

**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, С.Н. Щербак

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Учебное пособие

Пятигорск 2017

УДК: 546 (07)

ББК 24.1(07)

К 63

Рецензент: зав. кафедрой органической химии Пятигорского медико-фармацевтического института – филиала ФГБОУ ВО ВолгГМУ Минздрава России, доктор фармацевтических наук, профессор Э.Т. Оганесян

В.А. Компанцев, Л.П. Гокжаева, С.Н. Щербак

К63 Химия элементов: учебное пособие / В.А. Компанцев [и др.]. 2-е изд. перераб. и доп. – Пятигорск: ПМФИ – филиал ВолгГМУ, 2017. – 261 с.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлениям подготовки высшего образования «Фармация» и «Медицинская биохимия», разработано в соответствии с ФГОС по специальностям 33.05.01 «Фармация» и 30.05.01 «Медицинская биохимия».

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

УДК: 546 (07)

ББК 24.1(07)

Печатается по решению ЦМК Пятигорского медико-фармацевтического института – филиала ФГБОУ ВО ВолгГМУ Минздрава России (протокол №5 от 14 июня 2017 года).

© Пятигорский медико-фармацевтический институт – филиал ФГБОУ ВО ВолгГМУ Минздрава России, 2017

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.	5
Введение.	6
Часть 1. s-Элементы.	8
Краткая характеристика s-элементов.	8
Соединения s-элементов I группы.	13
Соединения s-элементов II группы.	20
Биологическая роль s-элементов I группы.	27
Биологическая роль s-элементов II группы.	32
Лекарственные препараты.	35
<i>Вопросы и упражнения для самоподготовки.</i>	42
Часть II. d-Элементы.	45
d-Элементы VI группы.	45
Хром.	46
Молибден.	49
<i>Вопросы и упражнения для самоподготовки.</i>	51
d-Элементы VII группы.	52
Марганец.	52
<i>Вопросы и упражнения для самоподготовки.</i>	58
d-Элементы VIII группы	60
Семейство железа	60
Кобальт, никель	66
<i>Вопросы и упражнения для самоподготовки.</i>	70
d-Элементы I группы.	72
Медь.	73
Серебро.	77
<i>Вопросы и упражнения для самоподготовки.</i>	80
d-Элементы II группы.	81
Цинк.	82
Кадмий.	86
Ртуть.	86
<i>Вопросы и упражнения для самоподготовки.</i>	90

Часть III. р-Элементы.	92
р-Элементы III группы.	92
Бор.	93
Алюминий	96
<i>Вопросы и упражнения для самоподготовки.</i>	102
р-Элементы IV группы.	103
Углерод.	104
Кремний.	110
Олово.	114
Свинец.	116
<i>Вопросы и упражнения для самоподготовки.</i>	119
р-Элементы V группы	122
Азот	122
Фосфор	132
Подгруппа мышьяка	139
<i>Вопросы и упражнения для самоподготовки.</i>	147
р-Элементы VI группы	149
Кислород.	150
Сера.	156
<i>Вопросы и упражнения для самоподготовки.</i>	190
р-Элементы VII группы	192
Общая характеристика галогенов	192
Галогены в природе.	195
Получение галогенов	196
Физические свойства.	199
Химические свойства галогенов.	201
Галогеноводороды.	215
Применение галогенов и их соединений.	223
Биологическая роль галогенов.	226
Лекарственные препараты галогенов	245
<i>Вопросы и упражнения для самоподготовки.</i>	248
Приложение.	251
<i>Таблица 1 – Периодическая система элементов Д.И. Менделеева.</i>	252
<i>Таблица 2 – Названия химических элементов.</i>	255
<i>Таблица 3 – Растворимость кислот, оснований, солей в воде при 20 °С.</i>	257
<i>Таблица 4 – Электрохимический ряд напряжений (активности) металлов</i>	258

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие "Химия элементов" предназначено для самостоятельной аудиторной и внеаудиторной работы студентов. В нем изложены разделы неорганической химии, которые соответствуют лекционному курсу и рабочим программам дисциплин «Общая и неорганическая химия» и «Неорганическая химия», разработанным и апробированным на кафедре неорганической, физической и коллоидной химии Пятигорского медико-фармацевтического института. Особое внимание уделяется изложению материала по химии биогенных элементов, их биологической роли, токсическому действию неорганических соединений на организм человека; применению неорганических веществ в качестве лекарственных препаратов, вспомогательных средств в фармацевтической технологии, в фарманализе и других отраслях медицины и фармации. Пособие имеет профессиональную направленность.

Во второе издание переработанное и дополненное внесены все исправления и изменения в соответствии с новыми действующими программами по дисциплинам «Общая и неорганическая химия» и «Неорганическая химия», а также изменения и некоторые дополнения, высказанные рецензентом и коллегами по работе.

Авторы: Компанцев Владислав Алексеевич - доктор фармацевтических наук, профессор; Гокжаева Лариса Петровна - кандидат химических наук, доцент; Щербак Светлана Николаевна - кандидат химических наук.

ВВЕДЕНИЕ

Химия элементов - это раздел дисциплин «Общая и неорганическая химия» и «Неорганическая химия», в котором изучается строение и свойства элементов и их неорганических соединений. В предлагаемом пособии рассматриваются свойства наиболее значимых для фармации и медицины элементов периодической системы и их неорганических соединений.

В основу изложения материала положен принцип классификации элементов по семействам s, p, d и f. При этом принята последовательность заполнения валентными электронами подуровней: s-элементы, d-элементы, p-элементы.

В пособии большое внимание уделено применению неорганических соединений в качестве лекарственных препаратов в медицине, в качестве реактивов и вспомогательных веществ в фармации, токсическому действию и биологической роли химических элементов. Описаны химические основы лечебного и токсического действия.

Пособие состоит из 3-х глав: глава I – s-элементы, глава II – d-элементы, глава III – p-элементы.

Каждая глава посвящена подробному описанию элементов по группам короткопериодного варианта периодической системе. В начале дана общая характеристика, нахождение в природе, получение, физические и химические свойства элементов, далее рассматриваются их основные химические соединения (оксиды, гидроксиды, соли и др.) их свойства, биологическая роль,

токсичность, применение в медицине и фармации. Каждый раздел содержит вопросы и задачи для самоподготовки.

Глава I. s-Элементы

Элементы, у которых очередной электрон поступает в s-подуровень внешнего энергетического уровня, образуют s-семейство элементов. Электронная конфигурация их внешнего слоя выражается формулой $\dots ns^{1\div 2}$. К s-семейству относятся элементы главных подгрупп I и II группы ПС, а также водород, не имеющий определенного места в ПС и гелий. Внешним валентным электронам атомов этих элементов предшествует благородногазовая или гелиевая конфигурация, обладающая мощным экранирующим действием, поэтому все s-элементы, кроме водорода и гелия, являются металлами с высокой химической активностью. Они легко отдают валентные электроны, образуя ионы благородногазовой $\dots(n-1)s^2(n-1)p^6$ или $1s^2$ гелиевой конфигурации. Ионы обладают очень слабым поляризующим действием, поэтому многие из них практически не образуют солей нерастворимых в воде, почти не подвергаются гидролизу. В ионах невозможны электронные переходы, вследствие чего в растворах они бесцветны, окрашены только соединения с цветными анионами (MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-} и др.).

s-Элементы I и II группы

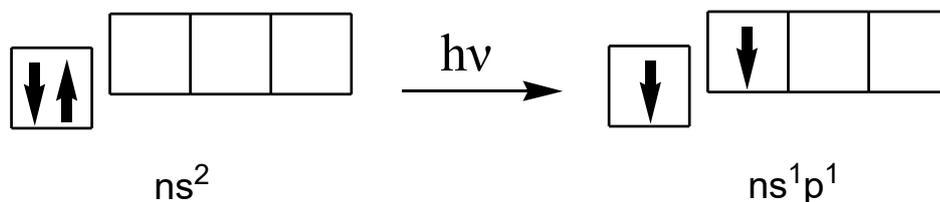
s-Элементы I группы - литий (Li), натрий (Na), калий (K), рубидий (Rb), цезий (Cs), франций (Fr) - радиоактивный элемент. Они имеют групповое название - **щелочные металлы**, так как при взаимодействии с водой образуют щелочи (MeOH).

s-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 **щелочноземельными** металлами. Название связано со свойствами их оксидов - "земель" по старинной терминологии образовывать с водой щелочи $Me(OH)_2$.

s-Металлы I группы на s-орбитали внешнего энергетического уровня содержат один электрон (ns^1), а s-металлы II группы - два (ns^2).

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

Атомы s-элементов II группы имеют во внешнем электронном слое два спаренных s-электрона ns^2 . При возбуждении атомов один s-электрон переходит на p-подуровень этого же уровня,



поэтому атомы этих металлов двухвалентны, и степень окисления их равна +2.

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

Увеличение заряда ядер s-элементов II группы по сравнению с таковыми для щелочных металлов приводит к меньшим радиусам и большим энергиям ионизации. Поэтому металлические свойства у

этих элементов выражены слабее, чем у щелочных металлов. Несмотря на указанное отличие, s-элементы I и II групп имеют много общих свойств. Все они характеризуются высокой химической активностью и в свободном состоянии являются энергичными восстановителями.

Малые значения первых потенциалов ионизации (особенно у щелочных металлов), большие радиусы атомов (щелочные металлы начинают все периоды, кроме первого) - все это определяет их активность, которая по мере увеличения заряда ядра возрастает.

Валентные электроны легко удаляются из атомов s-элементов с образованием одно- и двухзарядных ионов: Me^+ и Me^{2+} с устойчивыми благородногазовыми конфигурациями внешних уровней.

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

Вследствие незначительного поляризующего действия (устойчивая электронная структура, большие размеры, малый заряд иона), для s-металлов I группы (особенно для K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+) комплексообразование с неорганическими лигандами не характерно.

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 - гиппероксиды 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) - щелочи, хорошо растворяются в воде.

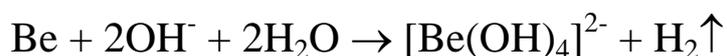
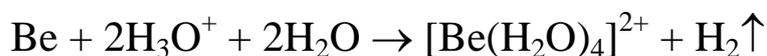
Ионы всех s-металлов в водных растворах подвергаются гидратации за счет электростатического взаимодействия с полярными молекулами воды, но, кроме ионов бериллия и магния, протолитами не являются и не изменяют pH водных растворов.

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.

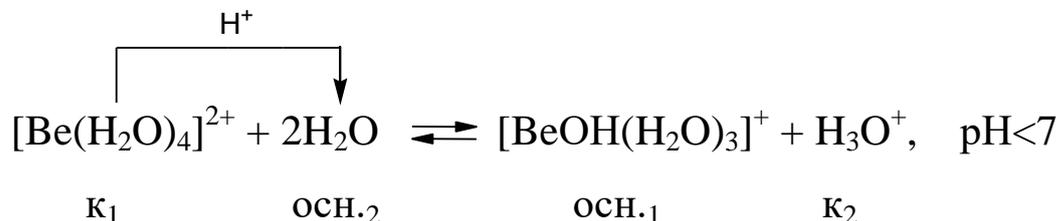
Li и Be обнаруживают большее сходство с элементами, находящимися в ПС по диагонали (диагональное сходство), чем с s-элементами I и II группы соответственно.

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 Li_3N , как и магний - Mg_3N_2 . Такие соли, как LiF , Li_2CO_3 , Li_3PO_4 , также как MgF_2 , MgCO_3 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ малорастворимы в воде. Гидроксиды LiOH и Mg(OH)_2 при нагревании ($400-500^\circ\text{C}$) разлагаются на оксиды и воду, тогда как остальные щелочи образуют ионные расплавы и отличаются термической устойчивостью.

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



В водном растворе аквакатионы бериллия в меньшей степени, чем магния $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, подвергаются протолизу, как и $\text{Al}[(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, выполняя функцию кислоты:



Протолиз катионов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} практически не происходит.

Из солей малорастворимы в воде карбонаты MgCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 и нерастворимы - сульфаты CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 и хроматы CaCrO_4 , SrCrO_4 , BaCrO_4 . Кислые соли, например, гидрокарбонаты - хорошо растворяются. Гидрокарбонаты обуславливают временную жесткость воды. Ее можно устранить, осаждавая малорастворимые карбонаты кипячением:



s-Элементы I и II групп активно взаимодействуют с водородом, образуя гидриды (MeH ; MeH_2), с азотом - нитриды (Me_3N ; Me_3N_2), с галогенами - галогениды (MeHal ; MeHal_2), с серой - сульфиды (Me_2S ; MeS), с водой - гидроксиды (MeOH ; $\text{Me}(\text{OH})_2$). Во всех реакциях они являются восстановителями.

Пероксиды, супероксиды и озониды являются сильными окислителями в реакциях в водных растворах и при сплавлении.

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

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

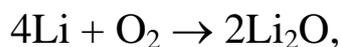


Соединения s-элементов I группы

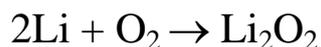
Оксиды, пероксиды, гипероксиды (супероксиды)

Оксиды щелочных металлов (кроме Li_2O) получают косвенно.

Оксид лития - непосредственным взаимодействием лития с избытком кислорода:



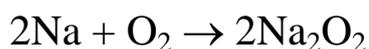
при этом образуется небольшая примесь Li_2O_2 - пероксида лития:



Оксид натрия. При окислении натрия без нагревания фактически идут две реакции:



Полученная смесь содержит ~ 90% Na₂O₂ и 10% Na₂O. Установлено, что для получения соединений щелочных металлов с кислородом необходимо соблюдать определенные условия, так, при избытке кислорода и температуре 270-370 °С получается пероксид натрия:



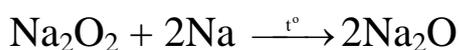
При более высоких температурах (400 °С и 12,2 МПа) получается гипероксид натрия:



При более низкой температуре образуется смесь:



Оксид натрия можно получить сплавлением Na₂O₂ с металлическим натрием в присутствии кислорода:



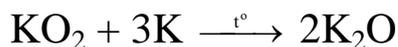
В отличие от лития и натрия, другие металлы этой подгруппы при сгорании в избытке кислорода образуют гипероксиды:



Оксид калия получают аналогично оксиду натрия:



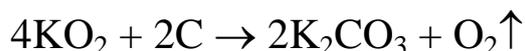
или по реакции:



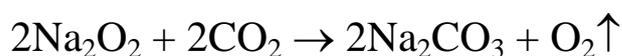
Кислородные соединения Rb и Cs по свойствам и по составу подобны соединениям калия.

Оксиды Li₂O и Na₂O - белые, K₂O и Rb₂O - желтые, Cs₂O - оранжевый.

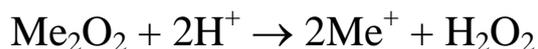
Пероксиды и гипероксиды (супероксиды) щелочных металлов являются сильными окислителями:



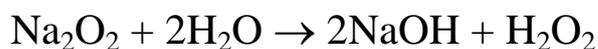
Пероксид натрия применяют для отбеливания соломы, шерсти, шелка. Одно из важнейших свойств пероксидов - способность поглощать CO_2 и выделять кислород - используется в системах жизнеобеспечения в замкнутых помещениях (подводных лодках, космических кораблях):



Пероксиды s-элементов I группы взаимодействуют с кислотами с образованием пероксида водорода:



Растворяясь в воде, они подвергаются почти полному гидролизу:



Во влажном воздухе разлагаются:



Гидроксиды щелочных металлов

Гидроксиды щелочных металлов: LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , FrOH - белые кристаллические вещества, гигроскопичны и хорошо (за исключением LiOH) растворяются в воде с выделением тепла.

Их называют щелочами. Водные растворы щелочей - сильные электролиты: $\text{MeOH} \rightarrow \text{Me}^+ + \text{OH}^-$.

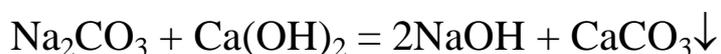
Из всех гидроксидов щелочных металлов наибольшее практическое значение имеют NaOH и KOH.

NaOH - гидроксид натрия (едкий натр, каустическая сода, каустик) - бесцветные, непрозрачные гранулы, пластинки или чешуйки, очень гигроскопичны, хорошо растворяются в воде с сильным разогреванием раствора. Благодаря быстрому поглощению влаги NaOH, как и KOH, используется в твердом виде в качестве осушителей газов.

В большинстве органических растворителей NaOH нерастворим, $t_{пл}=322^{\circ}\text{C}$; $t_{кип}=1390^{\circ}\text{C}$. В зависимости от температуры он кристаллизуется с различным содержанием кристаллизационной воды, а выше $61,8^{\circ}\text{C}$ - безводный. Водный раствор NaOH - сильное основание (щелочь).

Гидроксид натрия является важным продуктом химической и фармацевтической промышленности, используется для получения лекарств, солей (Na_2CO_3 ; NaHCO_3 и др.), в производстве мыла, моющих средств и для других целей.

Получают NaOH электролизом водного раствора хлорида натрия или реакцией известковым методом:



Из-за плохой растворимости CaCO_3 равновесие смещается в сторону образования NaOH, называемого, согласно способу получения, каустической содой.

KOH - гидроксид калия (едкое кали) - это белая, гигроскопичная кристаллическая масса, хорошо растворяемая в воде с сильным разогреванием, $t_{пл}=360^{\circ}\text{C}$; $t_{кип}=1327^{\circ}\text{C}$. Многие свойства

КОН такие же как у NaOH. Его применяют для получения солей, жидких мыл, моющих средств.

Соли щелочных металлов

Щелочные металлы образуют соли практически со всеми кислотами. В большинстве своем это белые кристаллические вещества с ионной химической связью. В воде и в расплавах это сильные электролиты, большинство из них хорошо растворяется в воде. К малорастворимым солям относятся: LiF, Li₂CO₃, Li₃PO₄, KClO₄, RbClO₄, CsClO₄ и некоторые комплексные соединения – Na[Sb(OH)₆], K₂[PtCl₆], Rb₂[PtCl₆], Cs₂[PtCl₆].

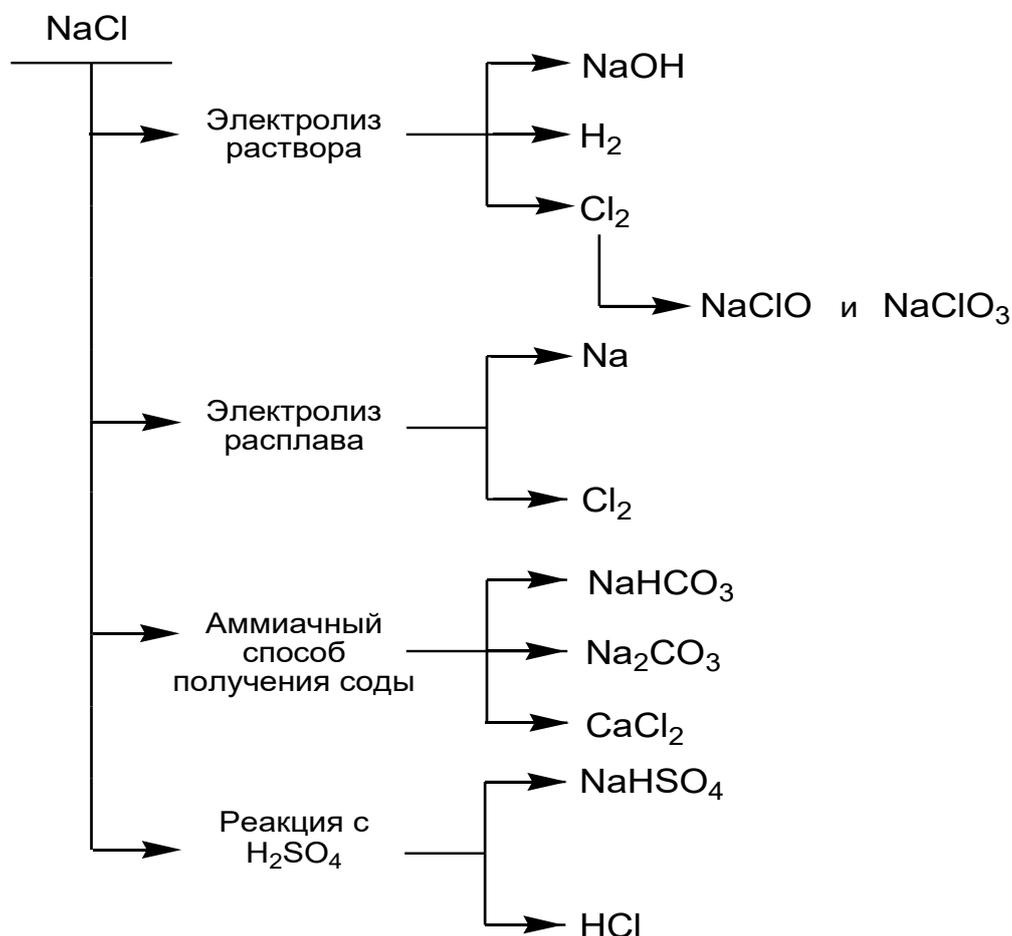
Из щелочных металлов ионы Li⁺ и Na⁺ наиболее жесткие кислоты, так как их радиусы наименьшие в ряду всех ионов s-металлов I группы. Аналогично, в ряду галогенид ионов F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, наиболее жесткое основание F⁻-ион. В связи с этим растворимость галогенидов уменьшается от MeF к MeI.

Галогениды щелочных металлов находят широкое применение в промышленности как исходные вещества для получения многих других соединений

NaCl используют как консервирующее средство; в производстве мыла, органических красителей, в керамической промышленности. Смесь NaCl со льдом в соотношении 3,5 : 1 понижает температуру до -21°C.

В качестве исходного сырья хлорид натрия применяется в производстве хлора, натрия, хлороводородной кислоты, гидроксида

натрия, солей: гипохлорита, хлората, карбоната натрия; гидрокарбоната и гидросульфата натрия и др., что представлено следующей схемой:



Сульфаты s-элементов I группы - бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимы в воде. В их ионных кристаллических решетках находятся тетраэдрические ионы - SO_4^{2-} .

Сульфат натрия кристаллизуется с десятью молекулами воды: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$ (глауберова соль), обладает слабительным действием. Сульфат натрия применяется в производстве вязкого волокна, стекла, фармацевтических препаратов и др.

Карбонаты - бесцветные кристаллические вещества, в их ионных кристаллических решетках находятся треугольные ионы -

CO_3^{2-} . Карбонаты щелочных металлов, кроме Li_2CO_3 , который при нагревании разлагается до точки плавления:



плавятся без разложения при 800-900°C и хорошо растворяются в воде.

В водном растворе карбонаты взаимодействуют с CO_2 , образуя гидрокарбонаты, среди которых NaHCO_3 менее растворим в воде, чем гидрокарбонаты остальных щелочных металлов.

При обычной температуре гидрокарбонаты устойчивы (LiHCO_3 в кристаллическом состоянии не известен), но при нагревании легко переходят в средние соли угольной кислоты:

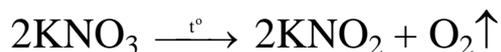


Нитраты - бесцветные хорошо растворимые в воде кристаллические вещества, в их ионных кристаллических решетках находятся треугольные ионы - NO_3^- . Из всех нитратов только LiNO_3 образует кристаллогидрат: $\text{LiNO}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$.

Нитрат лития, в отличие от остальных, плавится с разложением до оксида:



Остальные разлагаются до нитритов:

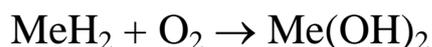


NaNO_3 - белые гигроскопичные кристаллы, хорошо растворяются в воде.

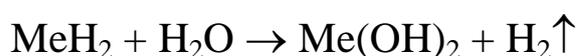
В природе NaNO_3 встречается в виде минерала - чилийской селитры, которая является составной частью удобрений. NaNO_3 применяется в производстве взрывчатых веществ, стекла и эмалей.

Соединения s-элементов II группы

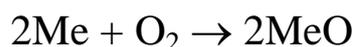
Гидриды. Гидриды Be и Mg термически менее устойчивы, чем LiH, но MgH₂ более устойчив, чем гидрид алюминия. Гидриды щелочноземельных металлов имеют солеобразный характер, легко окисляются кислородом:



Они - сильные восстановители, реагируют с водой:

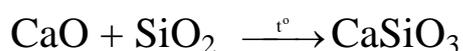


Соединения с кислородом. При горении все s-металлы II группы (кроме бериллия) образуют оксиды:

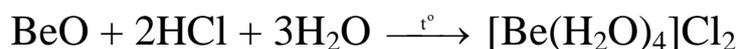


В качестве примесей образуются пероксиды MeO₂.

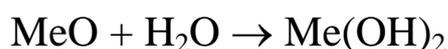
Все оксиды порошкообразные вещества белого цвета, имеют солеобразный характер (ионный тип). Все оксиды имеют основной характер (кроме BeO - амфотерный), поэтому взаимодействуют с кислотами и кислотными оксидами:



BeO реагирует с кислотами и щелочами:



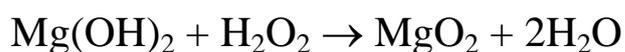
Реакции оксидов с водой возможны лишь для щелочноземельных металлов:



BeO не реагирует с водой ни при каких условиях. Свежеприготовленный MgO растворяется в воде очень медленно, образуя щелочной раствор Mg(OH)₂, а кристаллический MgO с ней не реагирует.

Пероксиды. Общая формула - MeO₂. Это соли пероксида водорода, имеющие ионную кристаллическую решетку.

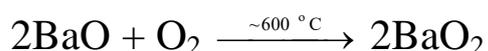
Получают MgO₂ согласно реакции:



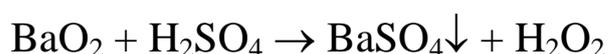
возможно получение смеси:



Пероксид бария - BaO₂ получают при нагревании BaO в присутствии O₂:



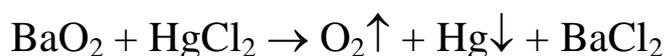
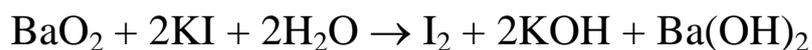
BaO₂ - белый рыхлый порошок, плохо растворяется в воде, реагирует с кислотами:



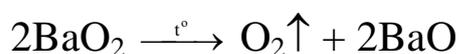
При растворении в воде пероксиды подвергаются полному гидролизу:



Пероксиды могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства, например:



Они склонны к реакциям диспропорционирования:



BaO_2 применяют для получения H_2O_2 в лабораторных условиях, в качестве катализатора крекинг-процесса, также для отбели шелка, костей, соломы, перьев и т.д.

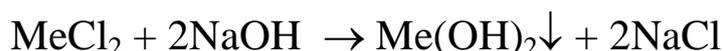
SrO_2 - белый порошок, обладает такими же свойствами, что и BaO_2 . Его применяют в пиротехнике и для средств сигнализации.

Гидроксиды щелочноземельных металлов и магния проявляют основной характер, возрастающий от $\text{Mg}(\text{OH})_2$ к $\text{Ba}(\text{OH})_2$. $\text{Be}(\text{OH})_2$ проявляет амфотерные свойства, растворяется в кислотах и щелочах с образованием аква- и гидроксокомплексов:

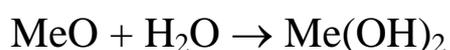


$\text{Mg}(\text{OH})_2$ - слабое основание, проявляет только основные свойства. Остальные гидроксиды - сильные основания, но с невысокой растворимостью.

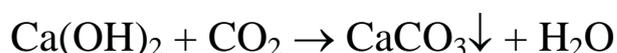
Гидроксиды $\text{Be}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ получают по обменным реакциям:



Остальные гидроксиды: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ - взаимодействием оксидов с водой:



Из всех гидроксидов наибольшее практическое применение нашел $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - гашеная известь, которая в форме раствора называется известковой водой. Она служит реактивом для обнаружения CO_2 :

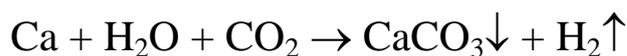
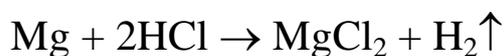
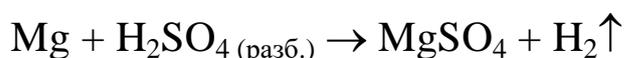


При дальнейшем пропускании CO_2 образуется раствор соли - гидрокарбоната кальция:



$\text{Ca}(\text{OH})_2$ применяют в производстве сахара при выделении его из мелассы, а также для получения белильной извести.

Соли. Из s-металлов II группы только бериллий не растворяется в кислотах из-за непроницаемой оксидной пленки. Соли остальных металлов могут быть получены растворением их в кислотах:



HNO_3 (разб.) при взаимодействии с щелочноземельными металлами образует соль, воду и NH_3 (или NH_4NO_3):



Многие соли оксокислот с s-элементами II группы - малорастворимы в воде. Сульфаты, фосфаты, карбонаты, хроматы, оксалаты - малорастворимы (кроме BeSO_4 и MgSO_4). Нерастворимыми являются: BaSO_4 , CaCO_3 , BaCO_3 , SrCO_3 и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Кислые соли, как правило, лучше растворяются в воде, чем средние.

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$ - хорошо растворимы.

CaHPO_4 - малорастворим.

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ - хорошо растворим.

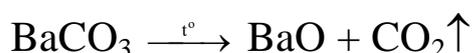
Термическое разложение солей. Нитраты металлов, стоящих в ряду напряжений левее Mg, разлагаются до нитритов (кроме LiNO₃), а нитрат магния - до оксида:



Сульфиты диспропорционируют до сульфатов и сульфидов:



карбонаты:



гидрокарбонаты:



а затем до CaO: $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{t^\circ} \text{CaO} + 2\text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$

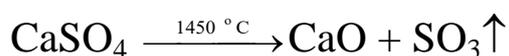
Сульфаты щелочноземельных металлов - термостойки, также термостойки Ca₃(PO₄)₂; CaS; CaCl₂.

Галогениды, ортофосфаты, сульфаты, хроматы плавятся без разложения.

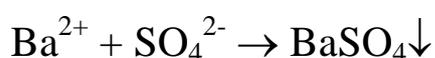
Галогениды - бесцветные, ионные кристаллические соединения. Безводные галогениды плавятся и кипят без разложения. Фториды Mg и щелочноземельных металлов малорастворимы в воде и не образуют кристаллогидратов.

BeF₂ - ионное соединение, а BeCl₂, BeBr₂ и BeI₂ - ковалентные, возгоняются в виде димеров при нагревании их расплавов. В водном растворе BeF₂ находится в виде [Be(H₂O)₂F₂], а при избытке F⁻ образует [BeF₄]²⁻. Остальные соли бериллия подвергаются гидролизу с образованием сложных продуктов.

Сульфаты - белые кристаллические вещества, в ионных кристаллических решетках которых находятся тетраэдрические ионы SO_4^{2-} . Сульфаты тяжелых металлов кристаллизуются безводными. Сульфаты Be и др. элементов этой группы плавятся с частичным разложением:



Качественная реакция на ион Ba^{2+} основана на взаимодействии его с сульфат-ионом:



$\text{BaSO}_4\downarrow$ - белый осадок, нерастворимый в кислотах и щелочах

Карбонаты - белые кристаллические вещества, в ионных кристаллических решетках которых находятся плоские треугольные ионы CO_3^{2-} . Эти соли известны только в безводном состоянии, исключение - BeCO_3 - гигроскопичное вещество с различным числом молекул кристаллизационной воды. Карбонаты при нагревании разлагаются до плавления, малорастворимы в воде. Водные растворы этих солей (в т.ч. и суспензии) взаимодействуют с CO_2 :

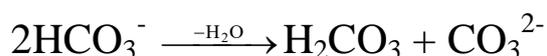
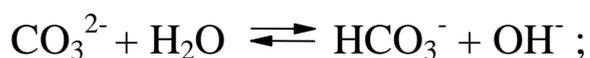


Гидрокарбонаты - белые безводные кристаллические вещества, в которых анионы HCO_3^- связаны между собой водородными связями в бесконечные цепи.

Все гидрокарбонаты щелочноземельных металлов хорошо растворимы в воде. С кислотами взаимодействуют с образованием солей:



Карбонаты и гидрокарбонаты подвергаются гидролизу:

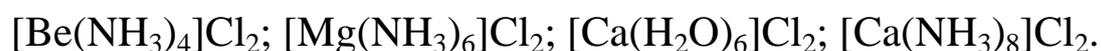


Нитраты - белые хорошо растворимые в воде кристаллические вещества, в ионных кристаллических решетках которых находятся плоские треугольные NO_3^- -ионы (sp^2 -гибридизация).

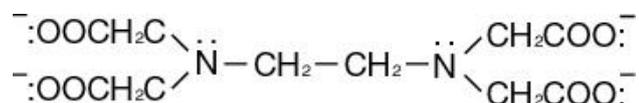
Среди нитратов s-элементов II группы только $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ кристаллизуется в безводном состоянии.

Комплексные соединения. В отличие от бериллия, щелочноземельным металлам не свойственно комплексообразование. Но получены некоторые соли, в которых координационные числа чаще 4 и 6, а у кальция 8. Склонность к комплексообразованию уменьшается с увеличением размера атома, т.е. от бериллия к барию.

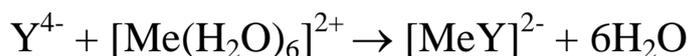
Примеры КС:



По сравнению со щелочными металлами, Be, Mg и остальные металлы этой подгруппы обладают более выраженной способностью к комплексообразованию, особенно бериллий, что связано с высоким ионным потенциалом его иона. Mg по своей способности приближается к Be, Ca, Sr, Ba и Ra обладают сравнительно небольшими комплексообразующими свойствами. Прочные комплексы они образуют с комплексонами (этилендиаминтетрауксусной кислотой – ЭДТА или H_4Y).



ЭДТА - активный лиганд, он может занимать до шести координационных мест. ЭДТА дает устойчивые и хорошо растворимые комплексы с Ca^{2+} , что широко используется для устранения жесткости воды. Прочность комплексов, образованных ЭДТА с некоторыми двухвалентными металлами (Ca^{2+} ; Mg^{2+}) по реакции:



положена в основу количественного определения этих металлов комплексонометрическим методом.

