_2O_5$  жадно поглощает воду с образованием фосфорных кислот:

	<i>кислоты</i>	<i>соли</i>
$P_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HPO_3$	метафосфорная	метафосфаты
$P_2O_5 + 3H_2O \xrightarrow{t^\circ} 2H_3PO_4$	(орто)фосфорная	(орто)фосфаты
$P_2O_5 + 2H_2O \rightarrow H_4P_2O_7$	дифосфорная	дифосфаты

Ортофосфорная кислота трехосновная, диссоциирует в три ступени:

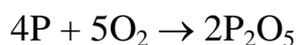


Получение фосфорной кислоты в лаборатории:

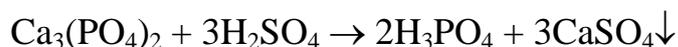


В промышленности получают двумя способами

1) термическим:



2) экстракционным:



$H_3PO_4$  – твердое кристаллическое гигроскопичное вещество, хорошо растворимо в воде. Фосфорная кислота и ее соли фосфаты, в отличие от азотной кислоты и нитратов, не являются окислителями.

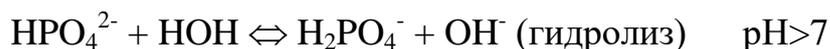
Ортофосфорная кислота образует три ряда солей: средние – фосфаты ( $Na_3PO_4$ ), кислые – гидрофосфаты ( $Na_2HPO_4$ ) и дигидрофосфаты ( $NaH_2PO_4$ ).

В воде хорошо растворимы только фосфаты щелочных металлов и аммония, остальные – нерастворимы, гидрофосфаты плохо растворимы, лучше растворимы дигидрофосфаты.

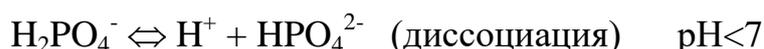
Фосфаты подвержены гидролизу. В растворах средних фосфатов щелочных металлов среда сильнощелочная:



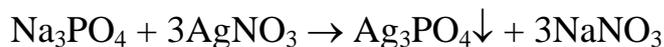
Гидролиз кислых фосфатов щелочных металлов сопровождается диссоциацией кислотного остатка. Поэтому в растворах гидрофосфатов щелочных металлов среда слабощелочная:



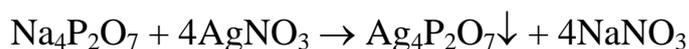
В растворах дигидрофосфатов щелочных металлов процесс диссоциации дигидрофосфат-иона преобладает над процессом гидролиза, поэтому среда слабокислая:



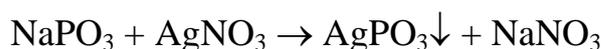
### **Качественные реакции на фосфат-, дифосфат- и метафосфат-ионы:**



*желтый осадок*



*белый осадок*



*белый осадок*

### **Биологическая роль фосфора**

По содержанию в организме (0,95%) фосфор – макроэлемент, органоген номер 5, играет важную роль в обмене веществ, входит в состав нуклеиновых кислот, нуклеотидов. АТФ представляет собой аденозинтрифосфат. Фосфатная буферная система является одной из основных буферных систем крови.

Суточная потребность в фосфоре 1,3 г. Однако, не весь фосфор, содержащийся в продуктах, может всасываться, поскольку его всасывание

зависит от многих факторов: pH, соотношения между содержанием кальция и фосфора в пище, наличия в пище жирных кислот. Фосфор в виде  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  является основой скелета и зубов животных и человека.

### **Токсичность соединений фосфора**

Фосфаты для организма не токсичны. Токсичны фосфиты и особенно фосфорорганические соединения, которые являются нервно-паралитическими ядами и входят в состав боевых отравляющих веществ. Белый фосфор очень токсичен. Это обусловлено его хорошей растворимостью в липидах, способностью проникать через мембраны клеток, а также высокой реакционной способностью.

### **Лекарственные препараты**

**Natrii phosphas** ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$ ) – 12-гидрат гидрофосфата натрия. Применяется в качестве антацидного средства. Входит в состав препарата "Уродан", который применяется при подагре, мочекаменной болезни.

**Solutio Natrii phosphatis Phosphoro – 32 notati pro injectionibus** – раствор натрия фосфата с меченым изотопом "фосфор-32" для инъекций. Применяется для диагностики злокачественных заболеваний крови.

### **Применение соединений фосфора в фармации**

В качестве реактивов используются  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ;  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ;  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , а  $\text{P}_2\text{O}_5$  применяется как водоотнимающее средство.

### **ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:**

1. Перечислите p-элементы V группы, охарактеризуйте их положение в периодической системе. Как изменяются свойства этих элементов с увеличением заряда атомного ядра?
2. Напишите электронную формулу атома азота, перечислите проявляемые степени окисления.

3. Аммиак, получение, свойства.
4. Опишите качественные реакции на аммиак и ион аммония. Приведите уравнения реакций.
5. Охарактеризуйте все известные оксиды азота. Опишите способы их получения и свойства.
6. Азотистая кислота, её соли. Получение, физические и химические свойства.
7. Обоснуйте окислительно-восстановительную двойственность азотистой кислоты и нитритов, приведите примеры.
8. Азотная кислота. Получение, физические и химические свойства.
9. Почему азотная кислота в окислительно-восстановительных реакциях может быть только окислителем? Приведите примеры.
10. Что происходит с нитратами при их термическом разложении? Как влияет на этот процесс катион металла?
11. Опишите качественные реакции на нитрит- и нитрат-ионы. Приведите уравнения реакций.
12. Биологическая роль азота.
13. Перечислите лекарственные препараты неорганических соединений азота.
14. Чем обусловлена токсичность нитритов и нитратов?
15. Напишите электронную формулу атома фосфора, перечислите проявляемые степени окисления.
16. Оксиды фосфора. Их свойства.
17. Назовите кислоты фосфора (V), опишите свойства.
18. Назовите соли оксокислот фосфора (V), составьте уравнения реакций гидролиза фосфата, гидрофосфата и дигидрофосфата натрия.
19. Опишите качественные реакции на фосфат-ион. Приведите уравнения реакций.
20. Биологическая роль фосфора.
21. Какие соединения фосфора токсичны и чем это обусловлено?
22. Перечислите лекарственные препараты фосфора, напишите их формулы и латинские названия.

## **Тема: p-Элементы VI группы**

К p-элементам VI группы относятся кислород (O), сера (S), селен (Se), теллур (Te), полоний (Po). Эти элементы образуют главную подгруппу VI группы. Для атомов этих элементов характерна следующая электронная формула валентного слоя  $\dots ns^2 np^4$ . До устойчивой восьми электронной конфигурации не хватает двух электронов, принимая их, атомы проявляют степень окисления -2. При образовании связей с атомами более электроотрицательных элементов они могут проявлять степени окисления +4 и +6 (кроме кислорода). Максимальная валентность (ковалентность) атомов этих элементов, кроме кислорода, равна шести.

Сверху вниз по подгруппе от кислорода к полонию размеры атомов увеличиваются, а энергия ионизации уменьшается, неметаллические свойства ослабевают в ряду: O - S - Se - Te - Po. Кислород, сера, селен и теллур являются неметаллами, полоний – металл.

### ***Кислород (Oxygenium)***

Электронная формула атома кислорода –  $1s^2 2s^2 2p^4$ . Кислород может проявлять степени окисления -2 (например,  $H_2O$ ); -1 (например,  $H_2O_2$ ); -1/2 (например,  $KO_2$ ); -1/3 (например,  $KO_3$ ); +1 (например,  $O_2F_2$ ); +2 (например,  $OF_2$ ), но наиболее устойчивой является степень окисления -2.

Кислород – самый распространенный на Земле элемент, является составной частью воздуха (21% по объему). Образует два простых вещества – молекулярный кислород ( $O_2$ ) и озон ( $O_3$ ).

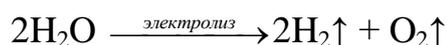
При обычных условиях озон – газ синего цвета с резким раздражающим запахом, токсичен. По сравнению с кислородом лучше растворяется в воде. Он более сильный окислитель, чем кислород. Разрушает органические вещества,

окисляет многие металлы. Оказывает отбеливающее и дезинфицирующее действие.

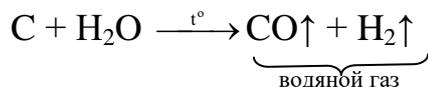
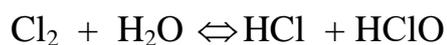
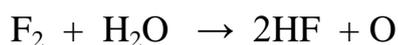
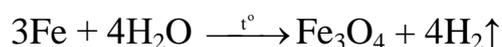
Большое практическое значение имеют соединения кислорода с водородом – вода и пероксид водорода.

**Вода –  $H_2O$ .** Молекула воды имеет угловую форму с валентным углом  $104,5^\circ$ , т.к. орбитали атома кислорода находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. Связи между атомами водорода и кислорода сильно поляризованы, поэтому молекула воды является диполем. Между молекулами воды образуются водородные связи, что оказывает влияние на физические свойства воды, многие из которых являются аномальными (высокая температура кипения при маленькой молярной массе, низкая испаряемость, высокая удельная теплоемкость, максимальная плотность при  $4^\circ C$  и др.).

Вода разлагается под действием постоянного электрического тока:

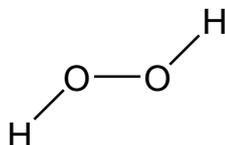


Реагирует со многими металлами и некоторыми неметаллами (галогенами, углеродом):



Вода взаимодействует со многими оксидами неметаллов и некоторыми оксидами металлов, дает реакции гидролиза.

**Пероксид водорода –  $H_2O_2$ .** При обычных условиях  $H_2O_2$  – сиропообразная жидкость бледно-голубого цвета. Молекула  $H_2O_2$  имеет изогнутую форму:



Как и в молекуле воды, связи между атомами водорода и кислорода сильно поляризованы, молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  связаны водородными связями, поэтому температура кипения вещества аномально высокая –  $150^\circ\text{C}$  при молярной массе 34 г/моль. В перексиде водорода степень окисления кислорода -1, поэтому вещество проявляет ОВ-двойственность, однако окислительные свойства преобладают. Окислительные  $\text{H}_2\text{O}_2$  свойства лежат в основе его качественного и количественного анализа.