Биологическая роль s-элементов I группы

В организме человека ионы щелочных металлов присутствуют в виде растворимых солей: NaCl ; KCl ; Na_2HPO_4 ; Na_2CO_3 ; NaH_2PO_4 ; NaHCO_3 и др. Содержание этих элементов по отношению к средней массе человека (~70 кг) составляет: $\text{Na} \sim 60 \text{ г}$ (0,08%); $\text{K} \sim 160 \text{ г}$ (0,23%); Li , Rb и Cs по 10^{-4} - $10^{-5}\%$.

Из щелочных металлов Na и K присутствуют в гораздо большем количестве и являются макроэлементами, остальные s-металлы I группы относятся к микроэлементам. Все они присутствуют в организме в виде ионов.

Наибольшее значение имеют ионы Na^+ и K^+ , их относят к металлам жизни. Можно отметить взаимосвязь между большим содержанием этих металлов в земной коре среди других элементов этой группы и их повышенным содержанием в организме.

Эти два иона играют важную роль в различных физиологических процессах и не могут быть замещены в организме

человека никакими другими ионами. Они участвуют в регуляции водного обмена, в передаче нервных импульсов через мембраны нервных клеток, мышечном сокращении, нормальном функционировании сердца, а также в обменных реакциях. Оптимальные концентрации ионов K^+ , Na^+ и других ионов, обеспечивают необходимый для организма **химический гомеостаз и биологическое действие**.

Из общего количества K в организме около 98% находится внутри клеток, 2% - во внеклеточной жидкости. Его называют **внутриклеточным** ионом. K^+ является активатором около 60 ферментов внутри клетки, а ионы Na^+ , являясь внеклеточными, активизируют ферменты вне клетки (44% Na^+ находятся во внеклеточной жидкости, 9% - во внутриклеточной, остальное количество находится в костной ткани).

Концентрация ионов внутри клетки и вне ее достигается благодаря избирательной проницаемости клеточной мембраны по отношению к тем или иным ионам.

Перенос ионов через биологические мембраны осуществляют макроциклические лиганды, называемые **ионофорами**.

Ионофоры имеют некоторые общие черты: полость для катиона, гидрофобную наружную сторону и гибкую структуру, позволяющую последовательно замещать молекулы воды на металл.

Существует два класса ионофоров: один класс - **каналообразующие ионофоры** - белки, способные раздвигать мембрану, образуя в ней гидрофильный канал, по которому проходит катион. Каналообразующие ионофоры пронизывают биослой,

предоставляя тем самым заполненный водой проход для транспорта гидрофильных веществ. Эти проходы могут быть снабжены затворными механизмами, контролирующими вход и способными различать катионы. Примерами каналообразующих ионофоров могут служить линейные пептиды, грамицидин и др., переносящие катионы M^+ и M^{2+} .

Второй класс - **ионофоры-переносчики**, которые образуют катион-ионофорный комплекс, проходящий сквозь мембрану. Эти ионофоры селективно связывают только определенные ионы и переносят их через мембрану в виде жирорастворимых комплексов.

Таким образом, одни ионофоры могут образовывать каналы в мембране, другие действуют в качестве переносчиков катионов.

Другой тип синтетических ионофоров - макрогетеро-бициклические соединения (криптан-ды). "Криптан-д" от греческого слова означающего пещеру, тайник. Сейчас синтетических ионофоров получено очень много и их число быстро растет. Обычно это моноциклы, подобные краун-эфиру, или бициклические соединения как криптан-ды.

Стабильность и избирательность по отношению к ионам s-металлов у криптан-дов еще выше, чем у краун-эфиров.

Ионофоры, криптан-ды и их комплексы - криптан-ты имеют большие перспективы в плане их применения в качестве лечебных средств - детоксикантов, особенно радионуклидов (^{137}Cs ; ^{87}Rb и др.), а также как модели в решении вопросов, связанных с биологическим действием на организм человека. Важно отметить, что для обеспечения биологических процессов необходимо такое

распределение ионов в организме (внутри и вне клеток), которое бы поддерживало их физиологические концентрации. Селективность ионофоров, их транспортная функция является условием проникновения определенных ионов внутрь клетки, что обеспечивает необходимую концентрацию и нормальные биологические процессы.

Литий, рубидий и цезий также содержатся в организме, но, как уже отмечалось, в незначительных количествах. Их биологическая роль пока еще мало выяснена. Установлено, что ионы Li^+ являются биологическими антагонистами ионов Na^+ . Благодаря значительному сходству их радиусов, энергий ионизации и др. показателей они способны взаимозамещать друг друга (являются, как правило, синергистами). Учитывая токсичность ионов Li^+ , такое замещение, особенно при недостатке ионов Na^+ и при избытке ионов Li^+ , может вызвать интоксикацию всего организма. Некоторые соединения лития в соответствующих дозах оказывают положительное влияние на больных, страдающих маниакальной депрессией. Объясняется этот факт двояко. Так, установлено, что литий способен регулировать активность некоторых ферментов, участвующих в переносе из межклеточной жидкости в клетки мозга ионов Na^+ и K^+ .

С другой стороны замечено, что ионы Li^+ непосредственно воздействуют на ионный баланс клетки. От баланса ионов Na^+ и K^+ зависит в значительной мере состояние больного: избыток ионов Na^+ в клетках характерен для депрессивных больных, недостаток - для страдающих маниями.

Выравнивая Na-K баланс, соли Li оказывают положительное влияние и на тех, и на других больных.

Вместе с тем, содержание ионов Li в плазме крови необходимо контролировать. Если концентрация этого иона $>1,6$ ммоль/л, возможны отрицательные явления.

В очень малых концентрациях соли лития встречаются в минеральных водах. Некоторые соли лития применяются в лечебных целях в качестве лекарственных препаратов.

Явление взаимозамещаемости ионов щелочных металлов наблюдается и для других ионов, например рубидия с калием. Те же показатели - близкие размеры радиусов, сходство в строении оболочек ионов и др., позволяют рубидию накапливаться во внутриклеточной жидкости, замещая ион K^+ . Рубидий - синергист калия, активизирует те же ферменты, что и калий.

Радионуклиды ^{137}Cs и ^{87}Rb используют в радиотерапии злокачественных опухолей, не опасаясь вредного воздействия благодаря быстрому распаду этих изотопов.

Соединения рубидия иногда применяются в медицине как спазмолитическое и болеутоляющее средства.

Таким образом, все s-элементы I группы физиологически активны. Наибольшее значение из них имеют ионы Na^+ и K^+ , они жизненно необходимы.

Биологическое действие ионов K^+ , Rb^+ и Cs^+ имеет сходный характер, они способны накапливаться внутри клеток и замещать друг друга, активизируя внутриклеточные ферменты. Это связано с большим сходством их электронного строения и рядом физико-химических характеристик.

Таковыми же свойствами характеризуются внеклеточные ионы Na^+ и Li^+ .

Биологическая роль s-элементов II группы

Из s-металлов II группы наибольшее значение для живых организмов имеют магний и кальций.

Магний в организме человека находится в дентине и эмали зубов, костной ткани. Его содержание $\sim 0,027\%$ (около 20 г). В организме он присутствует как в виде акваиона $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, так и в связанном состоянии с белками. Он преимущественно концентрируется внутри клеток, входя в состав различных ферментов, и является их активатором. Ионы Mg^{2+} являются участниками сложных ферментативных реакций сопряженных с гидролизом АТФ и выделением энергии.

Кальций - общее содержание этого элемента в организме $\sim 1,4\%$. Основная масса кальция в костной и зубной тканях, в виде нерастворимого гидроксилапатита - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ как и магний, он является макроэлементом. В биожидкостях кальций находится как в ионизированном состоянии, так и в соединениях с белками, углеводами и др. Эти ионы участвуют в передаче нервных импульсов, сокращении мышц и регуляции работы сердечной мышцы. Mg и Ca включены в состав десяти элементов - "металлов жизни". Эти ионы не могут быть заменены другими, без них невозможна жизнедеятельность живого организма.

Остальные элементы этой группы: Sr, Ba и, особенно, Ra относятся к примесным микроэлементам.

Стронций, также как и Ca, концентрируется в костной ткани. Имеются сведения о роли стронция в процессах костеобразования (остеогенеза). Небольшое количество Sr содержится в плазме и эритроцитах, причем при лейкозах концентрации Sr меняются - в плазме крови уменьшается, а в эритроцитах увеличивается. ^{90}Sr , образующийся при ядерных взрывах, поражает костную ткань и костный мозг, развивается болезнь - лейкемия и рак костей. Для удаления стронция применяют детоксиканты, например, комплекс $\text{Na}_2\text{CaЭДТА}$. Стронций, имеющий одинаковый радиус и свойства с Ca, способен замещать его в соединениях, благодаря чему радионуклиды в какой-то степени удаляются из организма.

Барий концентрируется преимущественно в сетчатке глаза. Его биологическая роль пока не выяснена. Ионы бария являются очень токсичными для организма. Растворимые соли бария исключительно токсичны - 0,2-0,5 г BaCl_2 вызывает отравление, а 0,8-0,9 г - смертельная для человека доза. Всосавшийся в кишечнике ион Ba^{2+} транспортируется кровью, будучи связан с белками, при этом блокируется SH-группа - наступает отравление. При остром отравлении солями Ba поражаются миокард, нервная система, сосуды; при хроническом - костная ткань, костный мозг. Образование очень прочного и малорастворимого $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ в костной ткани, нервных клетках и мозговом веществе обуславливает токсичность иона Ba^{2+} . При отравлении солями Ba^{2+} назначают промывание желудка 1%-ным раствором Na_2SO_4 или MgSO_4 .

Вследствие высокой токсичности, соединения бария не применяются в медицине. Исключение составляет BaSO_4 ,

практически нерастворимое вещество в H_2O и HCl желудочного сока, не подвергается гидролизу. Применяют эту соль для рентгеновской диагностики заболеваний пищеварительного тракта в качестве контрастного вещества ($BaSO_4$ сильно поглощает рентгеновские лучи).

Радий - концентрируется в костной ткани. Максимально допустимая концентрация в организме 10^{-7} г. Биологическая роль этого элемента пока не выяснена.

Высокой токсичностью отличается **бериллий**. Особенно опасны соединения бериллия в виде пыли на производстве. Попадая в организм он вызывает образование на теле опухолей и плохо выводится из организма хелатирующими агентами.

Be^{2+} - очень жесткий катион и связывается предпочтительно с кислородными донорами биолигандов, замещая магний и образуя более прочные комплексы. В результате Be^{2+} подавляет активность многих ферментов, которые активируются ионами Mg^{2+} . В качестве детоксиканта иногда используют ауринтрикарбоновую кислоту (называемую "алюминоном"), которая с Be^{2+} (как и с Al^{3+}) образует жирорастворимый нетоксичный комплекс, который и покидает клетку. Be и Al находятся в "диагональном родстве" поэтому они оба связываются ауринтрикарбоновой кислотой.

Ионы Sr^{2+} , также как и Ba^{2+} относятся к сильным токсичным веществам, нервным и мышечным ядам.

Избыток ионов Sr^{2+} в организме вызывает болезнь, характерными признаками которой являются размягчение и искривление костей. В костной ткани ионы Sr^{2+} вытесняют ионы Ca^{2+} , сам

стронций при этом не способен выполнять функции ионов Ca^{2+} и возникает стронциевый рахит. Также как Sr^{2+} , ионы Ba^{2+} способны замещать ионы K^+ (имея с ним одинаковый радиус). В результате такой взаимозамещаемости возникает конкуренция в биохимических процессах, и как следствие - болезнь гипокалиемия.

Лекарственные препараты

Препараты калия

Potassium Chloride, Kalii chloridum (KCl) - калия хлорид. Это бесцветные кристаллы или белый кристаллический порошок, без запаха, соленого вкуса. Растворимость в воде 1:3, нерастворим в спирте. KCl - антиаритмическое средство и источник ионов калия (при гипокалиемии). Содержание калия в сыворотке крови человека составляет ~ 20 мг%. Сердечная мышца реагирует на повышение содержания калия уменьшением возбудимости и проводимости. Большие дозы KCl угнетают автоматизм и сократительную способность миокарда. Увеличение концентрации калия в крови в 4 раза при внутривенном введении приводит к остановке сердца. Применяют капельно (внутривенно - 20-30 капель в мин.) разбавленные 4%-ные растворы необходимых концентраций. Внутрь назначают по 1 г 4-5-7 раз в день с уменьшением суточной дозы по мере развития терапевтического эффекта. Применять KCl (особенно внутривенно) необходимо с осторожностью, возможна интоксикация.

Potassium Bromide, Kalii bromidum (KBr) - калия бромид. Бесцветные или белые кристаллы или мелкокристаллический порошок без запаха, соленого вкуса, гигроскопичен. Растворим в воде

(1:1,7), малорастворим в спирте. Назначают только внутрь в качестве седативного (успокаивающего) средства. Внутривенно не вводят из-за возможного угнетающего влияния ионов калия на проводимость и возбудимость сердечной мышцы. Выпускают в виде порошка и таблеток по 0,5 г. Хранить следует в хорошо укупореженной таре, предохраняющей от действия света.

Potassium Iodide, Kalii iodidum (KI) - калия йодид. Бесцветные или белые кристаллы или мелкокристаллический порошок без запаха, горько-соленого вкуса. Легко растворим в воде (1:0,75), спирте и других растворителях. Назначают как препарат йода при гипертиреозе, эндемическом зобе, воспалительных заболеваниях дыхательных путей, глазных заболеваниях (катаракта и др.), бронхиальной астме. Применяют внутрь в растворах и микстурах по 0,3-1 г на прием 3-4 раза в день после еды. Растворы KI внутривенно не вводят из-за угнетающего действия ионов K^+ на сердце.

Potassium Acetate, Kalii acetat (CH₃COOK) - калия ацетат. Белый кристаллический порошок со слабым запахом уксусной кислоты, гигроскопичен. Растворим в воде (2,5:1), спирте. Используют в качестве источников ионов K^+ при гипокалиемии и диуретического средства. Как мочегонное средство применяют препарат главным образом при отеках, связанных с нарушением кровообращения.

Препараты натрия

Sodium Chloride, Natrii chloridum (NaCl) - натрия хлорид. Белые кубические кристаллы или белый кристаллический порошок соленого вкуса, без запаха. Растворим в воде (1:3). В зависимости от

концентрации различают изотонический (физиологический) - 0,9%-ный раствор и гипертонический раствор (3-5-10%-ные). Гипертонические растворы применяют наружно в виде компрессов и примочек при лечении гнойных ран (введение под кожу не допускается, так как происходит некроз тканей). Изотонический раствор применяют для введения под кожу, внутривенно. NaCl содержится в крови, его содержание составляет ~ 0,5%, что обеспечивает постоянство осмотического давления крови. Дефицит NaCl в организме возникает при различных заболеваниях, связанных с его выделением: при длительном сильном поносе (при холере), неукротимой рвоте, обширных ожогах и др. Его недостаток вызывает сгущение крови в связи с переходом воды из сосудистого русла в ткани, судорожные сокращения скелетных мышц, нарушения функции нервной системы и кровообращения.

Sodium Bromide, Natrii bromidum (NaBr) - натрия бромид. Белый кристаллический порошок без запаха, соленого вкуса. Гигроскопичен. Растворим в воде (1:1,5) и в спирте. Препарат обладает способностью концентрировать и усиливать процессы торможения в коре головного мозга. Применяют при неврастении, неврозах, истерии, повышенной раздражительности, бессоннице, гипертонической болезни, а также при эпилепсии и хорее. Натрия бромид назначают внутрь в растворах и таблетках, а также внутривенно. Выбор доз определяют индивидуально в зависимости от типа высшей нервной деятельности, характера и течения заболевания.

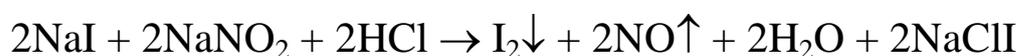
Sodium Iodide, Natrii iodidum (NaI) - натрия йодид. Белый кристаллический порошок без запаха, соленого вкуса. На воздухе сыреет с разложением и выделением йода. Легко растворим в воде (1:0,6), спирте. Показания к применению и дозы такие же, как и для калия иодида.

Natrii hydrocarbonas (NaHCO₃) - натрия гидрокарбонат. Белый кристаллический порошок без запаха, солено-щелочного вкуса. Растворим в воде (1:2). Антацидное средство. Назначают внутрь в порошках, таблетках и растворах при повышенной кислотности желудочного сока, при язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки. Необходимо учитывать побочное действие - оказывает возбуждающее действие на рецепторы слизистой оболочки желудка за счет выделения CO₂ в результате взаимодействия с соляной кислотой желудочного сока:

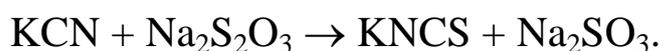


Для наружных полосканий, промываний, ингаляций применяют 0,5-2%-ные растворы.

Natrii nitris (NaNO₂) - натрия нитрит. Белый или белый со слабым желтоватым оттенком гигроскопичный порошок. Легко растворим в воде, трудно - в спирте. Назначают внутрь (по 0,1-0,2 г на прием), подкожно и внутривенно (в виде 1%-ного раствора), как коронарорасширяющее средство при стенокардии. Препарат несовместим с йодидами, т.к. идет ОВ-процесс в кислой среде желудка:

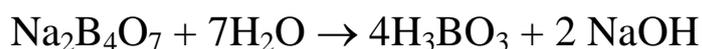


Natrii thyosulfas ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$) - натрия тиосульфат. Бесцветные прозрачные кристаллы без запаха, солоновато-горького вкуса. Очень легко растворим в воде (1:1), практически нерастворим в спирте. Натрия тиосульфат оказывает антитоксическое, противовоспалительное и десенсибилизирующее действие. При отравлении цианидами после приема внутрь (20-30 мл 10%-ного раствора) образуются менее токсичные тиоцианаты:



При отравлениях солями тяжелых металлов (Hg, As, Tl и Pb) под воздействием $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ образуются малорастворимые сульфиды. Наружно применяют 60%-ный раствор натрия тиосульфата для лечения больных чесоткой.

Natrii tetraboras ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$) - натрия тетраборат. Бесцветные прозрачные, легко выветривающиеся кристаллы или белый кристаллический порошок. Водные растворы имеют щелочную реакцию вследствие гидролиза:



Препарат назначают в качестве наружного антисептического средства в виде водных 1-4%-ных растворов.

Гипохлориты - сильные окислители. Нашли применение в медицине в качестве дезинфицирующих средств. Их получают согласно реакции взаимодействия хлора с гидроксидами щелочных металлов при обычных условиях:



В качестве дезинфицирующего средства широко применяют известь хлорную CaOCl_2 .

Препараты кальция

Calcaria chlorata ($3\text{CaOCl}_2 \times \text{Ca}(\text{OH})_2 \times n\text{H}_2\text{O}$) - известь хлорная - смесь веществ частично растворимых в воде. Состав ее зависит от способов получения. Известь хлорная содержит 32% активного хлора. Ее применяют как дезинфицирующее средство в сухом виде и в виде 0,2-5%-ных растворов.

Calcium Chloride, Calcii chloridum ($\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$) - кальция хлорид. Бесцветные кристаллы, без запаха, горько-соленого вкуса. Гигроскопичны, расплавляются на воздухе. При 34°C переходят в дигидрат. Применяют в качестве лечебного средства, оказывающего противоаллергическое, противовоспалительное, кровоостанавливающее, диуретическое действие. Назначают внутрь (5-10%-ные растворы) или внутривенно по 5, 10, 15 мл 10%-ного раствора.

Calcii sulfas ustus ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) - кальция сульфат жженный (гипс). Сухой, мелкий, аморфный порошок белого или слегка сероватого цвета. Применяют в хирургической и стоматологической практике. Смесь 10 ч гипса и 5 ч воды должна затвердеть не позднее чем через 10 минут.

Препараты магния

Magnesium Oxyde, Magnesii oxydum (MgO) - магния оксид. Белый мелкий, легкий порошок без запаха и вкуса. Практически нерастворим в воде, растворяется в HCl . Применяется в качестве антацидного средства (для уменьшения повышенной кислотности желудочного сока):



Magnesii Subcarbonas ($\text{Mg}(\text{OH})_2 \times 4\text{MgCO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$) - магнезия карбонат основной. Белый легкий порошок без запаха и вкуса. Практически нерастворим в воде, растворим в кислотах. Применяют наружно как присыпку, внутрь при повышенной кислотности желудочного сока и как легкое слабительное:



Выпускается в порошках и таблетках по 0,5 г.

Magnesium Sulfate, Magnesii sulfas ($\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) - магнезия сульфат. Бесцветные призматические кристаллы, выветривающиеся на воздухе, легко растворимы в воде (1:1). Раствор имеет горько-соленый вкус. Проявляет слабительный эффект при 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. Как желчегонное назначают внутрь по 1 столовой ложке в виде 20-25%-ного раствора 3 раза в день.

Talcum ($2\text{MgSiO}_3 \times \text{Mg}(\text{HSiO}_3)_2$) - тальк. Используется в качестве адсорбирующего и обволакивающего средства. Это соединение используют также в качестве компонента для приготовления лекарственных форм - паст и таблеток.

Препараты бария

Barium Sulfate, Barii sulfas pro raentgeno (BaSO_4) - бария сульфат для рентгеноскопии. Белый тонкий, рыхлый порошок без запаха и вкуса. Назначают для рентгеноскопии при

рентгенологическом исследовании желудка и кишечника (по 100 г) в виде водной суспензии.

Препараты лития

Lithium Carbonate, Lithii carbonas (Li_2CO_3) - лития карбонат. Его используют для лечения подагры и растворения почечных камней. Соли лития способны купировать маниакальное возбуждение у психических больных. С этой целью Li_2CO_3 применяют для лечебных (от 0,6 до 2,0 г в сутки) и профилактических (от 0,3 до 1,2 г в сутки) целей.

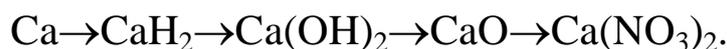
Вопросы и упражнения для самоподготовки

1. Какая связь существует между химической активностью щелочных металлов и строением их атомов? Как изменяются значения первых потенциалов ионизации в ряду Li - Fr? Ответ мотивируйте.
2. Напишите уравнения реакций, протекающих при осуществлении следующих превращений:
$$\text{NaCl} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{NaCl}$$
3. На чем основано применение пероксида натрия для регенерации воздуха? Напишите уравнение реакции.
4. Какой из гидроксидов щелочных металлов является наиболее сильным, а какой - более слабым основанием? Почему?
5. В колбу, содержащую 80,2 г воды, поместили 4,6 г металлического натрия. Вычислите массовую долю гидроксида натрия в полученном растворе. (Ответ: 9,5%)

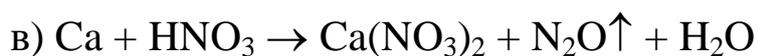
6. Определите количество молекул кристаллизационной воды в кристаллогидрате, если 4,88 г безводного MgSO_4 образовали 10 г кристаллогидрата. (Ответ: $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$)
7. Какая масса раствора гидроксида калия с $\omega(\text{KOH}) = 15\%$ необходима для полной нейтрализации 60 г 10%-ного раствора H_2SO_4 . (Ответ: 44 г.).
8. При помощи каких реакций можно осуществить следующие превращения:
 $\text{Na} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$.
9. Навеска смеси NaCl и KCl массой 6,17 г была растворена в воде и осаждена нитратом серебра. Масса сухого осадка оказалась равной 14,35 г. Определите массовые доли NaCl и KCl в смеси. (Ответ: $\text{NaCl} - 75,9\%$, $\text{KCl} - 24,1\%$)
10. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:
 $\text{Na} \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} \rightarrow \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaCl}$
11. Почему металлы главной подгруппы II группы называются щелочноземельными? Напишите электронные формулы их атомов. Каково их отношение к воздуху и воде?
12. Чем отличается оксид и гидроксид бериллия от оксидов и гидроксидов Ca , Sr , Ba , и Ra ?
13. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:
 $\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
14. Составьте уравнения реакций следующих превращений:
 $\text{BaCl}_2 \rightarrow \text{Ba} \rightarrow \text{BaO} \rightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 \rightarrow \text{Ba}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{BaCl}_2$

15. Как получить гидрокарбонат кальция, имея в своем распоряжении металлический кальций, воду и оксид углерода (IV)?

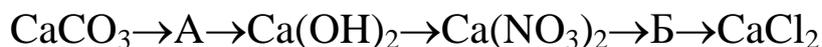
16. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



17. Подберите коэффициенты методом полуреакций к схемам следующих ОВ-реакций:



18. С помощью каких реакций можно осуществить превращения:



Назовите вещества А и Б. Напишите уравнения реакций.

Глава II. d-Элементы

К d-элементам относятся элементы, у 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 ПС. Все d-элементы образуют d-семейство (в короткопериодной ПС) или d-блок элементов (в длиннопериодной ПС). d-Элементы образуют три типа ионов ... $(n-1)d^{1-9}$ - с незавершенным d-подуровнем; ... $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}$ - псевдоблагородногазовые; ... $(n-1)s^2(n-1)p^6$ - благородногазовые. Ионы с незавершенным d-подуровнем, как правило, в растворах окрашены; обладают достаточно высоким поляризующим действием, поэтому 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, образующие ионы с незавершенным d-подуровнем, называются переходными. К переходным d-элементам не относятся Zn, Cd и Hg.

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 не имеют, число их 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).

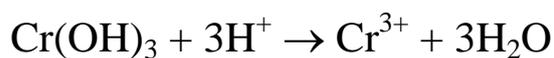
Соединения хрома (III)

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



Хрому (III) соответствует гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$ грязно-зеленого цвета, малорастворимый в воде ($\text{ПР} = 10^{-30}$) - это амфотерное основание.



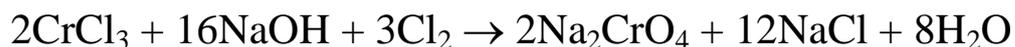


Таким образом, ион Cr(III) в виде гидроксокомплекса существует в щелочной среде, а Cr^{3+} - в кислой среде.

Т.к. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ - очень слабое основание, он не образует в растворе солей с очень слабыми кислотами; так осаждением из водных растворов невозможно получить Cr_2S_3 , $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$ в виду их полного гидролиза:

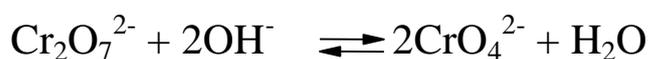


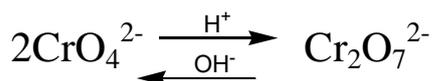
Соединения Cr(III) являются восстановителями, при этом в щелочной среде окисление легко идет до хроматов, в кислой среде - до дихроматов только под действием очень сильных окислителей:



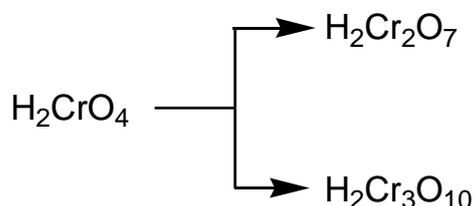
Соединения хрома (VI)

Оксид хрома (VI) CrO_3 - красные гигроскопичные кристаллы, сильнейший окислитель. Ему соответствуют две кислоты: хромовая H_2CrO_4 и дихромовая $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Соли кислот - хроматы и дихроматы соответственно. Хроматы и дихроматы калия и натрия легко растворимы в воде, ионы металлов Ca, Sr, Ba, Pb, Ag и др. образуют нерастворимые окрашенные осадки. 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:

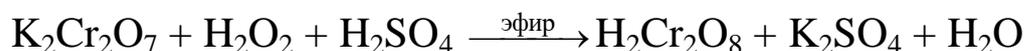




Для хрома (VI) характерно образование изополикислот, простейшим представителем которых является дихромовая кислота. Изополикислоты относятся к полиядерным комплексным соединениям и получают при замещении атомов кислорода в кислотном остатке хромовой кислоты кислотным остатком этой же кислоты:



Хром(VI) образует также пероксидные соединения, что можно использовать для его обнаружения:

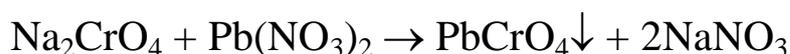


Кроме $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ возможно образование CrO_5 , H_2CrO_6 и $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$

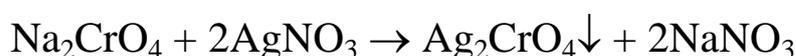
Эфирный слой извлекает пероксодихромовую кислоту и окрашивается в синий цвет, в водном слое пероксидное соединение быстро разлагается:



В аналитической практике используют способность ионов тяжелых металлов образовывать малорастворимые хроматы:



желтый



кирпично-красный

Биологическая роль хрома

Хром относится к биогенным элементам. Как установлено, 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.

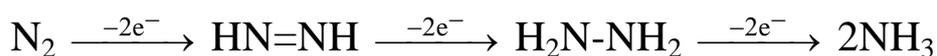
В фармации соединения хрома применяются в качестве реагентов или индикаторов для количественного определения железа (II), серебра, некоторых органических лекарственных препаратов. Хромовая смесь, состоящая из $K_2Cr_2O_7$, H_2O и концентрированной H_2SO_4 в соотношении 1:6:2 (по массе) является сильным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

Молибден (Molibdenium)

В отличие от хрома для молибдена более устойчиво состояние со степенью окисления +6.

Биологическая роль молибдена

Молибден включается в десятку металлов жизни. Молибден входит в состав ферментов, которые являются катализаторами окислительно-восстановительных процессов, ксантиндегидрогеназы, ксантиноксидазы, альдегидоксидазы, нитроредуктазы и др. Присутствие Мо (VI) в нитрогеназе растений связано со способностью Мо (VI) акцептировать три электрона с образованием Мо (III). Два атома Мо (III) отдавая далее по два электрона доставляют шесть электронов, которые нужны для осуществления реакции:



Ксантиноксидаза – фермент, ускоряющий обмен сложных белков (в частности, пуриновый обмен)



Если мочевая кислота не успевает выводиться из организма, то соли ее скапливаются в суставах и мышечных сухожилиях, вызывая подагру. Как лекарственные препараты соединения молибдена в медицинской практике не применяются.

Применение соединений молибдена в фармации

Некоторые соединения молибдена применяются в анализе. Молибдат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ используется как аналитический реактив на фосфор: в присутствии концентрированной азотной кислоты, образуется желтый осадок аммониевой соли гетерополифосфномолибденовой кислоты $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})] \times 2\text{H}_2\text{O}$.

Вопросы и упражнения для самоподготовки

1. В чем особенность строения валентного слоя электронов атомов хрома и молибдена?
2. Какие степени окисления возможны, а какие более устойчивы для хрома и молибдена?
3. Как изменяются кислотно-основные свойства в ряду гидроксидов хрома (II), (III), (VI)?
4. Объясните, почему в растворе, содержащем ион гексааквахрома (III) среда кислая? Что произойдет с этим ионом, если pH увеличить до 12?
5. Что произойдет, если раствор $K_2Cr_2O_7$ добавить к подкисленным растворам, содержащим: а) Cl^- , Br^- , I^- ионы; б) NO_2^- ион; в) SO_3^{2-} ион г) H_2O_2 ? Напишите уравнения реакций, расставьте коэффициенты, используя метод ионно-электронного баланса?
6. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:
 $Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow Na_2CrO_4 \rightarrow Na_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow [Cr(OH)_4]^- \rightarrow Cr(OH)_3$
7. Опишите реакцию обнаружения соединений Cr(VI) с помощью серной кислоты и пероксида водорода. Напишите уравнение реакции; объясните: для чего добавляют эфир?
8. Что называется хромовой смесью? Для чего она используется?
9. В чем состоит биологическая роль хрома и молибдена?
10. Как объяснить токсичность хроматов и дихроматов?
11. Какое применение находят хроматы и дихроматы в аналитической практике и фармакологии?

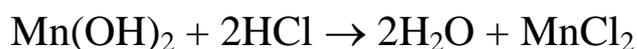
d-Элементы VII группы

К d-элементам VII группы относятся марганец - Mn, технеций - Tc, рений - Re, элемент 107 (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. В пределах подгруппы устойчивость соединений с высшей степенью окисления элемента при увеличении порядкового номера возрастает, поэтому перренаты менее сильные окислители, чем перманганаты.

Марганец (Manganum)

Соединения марганца (II)

Марганцу (II) соответствует ион с конфигурацией $...3d^5$, который в водных растворах образует октаэдрический аквакомплекс, окрашенный в розовый цвет, такую же окраску имеют кристаллогидраты $Mn(NO_3)_2 \times 6H_2O$, $Mn(ClO_4)_2 \times 6H_2O$, а также MnS. Большинство солей марганца (II) хорошо растворимы в воде. Малорастворимы MnS, $MnCO_3$, $Mn_3(PO_4)_2$, а также гидроксид марганца (II) - $Mn(OH)_2$, который является основанием и реагирует с кислотами:

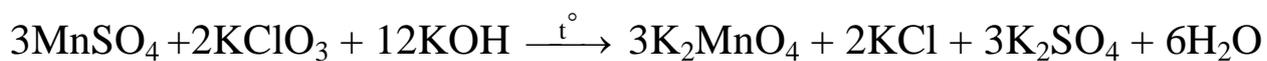


$Mn(OH)_2$ легко окисляется кислородом воздуха:



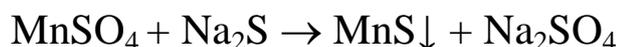
при этом образуется бурый осадок: $Mn(OH)_4 \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$

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 диоксидом свинца используется для обнаружения соединений марганца (II).