При нагревании, на свету, в присутствии солей тяжелых металлов,  $\text{MnO}_2$  и др. веществ  $\text{H}_2\text{O}_2$  легко диспропорционирует:



Поэтому растворы  $\text{H}_2\text{O}_2$  хранят в темной непрозрачной посуде. В растворах с высокой концентрацией процесс разложения может протекать со взрывом.

### **Биологическая роль кислорода**

Кислород входит в состав всех жизненно важных органических веществ – белков, жиров, углеводов. Без кислорода невозможны процессы дыхания и окисления. У высших животных кислород проникает в кровь, соединяясь с гемоглобином, образуя оксигемоглобин. Оксигемоглобин  $\text{HbO}_2$  в капиллярах отдает кислород ( $\text{HbO}_2 \rightarrow \text{Hb} + \text{O}_2$ ) через стенки капилляров. Кислород поступает в клетки, где расходуется на окисление, различных веществ, в результате этих процессов образуются  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , выделяется энергия.

Аллотропная модификация кислорода озон –  $\text{O}_3$  играет определенную роль в образовании радикалов. Эти радикалы инициируют радикально-цепные реакции с биоорганическими молекулами – липидами, белками, ДНК, что приводит к гибели клеток. На этом основано действие озона на микроорганизмы, содержащиеся в воздухе, воде. Поэтому  $\text{O}_3$  применяется для озонирования воздуха, обеззараживания питьевой воды, воды бассейнов. В атмосфере с избыточным содержанием озона (его источник – выхлопные газы) в организме человека идет образование радикалов ( $\text{RO}_2\bullet$ ;  $\text{OH}\bullet$ ), что может инициировать опухолевые заболевания. Кроме того озон играет важную роль в

защите биологических объектов Земли от жесткого рентгеновского излучения, т.к. на высоте ~25 км образуется озонный слой, поглощающий лучи с  $\lambda \leq 260$  нм.

Из соединений кислорода очень важны  $H_2O$  и  $H_2O_2$ . В организме человека около 80% воды. Благодаря своему строению вода имеет очень высокий дипольный момент, поэтому является универсальным растворителем. В организме человека и животных вода растворяет органические и неорганические вещества, способствует их диссоциации. Вода является одновременно средой, в которой осуществляются биохимические реакции и участником реакций гидролиза жиров, АТФ, АДФ и др.

## Лекарственные препараты

**Oxygenium** ( $O_2$ ) – кислород. Вводится в организм ингаляционно при сердечно-сосудистой недостаточности, снимает кислородное голодание (гипоксию). Через зонд вводится в желудочно-кишечный тракт при гельминтозах.

**Aqua purificata** ( $H_2O$ ) – вода очищенная. Используется для приготовления жидких лекарственных форм.

**Solutio Hydrogenii peroxydi diluta** (3%) – раствор перекиси водорода (3%).

**Perhydrolum** (33-35%) – пергидрол. Раствор водорода перекиси 33-35%.

**Magnesii peroxydum**, ( $MgO_2 \times MgO$ ) – магнезия пероксид.

**Hydroperitum** ( $H_2O_2 \times NH_2-CO-NH_2$ ) – гидроперит (содержит 0,08% лимонной кислоты).

Препараты водорода пероксида применяют наружно для обработки ран, полосканий полости рта и горла в качестве антисептических и дезодорирующих средств.

Применение  $H_2O_2$  в медицине основано на его окислительной способности и безвредности образующихся продуктов его разложения  $O_2$  и  $H_2O$ . Выделяющийся кислород оказывает противомикробное, дезодорирующее и

депигментирующее действие, а образующаяся пена способствует удалению из ран механических частиц.

## ***Сера (Sulfur)***

Электронная формула атома S –  $1s^2 2s^2 2p^4$ . В невозбужденном состоянии атомы S проявляют валентность II, а степени окисления  $-2$  и  $+2$ . В возбужденных состояниях – валентность IV или VI, которым соответствуют степени окисления  $+4$  и  $+6$ . Сера – типичный неметалл, по значению ЭО она уступает лишь галогенам, кислороду и азоту.

Сера относится к распространённым элементам. В земной коре массовая доля её составляет 0,05%, в морской воде 0,08-0,09%. Сера в природе встречается в самородном состоянии (большая часть вблизи вулканов и в горячих минеральных источниках, как продукт окисления сероводорода), входит в состав различных минералов:  $FeS_2$  – пирит,  $CuFeS_2$  – халькопирит,  $CaSO_4 \times 2H_2O$  – гипс,  $Na_2SO_4 \times 10H_2O$  – мирабилит и др.

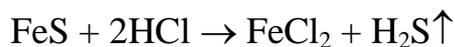
## **Соединения серы (II)**

Для атома серы в невозбужденном состоянии возможны две степени окисления  $+2$  и  $-2$ . С.о.  $+2$  для серы малохарактерна и проявляется в соединениях с более электроотрицательными атомами ( $SCl_2$ , SO).

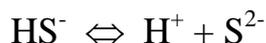
С.о.  $-2$  более характерна, и проявляется в соединениях серы с атомами менее электроотрицательных элементов, например в  $H_2S$ , и в сульфидах металлов  $Me_2S$ ;  $MeS$  и др.

Одним из важных соединений серы является сероводород –  $H_2S$ . Молекула  $H_2S$  малополярна, имеет угловое строение. В отличие от молекулы  $H_2O$  в молекуле  $H_2S$  практически отсутствует гибридизация атомных орбиталей серы, поэтому валентный угол H-S-H близок к прямому ( $90^\circ$ ).  $H_2S$  не образует межмолекулярных водородных связей. Отсутствие водородных связей обуславливает газообразное состояние  $H_2S$ .

В лаборатории сероводород получают из сульфида железа (II), или сульфида кальция:



$\text{H}_2\text{S}$  – газ с неприятным запахом тухлых яиц. При комнатной температуре в 1 л воды растворяется ~2,4 л  $\text{H}_2\text{S}$ . Водный раствор сероводорода является очень слабой двухосновной кислотой:



Соли  $\text{H}_2\text{S}$ : средние – сульфиды, кислые – гидросульфиды. Щелочные и щелочноземельные металлы, а также ион аммония, образуют сульфиды, хорошо растворимые в воде. В водном растворе они подвергаются гидролизу:

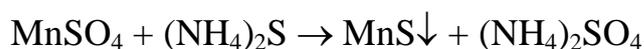


Сульфиды других металлов – малорастворимые в воде соединения, некоторые из них ( $\text{Al}_2\text{S}_3$ ;  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ) подвергаются полному и необратимому гидролизу:



поэтому получить их обменными реакциями в водных растворах невозможно.

К нерастворимым в воде, но растворимым в кислотах сульфидам относятся:  $\text{MnS}$ ;  $\text{FeS}$ ;  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ;  $\text{ZnS}$ ;  $\text{CoS}$ ;  $\text{NiS}$ , поэтому их осаждают не сероводородом, а сульфидом аммония:



Гидросульфиды ( $\text{NaHS}$ ,  $\text{KHS}$ ,  $\text{Ca}(\text{HS})_2$  и др.) – хорошо растворимые в воде вещества, подвергающиеся гидролизу, но в меньшей степени, чем средние сульфиды:



Сульфиды имеют различный цвет, например:

$\text{ZnS}$  – белый;

$\text{HgS}$  – черный;

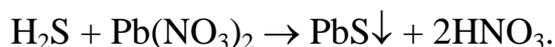
$\text{CdS}$  – желтый;

$\text{Bi}_2\text{S}_3$  – коричневый.

$\text{MnS}$  – телесный;

$\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{S}^{2-}$  являются сильными восстановителями. Возможные продукты их окисления:  $\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

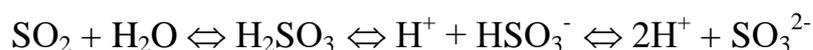
**Качественной реакцией на  $\text{H}_2\text{S}$  и сульфид-ион** в растворе является реакция с ионом свинца (II), в результате которой образуется черный осадок  $\text{PbS}$ :



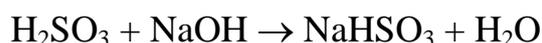
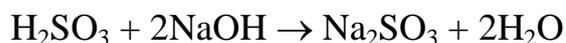
**Соединения серы (IV)** отличаются довольно высокой химической активностью, что связано с промежуточной для серы степенью окисления (+4) и наличием неподеленной электронной пары, обуславливающей электроно-донорные свойства этих веществ.

*Оксид серы (IV) –  $\text{SO}_2$  (сернистый газ)* – бесцветный газ с резким характерным запахом, при вдыхании вызывает кашель,  $t_{\text{пл}} = -75^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} = -10^\circ\text{C}$ .

Оксид серы (IV) сравнительно хорошо растворяется в воде, при комнатной температуре в 1 объеме воды растворяется ~40 объемов  $\text{SO}_2$ . Основная масса растворенного  $\text{SO}_2$  образует гидраты  $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Лишь небольшая часть растворенных молекул  $\text{SO}_2$  взаимодействует с водой, образуя неустойчивую сернистую кислоту. При этом в водном растворе устанавливается равновесие:



Свободная  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , также как и  $\text{H}_2\text{CO}_3$  не выделена. Как двухосновная кислота она образует два ряда солей – сульфиты и гидросульфиты:



Сульфиты щелочных металлов и аммония растворимы в воде, остальные – малорастворимы. Гидросульфиты хорошо растворимы в воде. Водные растворы сульфитов вследствие гидролиза имеют щелочную реакцию среды:

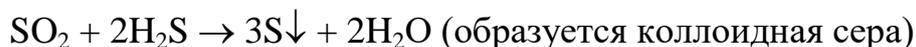


В ОВ-реакциях  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  и ее соли проявляют окислительно-восстановительную двойственность с преобладанием восстановительных

свойств. В водных растворах реакции окисления соединений серы (IV) протекают протекают с образованием сульфат-иона, например:

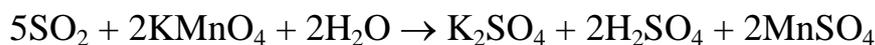


Окислительные свойства для соединений серы (IV) малохарактерны и соответствующих реакций известно небольшое число, например:

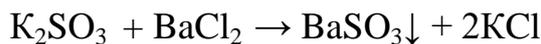


#### **Качественные реакции:**

1) **на оксид серы (IV)** – обесцвечивание раствора перманганата калия или обесцвечивание йодной воды:



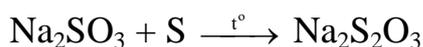
2) **на сульфит-ион:**



образуется белый осадок, который растворяется в кислотах:



При кипячении растворов сульфитов с серой образуется соль тиосерной кислоты ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), например, **тиосульфат натрия**:



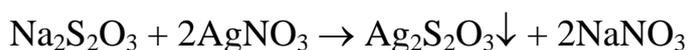
Тиосульфат-ион ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) по структуре аналогичен сульфат-иону ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), в котором один из атомов кислорода заменен на атом серы.

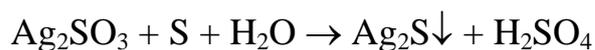
Из водных растворов тиосульфат натрия кристаллизуется с пятью молекулами воды  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . В кислых растворах этот ион разрушается с образованием коллоидной серы и  $\text{SO}_2$ :



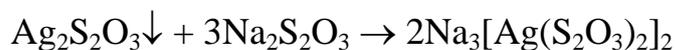
При этом появляется опалесценция (S) и запах ( $\text{SO}_2$ ).

С избытком раствора нитрата серебра тиосульфат-ион образует вначале белый осадок тиосульфата серебра, который быстро разлагается, желтеет, буреет и становится черным ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ):



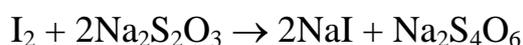


$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  растворяется в избытке тиосульфата натрия, образуя бесцветный раствор комплексной соли:



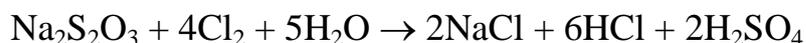
дитиосульфатоаргентат (I) натрия

Один из атомов серы в тиосульфат-ионе имеет степень окисления -2, это обуславливает его восстановительные свойства. Раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  нашел широкое применение в качестве восстановителя в фармации для количественного определения йода:

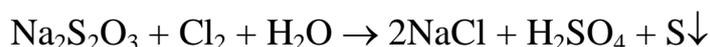


тетратионат натрия

Слабые окислители ( $\text{I}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ) окисляют тиосульфат-ион ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) до тетратионат-иона ( $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ). Сильные окислители ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) окисляют до сульфат-иона:



При избытке тиосульфата натрия образуется сера:



Эта реакция является качественной, используется для обнаружения тиосульфат-иона.

## Соединения серы (VI)

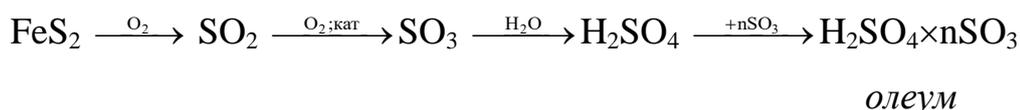
*Оксид серы (VI)* –  $\text{SO}_3$  – жидкость с  $t_{\text{кип}} = 44,8^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{пл}} = 16,8^\circ\text{C}$ . Молекула  $\text{SO}_3$  имеет мономерное строение только в парах.  $\text{SO}_3$  жадно поглощает влагу (дымит на воздухе, образуя капельки  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – "туман"):



$\text{SO}_3$  поглощается серной кислотой с образованием смеси полисерных кислот, называемой "олеумом".

Производство серной кислоты состоит из нескольких последовательных процессов:

- 1) получение  $\text{SO}_2$ ;
- 2) окисление  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ , который можно осуществить нитрозным (катализатор  $\text{NO}$ ) или контактном способом (катализатор  $\text{V}_2\text{O}_5$  или  $\text{Pt}$ );
- 3) поглощение  $\text{SO}_3$  концентрированной серной кислотой (96-98%-ной).



Контактный метод получения  $\text{H}_2\text{SO}_4$  имеет ряд преимуществ, одно из которых – получение  $\text{H}_2\text{SO}_4$  высокой концентрации.

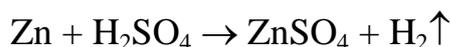
Безводная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – тяжелая, маслянистая жидкость ( $\rho = 1,834 \text{ г/см}^3$ ) без цвета и запаха, гигроскопична,  $t_{\text{пл}} = 10,4^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 296\text{-}340^\circ\text{C}$ . Неограниченно смешивается с водой, в разбавленном растворе – сильная кислота. Вступает в реакции обмена, нейтрализуется щелочами. В концентрированном растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  некоторые металлы ( $\text{Be}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Nb}$ ) пассивируются.

В водных растворах невысоких концентраций  $\text{H}_2\text{SO}_4$  диссоциирует практически полностью.

Концентрированная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  является сильным окислителем и в зависимости от условий (концентрации кислоты, активности металла и температуры) получают различные продукты ее восстановления:  $\text{S}$ ;  $\text{H}_2\text{S}$ , но чаще  $\text{SO}_2$ .

Из концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  никогда не выделяется водород.

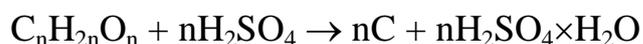
Разбавленная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  взаимодействует с металлами, которые в электрохимическом ряду напряжений находятся до водорода. При этом образуются водород и сульфаты металлов:



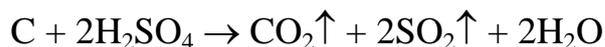
Металлы, находящиеся в ряду напряжений после водорода с разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  не реагируют. С концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  эти металлы (кроме  $\text{Pt}$  и  $\text{Au}$ ) взаимодействуют с образованием  $\text{SO}_2$  и сульфатов металлов:



Концентрированная серная кислота обладает сильным водоотнимающим действием. Способность к дегидратации  $H_2SO_4$  проявляется по отношению ко всем тканям животных и растительных организмов. Контакт  $H_2SO_4$  с органическими веществами – углеводами (сахарозой, клетчаткой), бумагой, текстильными волокнами вызывает их обугливание:



Образующийся углерод далее взаимодействует с кислотой:



Концентрированную  $H_2SO_4$  можно идентифицировать по обугливанию погруженной в нее лучины.

*Соли серной кислоты – сульфаты и гидросульфаты.*

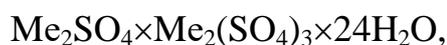
Сульфаты образуют многие металлы. Их получают путем окисления металлов серной кислотой, окислением сульфидов, нейтрализацией  $H_2SO_4$  оснований и оксидов, а также другими реакциями.

Из водных растворов сульфаты обычно выделяются в виде кристаллогидратов. Кристаллогидраты двухвалентных тяжелых металлов называют купоросами, например:

$CuSO_4 \times 5H_2O$  – медный купорос – кристаллы голубого цвета,

$FeSO_4 \times 7H_2O$  – железный купорос – кристаллы бледно-зеленого цвета.

Двойные сульфаты – это кристаллогидраты с общей формулой



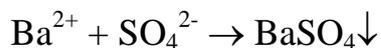
где  $Me^+ - K^+, Na^+, NH_4^+$ ;  $Me^{3+} - Cr^{3+}, Al^{3+}, Fe^{3+}$  и др.

Часто пользуются тривиальными названиями этих соединений, например:  $K_2SO_4 \times Al_2(SO_4)_3 \times 24H_2O$  или  $KAl(SO_4)_2 \times 12H_2O$  – алюмо-калиевые квасцы, или просто квасцы.

Соль Мора –  $(NH_4)_2SO_4 \times FeSO_4 \times 6H_2O$  или  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \times 6H_2O$  – не относится к квасцам, т.к. железо имеет степень окисления +2 (а не +3, как в квасцах). В этой соли железо (II) более устойчиво к окислению кислородом, в отличие от железного купороса.

Многие сульфаты – ценные лекарственные вещества и широко применяются в медицине.

**Качественная реакция на сульфат-ион** – реакция взаимодействия с ионами  $Ba^{2+}$ :



Образуется белый мелкокристаллический осадок сульфата бария, который нерастворим в воде, кислотах и щелочах.

### **Биологическая роль серы**

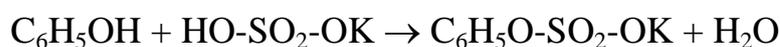
Сера является макроэлементом (0,16%; ~120 г) и органогеном номер 6. Сера входит в состав различных биомолекул: белков, аминокислот (цистин, цистеин, метионин), гормонов (инсулин), витаминов ( $B_1$ ), керотина волос, костей и нервной ткани.

Суточная потребность в сере взрослого человека ~4-5 г.

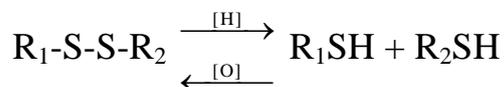
Способность атомов образовывать гомоцепи (-S-S-) характерна для соединений серы в организме, выполняющих определенную биологическую роль в процессах жизнедеятельности. Дисульфидные (-S-S-) мостиковые связи создают третичную структуру белков.

В живых организмах сера окисляется, образуя различные продукты (сульфаты, тиосульфаты, полиотионовые кислоты и серу).

В кишечнике из аминокислот микробы вырабатывают ядовитые для организма соединения – фенол, крезол, индол. Образующаяся эндогенная серная кислота обезвреживает эти вещества. Вместе с тем, она связывает многие чужеродные для организма соединения – ксенобиотики (лекарственные препараты и их метаболиты). Со всеми этими соединениями она образует относительно безвредные вещества – конъюгаты, которые выводятся из организма. Например, конъюгат – калиевая соль сернокислого эфира фенола выделяется с мочой.