Качественная реакция на ион марганца (II)



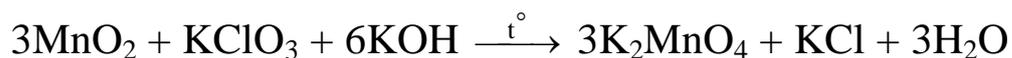
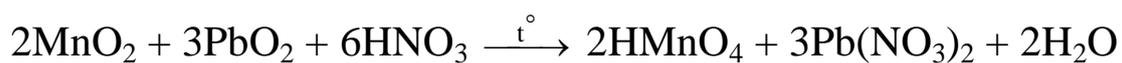
телесный

Соединения марганца (IV)

Соединения марганца (IV) неустойчивы, за исключением диоксида марганца MnO_2 . Это амфотерный оксид. Формально этому оксиду соответствует марганцеватистая кислота H_2MnO_3 , соли ее называются манганитами. В растворах кислота не существует, манганиты малоустойчивы. Т.к. в диоксиде марганец 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:



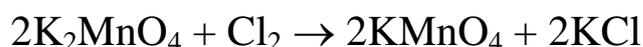
При этом зеленая окраска переходит в фиолетовую и выпадает бурый осадок. Особенно легко этот процесс идет в кислой среде:



В кислой среде в присутствии восстановителей манганаты – сильные окислители, восстанавливаются они обычно до MnO_2 :



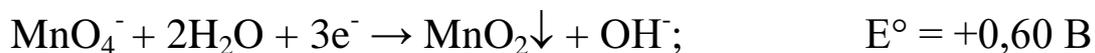
При взаимодействии с сильными окислителями превращаются в перманганаты:



Соединения марганца (VII)

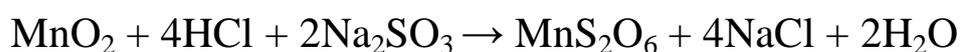
Производные марганца (VII) известны в виде перманганатов. Большинство перманганатов хорошо растворяется в воде. Сравнительно трудно растворяются перманганаты калия, рубидия, цезия. Перманганат ион имеет тетраэдрическое строение, для него характерна красно-фиолетовая окраска. Перманганаты - сильные

окислители. Их окислительная способность зависит от реакции среды:



Из значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов видно, что перманганаты наиболее сильные окислители в кислой среде.

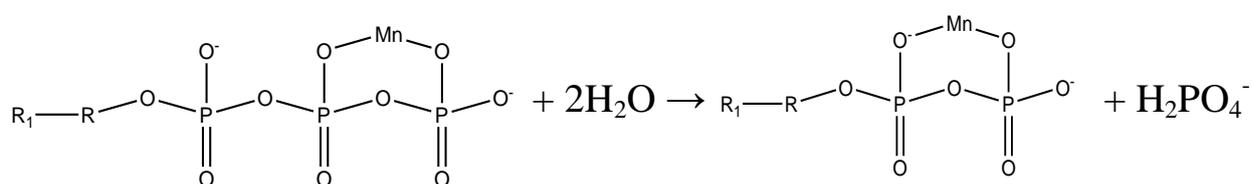
При работе с растворами перманганата калия KMnO_4 следует помнить, что при попадании на кожу он образует бурые пятна MnO_2 , которые удаляются смесью сульфита натрия и хлороводородной кислоты, при этом образуется бесцветный дитионат марганца (II):



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 металлоферментов - аргиназы, холинэстеразы, пируваткарбоксилазы и др. Аргиназа - фермент катализирующий превращение в мочевины аминокислоты - аргинина, входящей в состав белков. Холинэстераза - фермент крови,

образуется в печени, участвует в процессе свертывания крови. Марганец участвует в таком жизненно важном процессе, как аккумуляция и перенос энергии. В организме человека биохимическим аккумулятором и переносчиком энергии являются системы АТФ и АДФ, которые в клетках находятся в виде комплексных ионов $[\text{MnATФ}]^{2-}$. Схематично перенос концевой фосфатной группы можно представить так:



В процессе гидролиза $[\text{MnATФ}]^{2-}$ до $[\text{MnADФ}]^-$ выделяется большое количество энергии, за счет которой осуществляется синтез белков. 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.

Лекарственные препараты

Kalii permanganas (KMnO₄) - калия перманганат. Применяется как антисептик для полосканий при ларингитах и др. 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 KMnO_4 основано на реакции:

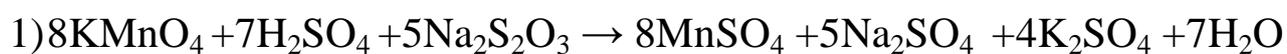


Образующийся MnO_2 оказывает вяжущее, раздражающее и прижигающее действие, а выделяющийся кислород обладает антимикробным и дезодорирующим действием. Кислород выделяется без образования пузырьков, поэтому растворы калия перманганата можно вводить в глубокие раны при анаэробной инфекции.

Токсическое действие соединений марганца

Из соединений марганца наиболее токсичными являются перманганаты. KMnO_4 взаимодействует с органическими компонентами клеток тканей.

При этом он восстанавливается до MnO_2 , который в свою очередь также может взаимодействовать с белками. При отравлениях перманганатами внутрь назначают раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (1) или раствор пероксида водорода с уксусной кислотой (2):



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 KMnO_4 взаимодействовать с органическими веществами протоплазмы микробов используется в фармации для получения апиrogenной воды, воды лишенной белковых веществ микроорганизмов.

Вопросы и упражнения для самоподготовки

1. Напишите электронную формулу атома марганца. Какие степени окисления он может проявлять, какие из них наиболее устойчивы?
2. Напишите электронные формулы реальных и гипотетических ионов марганца: Mn^{2+} , Mn^{4+} , Mn^{7+} . Укажите тип их электронной оболочки.
3. В виде какой комплексной частицы $\text{Mn}(\text{II})$ существует в водных растворах? Рассмотрите гидролиз этой частицы с позиций протолитической теории кислот и оснований. Какую реакцию среды имеют растворы солей $\text{Mn}(\text{II})$ 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. В какой среде манганаты имеют максимальную устойчивость? В какой среде они диспропорционируют? В каком случае они проявляют только окислительные свойства?
9. Напишите уравнения реакций взаимодействия манганата калия с уксусной кислотой, с хлорной водой.
10. Приведите уравнения реакций, характеризующих окислительные свойства перманганатов в кислой, нейтральной и щелочной среде. В какой среде они выражены наиболее сильно? Почему?
11. 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.
12. Опишите биологическую роль марганца (II). В состав каких ферментов и в состав каких жизненно важных систем, являющихся аккумулятором и переносчиком энергии, он входит?
13. На какой химической реакции основано применение перманганата калия в качестве антисептического средства?
14. Напишите уравнение реакции на которой основано применение KMnO_4 в качестве антидота при отравлении цианидами.
15. Почему при отравлении перманганатом калия в качестве антидота назначают тиосульфат натрия или пероксид водорода в уксуснокислой среде?
16. Напишите уравнения реакций при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



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 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 в оксидах, которые не носят кислотный характер. У остальных d-элементов такая валентность не реализуется из-за стерических препятствий.

Семейство железа

Для d-элементов семейства железа характерны степени окисления +2, +3; для железа кроме того +6. Fe, Co, Ni относятся к ферромагнетикам, металлам с аномально высокими парамагнитными свойствами.

Соединения железа (II)

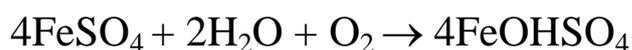
Железу (II) соответствует ион с конфигурацией $\dots 3d^6$ с незавершенным d-подуровнем, который в водных растворах образует аквакомплекс, окрашенный в бледно-зеленый цвет, ион подвергается гидролизу:



Железу (II) соответствует основной гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 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) $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ (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) $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$.

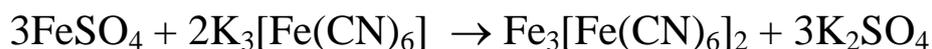
Из комплексных соединений железа (II) представляют интерес желтая кровяная соль - гексацианоферрат (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и нитропруссид натрия - пентацианонитрозилферрат (II) натрия $\text{Na}_2[\text{FeNO}(\text{CN})_5]$, используемый как реактив на сульфид-ион и соединения, содержащие SH-группу, в том числе лекарственные препараты (многие из реакций были изучены профессором ПГФА

В.Г. Беликовым). Соединения Fe (II) являются восстановителями,

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77\text{В}$$



Эта реакция используется для количественного определения FeSO_4 . 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 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - гексацианоферрат (III) калия железа (II).

Соединения железа (III)

Железу (III) соответствует ион с конфигурацией $\dots 3d^5$, в водных растворах образующий ион гексаакважелеза (III) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, окрашенный в бледно-фиолетовый цвет. Однако, в результате гидролиза растворы солей железа (III) приобретает желтый цвет:



Для подавления гидролиза необходимо создать pH около 0.

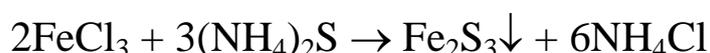
Гидроксид железа (III), в форме $\text{Fe}(\text{OH})_3$, как считают, не существует; часто ему приписывают формулу FeOOH - гидроксид оксид железа (III), $\text{O}=\text{Fe}-\text{OH}$; но для простоты в уравнениях реакций допускается написание формулы - $\text{Fe}(\text{OH})_3$. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ амфотерен, однако в концентрированных растворах щелочей растворяется только частично:



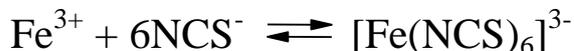
Многие соли железа (III) хорошо растворяются в воде; из растворов кристаллизуются в виде кристаллогидратов $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$. Соединения железа (III) являются окислителями, поэтому с некоторыми ионами - восстановителями получить соединения железа (III) не удастся:



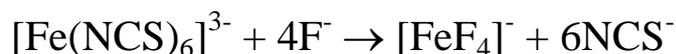
Однако в нейтральной среде можно получить и Fe_2S_3 :



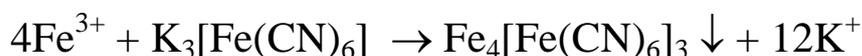
Для железа (III) характерно образование октаэдрических комплексов с тиоцианат-, цианид-, фосфат-, фторид-ионами и др. Образование кроваво-красного комплекса с изотиоцианат ионами используют для обнаружения ионов железа (III):



При добавлении к изотиоцианатному комплексу фторида калия или фосфорной кислоты наблюдается обесцвечивание раствора в результате образования более прочных бесцветных комплексов:



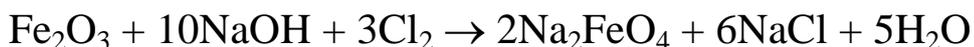
Из цианидных комплексов важное значение имеет $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (красная кровяная соль) - гексацианоферрат (III) калия как реактив на ионы железа (II). Реакция образования комплексного соединения ионов $\text{Fe}(\text{III})$ с гексацианоферратом (II) калия используется для их обнаружения:



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

Соединения железа (VI)

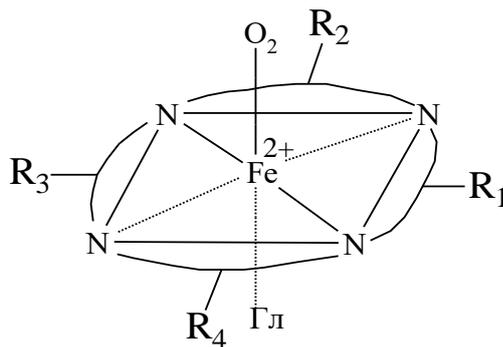
Из соединений железа (VI) известны соли - ферраты, которые получают при окислении хлором суспензии оксида железа (III) в концентрированном растворе гидроксида натрия:



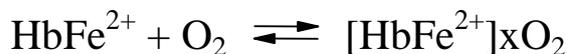
Ферраты - сильные окислители.

Биологическая роль железа и его соединений

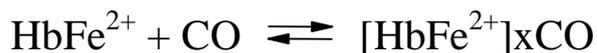
Функции железа в живых организмах многочисленны и разнообразны. В организме человека содержится 3-5 г железа, из них 70% сосредоточено в эритроцитах, что составляет ~20 мМ; в остальных тканях железа лишь ~0,3 мМ. Суточный рацион человека составляет 15 мг железа, из них организм усваивает 1 мг. Железо 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:



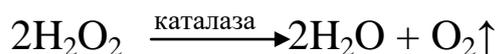
Физиологическая функция гемоглобина заключается в способности обратимо связывать кислород и переносить его от легких к тканям:



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



Для смещения равновесия влево необходимо увеличить парциальное давление кислорода. Существуют гемовые ферменты - цитохромы, которые содержат железо со степенью окисления +3. Это каталаза и пероксидаза. Каталаза выполняет защитные функции, катализируя распад H_2O_2 :



и препятствует накоплению H_2O_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,

Ferrous sulfate, 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.

Кобальт, никель (Cobaltum, Niccolum)

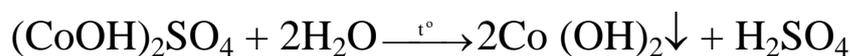
У кобальта и никеля происходит дальнейшая стабилизация d-подуровня, поэтому их высшая степень окисления ниже, чем у железа. Соединения со степенью окисления +3 мало устойчивы, наиболее типична степень окисления +2. Однако, в комплексных соединениях состояние Co со степенью окисления +3 стабилизируется.

В водных растворах Co^{2+} и Ni^{2+} существует в виде аквакомплексов $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - розовый, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - зеленый. Из растворов солей Co(II) и Ni(II) осаждаются гидроксиды. $\text{Co}(\text{OH})_2$ - образует две модификации - синего и розового цвета. Синяя модификация получается при действии щелочей на соли Co (II) на холоду; при нагревании $\text{Co}(\text{OH})_2$ переходит в розовую модификацию.

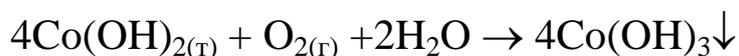
Однако некоторые авторы (В. Шретер и др.) считают, что синюю окраску имеет основная соль:



Которая при нагревании подвергается полному гидролизу, превращаясь в розовый $\text{Co}(\text{OH})_2$:



Гидроксид кобальта (II) в щелочной среде легко окисляется кислородом воздуха до черного гидроксида кобальта (III):



Гидроксид кобальта (II) - слабо амфотерное основание; растворяется в очень концентрированных щелочах при нагревании:

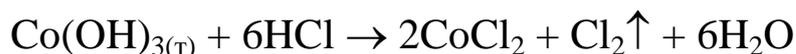
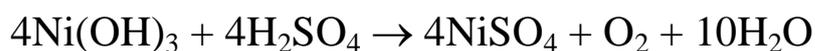


Гидроксид никеля (II) в отличие от гидроксида кобальта (II) носит основной характер, в избытке щелочи не растворяется.

Из соединений кобальта (III) и никеля (III) устойчивы гидроксиды. Их получают действуя на соответствующий гидроксид в щелочной среде каким-либо окислителем (Cl_2 , Br_2 , H_2O_2 и др.).



Соли с анионами оксо- и бескислородных кислот кобальт (III) и никель (III) не образуют.



Для кобальта (III) характерно образование устойчивых октаэдрических комплексов в отличие от кобальта (II), который образует неустойчивые комплексные соединения с координационным числом 4. Например, изотиоцианатный комплекс $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ по

устойчивости сравним с двойными солями. Наиболее устойчивыми координационными соединениями Co (III) являются аммиачные комплексы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и гексанитрокобальтаты (III). Например, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, который используют в аналитической практике для обнаружения ионов K^+ т.к. $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ - нерастворим в воде, имеет желтую окраску.

Для обнаружения ионов Co^{2+} полоску фильтровальной бумаги смачивают раствором ZnSO_4 и соли кобальта (II) и сжигают в пламени горелки, образуется CoZnO_2 , окрашивающий золу в зеленый цвет (зелень Ринмана):

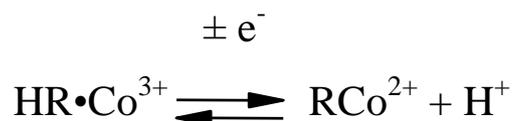


Биологическая роль кобальта и никеля

В организме человека кобальт входит в состав витамина B_{12} . Витамин B_{12} - это бионеорганическое комплексное соединение, циклическая система которого подобна циклической системе порфиринов, т.е. гему крови. Комплексообразователем в витамине B_{12} является ион Co^{3+} . Это октаэдрический комплекс. Строение его подобно строению гемоглобина.

Т.к. одно из координационных мест в витамине занимает цианид-ион, витамин B_{12} называют цианкобаламином. Обычно витамин B_{12} входит в состав ферментов, их называют B_{12} -коферментами. В роли кофермента B_{12} выполняет функцию переносчика метильных групп. Образование и перенос метильных групп является существенным аспектом метаболизма всех клеток;

кофермент - В₁₂ участвует также в переносе ионов водорода:



Участвуя в этих процессах, кобальт влияет на обмен углеводов, белков, жиров и минеральный обмен. Одна из важнейших функций – влияние на процесс кроветворения. Недостаток витамина В₁₂ в организме приводит к возникновению пернициозной анемии. Часто этот вид анемии развивается у строгих вегетарианцев, т.к. в растениях В₁₂ содержится в очень небольших количествах. Долгое время никелю отводили незначительную роль в организме человека по сравнению с железом и кобальтом. Однако было установлено, что никель в виде Ni³⁺ входит в состав фермента уреазы, который катализирует гидролитическое расщепление мочевины с образованием двух молекул аммиака и молекулы углекислого газа. Кроме того, в опытах на цыплятах показано, что при дефиците никеля в рационе обнаруживается набухание митохондрий, нарушение функции клеточных мембран.

Токсическое действие кобальта и никеля

Данные о токсичности кобальта и никеля противоречивы. Некоторые авторы считают, что кобальт не токсичен, а никель – примесный токсичный элемент. Однако другие авторы полагают, что токсичность никеля очень низка и в организме животных и человека существуют гомеостатические механизмы, регулирующие его концентрацию.

Применение соединений кобальта в медицине

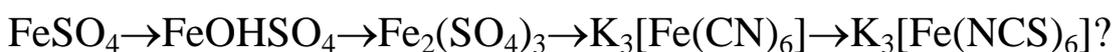
Cyancobalamini, Витамин B₁₂ – цианкобаламин. Применяется для лечения пернициозной анемии.

Вопросы и упражнения для самоподготовки

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? Рассмотрите гидролиз этой частицы с позиций протолитической теории кислот и оснований.
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 подуреакций.
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 уравнения реакций.
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. Почему нельзя получить иодид железа (III)?
12. Напишите уравнения двух реакций при помощи которых можно обнаружить ионы железа (III).
13. В чем заключается биологическая роль железа?
14. Какие препараты железа применяются в медицине?
15. В виде каких ионов в водных растворах существует Co(II) и Ni(II)? Какую окраску они имеют?
16. В чем особенность гидроксида кобальта (II)? Какие кислотно-основные свойства он проявляет?
17. Чем отличается гидроксид никеля (II) от гидроксида кобальта (II)?
18. Как получают гидроксиды кобальта (III) и никеля (III)?
19. Что произойдет, если к гидроксиду кобальта (III) прибавить серную кислоту? Напишите уравнение реакции.
20. В чем заключается биологическая роль кобальта и никеля?
21. При помощи каких реакций можно осуществить следующие превращения:



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)s²(n-1)p⁶(n-1)d¹⁰ns¹.

На величину энергии ионизации этих электронов значительное влияние оказывают эффекты экранирования и проникновения s-электронов к ядру. В результате этого энергия ns-электронов близка к энергии (n-1)d-электронов, поэтому два из десяти (n-1)d электронов могут участвовать в образовании химических связей. В соответствии с этим d-элементы этой группы проявляют степени окисления +1, +2, +3. Для меди наиболее характерна степень окисления +2, для золота +3, для серебра +1. Устойчивость степени окисления +1 у серебра объясняется тем, что конфигурация (n-1)d¹⁰ встречается уже у предшествующего 46 элемента - палладия. В результате проникновения ns-электрона к ядру эти элементы относятся к неактивным металлам и стоят в электрохимическом ряду напряжений после водорода. Уменьшение химической активности при переходе от меди к золоту объясняется эффектом проникновения ns-электрона под экран 4f¹⁴-электронов. Этим же объясняется склонность меди и ее электронных аналогов к образованию ковалентных связей.

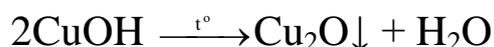
Медь (Cuprum)

Соединения меди (II)

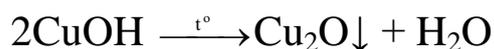
Ион меди относится к ионам с незавершенным d-подуровнем; в водных растворах образует аквакомплекс $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, окрашенный в голубой цвет. Эта окраска характерна для многих соединений меди (II). Из солей меди наибольшее значение имеет пентагидрат сульфата меди (II) образующий синие кристаллы. Получают его, действуя на медь разбавленной серной кислотой в присутствии окислителей (O_2 , 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):

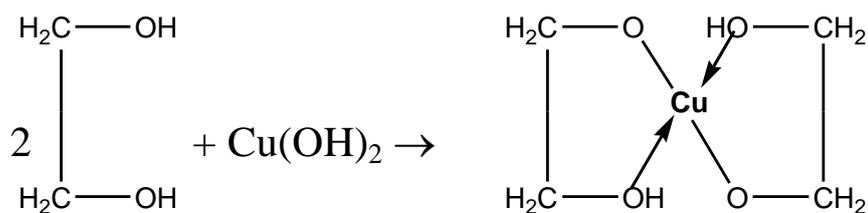


При взаимодействии с глюкозой в щелочной среде при нагревании происходит деструкция молекул глюкозы:



кирпично-красный

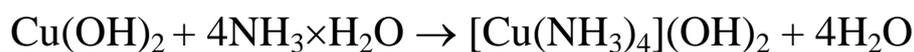
Гидроксид меди (II) легко растворяется в многоатомных спиртах с образованием хелатного комплекса синего цвета:



Действие концентрированного раствора гидроксида натрия приводит к образованию тетрагидроксокупрата (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. Теоретически следовало ожидать координационное число равное 6 и октаэдрическое расположение лигандов, однако, лиганды, расположенные вдоль оси Z, оказываются настолько удаленными от иона меди (II), что комплексы можно считать квадратными.

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



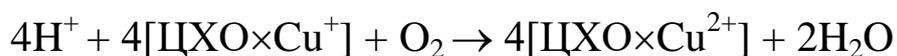
Соединения меди (I) неустойчивы; практическое значение имеет оксид меди (I), который применяется для получения окрашенных стекол и эмалей.

Обнаружение соединений меди

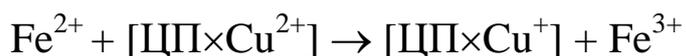
Летучие соли меди окрашивают пламя газовой горелки в интенсивно-голубой или зеленый цвет. Соли меди окрашивают раствор аммиака в темно-синий цвет.

Биологическая роль меди

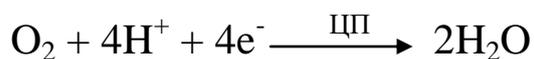
Медь является необходимым микроэлементом для нормальной жизнедеятельности животных и растений. В организм человека и высших животных медь поступает с пищей и всасывается в верхней части кишечника. Депонируется медь в печени, костном мозге, сером веществе головного мозга. Роль медьсодержащих соединений в организме человека многообразна: ускорение процессов обмена, усиление тканевого дыхания, ускорение процесса окисления глюкозы и др. Известно около 25 медьсодержащих белков и ферментов. Основные медьсодержащие ферменты: оксигеназы и гидроксилазы. К оксидазам относится такой важный дыхательный фермент как цитохромоксидаза (ЦХО), которая катализирует завершающий этап тканевого дыхания и осуществляет перенос электронов на кислород:



Исследованиями установлено, что другой медьсодержащий белок церулоплазмин (ЦП) участвует в окислении железа:



одновременно идет процесс окисления протонированных субстратов (RH) с образованием свободнорадикальных промежуточных продуктов: $\text{HR} \rightarrow \text{R} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ и восстановление кислорода до воды:

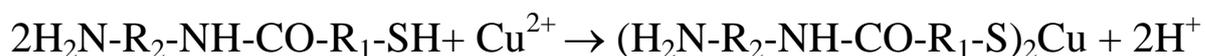


Кроме того, ЦП катализирует восстановление кислорода до воды, а также выполняет транспортную функцию, регулирует баланс меди и обеспечивает выведение избытка ее из организма.

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. Соединения меди, попадая в желудок, вызывают тошноту, рвоту, понос, гематурию, анемию, жировую инфильтрацию сердечной мышцы и дегенеративные изменения почек. Введение в организм сульфата меди (II) массой до 2 г вызывает отравление с возможным летальным исходом. 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 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

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) имеет псевдоблагородногазовую конфигурацию, характеризуется относительно низкой теплотой гидратации (-116 ккал/моль), поэтому образует непрочные аквакомплексы и гидролизу почти не подвергается. В растворах он бесцветен; окрашены лишь те соединения серебра (I), которые содержат окрашенный или легкополяризуемый анион (AgI , Ag_2CrO_4). Большинство солей серебра плохо растворяются в воде, что объясняется ковалентным характером связи. В комплексных соединениях орбитали серебра (I) находятся в состоянии sp -гибридизации, что соответствует линейной конфигурации и координационному числу 2. Соединения серебра чувствительны к свету, легко разлагаются с выделением металлического серебра:

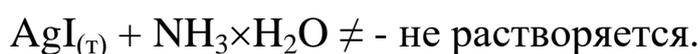
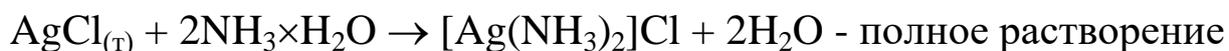


К растворимым соединениям серебра относятся нитрат AgNO_3 , перхлорат AgClO_4 , хлорат AgClO_3 и фторид AgF . Из них практическое значение имеет нитрат серебра (I), который получают растворением серебра в концентрированной азотной кислоте:

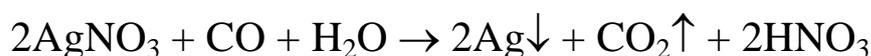


Нитрат серебра следует хранить в защищенном от света месте, в склянках из темного стекла.

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



Соединения серебра (I) - окислители, $E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,799\text{В}$



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 аммиаке.

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 Ag^+ как мягкая кислота реагирует с сульфидными и гидросульфидными (сульфгидрильными) группами серусодержащих белков - мягкими основаниями, 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.

Silver Nitrate, Argenti nitras (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 анализе для количественного определения хлоридов и бромидов, для обнаружения арсина (реакция Гутцайта). Однако, в виду значительного сокращения запасов серебра в последнее время применение его соединений ограничено.

Вопросы и упражнения для самоподготовки

1. Напишите электронные формулы атомов Cu, Ag, Au.
2. В чем их особенность? Какие степени окисления для них возможны, а какие характерны?
3. Напишите электронные формулы возможных ионов Cu, Ag, Au. Укажите тип их электронной конфигурации.
4. Охарактеризуйте гидроксид меди (II).
5. Чем объяснить, что во многих комплексных соединения меди (II) координационное число меди равно четырем, а не шести; приведите примеры КС меди (II) и уравнения реакции их получения.
6. Окислительные свойства соединений меди (II).
7. Соединения меди (I): гидроксид, соли. Получение, растворимость.

8. Обнаружение соединений меди.
9. Охарактеризуйте биологическую роль меди.
10. В чем проявляется токсичность соединений меди?
11. Какие соединения меди применяются в медицине и фармации?
12. Соединения серебра (I). Почему ион Ag^+ практически не подвергается гидролизу? Какие соли серебра (I) легко растворимы в воде?
13. Приведите формулы галогенидов серебра (I); какие из них и почему легко растворяются в воде и в концентрированном растворе аммиака? Напишите соответствующие уравнения реакций.
14. Напишите уравнения реакций, характеризующих окислительные свойства серебра (I).
15. Биологическая роль и токсичность соединений серебра.
16. Применение соединений серебра в медицине и фармации.

d-Элементы II группы

К d-элементам II группы ПС относятся цинк - Zn, кадмий - Cd, ртуть - Hg. Для их атомов характерна электронная конфигурация $...(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}ns^2$; предвнешняя псевдоблагородногазовая оболочка при ns^2 очень стабильна, поэтому Zn, Cd, Hg не образуют ионов с незавершенным d-подуровнем и к переходным металлам не относятся. Они проявляют степень окисления +2 (для ртути возможна степень окисления +1). Ионы, имеющие псевдоблагородногазовую конфигурацию, характеризуются большой энергией гидратации (-437 ккал/моль у Cd и -492 ккал/моль у Zn) и

поляризующим действием, поэтому в водных растворах подвергаются гидролизу; ионы в растворах бесцветны, поэтому соединения этих элементов не окрашены (исключение - оксид, сульфид, йодид ртути (II)).

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы у Zn и Cd отрицательные; Hg характеризуется положительным стандартным окислительно-восстановительным потенциалом, поэтому относится к полублагородным металлам. В комплексных соединениях орбитали атомов Zn, Cd и Hg находятся, как правило, в состоянии sp^3 -гибридизации, для них характерно координационное число 4 и тетраэдрическая конфигурация комплексных соединений. У этих элементов проявляется тенденция к образованию ковалентных связей.

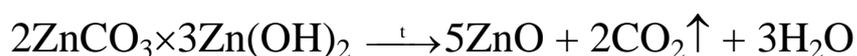
Цинк (Zincum)

Соединения цинка

Из соединений цинка наиболее важными являются оксид и сульфат.

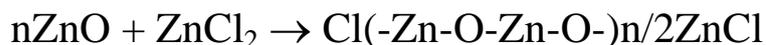
Оксид цинка

Получают ZnO по реакции:



ZnO - белый порошок, желтеющий при нагревании, что объясняется усилением поляризующего действия иона цинка на оксид ион, что приводит к деформации электронной оболочки кислорода. При охлаждении возвращается белая окраска. Эта особенность позволяет отличить ZnO от других белых оксидов и

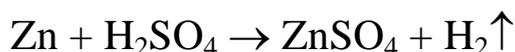
солей. Оксид цинка может образовывать неорганический полимер при взаимодействии с концентрированным раствором $ZnCl_2$:



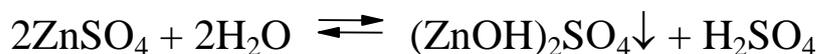
Продукт полимеризации известен в стоматологии как зубной цемент. Оксид цинка амфотерен; ему соответствует амфотерное основание $Zn(OH)_2$, растворяясь в щелочах, он образует гидроксокомплексы $Na[Zn(OH)_3]$ или $Na_2[Zn(OH)_4]$; при растворении в аммиаке образует аммиачный комплекс $[Zn(NH_3)_4](OH)_2$

Сульфат цинка - $ZnSO_4 \times 7H_2O$

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

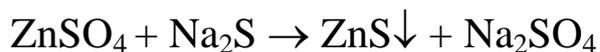


Но обычно сульфату гидроксицинка приписывают формулу $3Zn(OH)_2 \times ZnSO_4 \times 4H_2O$

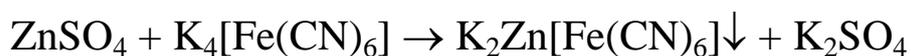
Обнаружение соединений цинка

При взаимодействии растворимых солей цинка с сульфид-ионами в нейтральной среде выпадает белый осадок сульфида цинка, который нерастворим в уксусной кислоте, но растворим в

хлороводородной кислоте:



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

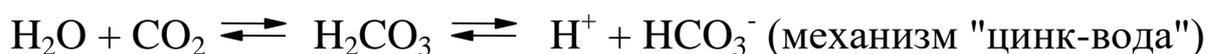


При сжигании полоски фильтровальной бумаги, смоченной раствором ZnSO_4 и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, образуется цинкат кобальта (зелень Ринмана), окрашенный в зеленый цвет:



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. Участие цинка в этих процессах объясняется постоянством его степени окисления. Одним из наиболее изученных металлоферментов, в активный центр которых входит ион Zn^{2+} , является карбоангидраза. Существует две теории механизма действия фермента в процессе обратимой гидратации оксида CO_2 : механизм "цинк-гидроксид" и механизм "цинк-вода". Если реакцию проводить вне организма, т.е. в отсутствие фермента, то скорость реакции равна $0,03 \sim \text{с}^{-1}$, а в присутствии катализатора $\sim 10^6 \sim \text{с}^{-1}$:





Согласно механизму "цинк-вода" ион Zn^{2+} связывает молекулы воды в комплекс $\text{Zn}^{2+} \leftarrow \text{OH}_2$ теряет протон, образуя $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{OH}^-$, гидроксид-ион этой частицы присоединяется к CO_2 . Таким образом, роль Zn^{2+} в этом ферменте состоит в создании атакующего основания Льюиса. Другой важный цинксодержащий фермент - карбоксипептидаза (КОП) катализирует гидролиз пептидных связей:



Кроме того, цинк входит 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 и 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

Zinc Oxide, 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.

Zinc Sulfate, Zinci sulfas (ZnSO₄×7H₂O) - цинка сульфат. Применяется в виде растворов как вяжущее и антисептическое средство в глазной практике и урологии.

Кадмий (Cadmium)

По свойствам кадмий и его соединения похожи на цинк. Соединения кадмия в медицине и фармации практического значения не имеют.

Интересен сульфид CdS - канареечно-желтого цвета, он входит в состав желтых и оранжевых пигментов. Хлорид кадмия характеризуется ковалентным типом связи, неэлектролит.

Ртуть (Hydrargyrum, Mercurium)

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

Соединения ртути (II)

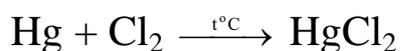
Оксид ртути (II) HgO. Получают, действуя на хлорид ртути (II) щелочью:



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



Хлорид ртути (II) HgCl_2 относится к неэлектролитам. Получают при нагревании до 335-340°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 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 амидохлорида ртути (II):



С йодид-ионом Hg^{2+} образует нерастворимый йодид HgI_2 , который выпадает в виде желто-оранжевого осадка, растворимого в избытке йодида калия с образованием тетрайодомеркурата (II) калия:



Щелочной раствор тетраидомеркурата (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 Hg_2^{2+} , в котором каждый ион ртути имеет конфигурацию: $(18+2)e^-$.