Сульфгидрильные группы (-SH) в некоторой степени защищают организм от радиационных поражений. При окислении этих групп (-SH) образуются дисульфидные связи (-S-S-) и, наоборот, – при восстановлении связей (-S-S-) образуются сульфгидрильные группы (-SH):



Эти процессы обратимы. Под влиянием ионизирующего излучения в организме образуются активные свободные радикалы  $H^\bullet$  и  $OH^\bullet$ , инициирующие процессы окисления. -SH группы вступают в реакцию с радикалами, образуя малоактивные радикалы



Этим предотвращается воздействие радикалов на нуклеиновые кислоты и другие биомолекулы.

### Токсическое действие соединений серы

**H<sub>2</sub>S** – сероводород, очень ядовит. Вдыхание воздуха, содержащего 0,08% (об.) H<sub>2</sub>S в течение 5-10 мин. приводит к смерти. Как и циановодород он блокирует дыхательный фермент – цитохромоксидазу (переносчика электрона в дыхательной цепи). В присутствии паров органических веществ токсичность H<sub>2</sub>S резко возрастает. Ядовитыми являются пары CS<sub>2</sub>.

**SO<sub>2</sub>** – диоксид серы (IV) – ядовитый газ. Содержание в воздухе более чем 0,03-0,05 мг/л вызывает одышку, бронхит и воспаление легких.

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** концентрированная. Способность концентрированной серной кислоты оказывать дегидратирующее действие проявляется по отношению ко всем тканям человека и животных, а также растительных организмов. Ожоги, причиненные H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, вызываются, прежде всего, её дегидратирующим действием.

При разбавлении концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> водой происходит сильное разогревание вследствие образования гидратов, что сопровождается разбрызгиванием раствора. Необходимо помнить правило:

**!!! Следует вливать при перемешивании КИСЛОТУ в ВОДУ,  
а не наоборот !!!**

### **Лекарственные препараты**

**Sulfur praecipitatum** (S) – сера осажденная. Применяют наружно при лечении кожных заболеваний: себореи, сикоза, чесотки, псориаза и др.

**Sulfur depuratum** (S) – сера очищенная. Применяют при кожных заболеваниях, а также в качестве противоглистного и легкого слабительного средства.

**Natrii thiosulfas** ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ) – натрия тиосульфат. Применяют в качестве противотоксического и десенсибилизирующего средства. При отравлениях цианидами после приема внутрь натрия тиосульфата образуются менее токсичные тиоцианаты:



При отравлении солями тяжелых металлов (ртути, свинца, таллия) под воздействием тиосульфата натрия образуются малорастворимые сульфиды и сульфиты. Механизм действия объясняют возможным окислением тиосульфат-иона до сульфит-иона и элементарной серы, с которыми ионы металлов образуют мало растворимые соединения:



**Natrii sulfas** ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$ ) – натрия сульфат. Назначают внутрь в качестве слабительного.

**Cupri sulfas** ( $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ) – меди (II) сульфат применяют в качестве наружного антисептического, вяжущего или прижигающего средства в виде 0,25%-ных растворов в глазной и урологической практике.

**Zinci sulfas** ( $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ) – цинка сульфат. Водные растворы цинка сульфата 0,1-0,25%-ные применяют в качестве вяжущего и антисептического средства в глазной, оториноларингологической и урологической практике.

**Ferri (II) sulfas** ( $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ) – железа (II) сульфат. Fe (II) играет важную роль в процессах кроветворения, поэтому препараты железа используют в комплексной терапии железодефицитных анемий.

**Magnesii sulfas** ( $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ) – магния сульфат оказывает слабительное действие при введении внутрь больших доз (10-30 г). При парентеральном введении 20-25%-ных растворов магния сульфат оказывает успокаивающее действие, поэтому его назначают в качестве седативного, противосудорожного, спазмолитического средства.

**Barii sulfas pro roentgeno** ( $\text{BaSO}_4$ ) – бария сульфат для рентгеноскопии. **Adsobarium** ( $\text{BaSO}_4$ ) – адсобар. Оба препарата практически не растворяются ни в одном из растворителей: воде, разведенных кислотах и щелочах, а также в органических растворителях. Бария сульфат для рентгеноскопии назначают при рентгенологическом исследовании желудка и кишечника (до 100 г) в виде водной суспензии, которую, готовят перед приемом. Адсобар используют как антидот в виде такой же суспензии (до 25 г).

**Aluminii et Kalii sulfas** ( $\text{KAl}(\text{SO}_4) \times 12\text{H}_2\text{O}$ ) – калия-алюминия сульфат. Применяют наружно в качестве вяжущего средства в водных растворах (0,5-1%) для полосканий, промываний, примочек и спринцеваний при воспалительных заболеваниях слизистых оболочек и кожи.

### **ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:**

1. Перечислите р-элементы VI группы, охарактеризуйте их положение в периодической системе. Как изменяются свойства этих элементов с увеличением заряда атомного ядра?
2. Напишите электронные формулы атомов кислорода и серы, перечислите проявляемые степени окисления.
3. Запишите формулы высших оксидов и гидроксидов серы, укажите их свойства.

4. Какие продукты образуются при полном и неполном сгорании  $\text{H}_2\text{S}$ ? Чем объясняется постепенное помутнение воды, содержащей растворенный сероводород?
5. Охарактеризуйте отношение к гидролизу следующих солей:  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ . Ответ поясните. Напишите уравнения реакций. Какую реакцию среды будут иметь соответствующие растворы?
6. Опишите качественную реакцию на  $\text{H}_2\text{S}$  и сульфид-ион. Приведите уравнения реакций.
7. Какое равновесие существует в водном растворе  $\text{SO}_2$ ? Как оно смещается при нагревании раствора, добавлении кислот или щелочей?
8. Какие свойства проявляет  $\text{SO}_2$  в реакциях с  $\text{Br}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ?
9. Опишите качественные реакции на оксид серы (IV) и сульфит-ион. Приведите уравнения реакций.
10. Как получают тиосульфат натрия? Какими свойствами он обладает и где находит применение?
11. Как протекает реакция тиосульфата натрия с хлором и с более мягким окислителем – йодом? Какое применение находит реакция с йодом в фармацевтической практике?
12. Что является окислителем металлов в разбавленных и концентрированных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ? Возможно ли окисление серной кислотой неметаллов? Приведите примеры и напишите уравнения соответствующих реакций.
13. Напишите уравнения реакций, соответствующих превращениям:
  - а)  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2$
  - б)  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MgSO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4$
  - в)  $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KCl}$
  - г)  $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$
14. Что представляет собой олеум?
15. Опишите качественную реакцию на сульфат-ион. Как отличить сульфат-ионы от сульфит-ионов? Приведите уравнения реакций. Дайте пояснение.
16. Биологическая роль кислорода и воды.

17. Биологическая роль серы. В состав каких жизненно важных биосубстратов она входит?
18. Обоснуйте химические основы токсичности соединений серы.
19. Назовите лекарственные препараты серы. Как их применяют в медицине?

### **Тема: р-Элементы VII группы**

#### **Фтор (*Fluorum, Ftorum*), Хлор (*Chlorum*), Бром (*Bromum*), Йод (*Iodum*)**

р-Элементы VII группы ПС имеют групповое название – галогены (от греч. “halos” – соль и “genes” – образующий). В подгруппу галогенов входят: фтор (F), хлор (Cl), бром (Br), йод (I) и радиоактивный астат (At).

Электронная конфигурация внешнего валентного слоя галогенов  $\dots ns^2 np^5$ . До завершения электронной оболочки атомам галогенов не хватает одного электрона. Они легко его присоединяют, приобретая устойчивую электронную конфигурацию ближайшего благородного газа, образуя однозарядные галогенид-ионы:  $Hal + e^- \rightarrow Hal^-$ . Этим объясняется ряд их общих свойств: галогены характеризуются большой энергией ионизации и большим сродством к электрону, высокой окислительной способностью и ярко выраженными неметаллическими свойствами.

Фтор – самый сильный окислитель. С увеличением радиуса атома от фтора к астату окислительная способность галогенов уменьшается. Йод может проявлять уже и восстановительные свойства, например, в реакции с азотной кислотой:



Для галогенов характерна высокая электроотрицательность. У фтора она наибольшая не только среди галогенов, но и среди всех элементов ПС, и равна 4 по шкале Полинга.

Отсутствие d-подуровня у атома фтора объясняет постоянную валентность I и степень окисления -1. Атомы остальных галогенов (Cl, Br, I и At) проявляют степени окисления -1, +1, и переходя в возбужденные состояния, +3, +5, +7.

Все галогены образуют водородные соединения – галогеноводороды. Галогеноводороды хорошо растворяются в воде, образуя соответствующие кислоты.

С кислородом галогены непосредственно **не взаимодействуют**, эти соединения получают косвенным путем.

Вследствие высокой химической активности галогены в природе встречаются только в связанном состоянии. Наиболее распространены из них хлор и фтор. Бром и йод – редкие элементы. Ничтожные количества астата обнаружены в продуктах естественного радиоактивного распада урана и тория.

Важнейшие минералы галогенов:  $\text{CaF}_2$  – плавиковый шпат (флюорит),  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  – криолит,  $\text{NaCl}$  – галит (каменная соль),  $\text{KCl}$  – сильвин,  $\text{KCl} \times \text{NaCl}$  – сильвинит. Бром и йод не имеют своих минералов. Обычно они встречаются в виде йодидов и бромидов, сопутствуют хлоридам в морской воде, соляных озерах, буровых водах и подземных рассолах. Значительные количества (особенно йода) содержатся в морских водорослях.

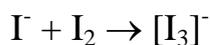
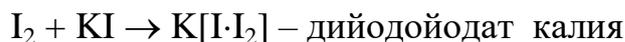
При обычных условиях галогены существуют в виде простых веществ, образуя двухатомные молекулы ( $\text{G}_2$ ) с ковалентными неполярными связями. Фтор – трудно сжижающийся газ светло-зеленого цвета, хлор – легко сжижающийся газ желто-зеленого цвета, бром – жидкость красно-бурого цвета, йод – темно-фиолетовые кристаллы. Все галогены летучи и сравнительно легкоплавки. Это можно объяснить тем, что они в твердом состоянии имеют кристаллическую решетку молекулярного типа.

Необходимо отметить одно из важных физических свойств йода. При нагревании он возгоняется (т.е. не плавясь, превращается в пары) и, наоборот, при охлаждении паров, йод, минуя жидкое состояние, снова превращается в

кристаллы – сублимируется. Это свойство йода используют для его очистки от нелетучих примесей.

Растворимость галогенов в различных растворителях является доказательством известного правила "подобное растворяется в подобном". Молекулы галогенов неполярны, поэтому мало растворяются в воде и лучше – в неполярных растворителях (CCl<sub>4</sub>; CS<sub>2</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>).

В присутствии галогенидов растворимость некоторых галогенов в воде повышается в связи с комплексообразованием:

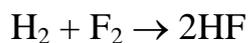


Все галогены обладают резким запахом, вызывают раздражение дыхательных путей и воспаление слизистых оболочек. Поэтому при работе с ними необходимо соблюдать правила техники безопасности.

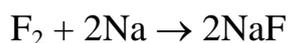
### **Химические свойства фтора**

Реакции с фтором идут практически мгновенно, многие из них с воспламенением и взрывом. Фтор взаимодействует со всеми простыми и сложными веществами (кроме He, Ne и Ar). Элементарный фтор непосредственно не окисляет лишь кислород и азот, хотя соединения этих элементов с фтором известны.

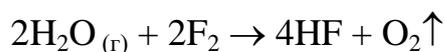
Фтор реагирует с водородом со взрывом, даже в темноте:



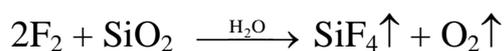
С металлами фтор реагирует бурно, со щелочными – со взрывом, образуя фториды металлов:



В атмосфере фтора водяной пар горит со взрывом:

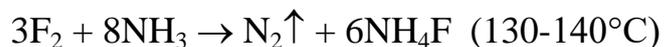


Фтор взаимодействует с простым и кварцевым стеклом в присутствии следов воды:

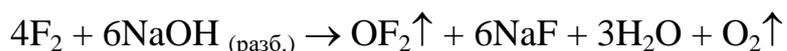


Поэтому хранение и транспортировка фтора осуществляется в сосудах из сплава Ni с Fe и Mn. На их поверхности образуется тонкий плотный слой фторидов, защищающий металлы от дальнейшей коррозии.

В атмосфере фтора горит аммиак:



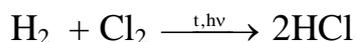
Фтор реагирует с щелочами:



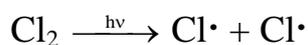
### **Химические свойства хлора, брома и йода**

Хлор также очень реакционноспособен, хотя его активность меньше, чем у фтора. Хлор непосредственно реагирует со всеми простыми веществами, за исключением углерода, кислорода, азота и благородных газов.

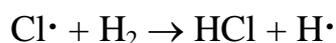
Реакция хлора с водородом возможна только при нагревании или освещении:



При действии солнечного света происходит разрыв ковалентной связи:



и образование атомов хлора с одним неспаренным электроном. Эти атомы отличаются высокой химической активностью, реагируют с молекулой водорода:

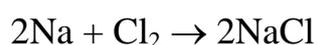


Образующийся атомарный водород тоже очень активен, он вступает в реакцию с хлором:

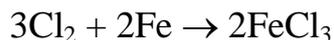


Такие реакции представляют собой цепь последовательных превращений и называются цепными.

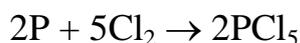
Окислительные свойства хлора проявляются в его реакциях с металлами. Эти реакции сопровождаются выделением теплоты, например, натрий сгорает в атмосфере хлора:



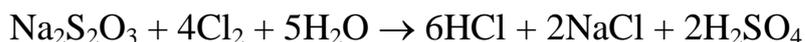
Хлор энергично окисляет другие металлы:



И неметаллы:

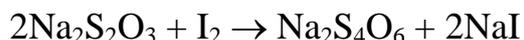


Окислительные свойства хлора проявляются и по отношению к сложным веществам, например, в реакции с тиосульфатом натрия:



Этой реакцией пользуются для удаления хлора из отбеленных тканей ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  – антихлор).

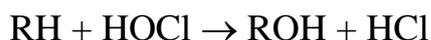
Слабый окислитель йод окисляет тиосульфат натрия до тетраионата натрия, что используется для количественного определения йода в растворе:



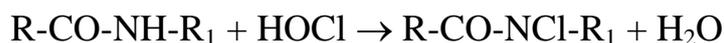
В отличие от фтора хлор реагирует с водой менее энергично. В одном объеме воды при обычных условиях растворяется около двух объемов хлора. Такой раствор называется **"хлорной водой"** и относится к активным препаратам хлора:



Реакция протекает с поглощением тепла, поэтому при повышении температуры в соответствии с принципом Ле Шателье равновесие смещается в сторону образования  $\text{HCl}$  и  $\text{HOCl}$ . Поскольку это взаимодействие носит обратимый характер, вода пахнет хлором. "Хлорная вода" имеет зеленовато-желтую окраску за счет присутствия молекул  $\text{Cl}_2$ . Образующаяся хлорноватистая кислота способна реагировать с органическими соединениями согласно схемам:

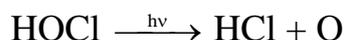


Химизм антисептического и дезинфицирующего действия хлорной воды заключается в разрушении белков микроорганизмов. При этом хлор замещает атомы водорода пептидных связей белка:

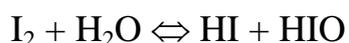
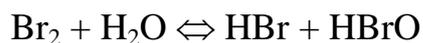


Аналогично йод замещает атомы водорода в молекулах белков микроорганизмов, что приводит к их гибели.

Растворы HOCl обладают отбеливающим действием, которое основано на выделении атомарного кислорода:



Аналогично с водой взаимодействует бром и йод:



Однако, по мере перехода от хлора к бром и йоду, растворимость галогенов в воде уменьшается. Бромная и йодная вода, подобно хлорной, также являются окислителями, но обесцвечивающее действие их слабее, чем у хлорной воды.

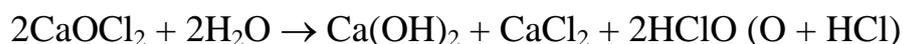
К препаратам активного хлора относится не только хлорная вода, но и хлорная известь. При действии хлора на сухую гашеную известь получается **хлорная известь** – смесь веществ частично растворимых в воде:



Основные компоненты хлорной извести гипохлорит хлорид кальция и гидроксид кальция. В зависимости от способа получения состав смеси может быть различным, но наиболее вероятным считают следующий:



Известь хлорная (*Calcaria chlorata*) содержит ~32% активного хлора. Это белый порошок с резким запахом. Содержащиеся в воздухе пары воды и углекислый газ разрушают хлорную известь. Ее применяют как дезинфицирующее средство в сухом виде и в виде 0,2-5%-ных растворов.



Если пропускать хлор в раствор гидроксида калия при обычной температуре, то образуется раствор солей хлорноватистой кислоты (гипохлоритов) и хлороводородной кислоты (хлоридов):



Аналогично со щелочами взаимодействует бром и йод:



В результате образуются гипобромиты и гипойодиты, при этом происходит обесцвечивание растворов.

Если хлор пропускать через горячий раствор щелочи, то вместо гипохлорита образуется другая соль – хлорат калия:

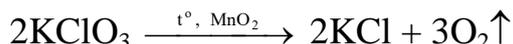


При более сильном нагревании образуется перхлорат калия:

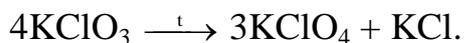


Подобным образом взаимодействует со щелочами при нагревании бром и йод.

Хлорат калия –  $\text{KClO}_3$  называют бертолетовой солью. При нагревании хлорат калия разлагается:



Без катализатора образуется перхлорат калия:



### **Соединения галогенов с водородом**

Из соединений галогенов с неметаллами наиболее важное практическое значение имеют галогеноводороды: HF; HCl; HBr; HI. В обычных условиях это бесцветные газообразные вещества, хорошо растворимые в воде, обладают резким запахом.

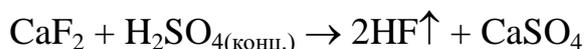
Химическая связь в молекулах галогеноводородов полярная ковалентная, причем полярность связей в ряду HF - HCl - HBr - HI уменьшается от HF к HI, т.к. уменьшается электроотрицательность галогенов. Прочность химической

связи в молекулах галогеноводородов также закономерно уменьшается от HF к HI. Например, молекула HCl менее полярна, чем HF, поэтому в водных растворах HCl проявляет свойства сильной кислоты и диссоциирует на ионы полностью.

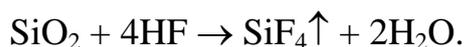
В воде HF неограниченно растворяется, образуя слабую фтороводородную (плавиковую) кислоту.

Соли плавиковой кислоты – фториды. Большинство фторидов малорастворимы в воде, за исключением солей Na, K, Al, Sn и Ag. Все соли плавиковой кислоты ядовиты.

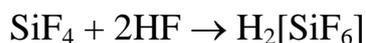
Фтороводород получают с помощью концентрированной серной кислоты:



Плавиковая кислота взаимодействует с оксидом кремния (IV), входящим в состав стекла:



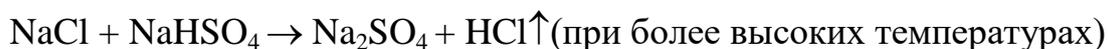
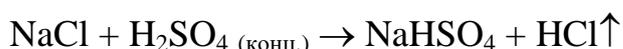
Фтор замещает кислород в SiO<sub>2</sub>, постепенно "разъедая" стекло. Фторид кремния далее вступает в реакцию с молекулами HF с образованием растворимой в воде комплексной кислоты:



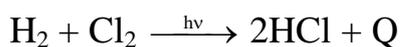
H<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>] – гексафторокремниевая кислота. В связи с этим, плавиковую кислоту нельзя хранить в стеклянной посуде. Хранят ее в стеклянных сосудах, покрытых изнутри слоем парафина или в специальных пластмассовых сосудах.