Ион легко диспропорционирует:



$$K = \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}_2^{2+}]} = 6,0 \times 10^{-3}$$

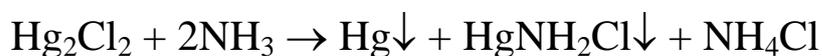
Из значения константы равновесия следует, что ион Hg_2^{2+} устойчив в узких пределах. При добавлении реагентов, которые связывают ионы Hg_2^{2+} в прочное комплексное или малорастворимое соединение, происходит смещение равновесия вправо. Поэтому многие соединения ртути (I) получить нельзя:



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:



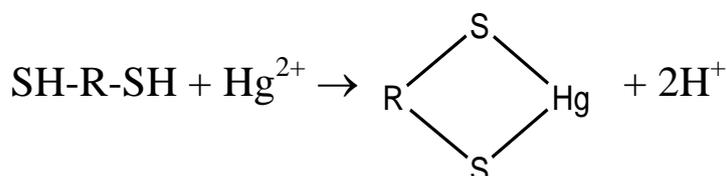
Биологическая роль ртути и ее соединений

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 подвергаются каталитическому окислению до Hg^{2+} . Ион ртути (II) является очень мягкой кислотой, поэтому легко вступает в реакции с сульфгидрильными (SH-) группами белков - мягкими основаниями.

Образуются прочные нерастворимые соединения:



Это приводит к инактивации ферментов и денатурации белков. Особой токсичностью обладают растворимые соединения ртути с ковалентной связью: сулема, метилртуть CH_3Hg^- , 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. Применяют как антисептическое средство в виде мазей в глазной практике и при заболеваниях кожи.

Hydrargyri amidochloridum (HgNH₂Cl) - ртути амидохлорид. Применяют в виде мазей при пиодермиях кожи.

Hydrargyri chloridum (HgCl₂) - ртути дихлорид (сулема). Применяют в виде раствора (1:1000) для дезинфекции одежды, предметов ухода за больными.

Работать с соединениями ртути в виду их высокой токсичности надо очень осторожно.

Применение соединений ртути в фармации

Реактив Несслера (раствор тетраयोмеркурата (II) калия K₂[HgI₄] и гидроксида калия) используют для обнаружения следовых количеств аммиака и ионов аммония.

Вопросы и упражнения для самоподготовки

1. Охарактеризуйте положение Zn, Cd и Hg в ПС. Напишите

электронные формулы их атомов. Какие ионы они образуют?

2. Почему Zn, Cd и Hg не относят к переходным металлам?
3. Соединения цинка: оксид, гидроксид, их амфотерность.
4. Комплексные соединения цинка: гидроксокомплекс, аммиакат, получение, окраска.
5. Обнаружение соединений цинка.
6. Биологическая роль цинка.
7. Токсичность соединений цинка.
8. Применение соединений цинка в медицине и фармации.
9. Биологическая роль и токсическое действие соединений кадмия.
10. Соединения ртути (II): оксид, получение, свойства.
11. Хлорид ртути (II): получение, растворимость, гидролиз, фотолиз, аммонолиз.
12. Комплексные соединения ртути (II) с иодид-, цианид- и другими ионами. Реактив Несслера.
13. Соединения ртути (I). Строение иона Hg_2^{2+} . Равновесие в системе
$$\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{Hg}^{2+}$$
14. Нитрат и хлорид ртути (I), получение, свойства.
15. Реакция диспропорционирования соединений ртути (I).
16. Обнаружение соединений ртути.
17. 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. p-Элементы образуют три типа ионов: благородногазовые (Cl^- ; Br^- ; I^- ; S^{6+} ; P^{5+} ; Al^{3+}), ионы с конфигурацией $(18+2)e^-$ или $(8+2)e^-$ - Pb^{2+} ; Bi^{3+} ; As^{3+} ; P^{3+} и т.д., ионы псевдоблагородногазовые (As^{5+} ; Bi^{5+} ; Sn^{4+} ; Pb^{4+} и т.д.).

Ионы p-элементов хромофорными свойствами не обладают, поэтому большинство их соединений с неокрашенными анионами, или катионами в растворах бесцветны. Многие соединения p-элементов являются лекарственными препаратами, некоторые высокотоксичны. Среди p-элементов жизненноважными 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.

p-Элементы III группы

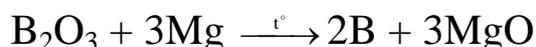
К p-элементам III группы относятся бор - (B), алюминий - (Al) и элементы подгруппы галлия: галлий - (Ga), индий - (In), таллий - (Tl). Для них характерна электронная конфигурация валентного слоя

...ns²np¹. Атомы этих элементов могут проявлять степень окисления (с.о.) + 3, для элементов подгруппы галлия характерна также с.о. +1. Проявляя с.о. +3 образуют ионы благородно-газового типа В³⁺ - 1s² (гелиевая оболочка) Al³⁺ - ...2s²2p⁶ и др. В пределах подгруппы происходит немонотонное 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 (H₃BO₃); бура (Na₂B₄O₇×10H₂O), боркальцит (CaB₄O₇×10H₂O).

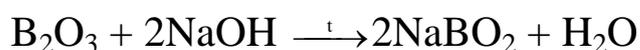
Получение:



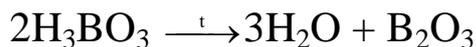
Бор (эл. ф. В - 1s²2s²2p¹) проявляет постоянную с.о. + 3 (В³⁺ 1s²). Для бора характерна sp²-гибридизация атомных орбиталей, в соединениях с водородом (В₂Н₆ - диборан) наблюдается sp³-гибридизация, связь трехцентровая.

Соединения бора

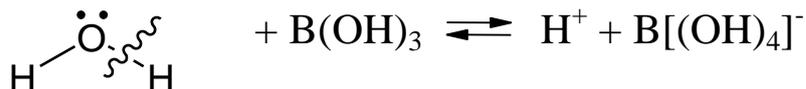
Оксид бора В₂О₃. Стекловидная, гигроскопичная масса, поглощает влагу, проявляет только кислотные свойства, взаимодействует со щелочами:



Получение:



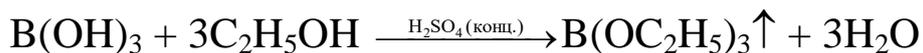
Борная кислота H_3BO_3 . Борная кислота известна в трех формах: метаборная (HBO_2), тетраборная ($\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$) и наиболее устойчивая ортоборная (H_3BO_3) кислоты. Борная кислота очень слабая ($K_1=6 \times 10^{-10}$), является кислотой Льюиса:



Получение:

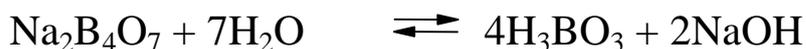
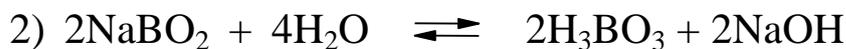
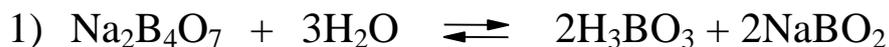


Качественная реакция:



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:



Метабораты (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 комплексы. При попадании в организм вызывает тошноту, оказывает вредное действие на ЦНС, симптомы которого описаны под названием "боризм".

Лекарственные препараты

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

Sodium Tetraborate, Natrii tetraboras (Borax) $Na_2B_4O_7 \times 10H_2O$ - декагидрат тетрабората натрия, 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 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) обусловлено тем, что при гидролизе наряду с борной кислотой образуется щелочь (NaOH), которая обладает также антисептическим действием. При воздействии щелочей на микробные клетки происходит осаждение клеточных белков и вследствие этого гибель микроорганизмов.

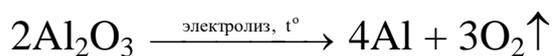
Применение соединений бора в фармации

В фарманализе используется борная кислота и бура, последняя в аналитической практике для приготовления буферных растворов.

Алюминий (Aluminium)

В природе в свободном виде не встречается, самый распространенный металл в земной коре (содержание 8%). Основные минералы и руды: бокситы ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), корунд (Al_2O_3) с примесями оксидов Cr, Ti, Fe образуют драгоценные камни (сапфиры, рубины), нефелины, глины ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), алюмосиликаты ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), криолит (Na_3AlF_6)

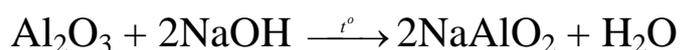
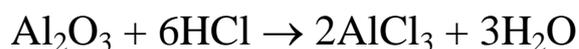
Получение: электролизом расплава оксида в присутствии криолита ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$):



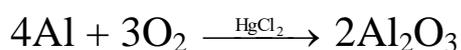
Алюминий (эл. ф. Al - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$) имеет постоянную с.о. + 3, образует ион (Al^{3+} - $1s^2 2s^2 2p^6$), для Al^{3+} характерна sp^2 -гибридизация. Молекулы, содержащие Al^{3+} , плоскостные, угол связи 120° .

Соединения алюминия

Оксид алюминия Al_2O_3 - белый рыхлый порошок нерастворим в воде, обладает амфотерными свойствами, реагирует с кислотами и щелочами:

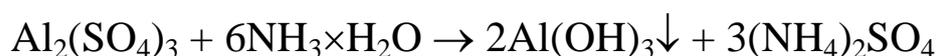


Получение:

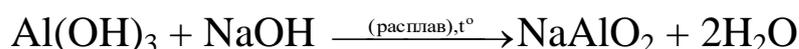
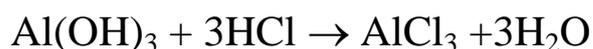


Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$

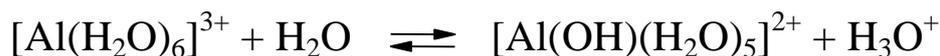
Получение:



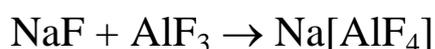
Свойства: $\text{Al}(\text{OH})_3$ - белый рыхлый порошок нерастворим в воде, обладает амфотерными свойствами, реагирует с кислотами и щелочами:



Гидролиз с позиций протолитической теории:



Ионы Al^{3+} склонны к образованию аквакомплексов, координационное число Al^{3+} равно 6 или 4. Для катионных солей характерны электрондефицитные свойства, они типичные кислоты Льюиса:



Галогениды склонны к димеризации с образованием 3-х центральной связи (sp^3 -гибридизация):



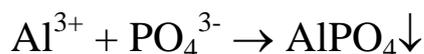
Ион алюминия обнаруживают с помощью реакции пиролиза. Смоченное раствором нитрата кобальта (II) небольшое количество гидроксида алюминия образует после прокаливания плаву, окрашенный в синий цвет вследствие образования метаалюмината кобальта(II) (тенаровой сини) - $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$:



Биологическая роль алюминия

Алюминий относится к примесным микроэлементам, концентрируется в сыворотке крови, легких, печени, костях, почках, ногтях, волосах. Суточное потребление алюминия человеком составляет 47 мг. Биологическая роль алюминия связана главным образом с образованием комплексных соединений с

кислородсодержащими лигандами и образованием нерастворимых фосфатов:



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 NH_2 -группы).

Лекарственные препараты

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

Almagel (альмагель). Состав: $\text{Al}(\text{OH})_3$; 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

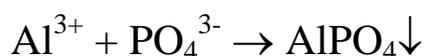
спринцеваний при воспалительных заболеваниях слизистых оболочек и кожи.

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 (H_3O^+), 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 алюминиевокалиевых квасцов ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$) 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 используются белая глина [$\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ 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 I и II степени активности.

Вопросы и упражнения для самоподготовки

1. Охарактеризуйте положение бора и алюминия в периодической системе.
2. Напишите электронные формулы атомов В и Al и возможных ионов, укажите тип оболочки.
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. Какова 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 $\text{Al}(\text{OH})_3$ с позиций теории Аррениуса и протолитической теории кислот и оснований.
10. Какие типы солей может образовать ион Al^{3+} , какие из них устойчивы в кислой и щелочной среде, 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 и 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 полуреакций:



15. Какова биологическая роль алюминия и чем обусловлена его токсичность?

16. Какие соединения алюминия применяются в качестве лекарственных препаратов? Опишите химические основы их действия.

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 со с.о. +2. В соединениях с водородом и металлами углерод и кремний проявляют с.о. -4 (CH_4 - метан; SiH_4 - силан; Al_4C_3 - карбиды; Mg_2Si - силициды). В пределах подгруппы происходит немонотонное изменение радиуса атома, усиление металлических свойств: углерод и кремний - типичные неметаллы, германий, олово и свинец - металлы с амфотерными свойствами.

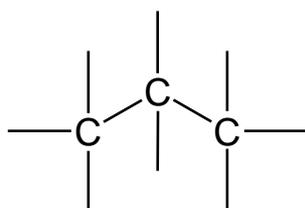
Углерод (*Carboneum*)

Содержание в земной коре 0,14%, в атмосфере - 0.03% (CO₂). В природе встречается как в свободном состоянии, так и в виде неорганических соединений (CO₂, CaCO₃) и многочисленных органических соединений. Для углерода характерны две природные аллотропные модификации: алмаз и графит и две синтетических: карбин (-C≡C-C≡C-) и поликумулен (=C=C=C=).

Электронная конфигурация атома углерода (C) имеет особенности:

1. равенство числа валентных орбиталей числу валентных электронов (4);
2. близость расположения валентных электронов к ядру;

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 углерод чаще всего находится в возбужденном состоянии, для него в различных химических соединениях характерны 3 типа гибридизации атомных орбиталей.

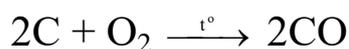
Тип гибридизации	Строение молекул	Примеры соединений
sp^3	тетраэдрическое	алмаз, CH_4 , $CNaI$
sp^2	треугольное	графит, C_2H_4 , CO_3^{2-}
sp	линейное	карбин, C_2H_2 , CO_2 , CS_2

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

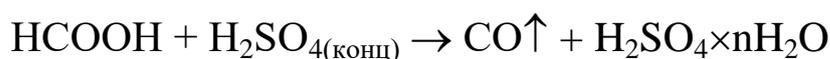
Соединения углерода

СО - оксид углерода (II), угарный газ

Получение: в промышленности:

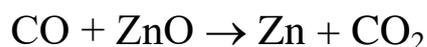


в лаборатории



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

1. Реакции восстановления:



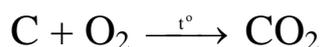
2. Реакции присоединения:



3. Реакции комплексообразования: CO является активным донором электронных пар, выступает в роли лиганда, образуя карбонилы металлов: $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$; $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$; $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$.

CO_2 - оксид углерода (IV), углекислый газ

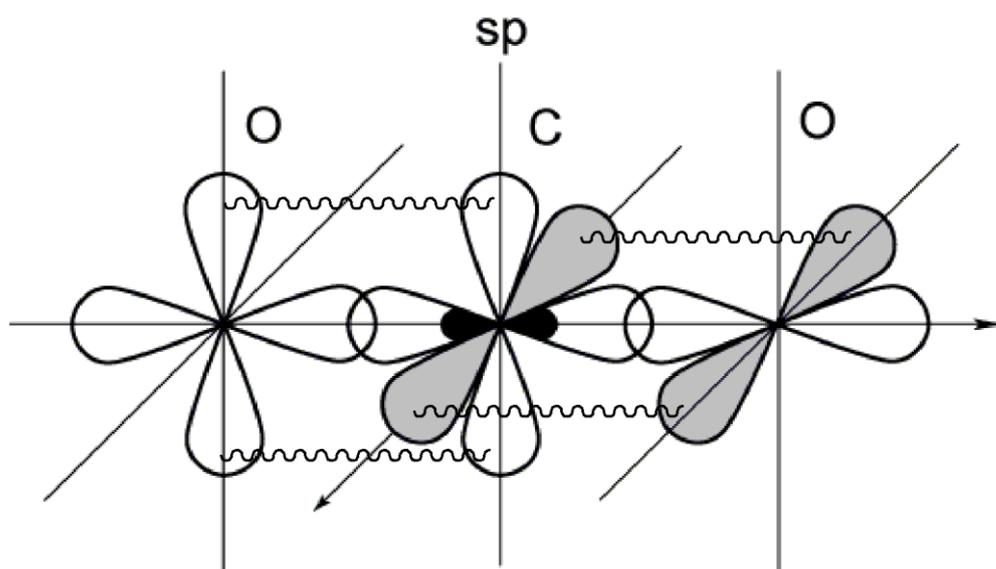
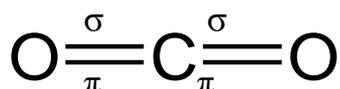
Получение - в промышленности:



в лаборатории:

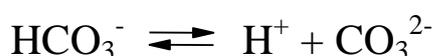


Строение молекулы CO_2 :

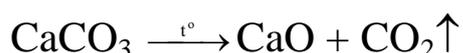


В молекуле CO_2 две σ - и две π -связи; валентный угол - 180° , молекула линейная, так как орбитали атома углерода находятся в состоянии sp -гибридизации, неполярная - молекула имеет симметричное строение.

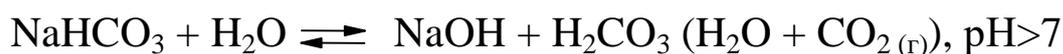
По физическим свойствам газ, без цвета, запаха, кислого вкуса, легко сжижается под давлением и при охлаждении переходит в твердое состояние (сухой лед). Последний широко используется как хладагент. CO_2 - типичный кислотный оксид, взаимодействуя с водой образует слабую угольную кислоту (H_2CO_3), которая существует только в водном растворе:



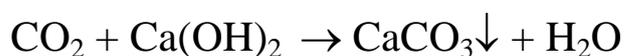
Соли угольной кислоты: средние (нормальные) - карбонаты. Представители: Na_2CO_3 (кальцинированная сода); $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$ (кристаллическая сода); K_2CO_3 (поташ); CaCO_3 (мел, мрамор, известняк); MgCO_3 (магнезит). Кислые соли - гидрокарбонаты: NaHCO_3 (питьевая сода); и др. Для карбонатов и гидрокарбонатов характерно термическое разложение:



Карбонаты и гидрокарбонаты в водных растворах подвержены гидролизу:



Качественная реакция на CO_3^{2-} и CO_2 :



Происходит помутнение раствора (CaCO_3) с последующим растворением осадка и образованием растворимой соли: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

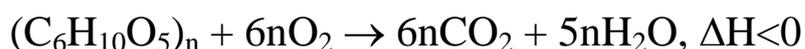
Биологическая роль углерода

Углерод является органогеном 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 (С) - 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_3) - 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_2 и 93% O_2 . Применяют в хирургической практике для стимуляции дыхания во время наркоза.

Химизм антацидного действия NaHCO_3 основан на реакции нейтрализации избытка соляной кислоты желудочного сока:



Отрицательные побочные эффекты связаны с тем, что выделяющийся углекислый газ (CO_2) усиливает раздражение рецепторов слизистой оболочки желудка и вызывает вторичное усиление секреции желудочного сока.

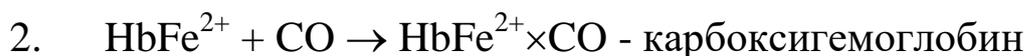
Антисептическое действие NaHCO_3 объясняется тем, что в водной среде происходит постепенный гидролиз с образованием щелочи (NaOH), при воздействии которой на микробные клетки происходит осаждение клеточных белков и гибель микроорганизмов.

Токсичность соединений углерода

Среди неорганических соединений углерода наиболее токсичен СО оксид углерода (II) (угарный газ). Являясь мягким основанием (м.о.), он способен к образованию прочных комплексных соединений с катионами d-металлов, в частности с ионом Fe^{2+} - мягкой кислотой (м.к.), содержащемся в гемоглобине:



м.к ж.о.



м.к. м.о.

Образующийся комплекс карбоксигемоглобина в 300 раз более прочен, чем комплекс оксигемоглобина. Это приводит к снижению 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.

Фарманализе используются Na_2CO_3 и NaHCO_3 .

Кремний (Silicium)

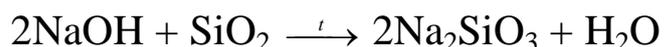
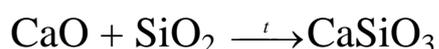
В природе в свободном виде не встречается. Содержание в земной коре 27,6%, самый распространенный элемент после кислорода. Наиболее распространены соединения: кремнеземы в виде SiO_2

(песок, кварц, алюмосиликаты: каолин ($\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$), полевой шпат ($\text{K}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 6\text{SiO}_2$), нефелин ($\text{Na}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$), асбест ($3\text{MgO} \times 2\text{SiO}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$).

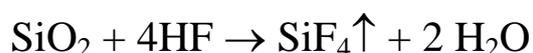
Кремний (эл. ф.) Si - $1s^2 2s^2 3p^6 3s^2 3p^2$. Наиболее устойчива с.о. +4 (SiO_2), менее устойчива с.о. +2 (SiO) или -4 (SiH_4 - силан).

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:

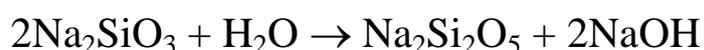


Реагирует с фтороводородной кислотой (реакция травления стекла):



Кремниевая кислота очень слабая кислота, не имеет даже кислого вкуса, существует в виде неорганического полимера (гель $x\text{SiO}_2 \times y\text{H}_2\text{O}$). Для мономерных структур кремниевой кислоты характерно три основных формы: наиболее устойчивая метакремниевая (H_2SiO_3), метадиокремниевая ($\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) и ортокремниевая (H_4SiO_4).

Соли: Силикаты. Наиболее распространены природные силикаты (алюмосиликаты, глины, каолин и др.). Большая часть силикатов не растворяется в воде. Среди силикатов, растворимых в воде известны K_2SiO_3 и Na_2SiO_3 . Они подвержены гидролизу:



Силикаты входят в состав стекла и цемента:



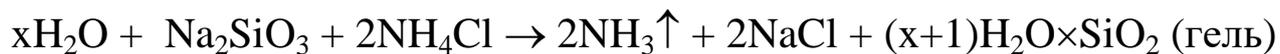
Тугоплавкое стекло: $K_2O \times CaO \times 6SiO_2$

Хрустальное стекло: $Na_2O \times PbO \times 6SiO_2$

Цемент (искусственный камень) общая формула:

$xCaSiO_3 \times yCa_2SiO_4 \times zCa_3(AlO_3)_2$ получают спеканием специальных глин (мергеля) с песком и известняком.

Качественная реакция на силикаты:



Из алюмосиликатов большое значение имеют цеолиты, состав которых выражается общей формулой $Me_x \text{Э}_y O_z \times nH_2O$, где: Me - Ca, Na, K; Э - Si, Al в переменном соотношении. Цеолиты способны обменивать воду на другие вещества (NH_3 , спирт и др.), поэтому они используются в качестве так называемых молекулярных сит.

Кремнийорганические соединения (силиконы) являются производными ортокремниевой кислоты H_4SiO_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 и 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 ($Mg_2Si_3O_8 \times nH_2O$ - 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 ($Al_2O_3 \times 4SiO_2 \times H_2O$) - бентонит и **Talcum** ($3MgO \times 4SiO_2 \times H_2O$) – 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.

Олово (Stannum)

В природе в свободном виде не встречается. Содержание в земной коре 0,04%. Наиболее распространенное природное соединение SnO_2 - оловянный камень или кассетерит.

Электронная формула Sn - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$. Олово имеет две устойчивые с.о. +2 (эл. ф. Sn^{2+} - $\dots 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$ - ион с неподеленной электронной парой на ns-подуровне) и +4 (эл. ф. Sn^{4+} - $\dots 4s^2 4p^6 4d^{10}$ - ион псевдоблагородногазового типа), наиболее устойчивой является с.о. +4

Соединения олова (II)

SnO - оксид олова (II) темно-бурый порошок, **Sn(OH)₂** - гидроксид олова (II) - белый порошок, не растворим в воде, взаимодействуют с кислотами и щелочами, обладают амфотерными свойствами, с преобладанием основных свойств.

Соли: катионные $\text{SnCl}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ и анионные Na_2SnO_2 (станниты) в расплавах. Растворимые соли в водных растворах гидролизуются:



Соединения олова (II) являются сильными восстановителями, окисляются до соединений Sn (IV):



Данная реакция является качественной на ион Sn^{2+} и ион Bi^{3+} (образуется черный осадок элементного висмута Bi).

Соединения олова (IV)

SnO₂ - оксид олова (IV) - белые кристаллы и Sn(OH)₄ - гидроксид олова (IV) - белый студенистый осадок обладают амфотерными свойствами, однако в отличие от соединений Sn²⁺ для оксида и гидроксида Sn⁴⁺ более характерны кислотные свойства.

Оловянная кислота H₂SnO₃ или полимерная форма nH₂O×mSnO₂ известны в виде двух модификаций α- и β-оловянных кислот, отличающихся друг от друга соотношением n и m и свойствами.

Соли: катионные SnCl₄×5H₂O, и анионные Na₂SnO₃×3H₂O (станнаты) в расплавах являются очень слабыми окислителями и практического значения не имеют.

Находит применение сульфид олова (IV), который получают по следующей схеме:



Применение

SnS₂ - сульфид олова (IV) - золотисто-желтого цвета (сусальное золото). Используется для позолоты икон и картин.

Биологическая роль олова неизвестна. Для организма соединения олова очень токсичны, поэтому они не применяются в медицинской практике. В фармакологии как реактив используется соль SnCl₂×2H₂O в качестве восстановителя.

Свинец (*Plumbum*)

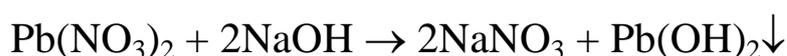
Содержание в земной коре 0,0016%. Минералы и руды: PbS - свинцовый блеск.

Электронная формула Pb - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^2$. Свинец имеет две устойчивые с.о. +2 (эл.ф. $Pb^{2+} \dots 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$ - ион с неподеленной электронной парой на ns-подуровне) и +4 (эл.ф. $Pb^{4+} \dots 5s^2 5p^6 5d^{10}$ - ион псевдоблагородногазового типа), наиболее устойчивой является степень окисления +2.

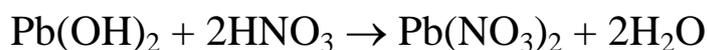
Соединения свинца (II)

PbO - оксид свинца (II), свинцовый глет - порошок красно-желтого цвета и **Pb(OH)₂** - гидроксид свинца (II) - не растворимы в воде взаимодействуют с кислотами и щелочами, обладают амфотерными свойствами с преобладанием основных.

Получение:

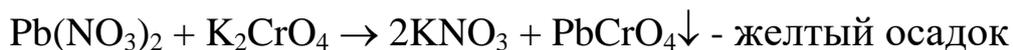
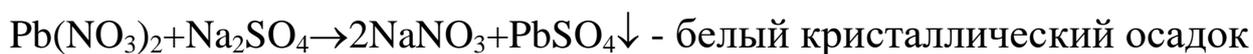
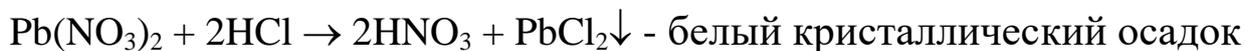


Свойства:



Соли: катионные $Pb(NO_3)_2$ и анионные Na_2PbO_2 (плюмбиты); в гидроксосолях, существующих в водно-щелочных растворах, для Pb^{2+} характерно к.ч. 4 - $Na_2[Pb(OH)_4]$. Растворимыми являются

следующие соли: нитрат $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и ацетат свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, остальные соли мало или не растворимы в воде, образуют осадки различного цвета, что используется в аналитической химии для обнаружения иона Pb^{2+} и некоторых анионов:

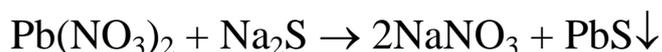


PbCl_2 и PbI_2 при нагревании растворяются в воде.

Растворимые соли свинца (II) подвержены гидролизу:



Качественная реакция на ион Pb^{2+} . Данная реакция является фармакопейной на ионы тяжелых металлов и их обнаружение в лекарственных препаратах:



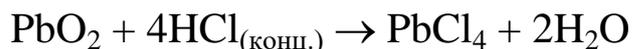
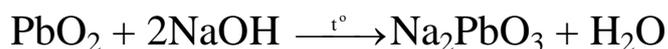
PbS - черный осадок не растворим в кислотах и щелочах, но растворим в азотной кислоте.



При этом наблюдается образование желтой опалесценции за счет выпадения в осадок элементарной серы.

Соединения свинца (IV)

PbO_2 - оксид свинца (IV) - темно бурый порошок, не растворим в воде, взаимодействует с кислотами и щелочами, обладает амфотерными свойствами с преобладанием кислотных свойств.



Соединения свинца (IV) являются сильными окислителями:



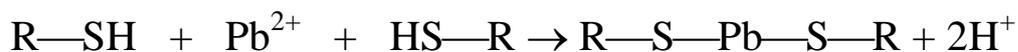
Жидкость над осадком окрашивается в малиновый цвет за счет образования перманганат-иона (MnO_4^-).

Данная реакция является качественной на оксид свинца (IV) и ионы марганца (II).

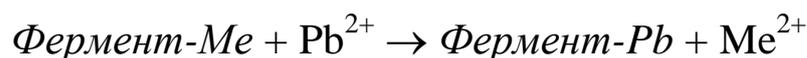
Соли: катионные PbCl_4 очень неустойчивые и легко восстанавливаются до PbCl_2 . Более устойчивы анионные соли Na_2PbO_3 (плюмбаты) и гидроксосоли $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$.

Токсичность соединений свинца

Токсическое действие ионов Pb^{2+} связано с тем, что они образуют очень прочные комплексы с сульфгидрильными группами белков:



Ионы Pb^{2+} также вытесняют ионы Me^{2+} (Mg^{2+} , Ca^{2+}), образуя более прочные комплексы, ингибируя металлоферменты:



Лекарственные препараты

Plumbi oxydum (PbO) - свинца окись. Применяют как антисеп-

тик в составе свинцового пластыря при гнойно-воспалительных заболеваниях кожи, фурункулезе, экземах, ожогах.

Plumbi acetas $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}\times 3\text{H}_2\text{O}$ - свинца ацетат, свинцовый сахар. Применяют наружно в виде водных растворов (0,25-2,5%) в качестве вяжущего средства при воспалительных заболеваниях кожи и слизистых оболочек.

Препараты свинца применяются только наружно. Антисептическое действие препаратов свинца связано с тем, что ионы Pb (II), вступая в реакции с цитоплазмой микробных клеток и тканей, образуют гелеобразные альбуминаты. В небольших дозах ионы Pb (II) оказывают вяжущее действие, вызывая гелефикацию белков. Образование гелей затрудняет проникновение микробов внутрь клеток и снижает воспалительную реакцию.

В фарманализе и аналитической практике соли $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{CH}_3\text{COO})\text{Pb}\times 3\text{H}_2\text{O}$ используются как реактивы.

Вопросы и упражнения для самоподготовки

1. Дайте общую характеристику р-элементов IV группы и охарактеризуйте их положение в периодической системе. Как изменяются их свойства с увеличением заряда ядра?
2. Напишите электронные формулы атомов углерода, кремния, германия, олова, свинца и их возможных ионов. Укажите типы оболочек ионов. Какие из них наиболее устойчивы?
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 оксида углерода (II). Как это влияет на химические свойства?
6. Чем обусловлена токсичность оксида углерода (II)?
7. Какими свойствами обладает оксид углерода (IV)? Что такое сухой лёд и CO₂-экстракты, где они используются?
8. Что образуется при взаимодействии оксида углерода (IV) с водой, с избытком и недостатком щелочи? Какие соединения образуются, их классификация и название?
9. Качественная реакция на карбонат-ион и оксид углерода (IV).
10. Составьте уравнение гидролиза карбонатов калия и аммония. В каком случае гидролиз идет до конца и почему?
11. Биологическая роль углерода и его круговорот в природе.
12. Какие соединения углерода используются как лекарственные препараты?
13. Напишите общие и структурные формулы кремниевых кислот. Особенности кремниевой кислоты. Что такое силикагель?
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. Обоснуйте, как изменяются кислотно-основные свойства оксидов Sn (II и IV) и Pb (II и IV). Напишите соответствующие уравнения реакций.
20. Качественные реакции на ионы Sn (II), Pb (II), PbO₂ и их использование в фармакоанализе.
21. Обоснуйте, почему в окислительно-восстановительных реакциях ионы Sn (II) и Pb (II) являются восстановителями, а соединения Sn (IV) и Pb (IV) только окислителями. Приведите примеры.
22. Закончите уравнения реакций, расставьте коэффициенты ионно-электронным методом:
- а) $\text{SnCl}_2 + \text{KBrO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{KBr} + \dots$
 - б) $\text{SnCl}_2 + \text{HgCl}_2 \rightarrow \text{Hg} + \dots$
 - в) $\text{PbO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \dots$
 - г) $\text{PbO}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}(\text{MnO}_4)_2 + \dots$
 - д) $\text{C} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} \rightarrow \text{SO}_2 + \dots$
 - е) $\text{CO} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \dots$
 - ж) $\text{Si} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{SiO}_3 + \dots$
23. Чем обусловлена токсичность соединений свинца и олова?
24. Напишите формулы, русские и латинские названия лекарственных препаратов содержащих свинец, опишите химические основы их лечебного действия.

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

Для атомов р-элементов V группы характерна электронная конфигурация валентного слоя $\dots ns^2 np^3$. Атомы этих элементов могут проявлять степень окисления +5; +3 и -3, азот проявляет и другие степени окисления +1, +2, +4, -1, -2. Проявляя с.о. +5 и -3, образуют ионы благородногазового или псевдоблагородногазового типа, для с.о. +3 характерны ионы с неподеленной электронной парой в ns-подуровне.

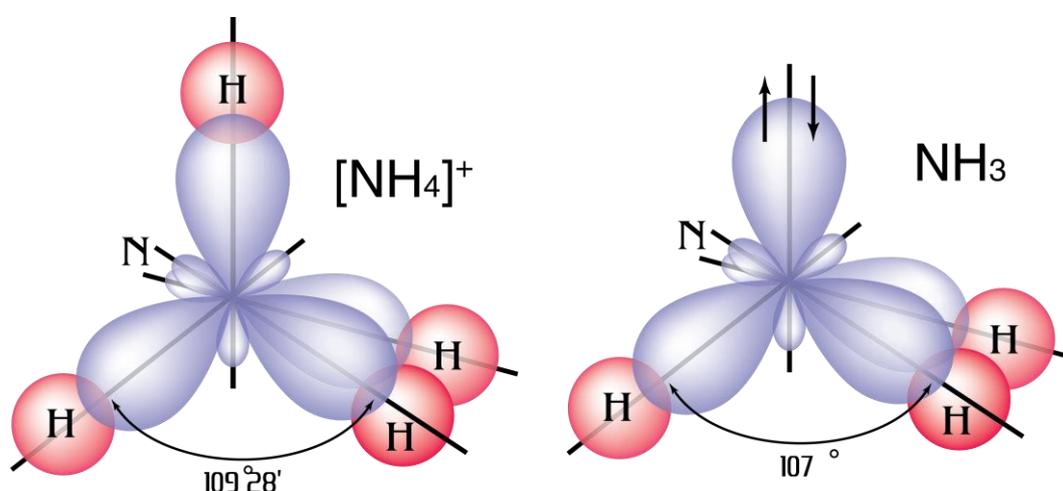
Азот (Nitrogenium)

Содержание азота в земной коре составляет 0,04%. В природе встречается как в свободном состоянии (в виде молекулярного азота (N₂) входит в состав воздуха - 78%), так и в виде неорганических соединений: NaNO₃ (чилийская селитра), KNO₃ (индийская селитра) и органических соединений (амины, аминокислоты, белки и др).