HCl – хлороводород – бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворяется в воде, образуя хлороводородную (соляную) кислоту.

Хлороводород в лаборатории получают "сульфатным" методом, действуя концентрированной серной кислотой на кристаллический хлорид натрия при слабом нагревании:



Промышленный способ получения HCl заключается в прямом синтезе:



Хлороводород жадно поглощается водой (при нормальных условиях один объем воды поглощает ~500 объемов HCl).

Соляная кислота – бесцветная жидкость с резким запахом. В продажу обычно поступает концентрированная соляная кислота, содержащая около 39% HCl с  $\rho=1,19 \text{ г/см}^3$ . Хранят и перевозят ее в стеклянных бутылках. Соляная кислота – сильный электролит, вступает в реакцию с большинством металлов, основными оксидами, основаниями и некоторыми солями. Соли соляной кислоты называются хлоридами. Большинство хлоридов хорошо растворяются в воде. AgCl; PbCl<sub>2</sub>; CuCl<sub>2</sub> и HgCl<sub>2</sub> – мало и практически нерастворимые соли.

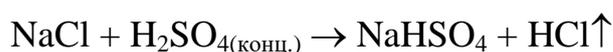
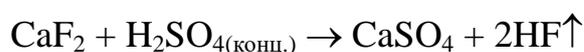
Также как и хлор, бром и йод при обычных условиях с водородом не взаимодействуют:



С йодом эта реакция идет обратимо:  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI} \quad (t = 500^\circ\text{C})$

Водные растворы HBr и HI, также как и HCl – сильные кислоты. Сила кислот в ряду HF - HCl - HBr - HI возрастает, что определяется уменьшением в этом ряду прочности связи. С увеличением длины связи и уменьшением энергии связи в этом ряду устойчивость молекул снижается.

В этом же ряду (HF - HCl - HBr - HI) возрастает восстановительная активность. Это можно показать на примерах взаимодействия галогеноводородов с концентрированной серной кислотой. Кристаллические соли CaF<sub>2</sub> и NaCl реагируют с концентрированной серной кислотой по следующим уравнениям:



$\text{NaCl} + \text{NaHSO}_4 \xrightarrow{t^\circ} \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}\uparrow$  (реакция протекает при высокой температуре)

HBr и HI действием серной кислоты на их соли получить нельзя, так как они более сильные восстановители, чем HCl, поэтому окисляются H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

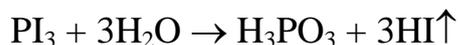
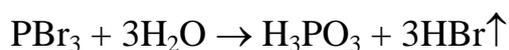
$\text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (конц.)} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HBr}$ , далее идет побочная реакция окисления HBr серной кислотой:



HI – еще более сильный восстановитель, чем HBr, поэтому восстанавливает  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до серы или даже  $\text{H}_2\text{S}$ :

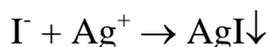
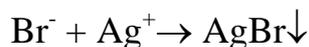
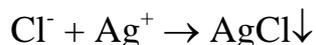


Поэтому бром- и йодоводород получают в лаборатории и в промышленности путем взаимодействия соответствующих галогенидов фосфора с небольшим количеством воды:

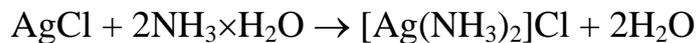


Избыток воды уменьшает выход HBr и HI ввиду их большой растворимости в воде.

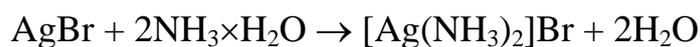
#### **Качественные реакции на галогенид-ионы**



$\text{AgCl}$  – белый творожистый осадок, не растворяется в  $\text{HNO}_3$ , но хорошо растворяется в растворе аммиака с образованием бесцветного прозрачного раствора комплексной соли:



$\text{AgBr}$  – бледно-желтоватый осадок, нерастворимый в  $\text{HNO}_3$ , частично растворяется в водном растворе аммиака:



$\text{AgI}$  – желтый осадок, нерастворимый в  $\text{HNO}_3$  и в водном растворе аммиака (отличие от  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgBr}$ ).

Йодид серебра растворяется в избытке  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и растворе KCN с образованием более прочных комплексных соединений, чем  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ :

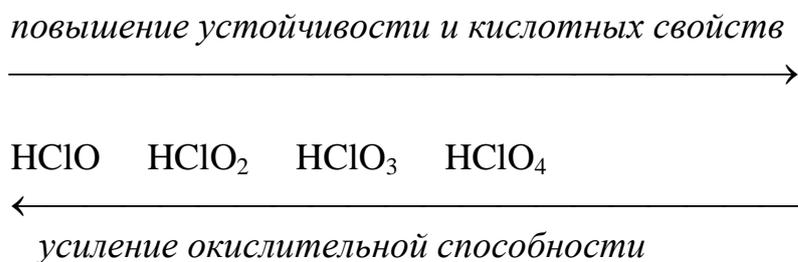


### Соединения хлора с кислородом

<b>Кислоты</b>	<sup>+1</sup> HClO <i>хлорноватистая кислота</i>	<sup>+3</sup> HClO <sub>2</sub> <i>хлористая кислота</i>	<sup>+5</sup> HClO <sub>3</sub> <i>хлорноватая кислота</i>	<sup>+7</sup> HClO <sub>4</sub> <i>хлорная кислота</i>
<b>Примеры солей</b>	NaClO <i>гипохлорит натрия</i>	NaClO <sub>2</sub> <i>хлорит натрия</i>	NaClO <sub>3</sub> <i>хлорат натрия</i>	NaClO <sub>4</sub> <i>перхлорат натрия</i>

Окислительные свойства HClO<sub>4</sub> выражены слабее, чем у хлорноватой кислоты, а кислотные свойства – намного сильнее. HClO<sub>4</sub> – самая сильная из известных оксокислот. Соли хлорной кислоты – перхлораты, в растворе окислительных свойств не проявляют, большинство из них хорошо растворимы в воде.

Изменение силы и окислительных свойств в ряду оксокислот хлора можно выразить следующей схемой:



Диссоциация оксокислот хлора осуществляется тем легче, чем слабее связь между кислородом и водородом в гидроксогруппе. В ряду: HOCl - HClO<sub>2</sub> - HClO<sub>3</sub> - HClO<sub>4</sub> степень окисления хлора увеличивается, что усиливает его притяжение к кислороду и облегчает диссоциацию по кислотному типу. Вместе с тем усиливается взаимное отталкивание одноименно заряженных частиц Cl<sup>n+</sup> и H<sup>+</sup>. Это также облегчает диссоциацию кислоты. Сопоставление кислотных свойств можно осуществить с помощью структурных формул этих кислот:



Из формул видно, что с ростом с.о. хлора от +1 до +7 уменьшается число несвязывающих электронных пар. Происходит постепенное достраивание кислородного окружения хлора до тетраэдрического. Таким образом, происходит повышение устойчивости, которое обуславливается увеличением числа электронов, принимающих участие в образовании  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей. Поэтому повышается устойчивость кислот, их сила и уменьшается окислительная способность.

### Биологическая роль галогенов

Фтор необходим для нормального развития человеческого организма, при его недостатке развивается анемия. Но основная биологическая роль этого элемента связана с его участием в процессах развития зубов, костей и ногтей не только у человека, но и у животных. Он встречается во всех органах человека, но наиболее богаты им – кости и зубы. В эмали зубов и костных тканях фтор находится в виде труднорастворимой соли кальция – фторапатита –  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  или  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \times \text{CaF}_2$ . Фторапатит отличается большой твердостью и защищает эмаль зубов от разрушения. При повреждении эмали под действием кислот, вырабатываемых бактериями, начинается кариес зубов.

Биологическое действие фтора тесно связано с его содержанием и поступлением в организм с питьевой водой и пищей. При содержании фтора в питьевой воде менее чем 1 мг/л у людей развивается кариес зубов. При содержании фтора выше предельно допустимой концентрации – более чем 1,2 мг/л развивается опасное заболевание – **фтороз или флуороз**, связанное с повышенной хрупкостью костей, их деформацией и общим истощением всего

организма, как результат нарушения фосфорно-кальциевого обмена. Зубная эмаль при этом становится хрупкой и легко разрушается. Появляются и другие симптомы этой болезни – поражение щитовидной железы, почек и др. органов.

Хлор – необходимый и незаменимый для жизни макроэлемент. Его содержание в организме человека превышает 100 г (~0,15%), остальные галогены относятся к микроэлементам ( $10^{-5}\%$ ). Хлор, в виде растворимых солей натрия, кальция, калия и др. содержится в различных биологических жидкостях и выполняет важную биологическую роль – обеспечивает ионные потоки через клеточные мембраны, участвует в поддержании постоянства осмотического давления крови и других жидкостей (осмотический гомеостаз), участвует в обеспечении необходимой концентрации катионов (химический гомеостаз); активирует некоторые ферменты (пепсин) в процессе выработки желудочного сока и регулирования водного обмена.

Хлороводородная кислота является составной частью желудочного сока человека и животных с  $\omega(\text{HCl})$  от 0,3 до 0,5%. Хлорид натрия необходим для выработки соляной кислоты в желудочном соке.

Бром локализуется преимущественно в железах внутренней секреции, в основном в гипофизе. Бромид-ионы усиливают процессы торможения в центральной нервной системе (ЦНС).

Имеются данные, что соединения брома угнетают функцию щитовидной железы и усиливают активность коры надпочечников.

В организм человека бром попадает, главным образом, с пищей растительного происхождения. Но большая часть брома нашей планеты сосредоточена в морях и в воде соляных озер (в поваренной соли брома содержится 0,1%), особенно высоко его содержание в морских водорослях – морской капусте. Она содержит не только бром, но и йод.

Бром легко задерживается в организме постепенно накапливаясь (кумуляция). Это может привести к развитию отравления – "бромизму".

При длительном применении бромидов может возникать сонливость, ослабление памяти, тремор рук, языка, расстройство речи и общая слабость. В

этом случае необходимо прекратить прием бромидов и ускорить их выведение из организма с помощью введения натрия хлорида. В организме человека, существует определенная динамическая связь между содержанием в нем бромид и хлорид-ионов.

Биологическая активность йода в организме человека, в основном, принадлежит органически связанному йоду: в виде гормонов щитовидной железы – тироксина и трийодтиронина, которые повышают основной обмен и усиливают деятельность симпатического отдела вегетативной нервной системы. Щитовидная железа концентрирует ~50% всего йода организма, который находится в ней в связанном состоянии (в виде гормонов) и лишь 1% – в виде йодид-ионов. Йод относится к числу незаменимых биогенных микроэлементов. Потребность в этом элементе в среднем составляет 0,1 мг в сутки. В организм человека йод поступает с пищей и питьевой водой. Из пищевых продуктов сравнительно много йода содержат: яйцо, молоко, рыба и др. Йод содержится также в пшенице, кукурузе, огородной капусте и некоторых плодах. Много йода содержится в морских водорослях (морской капусте – ламинарии).

Недостаток йода в пище и питьевой воде приводит к тяжелому заболеванию – **эндемическому зобу**. Вначале недостаток йода в организме приводит лишь к небольшому увеличению щитовидной железы, но, прогрессируя, эта болезнь поражает многие системы организма. Прежде всего, снижается активность щитовидной железы (**гипотиреоз**); наблюдаются нарушения в обмене веществ, замедляется и ослабляется сердечная деятельность, понижается артериальное давление, возникает общая слабость и апатия. Вместе с этим происходит уменьшение "сгорания" жиров, увеличивается содержание холестерина в крови и развивается отек соединительной ткани, наблюдается шелушение кожи и выпадение волос. Наибольшее распространение эта болезнь получила в горных районах и местностях сильно удаленных от моря.

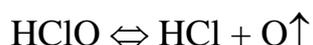
Для организма человека вреден не только недостаток йода, но и его избыток.

В случае избыточного образования гормонов (гиперфункции щитовидной железы), наблюдается ускоренный обмен веществ, сопровождающийся повышением температуры тела, исхуданием, сердцебиением, нервозностью и увеличением щитовидной железы (**Базедова болезнь**).

### **Токсическое действие галогенов**

Наиболее часто встречается отравление фторидом натрия, который является токсичным веществом и может негативно влиять на сердце и сосуды, способствует перепадам артериального давления, может привести к расстройству желудка и даже язве. Однако, пищевой фтор не так опасен, как его газовая форма, выделяющаяся при работе со фторсодержащими компонентами.

Газообразный хлор раздражающе действует на слизистую оболочку органов дыхания, разрушает легкие. Вдыхание воздуха, содержащего 0,05% хлора в течение 1-2 ч, может привести к удушью и смерти. Хлор – первое боевое отравляющее вещество, примененное в 1915 г. Германией. Предельно допустимая концентрация газообразного хлора в воздухе 0,001 мг/л. Содержание хлора в воде  $2 \times 10^{-6}$  г/мл обуславливает антимикробные свойства воды и вызывает гибель самых разнообразных бактерий. При растворении хлора в воде образуется хлорноватистая кислота, которая легко проникает в микробную клетку и инактивирует ферменты:



Молекулярный бром ( $\text{Br}_2$ ), в отличие от бромид-ионов, очень ядовит. При работе с ним необходимо соблюдать осторожность и правила техники безопасности. Концентрация паров брома ~0,001% в воздухе приводит к головокружению, раздражению слизистых оболочек, кашлю и удушью.

Йод также ядовит. Вызывает поражение почек и сердечно-сосудистой системы. При вдыхании паров йода появляется головная боль, кашель, насморк,

отёк лёгких. При попадании на слизистую оболочку глаз появляется слезотечение, боль в глазах и покраснение. При попадании внутрь появляется общая слабость, головная боль, повышение температуры, рвота, понос, бурый налёт на языке, боли в сердце и учащение пульса.

## Лекарственные препараты

**Acidum hydrochloridum dilutum** – кислота хлористоводородная разведенная (кислота соляная разведенная). Применяют при недостаточной кислотности желудочного сока.

**Natrii chloridum** (NaCl) – натрия хлорид – основная составная часть солевых и коллоидно-солевых растворов, применяемых в качестве плазмозамещающих жидкостей. В зависимости от концентрации натрия хлорида различают изотонический (физиологический) – 0,9%-ный и гипертонический растворы (3,5% и 10%-ные). Изотонический раствор натрия хлорида применяют внутривенно и подкожно. Гипертонический раствор применяют наружно в виде компрессов и примочек при лечении гнойных ран. Гипертонический раствор оказывает противомикробное действие.

**Kalii chloridum** (KCl) – калия хлорид. Является антиаритмическим средством и источником ионов  $K^+$  (при гипокалиемии). Он также входит в состав плазмозамещающих жидкостей. Калия хлорид оказывает умеренное диуретическое действие.

**Natrii bromidum** (NaBr) – натрия бромид. Применяют в качестве седативного (успокаивающего) средства внутривенно.

**Kalii bromidum** (KBr) – калия бромид. Также как и натрия бромид, его применяют как средство успокаивающее ЦНС при неврастении и повышенной возбудимости. KBr усиливает процессы торможения в коре головного мозга.

**Natrii iodidum** (NaI) – натрия йодид, **kalii iodidum** (KI) – калия йодид. Применяют при гипертиреозе, эндемическом зобе, воспалительных заболеваниях дыхательных путей, глазных заболеваниях (катаракта и др.), бронхиальной астме.

**Solutio iodi spirituosa 5%** – раствор йода спиртовой 5%. Применяют в качестве антисептического средства. Спиртовой 5%-ный раствор йода используют для обработки ран, подготовки операционного поля. В воде йод плохо растворяется, чтобы повысить растворимость добавляют калия йодид, который с йодом образует растворимые в воде комплексные соли (полийодиды).

**Solutio iodi spirituosa 1 et 2%** – готовят растворением йода в 96%-ном этиловом спирте без добавления калия йодида. Применяют как антисептическое средство. Спиртовой раствор йода используют для обработки ран.

### **ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:**

1. От каких слов происходит название "галогены"?
2. Как изменяются свойства галогенов с увеличением заряда атомного ядра?
3. Напишите общую электронную формулы атомов галогенов, перечислите проявляемые валентности и степени окисления. В чем особенность фтора?
4. Сравните физические и химические свойства галогенов и поясните зависимость свойств галогенов от строения их атомов.
5. Опишите взаимодействие хлора с холодным и горячим растворами гидроксида калия. Напишите уравнения реакций.
6. Что образуется при растворении галогенов в воде?
7. Как изменяется активность галогенов в реакциях с водородом?
8. Как изменяется сила кислот в ряду галогеноводородных кислот: HF - HCl - HBr - HI и восстановительная активность галогенид-ионов? Способы получения галогеноводородов. Почему бромоводород и йодоводород нельзя получить способами, применяемыми для получения хлороводорода, и как их можно получить?
9. Опишите качественные реакции на галогенид-ионы. Приведите уравнения реакций.

10. Охарактеризуйте устойчивость, силу и окислительные свойства кислородсодержащих кислот галогенов. Дайте названия кислородсодержащих кислот хлора и их солей.
11. Используя правило "подобное растворяется в подобном", перечислите растворители, в которых будут растворяться бром и йод.
12. Чем отличается химизм взаимодействия тиосульфата натрия с хлором от взаимодействия тиосульфата натрия с йодом? Приведите уравнения реакций.
13. На чем основано белящее и дезинфицирующее действие хлорной извести  $\text{CaOCl}_2$ ? Дайте пояснения с помощью уравнений реакций.
14. Биологическая роль галогенов.
15. Токсическое действие галогенов и их соединений.
16. Назовите лекарственные препараты галогенов. Как их применяют в медицине и фармации?

## **ПРИЛОЖЕНИЕ**

		Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева						VII	VIII						
		I	II	III	IV	V	VI	(H)	2	He	 Периодический закон открыт Д.И. Менделеевым в 1869 г.				
1	1	H 1 1,00794 водород							4,002602 гелий						
2	2	Li 3 6,941 литий	Be 4 9,01218 бериллий	5 B 10,811 бор	6 C 12,011 углерод	7 N 14,0067 азот	8 O 15,9994 кислород	9 F 18,998403 фтор	10 Ne 20,179 неон						
3	3	Na 11 22,98977 натрий	Mg 12 24,305 магний	13 Al 26,98154 алюминий	14 Si 28,0855 кремний	15 P 30,97376 фосфор	16 S 32,066 сера	17 Cl 35,453 хлор	18 Ar 39,948 аргон						
4	4	K 19 39,0983 калий	Ca 20 40,078 кальций	Sc 21 44,95591 скандий	Ti 22 47,88 титан	V 23 50,9415 ванадий	Cr 24 51,9961 хром	Mn 25 54,9380 марганец	Fe 26 55,847 железо	Co 27 58,9332 кобальт	Ni 28 58,69 никель				
	5	29 Cu 63,546 медь	30 Zn 65,39 цинк	31 Ga 69,723 галлий	32 Ge 72,59 германий	33 As 74,9216 мышьяк	34 Se 78,96 селен	35 Br 79,904 бром	36 Kr 83,80 криптон						
5	6	Rb 37 85,4678 рубидий	Sr 38 87,62 стронций	Y 39 88,9059 иттрий	Zr 40 91,224 цирконий	Nb 41 92,9064 ниобий	Mo 42 95,94 молибден	Tc 43 [98] технеций	Ru 44 101,07 рутений	Rh 45 102,9055 родий	Pd 46 106,42 палладий				
	7	47 Ag 107,8682 серебро	48 Cd 112,41 кадмий	49 In 114,82 индий	50 Sn 118,710 олово	51 Sb 121,75 сурьма	52 Te 127,60 теллур	53 I 126,9045 йод	54 Xe 131,29 ксенон						
6	8	Cs 55 132,9054 цезий	Ba 56 137,33 барий	La* 57 138,9055 лантан	Hf 72 178,49 гафний	Ta 73 180,9479 тантал	W 74 183,85 вольфрам	Re 75 186,207 рений	Os 76 190,2 осмий	Ir 77 192,22 иридий	Pt 78 195,08 платина				
	9	79 Au 196,9665 золото	80 Hg 200,59 ртуть	81 Tl 204,383 таллий	82 Pb 207,2 свинец	83 Bi 208,9804 висмут	84 Po [209] полоний	85 At [210] астат	86 Rn [222] радон						
7	10	Fr 87 [223] франций	Ra 88 [226] радий	Ac** 89 [227] актиний	Rf 104 [261] резерфордий	Db 105 [262] дубний	Sg 106 [263] сиборгий	Bh 107 [262] борий	Hs 108 [265] гасий	Mt 109 [266] майтнерий	Ds 110 [271] дармштадтий				
	11	111 Rg [272] рентгений	112 Uub [285] унубий	113 (Uut) [ ] унунтрий	114 Uuq [287] унунквадий	115 (Uup) [ ] унунпентий	116 Uuh [292] унунгексий	117 (Uus) [ ] унунсептий	118 Uuo [293] унуноктий						