Электронная конфигурация атома N - $1s^2 2s^2 2p^3$, наиболее устойчивые с.о. в соединениях с кислородом +3 (N⁺³ - $1s^2 2s^2$ -) и +5 (N⁺⁵ -

$1s^2$), с водородом и металлами (нитриды) -3 ($N^{-3} - 1s^2 2s^2 2p^6$). Типы ионов: N^{+5} - благородногазовый - гелиевый; N^{+3} - с неподеленной электронной парой в ns -подуровне. Максимальная валентность (ковалентность) равна четырем (IV), так как у азота отсутствует d -подуровень и электронная пара на $2s^2$ не может быть распарена.

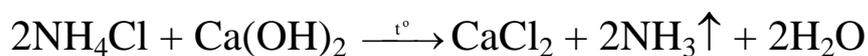
Соединения азота с водородом



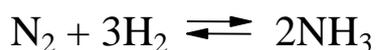
NH_3 - аммиак, газ без цвета с характерным запахом ($t_{\text{кип.}} - 33^\circ C$; $t_{\text{пл.}} - 77^\circ C$)

Получение:

лабораторный способ



промышленный способ



Для сдвига равновесия в сторону образования NH_3 процесс проводят при $t = 500^\circ C$; $p - 200$ атм, при участии катализаторов - Fe; Al; K.

В молекуле NH_3 связи сильно поляризованы, молекула является диполем ($\mu=1,48 \text{ D}$), с молекулами воды NH_3 образует водородные связи, поэтому аммиак хорошо растворим в воде:

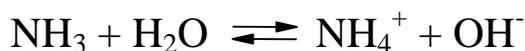


При н.у. 1 объем воды растворяет ~ 1200 объемов NH_3 . Молекулы NH_4OH не существуют, их образование предположил С. Аррениус для объяснения основных свойств аммиака. По его теории это слабое основание:



$$K_p = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Более правильно объясняет основные свойства аммиака протолитическая теория кислот и оснований:



Молекулы аммиака в жидком аммиаке могут подвергаться автопротолизу:

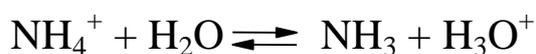
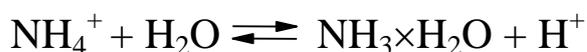


Т.е. с позиций протолитической теории кислот и оснований, NH_3 - амфолит.

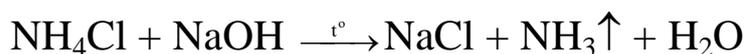
При взаимодействии NH_3 с кислотами образуются соли аммония:



Ион аммония подвергается гидролизу:

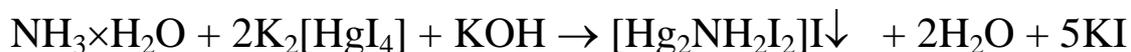


Качественная реакция на ион NH_4^+ и NH_3 :



NH_3 окрашивает влажную красную лакмусовую бумагу в синий цвет.

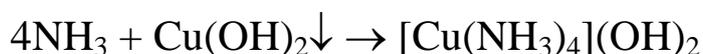
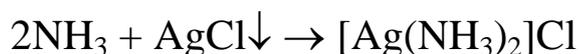
С реактивом Несслера:



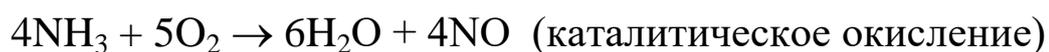
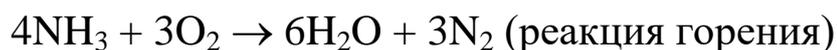
желто-бурый осадок

Для аммиака характерны три типа химических реакций:

1) Комплексообразования, образуются аммиакаты:



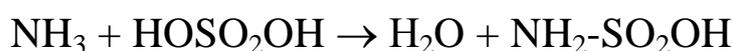
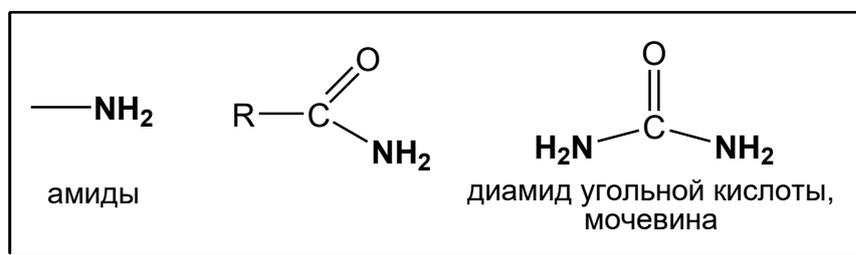
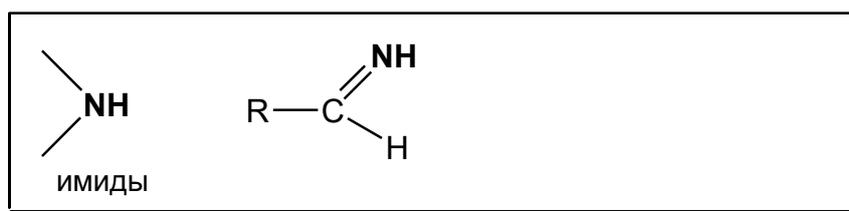
2) окисления:



3) замещение атомов Н в молекуле аммиака

NaNH_2 - амиды; Na_2NH - имиды; AlN - нитриды.

Производные (замещенные) аммиака:

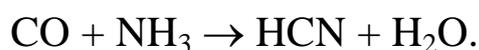


$\text{NH}_2\text{-SO}_2\text{OH}$ - сульфаниламид - является составной частью сульфаниламидных препаратов (стрептоцид, фталазол, сульфацил и др.)

$\text{NH}_2\text{-NH}_2$ - диамид (гидразин); -NH-NH_2 - гидразид. Производные - противотуберкулезные препараты (тубазид, фтивазид).

$\text{NH}_2\text{-OH}$ - гидроксилламин; $>\text{N-OH}$ - оксимы.

Цианиды:



HCN - циановодородная (синильная) кислота. Соли - цианиды (KCN ; NaCN) - сильные яды, подвержены гидролизу по аниону:



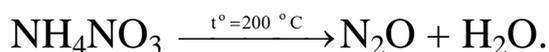
Цианид-ионы являются активными донорами электронных пар, входят в состав цианидных комплексных соединений: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Соединения азота с кислородом

Оксиды:

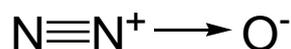
1. N_2O - оксид азота (I), закись азота, веселящий газ.

Получение:



N_2O - газ, без цвета и запаха, сладковатого вкуса, растворим в воде, но с ней химически не реагирует, относится к безразличным (несолеобразующим) оксидам.

Структурная формула:



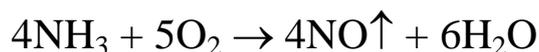
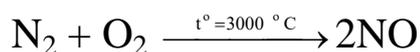
2. *NO* - оксид азота (II).

Получение:

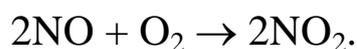
а) в лаборатории



б) в промышленности

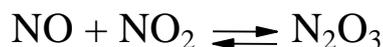


Газ без цвета, запаха, безразличный (несолеобразующий) оксид, легко окисляется кислородом:



3. *N₂O₃* - оксид азота (III), азотистый ангидрид.

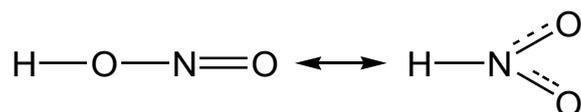
Получение:



Оксид азота (III) - жидкость темно-синего цвета. Это солеобразующий оксид, реагирует с водой, образуя слабую азотистую кислоту ($K_a=6 \times 10^{-4}$), существующую только в водных растворах, она не устойчива, легко разлагается:



Образует две таутомерные формы:



Соли азотистой кислоты - нитриты подвержены гидролизу по аниону:



Нитрит-ион имеет угловую форму, угол связи 120° , орбитали азота находятся в sp^2 -гибридизации:



Применяется в фармации (в синтезе лекарственных веществ), в производстве азокрасителей (метилоранж и др.).

Для соединений азота (III) характерна окислительно-восстановительная двойственность:



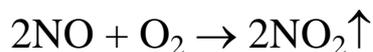
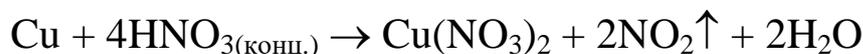
Качественная реакция на ион NO_2^- :



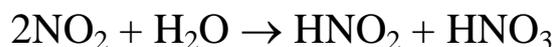
NH_3 обнаруживают по реакции с реактивом Несслера.

4. NO_2 - оксид азота (IV), бурый газ.

Получение:



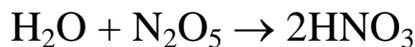
Газ бурого цвета, обладающий характерным запахом, сильный окислитель, при охлаждении превращается в димер N_2O_4 , а, реагируя с водой, образует две кислоты - азотистую (HNO_2) и азотную (HNO_3):



5. N_2O_5 - оксид азота (V), азотный ангидрид.



Оксид азота (V) - бесцветные кристаллы, жадно поглощающие влагу, реагируют с водой с образованием азотной кислоты (HNO_3):



Азотная кислота (HNO_3)

Получение:

в лаборатории:



в промышленности существуют два способа:

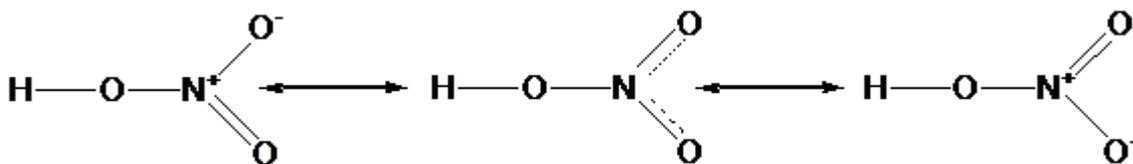
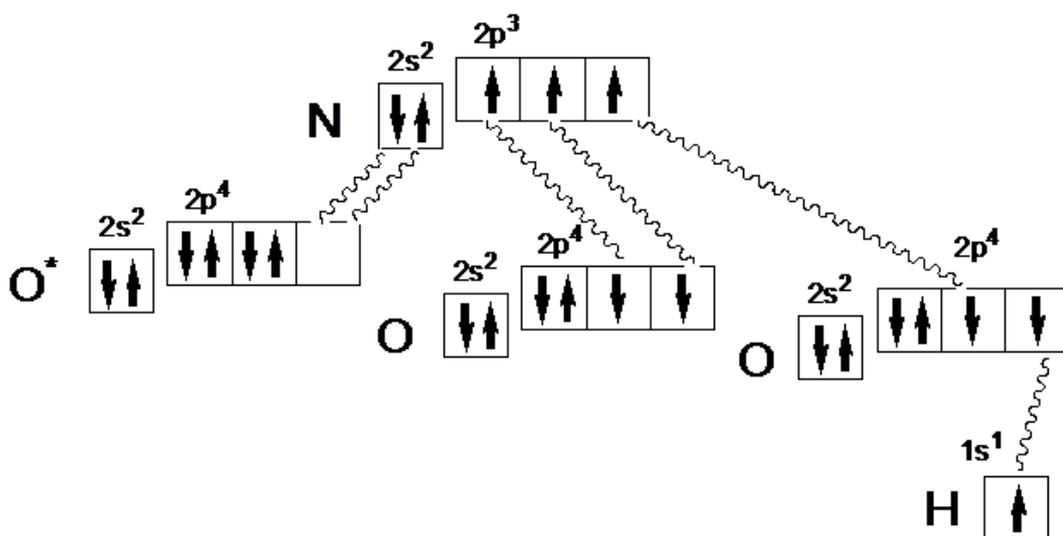
а) Дуговой, предложили норвежские электрохимики Брикеланд и Эйде в 1904 г. Реакция взаимодействия азота и кислорода воздуха протекает при температуре вольтовой дуги (3000 °С). Достоинство - дешевое сырье - воздух, недостаток - очень низкий выход продукта (~2%) и большой расход электроэнергии;

б) Каталитический, разработали немецкие ученые К. Бош и Ф. Габер (1913 г.). В качестве катализатора русский инженер И.И. Андреев (1916 г.) предложил мелко раздробленную платину:



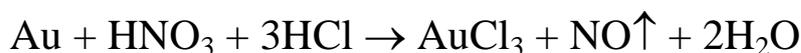
HNO_3 - бесцветная жидкость, на воздухе при стоянии бурет, т.к. идет процесс разложения:



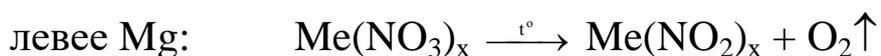


HNO_3 - сильный окислитель, при взаимодействии HNO_3 с металлами водород не выделяется, образуются различные продукты восстановления азотной кислоты (NO_2 ; NO ; N_2O ; NH_3), зависящие от активности восстановителя и концентрации HNO_3 .

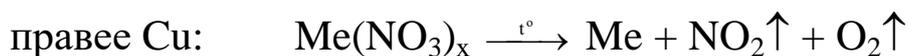
Смесь 1 объема HNO_3 и 3 объемов HCl - царская водка - реагирует с золотом Au («царем» металлов):



Соли HNO_3 - нитраты, хорошо растворимы в воде, при нагревании разлагаются в зависимости от положения металла в ряду напряжений:



от магния до меди включительно:



Нитрат-ион имеет форму правильного треугольника (sp^2 -гибридизация орбиталей азота). Нитраты применяются для получения взрывчатых веществ, красителей. Нитраты калия, натрия, кальция, аммония (селитры) применяются в производстве минеральных удобрений.

Качественная реакция на ион NO_3^- :



Выделяется бурый газ (NO_2).

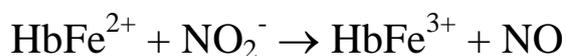
Биологическая роль азота

Содержание азота в организме 3,1%. Это - макроэлемент, органоген номер 4. Входит в состав аминокислот $R-CH(NH_2)-COOH$, 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 NH_4^+ и 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 являются

дезаминирующими агентами, способствуют окислению аминокрупп нуклеиновых кислот и повреждают ДНК и РНК. Под воздействием нитритов гемоглобин (HbFe^{2+}) превращается в метгемоглобин (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 деятельность более 20 ферментативных реакций. Такое многогранное 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 (N_2O) - азота закись, веселящий газ. Применяется в качестве средства для кратковременного наркоза.

Natrii nitris (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 (NH_4Cl) - аммония хлорид. Применяется в микстурах в качестве отхаркивающего средства, а также в качестве кислотного мочегонного средства.

Применение соединений азота в фармакологии

В фармакологии используются в качестве реактивов NH_3 , HNO_3 и NaNO_2 .

Фосфор (Phosphorus)

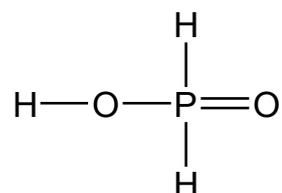
Содержание в земной коре 0,1%, В природе в свободном виде не встречается, наиболее распространены соединения $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - фосфориты; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \times \text{CaF}_2$ - апатиты.

Фосфор находится в ПС в III периоде, в V группе, главной подгруппе. Электронная формула P - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Электронная формула валентного слоя ... $3s^2 3p^3$. Проявляемые степени окисления (с.о.): -3; +3; +5. Образует ионы P^{-3} ... $3s^2 3p^6$ (фосфин - PH_3 и фосфиды Ca_3P_2); P^{+5} ... $2s^2 2p^6$ (P_2O_5) - благородногазового типа и P^{+3} ... $2s^2 2p^6 3s^2$ (P_2O_3) - с неподеленной электронной парой на ns-подуровне. В отличие от азота в атоме фосфора (P) имеется свободный 3d-подуровень, поэтому у фосфора электронная пара на 3s-подуровне может распариваться, поэтому максимальная валентность (ковалентность) - равна пяти (V).

Фосфор образует три аллотропные модификации - белый, красный, черный. Для белого фосфора характерно свойство холодного свечения (люминесценция).

Соединения фосфора с кислородом

Соединения со с.о. +1



H_3PO_2 - фосфорноватистая кислота и ее соли - гипофосфиты - сильные восстановители, очень токсичны.

Соединения со с.о. +3

P_2O_3 - оксид фосфора (III), фосфористый ангидрид.

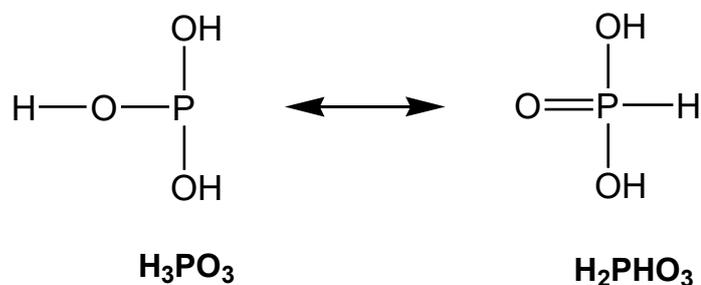
Получение - при мягком окислении фосфора: $4\text{P} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{P}_2\text{O}_3$;

Склонен к димеризации: $2\text{P}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{P}_4\text{O}_6$.

P_2O_3 - белая, похожая на воск кристаллическая масса, при нагревании окисляется до P_2O_5 . Медленно реагирует с водой:



Ортофосфористая кислота существует в двух модификациях:

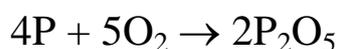


Соли фосфористой кислоты - фосфиты очень токсичны. Поскольку H_3PO_3 - слабая кислота, фосфит-ион подвержен гидролизу. В окислительно-восстановительных реакциях кислота и ее соли являются восстановителями:



Соединения со с.о. +5

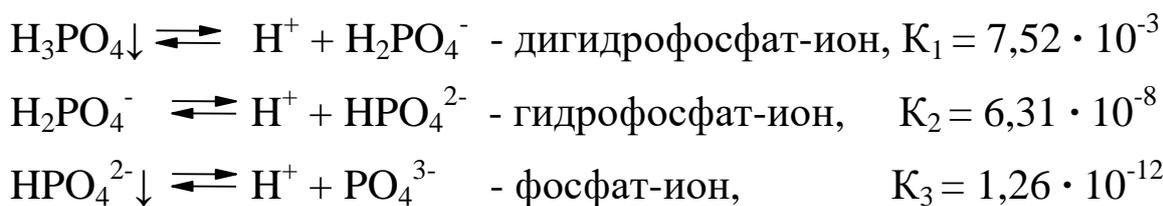
P_2O_5 - оксид фосфора (V), фосфорный ангидрид. Получение - при жестком окислении фосфора:



P_2O_5 - белый кристаллический порошок, жадно поглощает воду с образованием фосфорной кислоты:

	кислота	соли
$\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HPO}_3$	метафосфорная	метафосфаты
$\text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	дифосфорная	дифосфаты
$\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4$	(орто)фосфорная	(орто) фосфаты

Ортофосфорная кислота трехосновная, диссоциирует в три ступени:



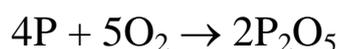
Получение фосфорной кислоты:

а) в лаборатории:

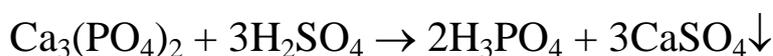


б) в промышленности: двумя способами

- термический:



- экстракционный:



H₃PO₄ - твердое кристаллическое гигроскопическое 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 (Na₃PO₄), кислые - гидрофосфаты (Na₂HPO₄) и дигидрофосфаты (NaH₂PO₄).

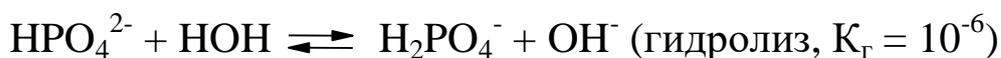
Растворимость: хорошо растворимы в воде только фосфаты щелочных металлов и аммония, остальные не растворимы, гидрофосфаты плохо растворимы, лучше растворимы дигидрофосфаты.

Фосфаты подвержены гидролизу, который протекает ступенчато:

I ступень:

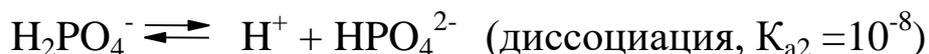


II ступень:



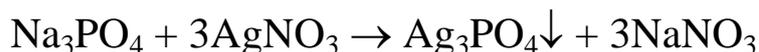
среда щелочная, pH = 10

III ступень:

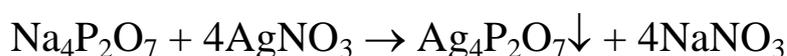


т.к. $K_{a2} > K_r$ среда кислая, pH 4

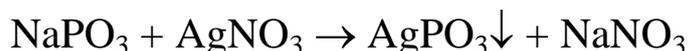
Качественные реакции на фосфат-, дифосфат- и метафосфат-ионы:



желтый осадок



белый осадок



белый осадок

Для фосфат-иона характерна sp^3 -гибридизация атомных орбиталей фосфора, угол связи $109,5^\circ$, форма тетраэдрическая.

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. Источниками энергии сахара и жирные кислоты могут быть только при предварительном фосфорилировании. 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.

N, P - являются жизненно важными элементами для растений, часто дефицитными. Поэтому применяются минеральные удобрения, содержащие соединения азота и фосфора.

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.

Токсичность соединений фосфора

Фосфаты для организма не токсичны. Токсичны фосфиты и особенно фосфорорганические соединения, являющиеся нервно-паралитическими ядами, входят в состав БОВ. Белый фосфор очень токсичен. Это обусловлено его хорошей растворимостью в липидах, способностью проникать через мембраны клеток, а также высокой реакционной способностью.

Применение соединений фосфора в фармации

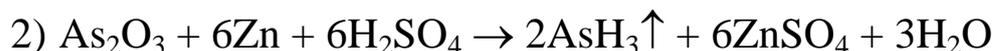
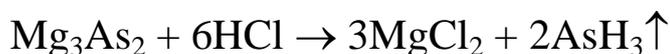
В качестве реактивов используются Na_3PO_4 ; Na_2HPO_4 ; NaH_2PO_4 , а P_2O_5 применяется как водоотнимающее средство.

Подгруппа мышьяка

К подгруппе мышьяка относятся три элемента: **мышьяк As (Arsenicum)**, **сурьма Sb (Stibium, Antimonium)**, **висмут Bi (Bismuthum)**. В природе в свободном виде не встречаются, наиболее распространены соединения As_2S_3 - аурипигмент; Sb_2S_3 - сурьмянистый блеск, антимонит; Bi_2S_3 - висмутовый блеск. Содержание в земной коре As - $1 \times 10^{-4}\%$; Sb - $5 \times 10^{-6}\%$; Bi - $2 \times 10^{-6}\%$. Электронные формулы валентного слоя: As ... $4s^2 4p^3$; Sb ... $5s^2 5p^3$; Bi ... $6s^2 6p^3$. Для элементов подгруппы мышьяка характерны с.о. +3; +5 и -3, при этом образуются ионы благородногазового ($\text{Э}^{3-} \dots ns^2 np^6$), псевдоблагородногазового ($\text{Э}^{5+} \dots (n-1)s^2 (n-1)p^6 (n-1)d^{10}$) типа и с неподеленной электронной парой на ns-подуровне ($\text{Э}^{3+} \dots (n-1)s^2 (n-1)p^6 (n-1)d^{10} ns^2$).

Соединения с водородом

AsH_3 - арсин; SbH_3 - стибин; BiH_3 - висмутин. Наиболее стабилен из них только арсин, который может быть получен следующими способами:



Арсин быстро разлагается. Его образование из соединений мышьяка используется в качественном анализе для обнаружения мышьяка по реакциям Марша, Гутцайта, Зангер-Блека.

1. Способ Марша:



(черное блестящее пятно - «мышьяковое зеркало»).

2. Реакция Гутцайта

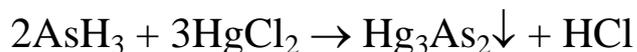


осадок желтого цвета



осадок черного цвета

3. Реакция Зангер-Блека



осадок желтого цвета

Соединения с кислородом

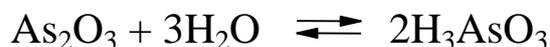
Соединения со с.о. +3

Sb₂O₃ - оксид сурьмы (III), сурьмянистый ангидрид - кристаллическое вещество белого цвета, нерастворим в воде, взаимодействует с концентрированными растворами кислот и щелочей, обладает амфотерными свойствами.

Bi₂O₃ - оксид висмута (III), висмутовая охра - кристаллическое вещество ярко желтого цвета, не растворимо в воде, реагирует только с концентрированными растворами кислот, обладает основными свойствами.

Гидроксиды

As(OH)₃ (As₂O₃×H₂O) - амфотерный гидроксид мышьяка (III), с преобладанием кислотных свойств. Существует только в форме ортомышьяковистой (H₃AsO₃) и метамышьяковистой (HAsO₂) кислот.

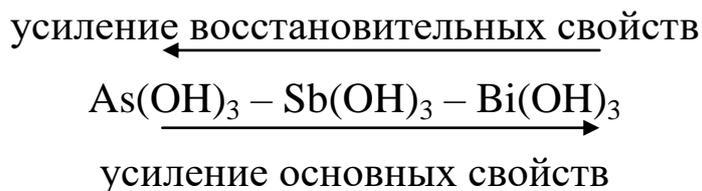


Соли орто- и метаарсениты. Равновесие сильно смещено вправо, поэтому HAsO₂ преобладающая форма. Обе кислоты известны только в растворах

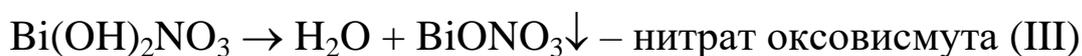
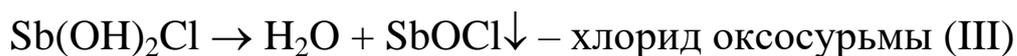
Sb(OH)₃ - гидроксид сурьмы (III), получен в виде белого осадка переменного состава Sb₂O₃×nH₂O. Обладает амфотерными свойствами с преобладанием основных, поэтому, в отличие от соединений мышьяка, вместо антимоит-ионов (SbO₃³⁻ сурмянистой кислоты) в щелочных растворах образует гидроксоанионы [Sb(OH)₄]⁻ и [Sb(OH)₆]³⁻, а в кислых растворах, например HCl - [Sb(Cl)₄]⁻, [Sb(Cl)₆]³⁻

Bi(OH)₃ - гидроксид висмута (III), кристаллическое вещество желтого цвета, нерастворимое в воде, взаимодействует только с кислотами, обладает основными свойствами.

В ряду гидроксидов мышьяка, сурьмы и висмута наблюдается:



В окислительно-восстановительных реакциях As^{+3} , Sb^{+3} проявляют двойственность, причем для мышьяка более характерны свойства восстановителя, образуются соли как катионные AsCl_3 ; SbCl_3 так и анионные Na_3AsO_3 ; NaAsO_2 ; $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_3[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Для висмута (III) характерны только катионные соли $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Поскольку соли образованы ионами с неподеленной электронной парой на ns-подуровне, обладающими сильным поляризующим действием, все они подвержены гидролизу. Особенно глубоко идет гидролиз солей Bi^{3+} и Sb^{3+} , он протекает с образованием малорастворимых оксосолей:



Соединения со с.о. +5

As_2O_5 - оксид мышьяка (V), мышьяковый ангидрид - белая стекловидная масса, расплывается на воздухе, взаимодействует с водой, с щелочами, с кислотами, проявляет более выраженные кислотные свойства.

Sb_2O_5 - оксид сурьмы (V), сурьмяный ангидрид - желтый порошок, нерастворим в воде, взаимодействует с щелочами, кислотами, носит преимущественно кислотный характер.

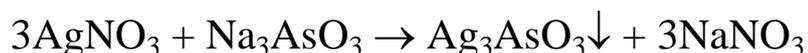
Bi_2O_5 - оксид висмута (V) (практически не существует).

Гидроксиды мышьяка (V), сурьмы (V) и висмута (V) проявляют выраженные кислотные свойства.

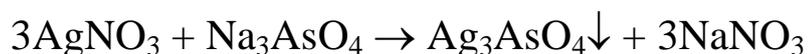
H_3AsO_4 (орто), HAsO_3 (мета) мышьяковая кислоты. Соли орто- и метаарсенаты. H_3SbO_4 (орто), HSbO_3 (мета) сурьмяная кислоты, $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ - гидроксоформа, соли орто- и метаантимонаты (стибаты), HBiO_3 - метависмутутовая кислота не получена, соли - висмутаты, сильные окислители.

Качественные реакции

На арсениты и арсенаты с раствором нитрата серебра:



осадок желтого цвета



осадок шоколадного цвета

На ион сурьмы (III):



осадок оранжево-красного цвета

На ион висмута (III):



осадок черного цвета

Соединения с серой (сульфиды)

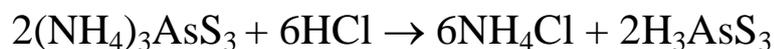
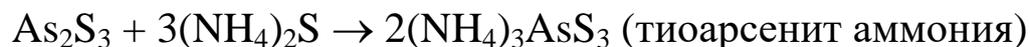
As_2S_3 ; As_2S_5 - сульфиды мышьяка (III; V) - кристаллические вещества ярко-желтого цвета не растворимые в воде, легко растворимые в сульфидах натрия калия и аммония, т.к. носят кислотный характер.

Sb₂S₃; Sb₂S₅ - сульфиды сурьмы (III; V) - кристаллические вещества ярко-оранжевого цвета, не растворимы в воде и трудно растворимы в сульфиде аммония, кислотные свойства выражены слабо.

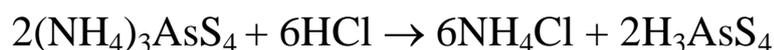
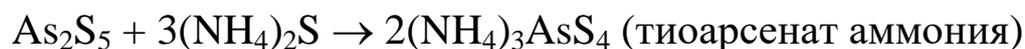
Bi₂S₃ - сульфид висмута (III) - кристаллическое вещество темно-коричневого цвета, не растворим в воде и сульфиде аммония, т.к. является основным сульфидом, взаимодействует с конц. азотной кислотой:



Тиосоли - продукты взаимодействия сульфидов мышьяка и сурьмы с основными сульфидами - (NH₄)₂S; Na₂S:

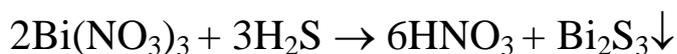
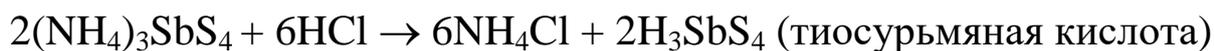
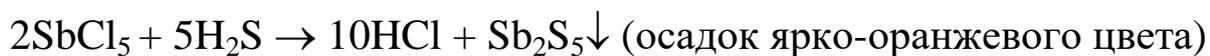
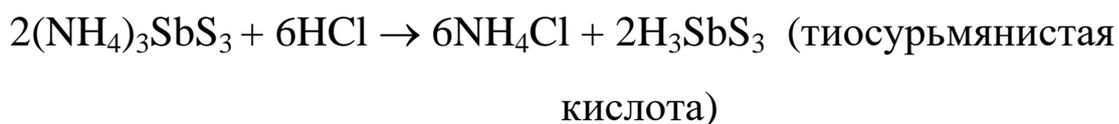


(тиомышьяковистая кислота)



(тиомышьяковая кислота)





(осадок темно-коричневого цвета)

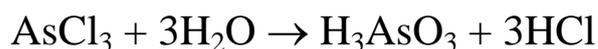


Хлориды мышьяка, сурьмы, висмута:

AsCl_3 ; SbCl_3 - жидкости;

SbCl_5 ; BiCl_3 - твердые кристаллические вещества.

Гидролиз:

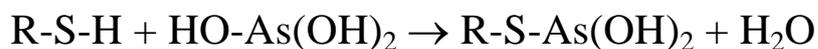


Биологическая роль мышьяка, сурьмы, висмута

Содержание этих элементов в организме $1 \times 10^{-5}\%$, они относятся к примесным микроэлементам. Наиболее важен из них мышьяк, который в основном концентрируется в печени, почках, селезенке, легких, способен годами накапливаться в костях и волосах, что используется в судебной экспертизе при определении отравления препаратами мышьяка.

Токсичность соединений мышьяка, сурьмы, висмута

Соединения мышьяка (V) и, особенно мышьяка (III), очень токсичны. Токсическое действие соединений мышьяка связано с блокированием сульфгидрильных групп аминокислот:



Кроме того, мышьяк может замещать йод, селен, фосфор, являясь антиметаболитом этих элементов. Мышьяк и сурьма накапливаются в щитовидной железе, угнетают ее функцию, вызывая эндемический зоб. Висмут связывается с лигандами, содержащими аминогруппы. Ион Bi^{3+} угнетает ферменты амино- и карбоксидипептидазы. Более слабая токсичность соединений Sb и Bi связана с образованием малорастворимых соединений, которые не всасываются в ткани.

Лекарственные препараты

Acidum arsenicosum anhydricum (As_2O_3) - ангидрид мышьяковистой кислоты. Применяется наружно как некротизирующее средство при кожных заболеваниях. В стоматологической практике используется для некротизации мягких тканей зуба. Входит в состав таблеток БЛО с мышьяком, применяется при малокровии, истощении, упадке сил.

Liquor arsenicalis Fowleri, Kalii arsenitis (KAsO_2) - Фаулеров раствор мышьяка (калия арсенита). Применяется при упадке сил, малокровии, как тонизирующее средство.

Natrii arsenas (Na_2HAsO_4) - натрия арсенат. Применяется обычно в лек. форме Solutio "Duplex" pro injectionibus - раствор

«Дуплекс» (1% натрия арсената и 0,1% стрихнина нитрата) для инъекций в качестве общеукрепляющего и тонизирующего средства.

Bismuthi subnitratis ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times \text{Bi}(\text{OH})_3$) - висмута нитрат основной. Применяется как вяжущее и антисептическое средство.

Вопросы и упражнения для самоподготовки

1. Дайте общую характеристику p-элементов V группы, охарактеризуйте их положение в периодической системе. Как изменяются свойства этих элементов с увеличением заряда атомного ядра?
2. Напишите электронные формулы атомов азота, фосфора, мышьяка, сурьмы, висмута и их возможных ионов. Укажите типы оболочек ионов.
3. Опишите водородные соединения азота. Аммиак, получение, свойства.
4. Тип гибридизации атомных орбиталей азота и пространственная конфигурация аммиака и иона аммония.
5. Качественная реакция на аммиак и ион аммония.
6. Производные аммиака и их применение в фармации.
7. Что собой представляют цианиды и чем обусловлена их токсичность?
8. Охарактеризуйте все известные оксиды азота. Опишите их получение, строение, свойства.
9. Азотистая кислота, её соли. Получение, свойства, применение.
10. Обоснуйте окислительно-восстановительную двойственность азотистой кислоты и нитритов, приведите примеры.

11. Азотная кислота, получение, свойства.
12. Изобразите электронно-структурную диаграмму молекулы азотной кислоты.
13. Почему азотная кислота в окислительно-восстановительных реакциях может быть только окислителем, приведите примеры?
14. Что происходит с нитратами при их термическом разложении? Как влияет на этот процесс катион металла?
15. Качественная реакция на нитраты.
16. Чем обусловлена токсичность нитритов и нитратов?
17. Биологическая роль азота.
18. Перечислите лекарственные препараты неорганических соединений азота, их применение.
19. Какие степени окисления проявляет фосфор, какие оксиды образует, их свойства.
20. Назовите кислоты фосфора (V), приведите их графические формулы, опишите свойства.
21. Назовите соли оксокислот фосфора, их свойства, составьте уравнения гидролиза.
22. Качественные реакции на фосфат-ионы.
23. Какие соединения фосфора токсичны и чем это обусловлено?
24. Биологическая роль фосфора.
25. Перечислите лекарственные препараты фосфора, их применение.
26. Приведите уравнения реакций Марша, Гутцайта, Зангер-Блека; где они применяются?
27. Как изменяются кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов подгруппы мышьяка со с.о. + 3.

28. Назовите оксиды элементов подгруппы мышьяка со с.о. + 5, опишите их свойства. Какие кислоты им соответствуют?
29. Напишите формулы катионных и анионных солей элементов подгруппы мышьяка со с.о. + 3 и + 5, приведите качественные реакции на эти ионы?
30. Охарактеризуйте свойства сульфидов элементов подгруппы мышьяка, напишите уравнения реакций образования тиосолей.
31. Обоснуйте токсичность, и объясните, - почему соединения мышьяка более токсичны, чем соединения сурьмы и висмута.
32. Назовите лекарственные препараты мышьяка и висмута, их применение в медицине.
33. Напишите уравнения реакций, соответствующих превращениям:
- $$\text{Na}_3\text{AsO}_3 \rightarrow \text{AsCl}_3 \rightarrow \text{As}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Na}_3\text{AsS}_3 \rightarrow \text{As}_2\text{S}_3$$

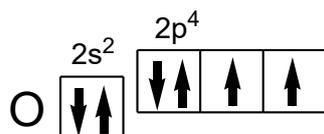
p-Элементы VI группы

К p-элементам VI группы относятся кислород (O), сера (S), селен (Se), теллур (Te), полоний (Po). Эти элементы образуют главную подгруппу VI группы. Кислород, сера, селен и теллур являются неметаллами, полоний - металл. Для атомов этих элементов характерна следующая электронная формула валентного слоя $\dots ns^2 np^4$. До устойчивой восьми электронной конфигурации нехватает двух электронов, принимая их, атомы проявляют степень окисления -2. При образовании связей с атомами более электроотрицательных элементов они могут проявлять степень

окисления +4 и +6 (кроме кислорода). Максимальная ковалентность атомов этих элементов равна шести.

Кислород (Oxygenium)

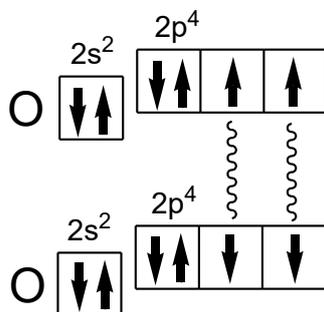
Кислород O - Oxygenium. Электронная формула атома: $1s^2 2s^2 2p^4$. Электронно-графическая формула внешнего слоя



Кислород может проявлять степени окисления -2 (H_2O); -1 (H_2O_2); -1/2 (KO_2); -1/3 (KO_3); +1 (O_2F_2); +2 (OF_2), но наиболее устойчивая -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).

Молекула кислорода не может быть описана при помощи метода ВС, т.к. проявление парамагнитных свойств жидким кислородом свидетельствует о наличии в молекуле O_2 одиночных электронов.

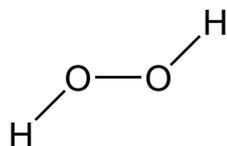


Молекула озона O_3 - уголковая, орбитали центрального атома (кислорода) находятся в sp^2 -гибридном состоянии (валентный угол $116,8^\circ$)



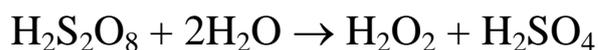
Вода - H_2O . Молекула воды имеет уголковую форму с валентным углом $104,5^\circ$, т.к. орбитали кислорода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Связи между атомами водорода и кислорода сильно поляризованы, поэтому молекула воды является диполем ($\mu = 1,84$ Д или $0,61$ Кл \times М). Между молекулами 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.).

Пероксид водорода - H_2O_2 . В пероксиде водорода степень окисления кислорода -1. Молекула H_2O_2 имеет изогнутую форму

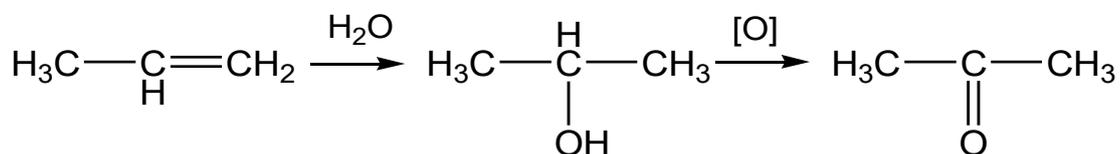


Как и в молекуле воды связи между атомами водорода и кислорода сильно поляризованы, молекулы связаны водородными связями, поэтому температура кипения H_2O_2 аномально высокая - $150^\circ C$ при молярной массе 34 г/моль.

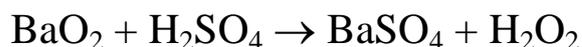
Получают пероксид водорода в промышленности электролизом раствора серной кислоты (50%):



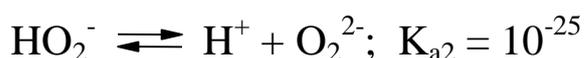
Однако, этот способ экономически не выгоден. Более экономичен способ получения H_2O_2 из пропилена:



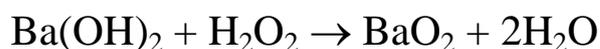
В лаборатории пероксид водорода получают из пероксида бария:



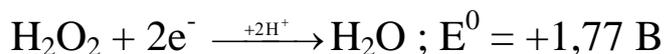
H_2O_2 - очень слабая кислота.



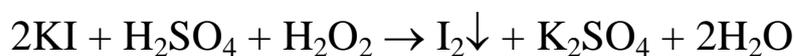
Ион HO_2^- образуется при $\text{pH} > 12$, по второй ступени диссоциация практически не идет. Как кислота пероксид водорода образует соли, называемые пероксидами:



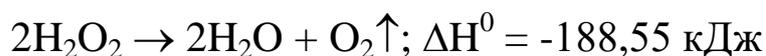
Т.к. кислород в H_2O_2 имеет промежуточную степень окисления (-1), H_2O_2 может быть и окислителем и восстановителем:



Из значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов видно, что для H_2O_2 более характерны окислительные свойства:

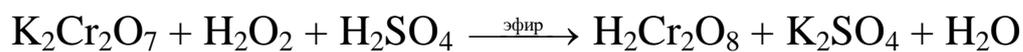


Пероксид водорода может подвергаться самоокислению самовосстановлению:



Этому процессу способствует свет, повышенная температура, поэтому хранить пероксид водорода следует в защищенном от света месте при пониженной температуре. Разложение H_2O_2 ускоряют также ионы d-элементов с незавершенным d-подуровнем, поэтому для их связывания добавляют вещества, образующие с ними малорастворимые комплексные соединения (H_3PO_4 , $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$, лимонную, щавелевую кислоту, мочевины).

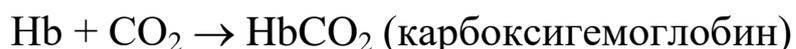
Для обнаружения пероксида водорода и его производных используют реакцию с дихроматом калия в сернокислой среде в присутствии диэтилового эфира, образующиеся пероксидные соединения хрома (VI) окрашивают эфирный слой в синий цвет, образуя синее "кольцо" ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ или CrO_5 , H_2CrO_6 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$):



Биологическая роль кислорода

Кислород входит в состав всех жизненно важных органических веществ - белков, жиров, углеводов. Без кислорода невозможны процессы дыхания, окисления аминокислот, жиров, углеводов. У высших

животных кислород проникает в кровь, соединяясь с гемоглобином, образуя оксигемоглобин. Оксигемоглобин HbO_2 в капиллярах отдает кислород $\text{HbO}_2 \rightarrow \text{Hb} + \text{O}_2$ через стенки капилляров. O_2 (кислород) поступает в клетки, где он расходуется на окисление, различных веществ, в результате этих процессов образуются CO_2 и H_2O , выделяется энергия:



Аллотропная модификация кислорода озон - 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 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 ($\text{RO}_2\cdot$; $\text{OH}\cdot$), 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 (две sp^3 -гибридные орбитали связаны, две содержат неподеленную пару электронов), вода имеет очень высокий дипольный момент поэтому является универсальным растворителем. В организме человека и животных растворяет органические и неорганические вещества,

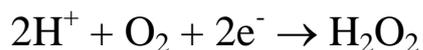
способствует их ионизации (диссоциации). Вода является одновременно средой, в которой осуществляются биохимические реакции, и участником реакций гидролиза жиров, АТФ, АДФ и др.

Биологическая роль пероксида водорода

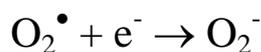
В митохондриях атомы Н, отщепленные от субстрата в виде Н⁺ под действием дегидрогеназы связываются с кислородом, образуя воду.



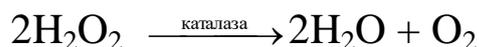
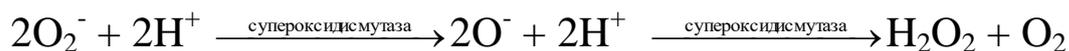
При этом важно присоединение именно 4-х электронов, т.к. при присоединении 2-х электронов образуется пероксид водорода



При присоединении 1 электрона образуется гипероксид (супероксид)-ион:



Пероксид водорода и гипероксидный радикал O_2^- токсичны для клеток, т.к. они взаимодействуют с липидами клеточных мембран и выводят их из строя, нарушают структуру клетки, в том числе ДНК и ее репаративную функцию. Аэробные клетки при помощи фермента каталазы и супероксиддисмутазы (медьсодержащий фермент) превращают H_2O_2 и O_2^- в O_2 :



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 (аскариды, власоглавы).

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 антисептического и дезодорирующего средства.

Сера (Sulfur)

Сера - элемент главной подгруппы VI группы периодической системы Д.И. Менделеева. В этой группе, начиная с серы (3-ий период), появляется d-подуровень, поэтому число неспаренных электронов может увеличиваться от 2-х до 4-х и 6-ти, за счет распаривания s- и p-электронов и перехода их в d-подуровень.

Сверху вниз по подгруппе от кислорода к полонию размеры атомов увеличиваются, а энергия ионизации уменьшается, неметаллические свойства в ряду: O - S - Se - Te - Po ослабевают.

Сера - типичный неметалл, по значению ОЭО (2,5), она уступает лишь галогенам, кислороду и азоту.

Сера относится к распространённым элементам. В земной коре её содержание составляет 0,05 вес. %, в морской воде 0,08-0,09%.

Сера в природе встречается в самородном состоянии (большой частью вблизи вулканов и в горячих минеральных источниках, как продукт окисления сероводорода).

Её применяют для приготовления красок, в качестве лечебного средства, а также для других целей.

Сера находится в различных породах: известняке, кальците, гипсе и др.; в серных рудах и минералах, в живых и растительных организмах (0,16% в человеческом организме, является макроэлементом), т.е. во многих неорганических и органических соединениях. Основные минералы серы:

Сульфиды	Сульфаты
PbS - галенит	CaSO ₄ ×2H ₂ O - гипс
FeS ₂ - пирит	Na ₂ SO ₄ ×10H ₂ O - мирабилит
ZnS - сфалерит	CaSO ₄ - ангидрит
HgS - киноварь	BaSO ₄ - барит
CuFeS ₂ - халькопирит	SrSO ₄ - целестин
Ag ₂ S - аргентит	MgSO ₄ ×7H ₂ O - кизерит

Применение серы

1. Производство серной кислоты.
2. Вулканизация каучука.
3. Лекарственные препараты (лёгкое слабительное средство, входит также в состав мазей для лечения кожных заболеваний).
4. Получение различных соединений серы.
5. Для борьбы с вредителями сельского хозяйства (окуривание садов) как инсектицид и т.д.

Соединения серы (II)

В основном электронном состоянии атом серы имеет два неспаренных электрона: $\dots 3s^2 3p^4$. В связи с этим для атома серы в основном 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 неустойчивой структурой, этот оксид существует в очень разреженном газообразном состоянии и при низких температурах).

С.о. -2 более характерна, и проявляется в соединениях серы с менее электроотрицательными атомами, например в H_2S , и в сульфидах металлов Me_2S ; MeS и др.

Одним из наиболее важных соединений серы является сероводород - H_2S . Молекула H_2S имеет углоковое строение, угол H-S-H $92,2^\circ$, длина связи $0,134$ нм. Молекула H_2S малополярна ($\mu = 0,9-1,1$ Д). В отличие от молекулы H_2O в молекуле H_2S практически отсутствует гибридизация АО серы, поэтому валентный угол HSH близок к прямому (90°).

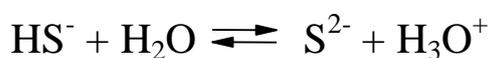
В жидком и твердом состоянии H_2S не образует межмолекулярных водородных связей (электроотрицательность серы (2,5), меньше чем у кислорода (3,0), а радиус атома серы - больше радиуса атома кислорода). Сера - мягкое основание, этим объясняется низкое сродство соединений серы к протону (H^+), самой жесткой кислоте.

Отсутствие водородных связей обуславливает газообразное состояние H_2S . При обычных условиях температуры кипения и плавления у него низкие: $t_{\text{кип}}$ - $60,75^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}}$ - $85,6^\circ\text{C}$. H_2S - газ с неприятным запахом тухлых яиц.

При комнатной температуре в 1 л воды растворяется $\sim 2,4$ л H_2S . Водный раствор сероводорода является очень слабой двухосновной кислотой:



или:



Соли H_2S - сульфиды и гидросульфиды. Щелочные и щелочноземельные металлы, а также ион аммония, образуют сульфиды, хорошо растворимые в воде. В водном растворе они подвергаются сильному гидролизу:



Сульфиды других металлов - ковалентные, малорастворимые в воде соединения, некоторые из них (Al_2S_3 ; Cr_2S_3) подвергаются полному и необратимому гидролизу:

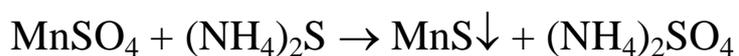


поэтому получить их обменными реакциями в водных растворах невозможно. В реакциях гидролиза проявляется природа сульфидов: как и оксиды, они могут иметь основной или кислотный характер.

Сульфиды неметаллов (SiS_2) гидролизуются с образованием соответствующих кислот, следовательно они носят кислотный характер.



К нерастворимым в воде, но растворимым в кислотах сульфидам относятся: MnS ; FeS ; Fe_2S_3 ; ZnS ; CoS ; NiS , поэтому их осаждают не сероводородом, а сульфидом аммония:



Низкая растворимость сульфидов p- и d-элементов объясняется высоким поляризующим действием катионов на легко поляризующийся сульфид-ион, обладающий большим радиусом (0,184 нм).

К нерастворимым в воде и кислотах сульфидам (осадитель - H_2S , в кислой среде HCl) относятся: PbS , HgS , CuS , Ag_2S , SnS , SnS_2 , Bi_2S_3 , As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , CdS . При действии конц. кислот - окислителей они окисляются:



Кислотные сульфиды (SnS_2 , As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5) растворяются в избытке основных сульфидов (Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$) с образованием тиосолей:



Помимо сульфидов известны гидросульфиды (NaHS , 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, что связано со степенью поляризации сульфид-ионов: более высокая степень поляризации приводит к углублению цвета.

Например:

Na_2S - бесцветный

As_2S_3 и As_2S_5 - желтый

ZnS - белый

CdS - желтый

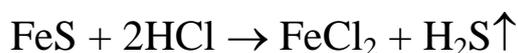
Sb_2S_3 и Sb_2S_5 - оранжевый

MnS - телесный

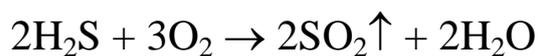
HgS - черный

Bi_2S_3 - коричневый

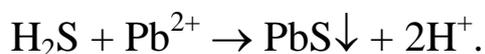
В лаборатории сероводород получают из сульфида железа (II) или сульфида кальция:



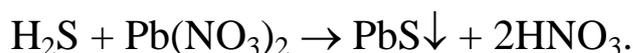
H_2S - горит голубым пламенем:



H_2S можно обнаружить по почернению "свинцовой бумаги" - фильтровальной бумаги, пропитанной растворимыми солями $\text{Pb}(\text{II})$:



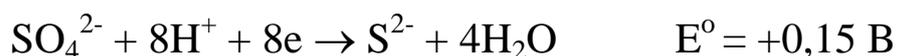
Качественной реакцией на H_2S и сульфид ион в растворе является реакция с ионом свинца, образуется черный осадок PbS :



H_2S и S^{2-} - являются сильными восстановителями.

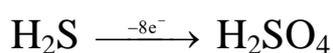
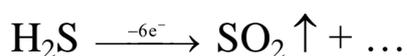
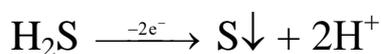
Электронная формула сульфид иона - $\text{S}^{2-} \dots 3s^2 3p^6$, тип оболочки иона - благородногазовый, заверченный, поэтому H_2S и сульфиды проявляют только восстановительные свойства.

Для водных растворов переходы $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}$ и $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ характеризуются следующими значениями E° :

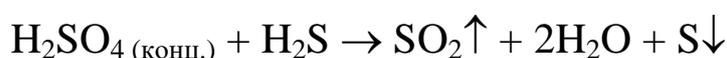


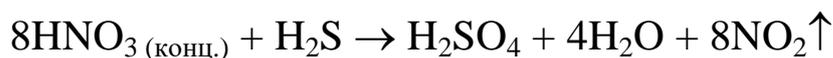
Продукты окисления сульфидов зависят от условий реакции (активности окислителя и его концентрации, температуры и pH).

Возможные продукты окисления:

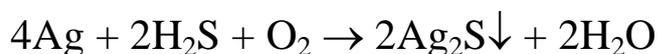


Например:





На воздухе серебряные и медные предметы чернеют, вследствие образования соответствующих сульфидов:



Применение сульфидов:

Na_2S - для удаления волос со шкур животных.

K_2S - при кожных заболеваниях в виде ванн.

CaS - средство для борьбы с вредителями растений.

BaS - для защиты растений от насекомых-вредителей.

Полисульфиды (полисульфаны)

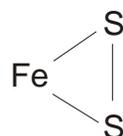
Это соединения водорода с серой общей формулой H_2S_n , для металлов Me_2S_n , где $n = 2 \div 23$. Их называют еще полисульфидами или полисульфанами.

Получены соединения с водородом типа H_2S_n :

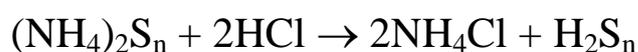
1) H_2S ($n=1$) - моносulfан, сероводород;

2) H_2S_2 ($n=2$) - дисульфан или дисульфид водорода.

В природе распространен минерал пирит FeS_2 , представляющий собой дисульфид железа (II) следующего строения:



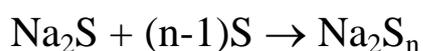
Смесь сульфанов можно получить по реакции:



Дисульфид ион $[\text{S}]_n^{2-}$ имеет цепочечное строение, атомы серы связаны σ -связями.

При длительном хранении сульфаны превращаются в гомологи, более богатые серой, при нагревании они разлагаются с образованием сульфанов с меньшим числом атомов серы и H_2S .

Полисульфиды металлов (Me_2S_n и MeS_n где $n = 2\div 9$) получают при взаимодействии серы с концентрированными водными растворами или расплавами сульфидов щелочных и щелочноземельных металлов и аммония:



Полисульфиды подобно пероксидам проявляют и восстановительные, и окислительные свойства и могут диспропорционировать:



Связь группировки S_n^{2-} с катионами щелочных и щелочноземельных металлов в основном ионная, а в соединениях переходных металлов имеет большую долю ковалентности.

Полисульфиды применяют как средства для лечения кожных заболеваний, для борьбы с вредителями сельского хозяйства, при синтезе некоторых видов искусственного каучука и в аналитической химии.

Соединения серы (IV)

В отличие от кислорода, атом серы имеет свободные d-орбитали на наружном энергетическом уровне. В результате распаривания 3p-электронов образуется четыре неспаренных электрона, что

обуславливает возможную степень окисления +4, которая проявляется в соединениях серы с более электроотрицательными атомами. Гипотетический ион серы (IV) в таких соединениях как SF₄, SOCl₂, SO₂, SO₃²⁻, [SF₅]⁻, HSO₃⁻ имеет следующую электронную формулу: S⁴⁺ ...2s²2p⁶3s², это оболочка иона с неподеленной электронной парой в ns-АО. Поэтому молекулы или ионы с атомами серы (IV) имеют неподеленную (не связывающую) электронную пару:

Гибридизация АО серы	Форма молекулы	Примеры
sp ²	угловая	SO ₂
sp ²	тригональная пирамида	SO ₃ ²⁻
sp ³	искаженный тетраэдр	SCl ₄

Соединения серы (IV) отличаются довольно высокой химической активностью, что связано с промежуточной для серы степенью окисления (+4) и наличием неподеленной электронной пары, обуславливающей электронно-донорные свойства этих веществ. Например, сульфит ион легко переходит в гидросульфит, стабилизируя тетраэдрическую структуру этого иона (sp³-гибридизация а.о. - серы) наиболее характерную для атома серы. Образующийся гидросульфит-ион существует в виде двух переходящих друг в друга изомерных форм. В водных растворах

сульфит-ионы легко окисляются кислородом воздуха до сульфат-ионов - SO_4^{2-} .

При этом меняется пространственная структура: SO_3^{2-} - тригональная пирамида, SO_4^{2-} - тетраэдр. Легкость перехода SO_3^{2-} в SO_4^{2-} обуславливает сильные восстановительные свойства сульфит иона:



Из соединений серы (IV) наибольшее практическое значение нашли SO_2 и соли сернистой кислоты - сульфиты и гидросульфиты.

Оксид серы (IV) - SO_2 (сернистый газ)

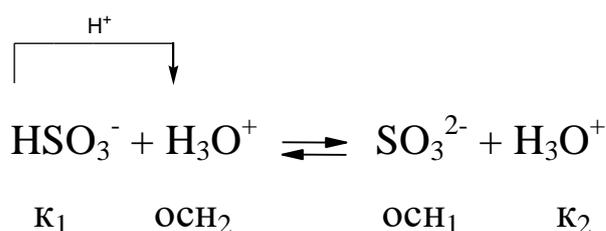
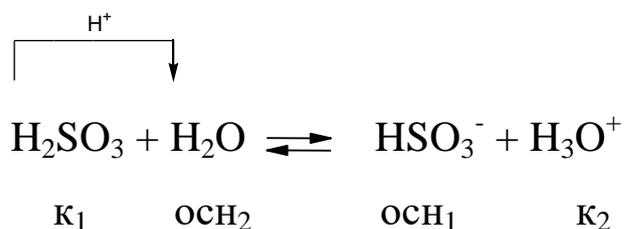
SO_2 - бесцветный газ с резким характерным запахом, при вдыхании вызывает кашель, $t_{\text{пл}} = -75^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = -10^\circ\text{C}$. Это термически устойчивое соединение, диссоциация на S и O_2 наступает выше 2800°C . Строение молекулы - уголковое (sp^2 -гибридизация а.о. серы), угол O-S-O равен $119,5^\circ$, длина связи - 0,143 нм. Молекула SO_2 - полярна, $\mu = 1,6 \text{ D}$.

Оксид серы (IV) сравнительно хорошо растворяется в воде, при комнатной температуре 1 объем воды растворяет ~ 40 объемом SO_2 .

Водные растворы SO_2 имеют резкий запах, вследствие значительной доли химически несвязанного сернистого газа.

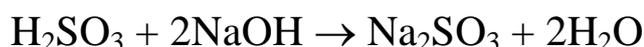
Основная масса растворенного SO_2 образует кислотный полигидрат $\text{SO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$. Свободная H_2SO_3 , также как и H_2CO_3 , не выделена. Лишь небольшая часть растворенных молекул SO_2 взаимодействует с водой, образуя довольно сильную, но неустойчивую сернистую кислоту.

Протолитическое равновесие в растворе H_2SO_3 можно представить протолитическим уравнением:

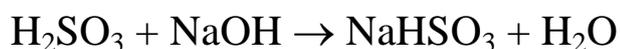


H_2SO_3 как двухосновная кислота образует два ряда солей:

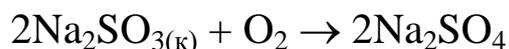
Сульфиты:



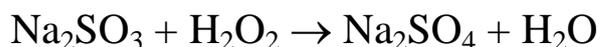
Гидросульфиты:



Для SO_2 , H_2SO_3 и ее солей более характерны восстановительные свойства. Даже в твердом виде соли сернистой кислоты постепенно окисляются кислородом воздуха:

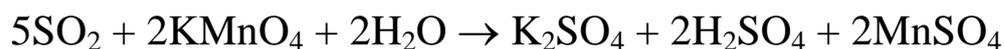
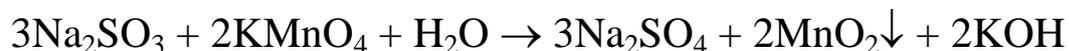
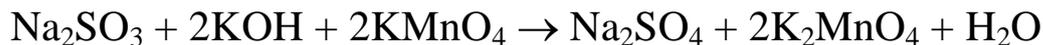


В водных растворах реакции окисления сульфитов протекают значительно быстрее:



- эта реакция лежит в основе использования NaHSO_3 в качестве антихлора (средства для удаления хлора из отбеленных тканей).

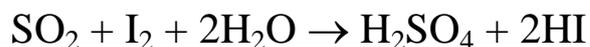
Продуктами окисления серы (IV) являются сульфат-ионы:



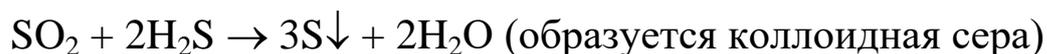
Эту реакцию можно использовать для обнаружения SO_2 , т.к. красно-фиолетовая окраска (MnO_4^-) обесцвечивается (Mn^{2+}). При взаимодействии с другим окислителем - дихроматом калия - оранжевый раствор ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) становится зеленым (Cr^{3+}):



Однако для обнаружения оксида серы (IV) используют качественную реакцию, основанную на восстановительных свойствах SO_2 с йодной водой, которая под действием SO_2 обесцвечивается:



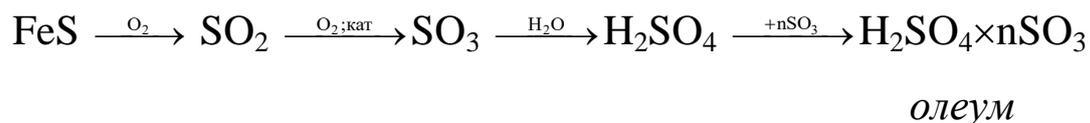
Степень окисления серы +4 является промежуточной, поэтому сера может не только ее повышать до +6, проявляя восстановительные свойства, но и понижать до 0 или -2. Окислительные свойства для соединений серы (IV) малохарактерны, и соответствующих реакций известно небольшое число:



Как окислители SO_2 и H_2SO_3 обесцвечивают фуксин и многие красители, причем их белящее действие в отличие от белильной извести и хлорной воды обратимо, окраска после удаления восстанавливается. Оксидом серы (IV) отбеливают бумагу, солому, шерсть и шелк (хлорной водой они разрушаются). Кроме того, SO_2

применяют как дезинфицирующее средство, он убивает многие бактерии, им окуривают подвалы, винные бочки для уничтожения плесневых грибов. Его используют также при хранении фруктов. Консервирующее действие обусловлено подавлением брожения.

Основная масса SO_2 расходуется в химической промышленности на производство серной кислоты:



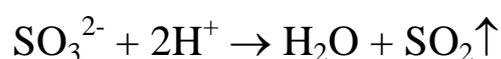
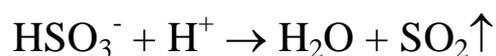
Многообразие свойств SO_2 позволяет использовать его в различных областях. Например, на легкой сжижаемости основано его применение в холодильных установках (при -10°C и быстром испарении жидкого SO_2 поглощается тепло).

Сульфиты щелочных металлов и аммония растворимы в воде, остальные - малорастворимы.

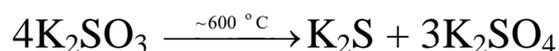
Гидросульфиты хорошо растворимы в воде, некоторые из них, например, $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, известны только в водном растворе. Раствор $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ называют сульфитным щелоком, его используют для извлечения лигнина и целлюлозы из древесины.

Водные растворы сульфитов вследствие гидролиза имеют щелочную реакцию.

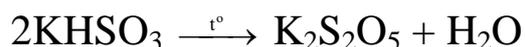
Оба типа солей (сульфиты и гидросульфиты) разлагаются сильными кислотами с выделением SO_2 :



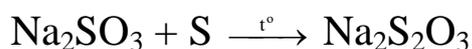
При нагревании сульфиты диспропорционируют:



Гидросульфиты при слабом нагревании превращаются в дисульфиты:



При кипячении растворов сульфитов с серой образуется соль тиосерной кислоты ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$) - тиосульфат натрия:



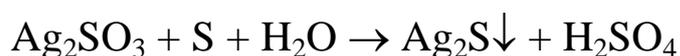
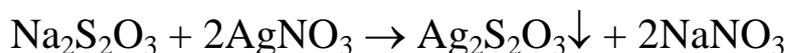
Тиосульфат-ион ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) по структуре аналогичен сульфат-иону (SO_4^{2-}), в котором атом кислорода как бы заменен на атом серы. Оба иона имеют тетраэдрическое строение (sp^3 -гибридизация а.о. центрального атома серы со с.о. +6; другой атом серы в тиосульфат-ионе имеет с.о. -2).

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 SO_2 :

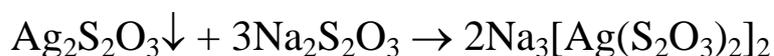


При этом появляется опалесценция (S) и запах (SO_2).

С избытком раствора нитрата серебра тиосульфат-ион образует вначале белый осадок тиосульфата серебра, который быстро разлагается, желтеет, буреет и становится черным (Ag_2S):

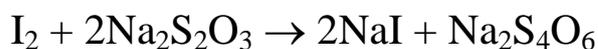


В избытке тиосульфата натрия $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ растворяется, образуя бесцветный раствор комплексной соли:



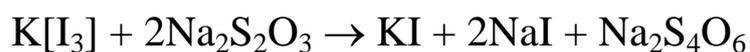
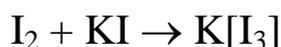
дитиосульфатоаргентат (I) натрия

Т.к. 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:

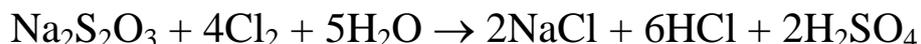


тетратионат натрия

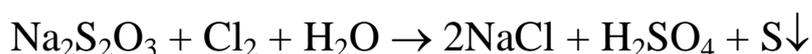
Процесс протекает в присутствии KI (добавляется для улучшения растворимости I_2), поэтому йод образует вначале комплексное соединение, которое затем взаимодействует с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



Слабые окислители (I_2 , CuCl_2 , FeCl_3) окисляют ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ до $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$. Хлор, бром и хромат калия окисляют до сульфат-иона:



При избытке тиосульфата натрия образуется сера.



Эта реакция является качественной, используется для обнаружения тиосульфат-иона.

Соединения серы (VI)

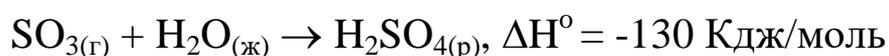
В результате распаривания 3p- и 3s-электронов образуются шесть неспаренных электронов.

Благодаря этому сера может проявлять степень окисления +6 в соединениях с более электроотрицательными атомами, например: SF_6 ; SO_3 ; SOF_4 ; SO_2Hal_2 ; SO_4^{2-} ; H_2SO_4 .

Продукты восстановления серы (VI), например, для H_2SO_4 , зависят от ее концентрации, силы восстановителя и температуры.