\* Лантаноиды

Ce 58 140,12 церий	Pr 59 140,9077 празеодим	Nd 60 144,24 неодим	Pm 61 [145] прометий	Sm 62 150,36 самарий	Eu 63 151,96 европий	Gd 64 157,25 гадолиний	Tb 65 158,9254 тербий	Dy 66 162,50 диспрозий	Ho 67 164,9304 гольмий	Er 68 167,26 эрбий	Tm 69 168,9342 тулий	Yb 70 173,04 иттербий	Lu 71 174,967 лютеций
--------------------------	--------------------------------	---------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	------------------------------	-----------------------------	------------------------------	------------------------------	--------------------------	----------------------------	-----------------------------	-----------------------------

\*\* Актиноиды

Th 90 232,0381 торий	Pa 91 [231] протактиний	U 92 238,0289 уран	Np 93 [237] нептуний	Pu 94 [244] плутоний	Am 95 [243] америций	Cm 96 [247] курий	Bk 97 [247] берклий	Cf 98 [251] калифорний	Es 99 [252] эйнштейний	Fm 100 [257] фермий	Md 101 [258] менделевий	No 102 [259] нобелий	Lr 103 [260] лоуренсий
----------------------------	-------------------------------	--------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	-------------------------	---------------------------	------------------------------	------------------------------	---------------------------	-------------------------------	----------------------------	------------------------------

Целое число в скобках – массовое число наиболее устойчивого изотопа





**Таблица 2 – НАЗВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ**

<b>Порядковый номер элемента</b>	<b>Символ</b>	<b>Русское название</b>	<b>Латинское название</b>
1	H	Водород	Hydrogenium
2	He	Гелий	Helium
3	Li	Литий	Lithium
4	Be	Бериллий	Beryllium
5	B	Бор	Borum
6	C	Углерод	Carboneum
7	N	Азот	Nitrogenium
8	O	Кислород	Oxygenium
9	F	Фтор	Fluorum, Ftorum
10	Ne	Неон	Neon
11	Na	Натрий	Natrium
12	Mg	Магний	Magnesium
13	Al	Алюминий	Aluminium
14	Si	Кремний	Silicium
15	P	Фосфор	Phosphorus
16	S	Сера	Sulfur
17	Cl	Хлор	Chlorum
18	Ar	Аргон	Argon
19	K	Калий	Kalium
20	Ca	Кальций	Calcium
21	Sc	Скандий	Scandium
22	Ti	Титан	Titanium
23	V	Ванадий	Vanadium
24	Cr	Хром	Chromium
25	Mn	Марганец	Manganum
26	Fe	Железо	Ferrum
27	Co	Кобальт	Cobaltum
28	Ni	Никель	Niccolum
29	Cu	Медь	Cuprum
30	Zn	Цинк	Zincum
31	Ga	Галлий	Gallium
32	Ge	Германий	Germanium
33	As	Мышьяк	Arsenicum
34	Se	Селен	Selenium
35	Br	Бром	Bromum
36	Kr	Криптон	Krypton
37	Rb	Рубидий	Rubidium
38	Sr	Стронций	Strontium

39	Y	Иттрий	Yttrium
40	Zr	Цирконий	Zirconium
41	Nb	Ниобий	Niobium
42	Mo	Молибден	Molybdenum
43	Tc	Технеций	Technetium
44	Ru	Рутений	Ruthenium
45	Rh	Родий	Rhodium
46	Pd	Палладий	Palladium
47	Ag	Серебро	Argentum
48	Cd	Кадмий	Cadmium
49	In	Индий	Indium
50	Sn	Олово	Stannum
51	Sb	Сурьма	Stibium, Antimonium
52	Te	Теллур	Tellurium
53	I	Иод	Iodum
54	Xe	Ксенон	Xenon
55	Cs	Цезий	Caesium
56	Ba	Барий	Barium
57	La	Лантан	Lanthanum
74	W	Вольфрам	Wolframium
75	Re	Рений	Rhenium
76	Os	Осмий	Osmium
77	Ir	Иридий	Iridium
78	Pt	Платина	Platinum
79	Au	Золото	Aurum
80	Hg	Ртуть	Hydrargyrum, Mercurium
81	Tl	Таллий	Thallium
82	Pb	Свинец	Plumbum
83	Bi	Висмут	Bismuthum
84	Po	Полоний	Polonium
85	At	Астат	Astatium
86	Rn	Радон	Radon
87	Fr	Франций	Francium
88	Ra	Радий	Radium
89	Ac	Актиний	Actinium

**Таблица 3 - РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, ОСНОВАНИЙ, СОЛЕЙ В ВОДЕ ПРИ 20°C**

АНИОНЫ	КАТИОНЫ																							
	H <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
OH <sup>-</sup>		P	P	P	P	P	M	H	M	H	H	H	H	H	H	H	H	—	—	—	H	H	H	H
F <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	M	H	H	M	P	H	H	H	P	P	M	P	P	H	M	H	P	—	P
Cl <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	H	P	M	P	P	P
Br <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	H	M	M	P	—	P
I <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	P	P	P	P	H	H	H	H	M	—	P
S <sup>2-</sup>	P	P	P	P	P	P	M	H	P	—	H	—	—	H	H	H	H	H	H	H	H	H	—	H
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	P	M	M	M	H	?	M	?	—	H	H	?	M	H	H	H	H	?	H	?
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	P	H	M	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	M	M	—	H	P	P	P
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P	P
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	P	H	?	?	—	?	?	?	?	?	?
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P	H	P	P	—	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	P	H	H	H	H	?	H	?	?	H	H	H	H	H	H	?	H	?	—	H
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P	—	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P	P
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H	P	P	P	?	H	H	H	H	?	H	?	?	?	?	H	H	?	—	?	H	?	—	?

**P**

– растворяется (>1 г в 100 г H<sub>2</sub>O);

**M**

– малорастворяется (от 0,1 г до 1 г в 100 г H<sub>2</sub>O);

**H**

– не растворяется (<0,1 г в 100 г H<sub>2</sub>O);

**—**

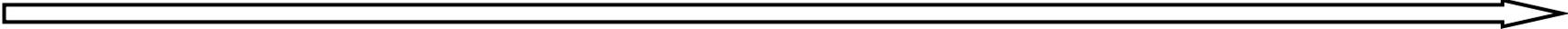
– в водной среде разлагается;

**?**

– нет достоверных сведений о существовании соединения.

**Таблица 4 - ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ (АКТИВНОСТИ) МЕТАЛЛОВ**

*Восстановительная активность металлов (способность отдавать электроны) уменьшается*



<i>Li</i>	Cs	Rb	K	Sr	Ba	Ca	Na	Mg	Be	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	H <sub>2</sub>	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
Li <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Be <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	2H <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pt <sup>2+</sup>	Au <sup>3+</sup>

*Окислительная активность катионов металлов (способность присоединять электроны) увеличивается*



## ЛИТЕРАТУРА:

1. Общая и неорганическая химия: учеб. для мед. училищ и колледжей / А. В. Бабков, Т. И. Барабанова, В. А. Попков. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. – 384 с.
2. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Э.Т. Оганесян [и др.]. – М.: Издательство Юрайт, 2016. – 447 с.
3. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник для вузов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд; под ред. Ю.А. Ершова. – 10-е изд., перераб. и доп. – М.: Издательство Юрайт, 2014. – 560 с.
4. Слесарев, В.И. Химия. Основы химии живого: учебник для вузов / В.И. Слесарев. – 2-е изд., испр. и доп. – СПб.: Химиздат, 2000. – 768 с.
5. Глинка, Н.Л. Общая химия: учебник / Н.Л. Глинка – М.: КНОРУС, 2010. – 752 с.
6. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия: учебник / Н.С. Ахметов. – 6-е изд., испр. – М.: Высш. шк.; 2005. – 743с.
7. Беликов, В.Г. Фармацевтическая химия в 2-х частях: уч. пособие / В.Г. Беликов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: МЕДпресс-информ, 2007. – 624 с.
8. Вергейчик, Т.Х. Токсикологическая химия: учебник / Т.Х. Вергейчик; под ред. проф. Е.Н. Вергейчика. – М.: МЕДпресс-информ, 2009. – 400 с.
9. Вергейчик, Т.Х. Токсикологическая химия: учебник / Т.Х. Вергейчик; под ред. проф. Е.Н. Вергейчика. – М.: МЕДпресс-информ, 2009. – 400 с.

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

**Компанцев Владислав Алексеевич,  
Гокжаева Лариса Петровна,  
Щербакова Лариса Ивановна,  
Зяблицева Надежда Сергеевна,  
Белоусова Анна Леонидовна**

**Общая и неорганическая химия**

Учебное пособие

для студентов фармацевтического колледжа

Подписано в печать \_\_\_\_\_

Формат 60x84 1/16

Бумага офсетная. Печать ротационная.

Усл. печ. л.            Уч. изд.л.

Тираж \_\_\_\_\_ экз. \_\_\_\_\_

Пятигорский медико-фармацевтический институт – филиал ФГБОУ ВО  
ВолГМУ Минздрава России.

357532, г. Пятигорск, проспект Калинина, 11