Оксид серы (VI) - SO_3 - жидкость с $t_{\text{кип}} = +44,8^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = 16,8^\circ\text{C}$. Молекула SO_3 имеет мономерное строение только в парах. Структура одиночной молекулы SO_3 - плоская, треугольная (sp^2 - гибридизация а.о. серы) с длиной связи S-O, равной 0,142 нм и углом O-S-O равным 120° .

SO_3 жадно поглощает влагу (дымит на воздухе, образуя капельки H_2SO_4 - "туман"):



Он поглощается серной кислотой, образуя смесь полисерных кислот, называемую "олеумом". Общая формула полисерных кислот $\text{H}_2\text{SO}_4 \times n\text{SO}_3$. Состав олеума указывается процентным содержанием SO_3 .

Смесь полисерных кислот представляет собой густую маслянистую жидкость, дымящую на воздухе.

Серная кислота - важный продукт химической промышленности. Ее расходуют для производства кислот и солей. Многие сульфаты применяют в качестве лекарственных средств.

В больших количествах H_2SO_4 идет на получение удобрений (суперфосфатов, сульфата аммония), для очистки нефтепродуктов и осушки газов.

Ее используют для получения различных красителей, вязкого шелка, полиамидных волокон, пластмасс, для рафинирования минеральных масел, как электролит свинцовых аккумуляторов и для многих других целей.

Производство серной кислоты состоит из нескольких последовательных процессов:

1. Получение SO_2
2. Окисление SO_2 в SO_3 , который можно осуществить нитрозным (катализатор NO) или контактным способом (катализатор V_2O_5 или Pt).
3. Поглощение SO_3 серной кислотой (96-98%-ной).

Контактный способ получения H_2SO_4 имеет ряд преимуществ, одно из которых - получение H_2SO_4 высокой концентрации.

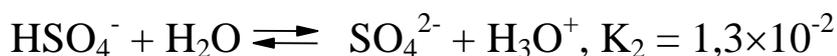
Безводная H_2SO_4 - тяжелая, маслянистая жидкость ($\rho = 1,834 \text{ г/см}^3$) без цвета и запаха, гигроскопична, $t_{\text{пл}} = 10,4^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 296\div 340^\circ\text{C}$ (разл.). Неограниченно смешивается с водой, в разбавленном растворе - сильная кислота. Твердые гидраты $\text{H}_2\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ - моногидрат и $\text{H}_2\text{SO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ - дигидрат серной кислоты имеют ионное строение: $\text{H}_3\text{O}^+ \text{HSO}_4^-$. Вступает в реакции обмена, нейтрализуется щелочами. В концентрированном растворе H_2SO_4 некоторые металлы (Be , V , Co , Fe , Mg , Nb) пассивируются.

В водных растворах невысоких концентраций, H_2SO_4 диссоциирует практически полностью.

Первая ступень диссоциации:



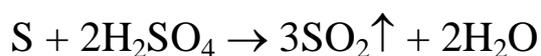
Вторая ступень диссоциации:



Концентрированная серная кислота подвергается автопротолизу

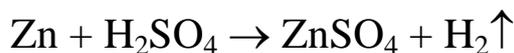


Концентрированная H_2SO_4 является сильным окислителем и в зависимости от условий (концентрации кислоты, активности металла и температуры) получают различные продукты: S; H_2S , но чаще SO_2 , т.к. выделяющиеся S и H_2S могут также взаимодействовать с H_2SO_4 :



Концентрированная H_2SO_4 никогда не выделяет водорода.

Разбавленная H_2SO_4 взаимодействует с металлами, которые в электрохимическом ряду напряжений находятся до водорода. При этом образуются водород и сульфаты металлов:



Свинец не растворяется в разбавленной кислоте, т.к. образующаяся соль PbSO_4 нерастворима.

Металлы, находящиеся в ряду напряжений после водорода (Cu, Ag, Hg и Au), с разбавленной H_2SO_4 не реагируют.

С концентрированной H_2SO_4 эти металлы взаимодействуют с образованием $-\text{SO}_2$ и сульфатов металлов:

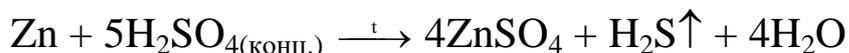
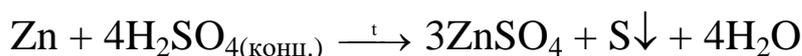
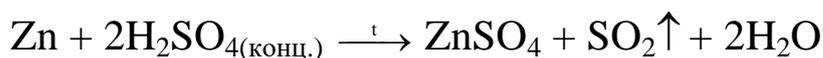


Окислительные свойства концентрированной серной кислота проявляет и по отношению к сложным веществам:

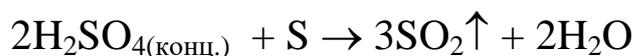
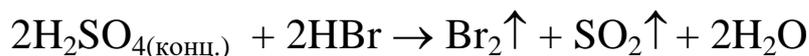
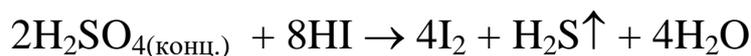


Сера (VI) проявляет окислительные свойства в молекулах H_2SO_4 , но не в ионе SO_4^{2-} , поэтому сульфаты в водных растворах не являются окислителями. В разбавленной H_2SO_4 более сильным окислителем является ион водорода (H^+), поэтому металлы с ней реагируют с выделением H_2 .

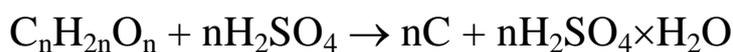
Активные металлы с конц. H_2SO_4 образуют сульфаты и различные продукты восстановления в зависимости от температуры и концентрации H_2SO_4 :



Конц. H_2SO_4 окисляет HI и HBr (но не HCl) до свободных галогенов, уголь до CO_2 , серу - SO_2 :



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.

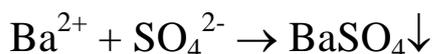


Образующийся углерод далее взаимодействует с кислотой:



Концентрированную H_2SO_4 можно идентифицировать по обугливанию погруженной в нее лучины.

Качественная реакция на сульфат-ион - реакция взаимодействия с ионами Ba^{2+} :



Образуется белый мелкокристаллический осадок сульфата бария, который нерастворим в воде, кислотах и щелочах.

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 обменными реакциями.

Из водных растворов сульфаты обычно выделяются в виде кристаллогидратов. Кристаллогидраты двухвалентных тяжелых металлов называют купоросами:

$CuSO_4 \times 5H_2O$ - медный купорос, голубого цвета,

$ZnSO_4 \times 7H_2O$ - цинковый, белые кристаллы,

$CoSO_4 \times 7H_2O$ - кобальтовый, темно-красные кристаллы,

$NiSO_4 \times 7H_2O$ - никелевый, зеленые кристаллы,

$FeSO_4 \times 7H_2O$ - железный купорос, кристаллы бледно-зеленого цвета, на воздухе постепенно выветриваются, окисляясь с поверхности и переходя в желто-бурую основную соль железа (III) $FeOHHSO_4$.

Двойные сульфаты - это кристаллогидраты с общей формулой



где M^+ - K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Rb^+ или Cs^+ ;

M^{3+} - Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и др. трехзарядные ионы.

Примеры:



Часто пользуются тривиальными названиями этих соединений - алюмокалиевые квасцы или просто квасцы.

$K_2SO_4 \times Cr_2(SO_4)_3 \times 24H_2O$ или $KCr(SO_4)_2 \times 12H_2O$ - хромовокалиевые квасцы (иногда слово "калиевые" опускают и указывают просто хромовые квасцы),

$KFe(SO_4)_2 \times 12H_2O$ - железокалиевые (железные) квасцы,

$NH_4Fe(SO_4)_2 \times 12H_2O$ - железоаммонийные квасцы (12-гидрат сульфата калия, железа (III)).

Соль Мора - $(NH_4)_2SO_4 \times FeSO_4 \times 6H_2O$ или $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \times 6H_2O$.

Это обычная двойная соль с кристаллизационной водой, 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. Двойные соли серной кислоты существуют только в твердом виде, в водных растворах распадаются на ионы:

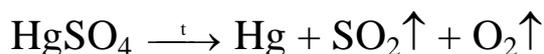
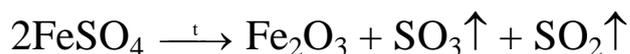


Сульфат- и гидросульфат-ионы обладают слабым поляризующим действием, величина делокализованного заряда на атомах кислорода в SO_4^{2-} -ионе равна -0,5, поэтому эти ионы

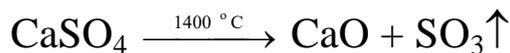
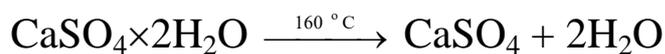
гидролизу практически не подвергаются. Гидролиз сульфатов возможен лишь по катиону, если он обладает поляризующим действием.

Из гидросульфатов в твердом состоянии получены гидросульфаты активных металлов: NaHSO_4 , KHSO_4 и др.

Сульфаты являются достаточно термически устойчивыми веществами: сульфаты натрия, калия и бария плавятся без разложения при температуре $\sim 1000^\circ\text{C}$ и выше, другие - распадаются при температурах $>700-800^\circ\text{C}$ с образованием оксида металла и SO_2 (или $\text{SO}_2 + \text{O}_2$), например:



Кристаллогидраты при нагревании сначала теряют воду, а затем при сильном прокаливании разлагаются:



Гидросульфаты при прокаливании разлагаются сначала до дисульфатов, а затем до сульфатов:



Сульфат аммония разлагается на аммиак и гидросульфат аммония:



Многие сульфаты - ценные лекарственные средства и широко применяются в медицине. Например, обезвоженный гипс $\text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$ - служит для наложения гипсовых повязок при

переломах костей. Вследствие связывания воды, водная кашица быстро затвердевает:



Кроме указанного применения в медицине, сульфаты используют в борьбе с вредителями сельского хозяйства - с насекомыми и возбудителями грибковых заболеваний. Они представляют собой ценные ядохимикаты: бордосская жидкость, парижская зелень и др.

Квасцы применяют как вяжущее, кровоостанавливающее средство, для дубления кож, в производстве красок и т.д.

В виде сульфатных добавок к фосфорным или азотным удобрениям используют микроудобрения: $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ и другие. $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ - для протравливания зерна перед посевом, чтобы уничтожить споры вредных грибов.

Кроме H_2SO_3 и H_2SO_4 сера образует ряд других оксокислот:

1. Политионовые кислоты $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ ($n > 2$)

$\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ - трисульфоновая кислота

$\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ - тетратионовая кислота

2. Полисерные кислоты $\text{H}_2\text{SO}_4 \times n(\text{SO}_3)$

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ - дисерная кислота

$\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ - трисерная кислота

3. Пероксокислоты (содержат пероксидную группу —O—O—)

H_2SO_5 - монопероксосерная (кислота Каро)

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - пероксодисерная кислота

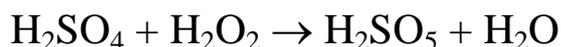
Способы их получения:

$\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ - взаимодействием H_2SO_3 и H_2S (политионовые кислоты являются промежуточными продуктами).

$\text{H}_2\text{SO}_4 \times n\text{SO}_3$ - растворением SO_3 в $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ олеум:



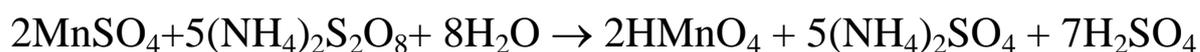
H_2SO_5 - действием 100%-ного H_2O_2 на H_2SO_4 или $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$:



Для синтеза пероксокислот применяют электролиз концентрированных водных растворов H_2SO_4 :



Пероксосерные кислоты и их соли принадлежат к сильным окислителям, они способны окислить Mn^{2+} до MnO_4^- ; Cr^{3+} до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ что позволяет их использовать в химическом анализе и синтезе.



Реакция проводится при нагревании в присутствии катализатора (AgNO_3), который препятствует превращению MnSO_4 в бурый осадок H_2MnO_3 . При выполнении этой реакции раствор окрашивается в красно-фиолетовый цвет (MnO_4^-).

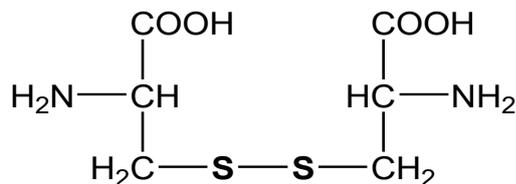
Биологическая роль серы

По количественному содержанию в организме человека сера относится к макроэлементам (0,16%; ~120 г) и является жизненно необходимой наряду с другими органогенами: С, Н, N, Р и О, которые составляют основу живых систем.

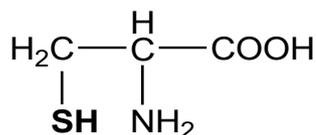
Сера входит в состав различных биомолекул: белков, аминокислот (цистин, цистеин, метионин), гормонов (инсулин), витаминов (В₁), кератина волос, костей и нервной ткани.

Суточная потребность в сере взрослого человека ~4-5 г. Способность атомов серы образовывать гомоцепи (-S-S-) характерна для соединения серы в организме, выполняющих определенную биологическую роль в процессах жизнедеятельности.

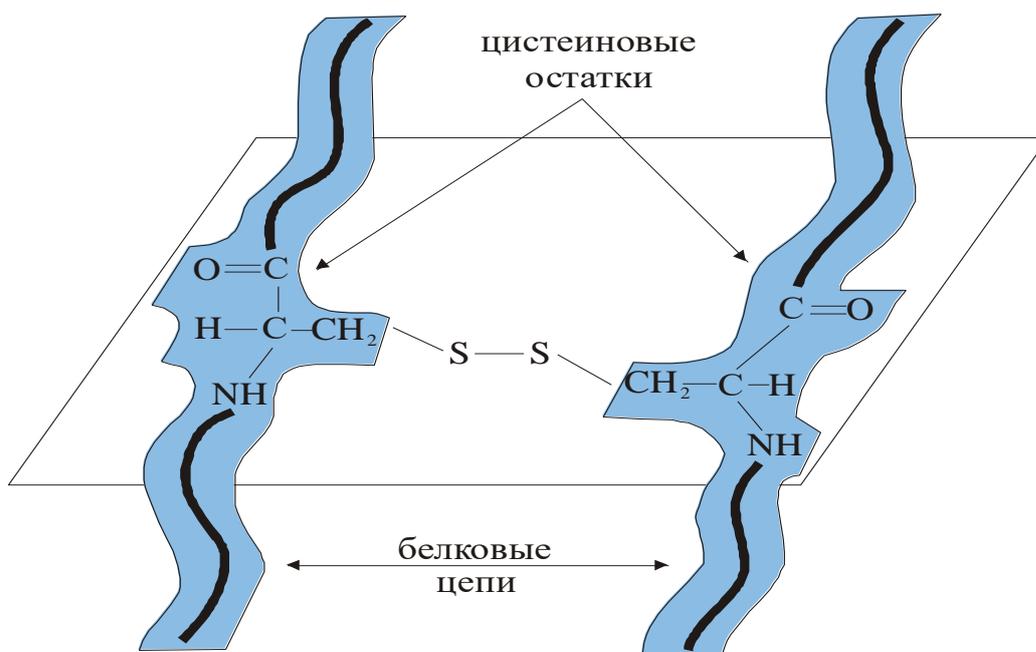
Два связанных атома серы -S-S- (дисульфидный мостик) находятся в аминокислоте - цистине:



Другая аминокислота цистеин содержит сульфгидрильную или тиоловую группу -SH:

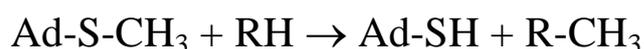


Как известно, аминокислоты в белках соединены пептидной связью. Полипептидные белковые молекулы стабилизируются внутримолекулярной водородной связью. Пептидные цепи могут быть связаны также и дисульфидным мостиком (-S-S-), как например, в кератине волос. На схеме показано образование дисульфидной связи между двумя остатками цистеина, каждый из которых потерял атом водорода:

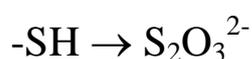
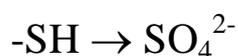


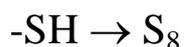
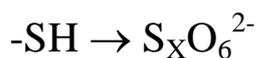
дисульфидные мостиковые связи создают третичную структуру белков. Это функционально необходимое взаимное расположение в пространстве вторичной структуры белков - спиралей и слоев, образованных полипептидными цепями.

Очень важной в биологическом отношении является аминокислота - метионин (донор метильной группы - CH_3). Активная форма метионина - S-аденозилметионин (Ad-S-CH_3). В ней метильная группа соединена через серу с аденином - Ad. В процессах биосинтеза метильная группа переносится на различные акцепторы метильных групп (RH):

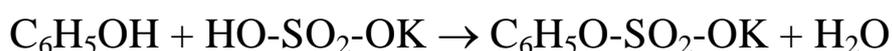


В живых организмах сера окисляется, образуя различные продукты (сульфаты, тиосульфаты, полиотионовые кислоты и серу):



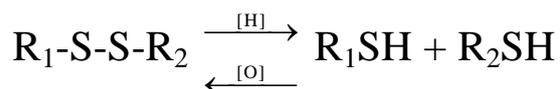


В кишечнике из аминокислот микробы вырабатывают ядовитые для организма соединения - фенол, крезол, индол. Образующаяся эндогенная серная кислота обезвреживает эти вещества, вместе с тем, она связывает многие чужеродные для организма соединения (лекарственные препараты и их метаболиты). Со всеми этими соединениями она образует относительно безвредные вещества - конъюгаты, которые выводятся из организма. Например, конъюгат - калиевая соль сернокислого эфира фенола выделяется с мочой.

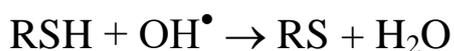


Сульфгидрильные группы в некоторой степени защищают организм от радиационных поражений.

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.

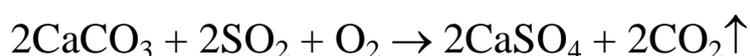
Токсическое действие соединений серы

H₂S - сероводород, очень ядовит. Вдыхание воздуха, содержащего 0,08% (об.) H₂S, в течение 5-10 мин. приводит к смерти. Содержание 0,01% (об.) H₂S - опасно. Как и циановодород, он блокирует дыхательный фермент - цитохромоксидазу (переносчика электрона в дыхательной цепи). В присутствии паров органических веществ токсичность H₂S резко возрастает. Ядовитыми являются пары CS₂. S₂F₁₀ по физиологическому воздействию на человека напоминает фосген.

SO₂ - диоксид серы (IV) - ядовитый газ. Содержание в воздухе более чем 0,03-0,05 мг/л вызывает одышку, бронхит и воспаление легких. Сернистый газ содержится в вулканических газах и в отходящих газах, выделяемых при сжигании природного угля. Оксид серы (IV) загрязняет воздух, попадая в него из отопительных систем и промышленных предприятий при использовании серусодержащих видов топлива.

Попадающий в воду газ (SO₂), образует капельки H₂SO₃ в результате реакции: SO₂ + H₂O ↔ H₂SO₃, которые вместе с твердыми частицами не полностью сгоревших веществ образуют смог. Примером летального воздействия подобного загрязнения воздуха может служить смог, от которого в декабре 1952 г. погибло 3200 человек.

Чтобы снять подобную угрозу для жизни, 90% SO₂ удаляют в дымоходных трубах гашеной известью или известняком:



Распыленную гашеную известь или известняк вдувают в поток газов, проходящих через дымоходную трубу. Токсичен этот газ и для растений. Растворяясь во влаге, находящейся на листьях, образует сернистую кислоту (H_2SO_3), которая, окисляясь кислородом воздуха, образует H_2SO_4 :



Атмосферная влага с растворенными SO_2 и H_2SO_4 выпадает в виде кислотных дождей, что приводит к гибели растительности.

Улавливание SO_2 является одной из важнейших технических задач, так как он с одной стороны - ценное сырье химической промышленности, а с другой - загрязняет атмосферу. Сернистый газ используют в качестве пестицида широкого диапазона и дезинфицирующего средства.

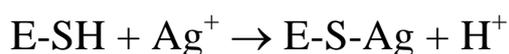
H_2SO_4 - концентрированная. Способность концентрированной серной кислоты оказывать дегидратирующее действие проявляется по отношению ко всем тканям человека и животных, а также растительных организмов. Ожоги, причиненные H_2SO_4 , вызываются прежде всего её дегидратирующим действием. При разбавлении концентрированной H_2SO_4 водой происходит сильное разогревание вследствие образования гидратов, что сопровождается разбрызгиванием раствора.

Необходимо помнить правило:

**!!! Следует вливать при перемешивании кислоту в воду,
а не наоборот !!!**

Многие серусодержащие ферменты необратимо отравляются ионами тяжелых металлов, такими как Cu^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} и др. Большой радиус атома серы (0,104 нм), небольшая электроотрицательность (2,5), наличие внутреннего электронного экрана ... $2s^22p^6$ и вакантных $3d$ - АО во внешнем слое способствуют увеличению поляризуемости связей и неподеленных электронных пар внешнего слоя.

Все это характеризует атом серы как мягкое основание (по Льюису), склонное к взаимодействию с мягкими, легкополяризуемыми частицами, образуя прочные связи:

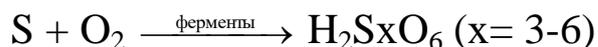


Образуются нерастворимые бионеорганические аналоги сульфидов. Блокирование SH- групп приводит к подавлению активности ферментов и свертыванию белков. Известно более 100 ферментов, содержащих SH-группы, активность которых может быть подавлена при попадании, токсичных металлов в организм. В указанных реакциях сера - донор электронной пары, а ионы металлов - акцепторы. У Hg^{2+} химическое сродство с SH-группам наиболее выражено, она образует более прочные связи с серой.

Лекарственные препараты

В медицинской практике применяют серу очищенную и серу осажденную. Действие серы основано на ее взаимодействии с органическими веществами. При этом образуются сульфиды и

пентатионовая кислота, которая проявляет антимикробную активность.



Sulfur depuratum (S) - сера очищенная. Мелкий порошок, лимонно-желтого цвета. Сера очищенная нерастворима в воде, малорастворима в эфире. Ее применяют при кожных заболеваниях, а также в качестве противоглистного средства при энтеробиозе и как легкое слабительное средство (по 0,5-3,0 г на прием).

Sulfur praecipitatum (S) - сера осажденная. Аморфный бледно-желтый порошок без запаха. Сера осажденная практически нерастворима в воде, растворима в жирных маслах. Применяют ее наружно при лечении кожных заболеваний: себореи, сикоза, чесотки, псориаза и др.

Natrii thiosulfas ($Na_2S_2O_3 \times 5H_2O$) - натрия тиосульфат. Бесцветные прозрачные кристаллы без запаха, легко растворимые в воде, практически нерастворимые в этаноле. Натрия тиосульфат применяют в качестве противотоксического и десенсибилизирующего средства. При отравлениях цианидами после приема внутрь натрия тиосульфата (20-30 мл 10%-ного раствора) 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:



В медицинской практике в качестве лекарственных средства применяют сульфаты многих металлов:

Natrii sulfas ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$) - натрия сульфат. Бесцветные прозрачные кристаллы, горько-соленого вкуса, легко растворимые в воде. Назначают внутрь (15-30 г натошак) в качестве слабительного. В отличие от растительных слабительных, содержащих антрагликозиды, солевые слабительные действуют на всем протяжении кишечника.

Cupri sulfas ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) - меди (II) сульфат. Синие кристаллы или синий кристаллический порошок без запаха, металлического вкуса. Препарат применяют в качестве наружного антисептического вяжущего или прижигающего средства в виде 0,25%-ных растворов в глазной и урологической практике.

Zinci Sulfate, Zinci sulfas ($\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) - цинка сульфат. Бесцветные кристаллы без запаха. На воздухе теряет кристаллизационную воду. Водные растворы цинка сульфата 0,1-0,25%-ные применяют в качестве вяжущего и антисептического средства в глазной, оториноларингологической и урологической практике.

Ferrous Sulfate, Ferri (II) sulfas ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) - железа (II) сульфат. Прозрачные кристаллы голубовато-зеленого цвета. На воздухе выветриваются. Препарат может окисляться во влажном воздухе с образованием основной соли $\text{Fe}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$. Fe (II) играет важную роль в процессах кроветворения, поэтому препараты железа

используют в комплексной терапии железодефицитных анемий. Назначают препарат по 0,05-0,3 г.

Magnesium Sulfate, Magnesii sulfas ($\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) - магния сульфат. Бесцветные призматические выветривающиеся кристаллы. 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.

Barium Sulfate, Barii sulfas pro roentgeno (BaSO_4) - бария сульфат для рентгеноскопии. Белый, тонкий рыхлый порошок без запаха и вкуса. *Adsobarium* (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).

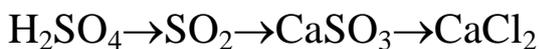
Aluminii et Kalii sulfas ($\text{KAl}(\text{SO}_4) \times 12\text{H}_2\text{O}$) - калия-алюминия сульфат. Бесцветные прозрачные кристаллы, выветривающиеся на воздухе. Легко растворим в горячей воде, нерастворим в спирте. Водный раствор имеет кислую реакцию и сладковато-вяжущий вкус. Применяют наружно 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 самоподготовки

1. Исходя из строения атомов, укажите, какие валентные состояния и степени окисления характерны для р-элементов VI группы? Каковы формулы их высших оксидов и гидроксидов? Как отражаются сходство и различие в строении атомов этих элементов на их свойствах?
2. Как изменяются кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства водородных соединений серы, селены и теллура?
3. Какие продукты образуются при полном и неполном сгорании H_2S ? Чем объясняется постепенное помутнение воды, содержащей растворенный H_2S ?
4. Смещается ли равновесие диссоциации H_2S в водном растворе при добавлении NH_3 ? Ответ обоснуйте.
5. Как классифицируют сульфиды по их растворимости в воде и кислотах? Какой осадок сульфида выпадает при насыщении сероводородом растворов солей меди (II) и марганца (II)? Объясните, почему при действии сероводородом на растворы солей Fe (II) и Fe (III) осадки сульфидов не выпадают, а при действии $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ выпадают.
6. Требуется осушить влажные газы: H_2S , CO_2 , SO_2 , H_2 , N_2 , NH_3 и HCl . Какие из них нельзя сушить пропусканием через склянку с $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
7. Охарактеризуйте отношение к гидролизу следующих солей: K_2S , Na_2SO_3 , Al_2S_3 . Ответ поясните. Напишите уравнения реакций в

сокращенной (ионной) форме. Какую реакцию среды будут иметь соответствующие растворы?

8. Напишите уравнения реакций, соответствующих превращениям:



9. Сколько σ - и π -связей содержат молекулы SO_2 и SO_3 ? Ионы SO_3^{2-} и SO_4^{2-} ? Какой тип гибридизации осуществляется при их образовании?

10. Какое равновесие существует в водном растворе SO_2 ? Как оно смещается при нагревании раствора, добавлении кислот или щелочей?

11. Какие свойства проявляет SO_2 в реакциях с Br_2 и H_2S ?

12. Как получают тиосульфат натрия и какие свойства его характеризуют? Где он находит применение?

13. Как протекает реакция тиосульфата натрия с хлором и с более мягким окислителем – йодом? Какое применение имеет эта реакция в анализе?

14. Что является окислителем металлов в разбавленных и концентрированных растворах H_2SO_4 ? Возможно ли окисление серной кислотой неметаллов? Приведите примеры и напишите уравнения соответствующих реакций.

15. Как и почему меняются кислотные свойства в следующих рядах:



б) H_2O ; H_2S ; H_2Se ; H_2Te ?

16. Как изменяются окислительно-восстановительные свойства и устойчивость кислот в следующем ряду:



17. В трех пробирках имеются соли: сульфат натрия, сульфид натрия и тиосульфат натрия. По каким свойствам и как можно отличить эти соли друг от друга?

18. Какие кислоты называют полисерными? Что представляет собой олеум? Напишите структурную формулу дисерной кислоты.

19. Опишите биологическую роль серы. В состав каких жизненно важных субстратов она входит?

20. Обоснуйте химические основы токсичности соединений серы.

21. Назовите лекарственные препараты серы и ее соединений. Каково их применение в медицине и фармации?

p-Элементы VII группы

***Фтор (Fluorum, Ftorum), Хлор (Chlorum), Бром (Bromum),
Йод (Iodum)***

Общая характеристика галогенов

p-Элементы VII группы ПС входят в главную подгруппу и 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).

В эту группу включен еще водород, но его свойства существенно отличаются от свойств галогенов, поэтому рассматриваются отдельно.

Электронная конфигурация внешнего валентного слоя галогенов ... ns^2np^5 . До завершения электронной оболочки им недостает одного электрона. Этим объясняется ряд общих свойств: галогены характеризуются большой энергией ионизации и большим сродством к электрону, высокой окислительной способностью и ярко выраженными неметаллическими свойствами.

Они легко присоединяют электрон, приобретая устойчивую электронную конфигурацию ближайшего благородного газа, образуя однозарядные галогенид ионы: $Hal + e^- \rightarrow Hal^-$.

Степень окисления -1 является самой характерной и устойчивой для всех галогенов. Для фтора - это единственная (исключая нулевую в молекуле F_2) степень окисления.

Наиболее сильные окислительные свойства выражены у фтора, затем у хлора и брома, т.е. с увеличением радиуса атома от фтора к астату, окислительная способность галогенов заметно падает. Йод может уже проявлять 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. Поэтому связи галогенов, особенно с щелочными металлами, имеют преимущественно ионный

характер. Образующиеся вещества имеют ионную кристаллическую решетку.

При обычных условиях галогены существуют в виде простых веществ двухатомных молекул (G_2) с ковалентными неполярными связями.

Сопоставляя свойства галогенов, можно отметить не только сходство благодаря аналогичному строению наружного электронного слоя, но и существенные различия, связанные с изменением радиусов их атомов, а также различным строением внутренних оболочек.

Так у атома хлора, предвнешняя оболочка (в отличие от фтора) содержит 8 электронов, а у брома и йода - 18. Это усиливает экранирование заряда ядра, поэтому с увеличением радиуса атомов галогенов ослабевает сила притяжения свободного электрона к ядру, что отражается в закономерном уменьшении энергии сродства к электрону в ряду Cl - Br - I - At и в ослаблении неметаллических свойств. Например, у йода появляется металлический блеск.

Отсутствие d-подуровня у атома фтора ограничивает его валентные возможности, валентность равная единице единственная, как и степень окисления (-1). Атомы остальных галогенов (Cl, Br, I и At) в зависимости от поглощаемой энергии могут перейти в возбужденное состояние последовательно увеличивая свою степень окисления до +3, +5 и +7.

Являясь сильными окислителями, галогены вступают во взаимодействие почти со всеми простыми веществами - с водородом, металлами и др.

Все галогены образуют водородные соединения - галогеноводороды. Галогеноводороды хорошо растворяются в воде, образуя соответствующие кислоты. Сила кислот возрастает в ряду HF - HCl - HBr - HI.

С кислородом галогены непосредственно не взаимодействуют, но такие соединения получают косвенно. Например, оксокислоты.

Сила оксокислот зависит от степени окисления галогена, от числа ковалентных связей галоген-кислород, от делокализации электронной пары и других причин, влияющих на перераспределение электронной плотности и ослаблении связи Н-О.

Галогены взаимодействуют между собой, образуя полярные ковалентные связи в межгалогенных соединениях ClF₃, BrF₅, BrCl, IF₇ и др. Эти соединения являются сильнейшими окислителями. Фторид-, хлорид-, бромид- и йодид-ионы могут входить в состав комплексных соединений как одноатомные монодентатные лиганды Na₃[AlF₆]; K₂[HgI₄] и др.

Галогены в природе

Вследствие высокой химической активности галогены в природе встречаются только в связанном состоянии. Наиболее распространены из них - хлор и фтор, остальные: бром, йод - редкие элементы. Ничтожные количества астата обнаружены в продуктах естественного радиоактивного распада урана и тория.

Бром и йод не имеют своих минералов. Обычно они встречаются в виде йодидов и бромидов: KBr, NaBr, NaI, KI, MgBr₂ сопутствуют хлоридам в морской воде, соляных озерах, буровых

водах и подземных рассолах. Значительные количества (особенно йода) содержатся в морских водорослях.

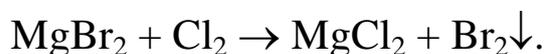
Важнейшие минералы галогенов: CaF_2 - плавиковый шпат (флюорит), $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ - криолит, $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \times \text{Ca}(\text{X})_2$, где $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ - апатит, NaCl - галит (каменная соль), KCl - сильвин, $\text{KCl} \times \text{NaCl}$ - сильвинит, $\text{KCl} \times \text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ - карналлит. Йод также присутствует в залежах селитры - NaNO_3 в виде йодата - (NaIO_3) , реже в виде периодата натрия (NaIO_4) .

Получение галогенов

Фтор впервые получен А.Муассаном в 1886 г. во Франции электролизом безводного фтороводорода. Fluogum - первое название фтора (греч. flour - течь, связано с названием минерала - CaF_2 (флюорита). А.Ампер изменил название на "фтор" от греч. phtorus - разрушающий.

Хлор был получен в 1774 г. К.Шееле в Швеции при нагревании оксида марганца (IV) с хлороводородной кислотой. Латинское название хлора - Chlogum. Английский химик Г.Дэви предложил название "chlorine" - от греч. "chloros" - зеленовато-желтый. Французский химик Гей-Люссак изменил на более короткое название - "хлор".

Бром был открыт в 1826 году Ж.Баларом во Франции. (греч. "bromus" - зловонный). Он исследовал жидкость, полученную при растворении в воде золы морских водорослей, пропускавая в нее хлор:

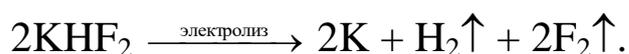


Йод открыл в 1811 году Б.Куртуа во Франции в золе морских водорослей. Черный порошок при нагревании превращался в фиолетовые пары. Исследуя свойства нового элемента, французский химик Гей-Люссак в 1813 г. дал ему название "Iodum" от греч. iodes - фиолетовый - по окраске паров йода.

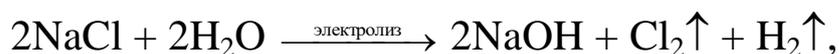
Астат был получен искусственно в 1940 году (это был "экайод" - предсказанный Д.И.Менделеевым) группой физиков в Америке под руководством Эмилио Сегре.

В промышленности галогены получают методом электрохимического окисления галогенид-ионов.

Фтор. У фторид-ионов внешний электрон прочно связан с ядром. Поэтому ни какими химическими окислителями нельзя окислить эти ионы. Фтор получают только электролизом расплавленных фторидов. Обычно применяют кислый фторид калия $KF \times HF$ или KHF_2 . Электролиз расплава проводят в медных или магниевых аппаратах, т.к. на их поверхности образуется защитная фторидная пленка. Электролиз ведут при нагревании:



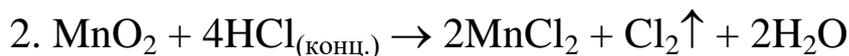
Хлор. В промышленности хлор получают электролизом насыщенного водного раствора хлорида натрия:



или расплава:

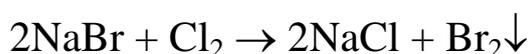
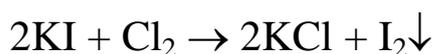


Лабораторные способы получения хлора основаны на действии сильных окислителей ($KMnO_4$, MnO_2 , $KClO_3$ и др.) на хлороводородную кислоту:

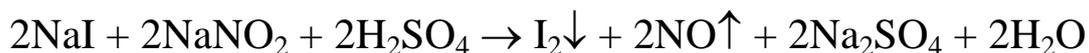


Получение брома и йода основано на реакциях окисления водных растворов бромидов или йодидов газообразным хлором.

Бром и йод извлекают из подземных рассолов и буровых вод путем обработки последних хлор-воздушной смесью:



Йод также получают из йодсодержащих морских водорослей, а бром - из "рапы" соляных озер. Для избирательного извлечения I_2 рекомендуется применять нитрит натрия в качестве окислителя:

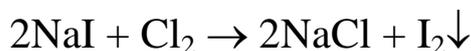


В этом процессе окисляются только йодид-ионы, а бромид-ионы остаются в растворе. Кроме того, в отличие от реакции с участием Cl_2 , йодид-ионы не окисляются до йодат-ионов (IO_3^-).

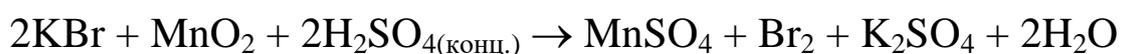
Выделившийся йод адсорбируется активированным углем и извлекается щелочью:



затем через полученный раствор пропускают Cl_2 для выделения йода:



В лаборатории бром можно получить окислительно-восстановительной реакцией:



Физические свойства

Молекулы простых веществ, образуемых атомами галогенов, двухатомны. Общая пара электронов распределяется в пространстве симметрично относительно ядер обоих атомов галогенов. Поэтому связи в молекулах галогенов - ковалентные неполярные.

Увеличение числа энергетических уровней в ряду F - Cl - Br - I вызывает последовательное и закономерное изменение физических свойств галогенов. Меняется интенсивность окраски и агрегатное состояние, а также другие свойства. В виде простых веществ фтор и хлор - газы, бром - жидкость, а йод - твердое вещество. Все галогены - окрашенные вещества, летучи и сравнительно легкоплавки. Это можно объяснить тем, что они в твердом состоянии имеют кристаллическую решетку молекулярного типа. Между молекулами галогенов действуют силы Ван-дер-Ваальса, имеющие электрическую природу. Они значительно слабее ковалентных связей, поэтому галогены летучи и легкоплавки. Вместе с тем с ростом молекулярной массы прочность связи между молекулами увеличивается, и в ряду галогенов от фтора к астату по мере увеличения радиусов их атомов, усиливается межмолекулярное дисперсионное взаимодействие, поэтому наблюдается увеличение температур плавления и кипения галогенов.

В отличие от F₂ в молекуле Cl₂ образуется дополнительное π-связывание, которое возникает по донорно-акцепторному и дативному механизму за счет неподеленной электронной пары одного атома и свободной d-орбитали другого. Поэтому в молекуле

Cl₂ возникает кратная тройная связь, оказывающаяся более прочной, чем одинарная связь в молекуле F₂.

Это придает большую устойчивость молекулам хлора по сравнению с фтором. Распад молекулы Cl₂ на атомы становится заметным, начиная с 1000°C.

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 (CCl₄; CS₂; C₆H₆). При растворении в воде (кроме фтора) галогены диспропорционируют:



Раствор хлора в воде - называется хлорной водой, брома - бромной, йода - йодной. Растворимость галогенов в воде уменьшается от хлора к йоду.

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 галогенов

Молекулы всех галогенов, как уже отмечалось, двухатомны с одинарной ковалентной связью. Прочность этой связи относительно невелика, особенно у фтора, вследствие чего они очень химически активные вещества.

Галогены обладают большим сродством к электрону, поэтому они - активные окислители. На первом месте по окислительной способности среди всех известных элементов (и галогенов в том числе) стоит фтор. Несмотря на меньшее сродство к электрону по сравнению с хлором, он имеет низкую энергию диссоциации (159 кДж/моль); в то время как химическая связь в большинстве соединений фтора отличается большой прочностью (200-600 кДж/моль) и малой энергией активации соответствующих реакций с его участием (<4 кДж/моль). Поэтому 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. В таблице приведены главные оксиды и кислородсодержащие кислоты галогенов.

Кислородные соединения галогенов

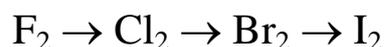
Степень окисления	F	Cl	Br	I
-1	OF ₂ *	-	-	-
+1	-	Cl ₂ O; HOCl	Br ₂ O; HOBr	HOI

+3	-	HClO ₂	-	-
+4	-	ClO ₂	BrO ₂	-
+5	-	HClO ₃	HBrO ₃	I ₂ O ₅ ; HIO ₃
+6	-	Cl ₂ O ₆	BrO ₃	-
+7	-	Cl ₂ O ₇ HClO ₄	HBrO ₄	HIO ₄ ; H ₅ IO ₆

* фторид кислорода (электроны кислорода смещены к фтору, в связи с этим с.о. кислорода +2).

В основе получения кислородных соединений галогенов лежат реакции их взаимодействия с водой и щелочами. Эти реакции очень сходны между собой, но резко отличаются, как и многие другие реакции от фтора. Поэтому химические свойства фтора рассматриваются отдельно.

Хлор тоже очень активный окислитель, но уступает фтору. Бром по окислительной способности уступает хлору. Йод как окислитель менее активен по сравнению с хлором и бромом, хотя энергично соединяется со многими металлами. Таким образом, окислительная активность галогенов понижается в следующем ряду:



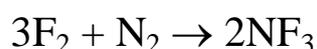
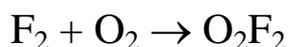
Химические свойства фтора

Фториды неметаллов в высшей степени окисления (SiF₄, SF₆, PF₅ и др.) - газы или жидкости с ковалентной химической связью. Они летучи, что обусловлено слабым межмолекулярным

взаимодействием, преимущественно ориентационным и диполь-дипольным.

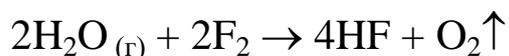
Фториды щелочных и щелочноземельных металлов имеют ионную кристаллическую решетку. Это твердые вещества, плавятся и кипят без разложения.

Реакции фтора с кислородом и азотом возможны в электрическом разряде:

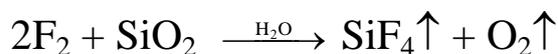


С другими неметаллами - H_2 , I_2 , Br_2 , S , P , As , Sb , C , Si , B - фтор взаимодействует на холоду или при нагревании с воспламенением или со взрывом.

В атмосфере фтора водяной пар горит со взрывом:

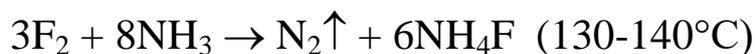


Одним из продуктов горения является кислород, что свидетельствует о более сильных окислительных свойствах фтора, чем кислорода. Фтор взаимодействует с простым и кварцевым стеклом в присутствии следов воды:



Поэтому хранение и транспортировка фтора осуществляется в сосудах из сплава Ni с Fe и Mn (или других сплавов), меди или никеля. На их поверхности образуется тонкий плотный слой фторидов, защищающий металлы от дальнейшей коррозии.

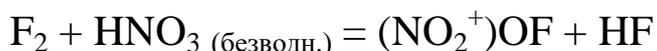
В атмосфере фтора горит аммиак:



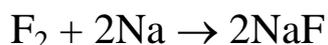
Фтор реагирует с щелочами:



В реакциях с кислотами получают разнообразные продукты:



С металлами фтор реагирует бурно, с щелочными со взрывом, образуя фториды металлов:

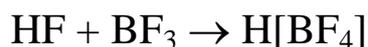


Большинство фторидов в воде нерастворимы. Хорошо растворяются фториды s-элементов I группы (кроме LiF), а также NH_4F , AgF , HgF_2 , SnF_2 и некоторые другие.

Ионные фториды щелочных и щелочно-земельных металлов проявляют основные свойства, а ковалентные (фториды неметаллов в высшей степени окисления: BF_3 , PF_5 , SF_6 , SiF_4 и др.) - кислотные.

Фториды склонны к реакциям комплексообразования с различными координационными числами по фтору, чаще 4 и 6, но известны также комплексы с большим координационным числом - 8. $\text{K}_2[\text{BeF}_4]$; $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$; $\text{K}_3[\text{AlF}_6]$; $\text{K}_2[\text{WF}_8]$; $\text{Xe}[\text{RuF}_6]$; $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$; $\text{Xe}[\text{RhF}_6]$

BF_3 - активная кислота Льюиса, акцептор электронной пары. В отличие от других галогенидов бора, BF_3 - образует прочные комплексы с фторид-ионом - $[\text{BF}_4]^-$.



$\text{H}[\text{BF}_4]$ - фтороборная кислота, существует только в растворе. Это очень сильная кислота (сильнее H_2SO_4 и HNO_3), известны ее соли $\text{Me}[\text{BF}_4]$.

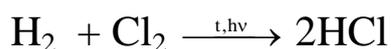
Химические свойства хлора, брома и йода

Хлор также очень реакционноспособен, хотя его активность меньше, чем у фтора. Характерной степенью окисления хлора является -1, но в отличие от фтора, благодаря свободным 3d-орбиталям при распаривании электронов он может проявлять и другие степени окисления, как уже отмечалось: +1, +3, +5 и +7.

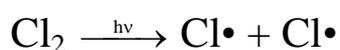
Хлор непосредственно реагирует со всеми простыми веществами, за исключением углерода, кислорода, азота и благородных газов.

Энергия связи в молекуле Cl₂ (243 кДж/моль) больше, чем в молекуле F₂ (155 кДж/моль). В тоже время энергии химических связей в хлоридах ниже, чем во фторидах, поэтому хлор как окислитель уступает фтору.

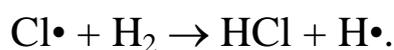
Например, фтор реагирует с водородом со взрывом, даже в темноте. Реакция хлора с водородом возможна только при нагревании или освещении:



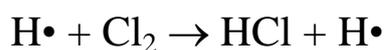
При действии солнечного света происходит разрыв ковалентной связи



и образование атомов хлора с одним неспаренным электроном. Эти атомы отличаются высокой химической активностью, реагируют с молекулой водорода:

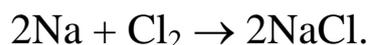


Образующийся атомарный водород тоже очень активен, он вступает в реакцию с хлором:

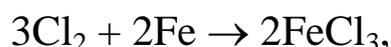


Такие реакции представляют собой цепь последовательных превращений и называются цепными.

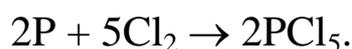
Окислительные свойства хлора проявляются в его реакциях с металлами. Эти реакции сопровождаются выделением теплоты; например, натрий сгорает в атмосфере хлора:



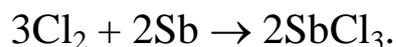
Хлор энергично окисляет другие металлы:



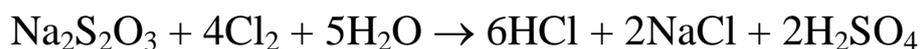
неметаллы:



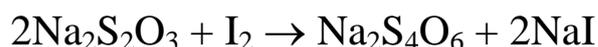
Порошок сурьмы сгорает в хлоре "огненным дождем":



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, чем пользуются для количественного определения йода в растворе:



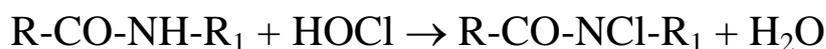
В отличие от фтора хлор реагирует с водой менее энергично. В одном объеме воды при обычных условиях растворяется около двух объемов хлора. Такой раствор называется "хлорной водой"



Реакция протекает с поглощением тепла, поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье равновесие смещается в сторону образования HCl и HOCl с повышением температуры. Это взаимодействие носит обратимый характер, поэтому вода пахнет хлором. "Хлорная вода" имеет зеленовато-желтую окраску за счет присутствия молекул Cl₂. Образующаяся хлорноватистая кислота способна реагировать с органическими соединениями согласно схемам:

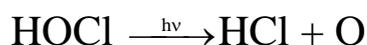


Химизм антисептического и дезинфицирующего действия хлорной воды заключается в разрушении белков микроорганизмов. При этом хлор замещает атомы водорода пептидных связей белка:



Аналогично йод замещает атомы водорода в молекулах белков микроорганизмов, что приводит к их гибели.

В растворе хлорноватистая кислота испытывает различные превращения:



аналогично идет реакция в присутствии катализаторов:

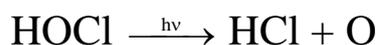


идет в присутствии водоотнимающих средств:



процесс распада идет при нагревании:

Растворы HOCl обладают также 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.

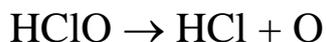
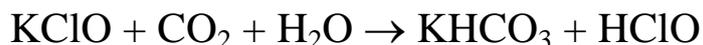
Хлорноватистая, бромноватистая и йодноватистая кислоты очень слабые, их константы диссоциации соответственно равны: 5×10^{-8} ; $2,1 \times 10^{-9}$; 2×10^{-11} . Из этого следует, что в ряду $\text{HClO} \rightarrow \text{HBrO} \rightarrow \text{HOI}$ кислотные свойства их уменьшаются, а также уменьшается и окислительная способность, относительная устойчивость несколько возрастает. Для HOI - характерны амфотерные свойства, ее константа диссоциации по основному типу даже больше, чем по кислотному и равна 3×10^{-10} . HOCl - более сильный окислитель, чем газообразный хлор. Например, сухой хлор менее эффективно отбеливает ткани, чем в присутствии воды, содержащей HOCl .

Если пропускать хлор в раствор гидроксида калия при обычной температуре, то равновесие полностью смещается в сторону образования солей хлорноватистой кислоты (гипохлоритов) и хлороводородной кислоты (хлоридов):



Полученный раствор называется жавелевой водой. Ее применяют для отбеливания тканей. Белящее действие жавелевой

воды заключается в действии на гипохлорит калия оксида углерода (IV) воздуха, согласно уравнению:



Атомарный кислород обесцвечивает красители.

Если хлор пропускать в растворе NaOH получается лаборакова вода:



Аналогично со щелочами взаимодействует бром и йод:



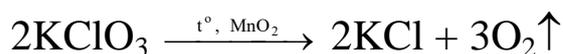
с образованием гипобромитов и гипойодитов, при этом происходит обесцвечивание растворов, т.к. образующиеся соли - бесцветны. Они также обладают отбеливающим действием.

Если хлор пропускать через горячий раствор щелочи, то вместо гипохлорита (KClO) образуется другая соль - хлорат калия (KClO₃).

Подобным образом взаимодействует со щелочами при нагревании бром и йод:



Образующиеся соли называются броматами и йодатами: NaBrO₃ - бромат натрия, NaIO₃ - йодат натрия, а соответствующие им кислоты - бромноватая (HBrO₃) и йодноватая (HIO₃). Хлорат калия - KClO₃ называют бертолетовой солью в честь Бертолле, который в XVIII веке впервые получил эту соль, действуя хлором на горячий раствор гидроксида калия. При нагревании хлорат калия разлагается:



Без катализатора образуется перхлорат калия:



Хлорноватая кислота в свободном виде не выделена, известна только в водном растворе с максимальной массовой долей не более 40-50%. При нагревании разлагается:



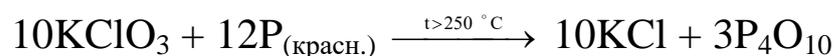
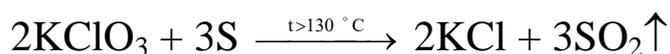
При кипении выделяется хлор и кислород:



HClO_3 является сильным окислителем. Окислительные свойства проявляет в различных реакциях:



По силе она приближается к HCl и HNO_3 . В отличие от нее окислительные свойства хлоратов в водном растворе проявляются слабо, но при сплавлении выражены сильно, например:



ClO_2 - желто-бурый газ, неустойчивый, разлагается на хлор и кислород:



Он применяется в качестве отбеливающего средства и для стерилизации различных веществ (бумажной массы, муки и др.).

В реакциях с щелочами образуются хлорат и хлорит калия:



Хлорит калия (KClO_2) - малоустойчивая соль слабой хлористой кислоты - HClO_2 . Ее соли применяются в качестве отбеливающих средств.

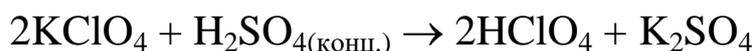
Хлориты - слабые окислители и сильные восстановители в кислой среде:



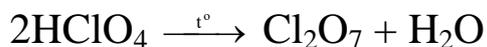
При нагревании разлагаются:



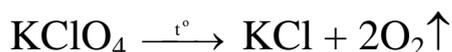
При действии на перхлорат калия концентрированной серной кислотой образуется хлорная кислота:



HClO_4 - бесцветная гигроскопичная жидкость, дымящая на воздухе. Она легко разлагается при стоянии и умеренном нагревании:



Окислительные свойства HClO_4 выражены слабее, чем у хлорноватой кислоты, а кислотные свойства - намного сильнее. HClO_4 - самая сильная из известных оксокислот. Соли хлорной кислоты - перхлораты, в растворе окислительных свойств не проявляют, большинство из них хорошо растворимы в воде. При высоких температурах ($550-620^\circ\text{C}$) разлагаются на кислород и хлорид калия:



Изменение свойств в ряду оксокислот хлора можно выразить следующей схемой:

Повышение устойчивости и кислотных свойств



Усиление окислительной способности

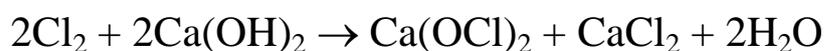
Диссоциация оксокислот хлора осуществляется тем легче, чем слабее связь между кислородом и водородом в гидроксогруппе. В ряду $\text{HOCl} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$ степень окисления хлора увеличивается, что усиливает его притяжение к кислороду и облегчает диссоциацию по кислотному типу. Вместе с тем усиливается взаимное отталкивание одноименно заряженных частиц Cl^{n+} и H^+ . Это также облегчает диссоциацию кислоты. Сопоставление кислотных свойств можно осуществить с помощью структурных формул этих кислот:



Из которых 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 σ - и π -связей. Поэтому повышается устойчивость кислот, их сила и уменьшается окислительная способность. К препаратам активного хлора относятся - хлорная известь.

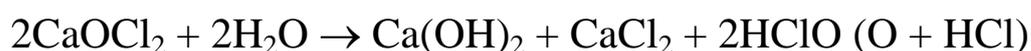
При действии хлора на сухую гашеную известь получается хлорная известь - смесь веществ частично растворимых в воде. Основные компоненты хлорной извести - гипохлорит хлорид кальция и гидроксид кальция:



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 известь:

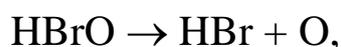


Ее применяют как дезинфицирующее средство в сухом виде и в виде 0,2-5% растворов.

Бром и йод также образуют оксокислоты, например, HBrO и HIO можно получить при взаимодействии Br_2 или I_2 с водой:



HBrO в свободном виде не выделена. Легко разлагается:



при нагревании:



Является окислителем:

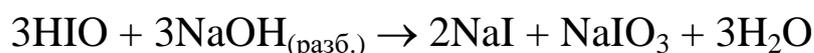
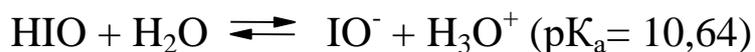


НЮ существует только в водном растворе (зеленого цвета), очень неустойчива:

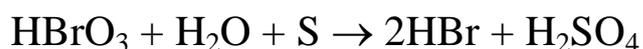


При сравнении их силы можно отметить, что в ряду $\text{HClO} - \text{HBrO} - \text{HЮ}$ устойчивость и окислительная активность этих кислот уменьшается, а также сила кислот ослабляется в этом же направлении.

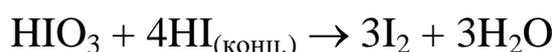
НЮ - проявляет уже амфотерные свойства как слабая кислота и слабое основание ЮН (гидроксид йода (I)), причем основные свойства в растворе преобладают:



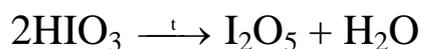
HBrO_3 - бромноватая кислота, существует в водном растворе (не более 50%), это сильная кислота и сильный окислитель:



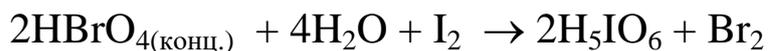
HЮ_3 - белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, сильная кислота, окислитель:



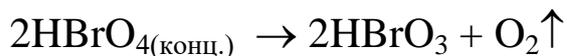
При нагревании разлагается:



HBrO_4 - существует только в растворе (макс. $\omega = 83\%$). Сильная кислота, как окислитель реагирует медленно:



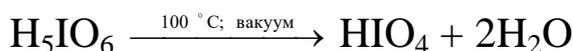
Разлагается:



H_5IO_6 ($\text{HIO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) - ортоиодная кислота, соли - периодаты, белая, гигроскопичная, хорошо растворяется в воде, слабая кислота, но более сильный окислитель, чем HClO_4 :



Разлагается:



Окислитель:

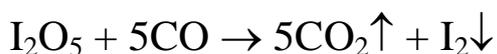


Из оксидов йода получены I_2O_5 (сильный окислитель). I_2O_5 - белый, темнеет на воздухе из-за разложения:



С водой образует кислоту: $\text{I}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HIO}_3$;

Окислитель:



Оксид йода (VII) - I_2O_7 не получен.

Галогеноводороды

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 падает от HF к HI, т.к. уменьшается электроотрицательность галогенов. В соответствии с этим общая электронная пара все в меньшей степени смещается в сторону наименее электроотрицательного атома галогена, поэтому полярность связи в галогеноводородах уменьшается. Вместе с этим уменьшается область перекрывания электронных орбиталей атома водорода и галогена по мере увеличения его радиуса.

Таким образом, прочность химической связи в молекулах галогеноводородов закономерно падает, так же как и ее полярность в ряду HF - HCl - HBr - HI.

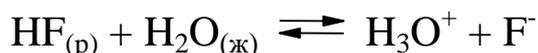
Например, молекула HCl менее полярна и имеет меньшую ионность связи (18%), чем HF (42%). Энергия σ -связи HCl равна 432 кДж/моль, что гораздо меньше, чем энергия σ -связи HF (566 кДж/моль), поэтому в водных растворах HCl проявляет свойства сильной кислоты и диссоциирует на ионы полностью.

Температуры кипения и плавления закономерно изменяются в ряду HF - HCl - HBr - HI, у фтороводорода они намного выше, это объясняется ассоциацией молекул HF в любом агрегатном состоянии (газообразном, жидком и твердом) за счет образования водородных связей. Фтороводород - сильно полярное соединение, подобно воде образует ассоциаты, образованные водородными связями, чего не наблюдается у остальных галогеноводородов.

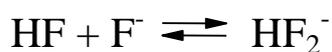
Причем энергия водородных связей в HF выше, чем в H₂O и NH₃ и составляет 40 кДж/моль. Этим объясняются сравнительно высокие температуры кипения (+19,5°C) и плавления (-83°C).

Безводный HF - сильно ионизирующий растворитель. В результате автоионизации образуются ион фторония (H₂F⁺) и гидродифторид-ион (HF₂⁻): $3\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{F}^+ + \text{HF}_2^-$.

В воде HF неограниченно растворяется, образуя фтороводородную (плавиковую) кислоту. Это слабая кислота $K=7,2 \times 10^{-4}$, при концентрации равной 0,1 моль/л степень диссоциации ее всего 8%.



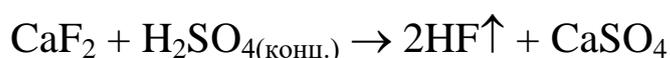
Фторид-ионы взаимодействуют с молекулами HF, образуя фторогидрогенат-ионы:



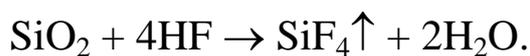
В растворе содержатся также комплексные ионы H₂F₃⁻, H₃F₄⁻, H_nF_{n+1}⁻, поэтому при нейтрализации растворов HF образуются не фторид-ионы, а фторогидрогенаты типа - K[HF₂], K[H₃F₄] и др. они образованы за счет водородных связей.

Соли плавиковой кислоты - фториды и гидрофториды. Большинство из солей HF малорастворимы в воде, за исключением солей Na, K, Al, Sn и Ag. Все соли плавиковой кислоты - ядовиты.

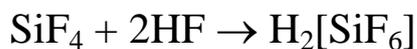
Фтороводород получают с помощью концентрированной серной кислоты:



Плавиковая кислота взаимодействует с оксидом кремния (IV), входящим в состав стекла:



Фтор замещает кислород в SiO_2 , постепенно "разъедая" стекло. Фторид кремния далее вступает в реакцию с молекулами HF с образованием растворимой в воде комплексной кислоты:

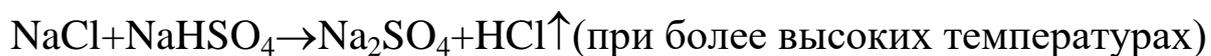
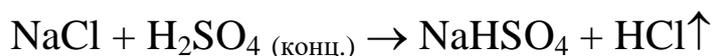


$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ - гексафторокремниевая кислота. В связи с этим, плавиковую кислоту нельзя хранить в стеклянной посуде. Хранят ее в стеклянных сосудах, покрытых изнутри слоем парафина или в специальных пластмассовых сосудах.

Безводный фтороводород применяют в органических синтезах, а плавиковую кислоту для получения фторидов, травления стекла и для других целей.

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 хлорид натрия при слабом нагревании:



Промышленный способ получения HCl заключается в прямом синтезе: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{HCl}$, $\Delta H^0 < 0$

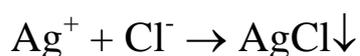
Процесс осуществляют в специальных установках и при определенных условиях. Исходное сырье - H_2 и Cl_2 , образующиеся при электролизе раствора NaCl . Хлороводород жадно поглощается водой, при нормальных условиях один объем воды поглощает ~500 объемов HCl .

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; PbCl₂; CuCl₂ и HgCl₂ - мало и практически нерастворимые соли.

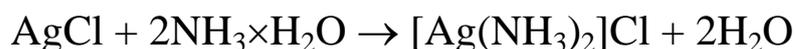
При концентрации HCl 20,2% - образуется так называемый азеотропный раствор (перегоняется без изменения состава).

Эта кислота - одна из важнейших кислот, ее применение разнообразно в различных отраслях промышленности: химической, металлургической, кожевенной, в медицине как лекарственные препараты, а также для других целей.

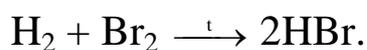
Качественная реакция на хлорид-ионы - образование хлорида серебра - белого творожистого осадка, нерастворимого в H₂O и HNO₃.



Хлорид серебра растворяется в растворе аммиака с образованием бесцветного прозрачного раствора комплексной соли:

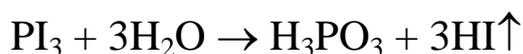
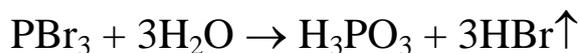


Также как и хлор, бром и йод в обычных условиях с водородом не взаимодействуют. Лишь при температуре 600°C реакция протекает бурно, со взрывом:



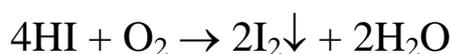
С йодом эта реакция идет обратимо: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$

Поэтому бром- и йодоводород получают в лаборатории и в промышленности путем разложением соответствующих галогенидов фосфора небольшим количеством воды:

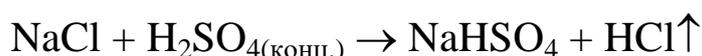
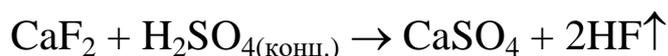


Избыток воды уменьшает выход HBr и HI в виду их большой растворимости в воде.

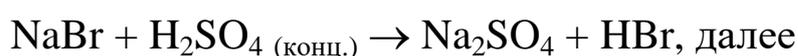
Водные растворы HBr и HI, также как и HCl - сильные кислоты. Но сила кислот в ряду HF - HCl - HBr - HI возрастает, что определяется уменьшением в этом ряду прочности связи. С увеличением межядерного расстояния и уменьшением энергии связи в этом ряду устойчивость молекул снижается. Например, кислород может окислять йодоводород при комнатной температуре и при действии света:



Хлороводородная кислота с кислородом не взаимодействует, а бромоводородная реагирует очень медленно. В этом же ряду (HF - HCl - HBr - HI) возрастает восстановительная активность. Это можно показать на примерах взаимодействия галогеноводородов с концентрированной серной кислотой CaF₂ 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)



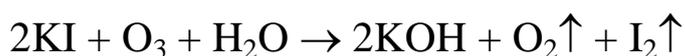
$2\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2\uparrow + \text{Br}_2$ - идет побочная реакция окисления HBr серной кислотой. Полученный HBr имеет буроватую окраску за счет выделившегося $\text{Br}_2\downarrow$.

HI - еще более сильный восстановитель, чем HBr, поэтому восстанавливает H_2SO_4 до серы или даже H_2S :



Поэтому HBr и HI действием серной кислоты на их соли не получают.

Таким образом, йодид-ион наиболее сильный восстановитель в ряду галогенид-ионов. Это свойство йодид-ионов используется для обнаружения примесей веществ-окислителей в воздухе. Для этого, йодкрахмальную бумагу (пропитанную раствором KI и крахмалом, а затем высушенную) предварительно увлажняют и вносят в атмосферу. Если окислитель присутствует в воздухе, то возможна следующая реакция:

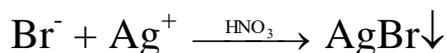


Выделившийся йод образует с крахмалом КС синего цвета.

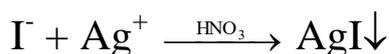
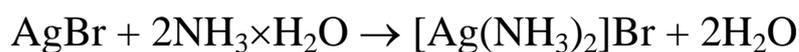
Галогеноводородные кислоты проявляют окислительные свойства, но их окислительная способность связана с ионом H^+ . Галогенид-ионы обладают восстановительными свойствами, возрастающими от хлорида к йодиду. Фторид-ион не проявляет восстановительные свойства. Остальные галогенид-ионы могут быть окислены до свободных галогенов, например:



Качественные реакции на бромид и йодид-ионы - действие ионов серебра:



AgBr - бледно-желтоватый осадок, частично растворяется в водном растворе аммиака:

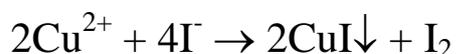


AgI - желтый осадок, нерастворим в водном растворе аммиака (отличие от AgCl и AgBr).

Йодид серебра растворяется в избытке $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и растворе KCN с образованием более прочных комплексных соединений, чем $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.



Ионы свинца (II) образуют с йодид-ионами желтый осадок, растворяющийся при нагревании. После охлаждения выпадают желтые кристаллы PbI_2 . При взаимодействии йодид-ионов с солями меди (II), образуется бледно-желтый осадок йодида меди (I):



Галогенид ионы: F^- , Cl^- , Br^- , I^- - бесцветны, однако некоторые йодиды окрашены, что обусловлено большой поляризуемостью йодид-ионов.

В результате этого йодид-ионы деформируются, что отражается на окраске солей, например: AgCl - белый осадок (хлорид ионы слабо поляризуются ионами Ag^+), AgBr - желтоватый осадок, а AgI -

светло-желтый; $PbCl_2$ - белый, PbI_2 - желтый; HgI_2 - красно-оранжевый; BiI_3 - черно-коричневый.

Применение галогенов и их соединений

Фтор - окислитель ракетных топлив; ClF_3 - окислитель жидких реактивных топлив и как фторирующий агент; HF - для получения синтетического криолита $K_3[AlF_6]$, для травления стекла. Фтор и фторхлоруглеводороды используют для получения фреонов, хладоносителей в холодильных установках и кондиционерах. Основное потребление фтора осуществляется в ядерной промышленности, в электротехнике, при изготовлении полимерных материалов, среди которых фторопласт-4, (тефлон). Полимеры фтора обладают ценными качествами: негорючестью, химической стойкостью, отсутствием хрупкости при низких температурах и др. Фторсодержащие каучуки сохраняют эластичность и не разрушаются в кислотах.

Хлор - для получения хлороводорода (HCl) и хлористоводородной (соляной) кислоты; для отбеливания тканей и бумажной массы, для обеззараживания питьевой воды ($\sim 1,5$ г на 1 м^3 H_2O), в производстве хлорной извести, и отравляющих веществ. Хлор применяют также для получения хлорпроизводных органических соединений растворителей - $CHCl_3$; CCl_4 .

HCl используют для получения хлороводородной (соляной) кислоты и её солей - хлоридов различных металлов. Соляную кислоту применяют в медицине, как лекарственный препарат. $NaCl$ - приправа

к пище, для получения Cl_2 ; NaOH ; Na_2CO_3 , мыла, а также является лекарственным препаратом.

AlCl_3 - катализатор в органических синтезах.

KI и **NaI** используют также в химическом анализе и изготовлении фотоматериалов.

AgBr - главный компонент светочувствительного слоя фотоплёнок и бумаги.

I_2 - в фармации для приготовления спиртовых растворов йода.

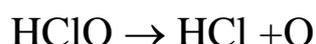
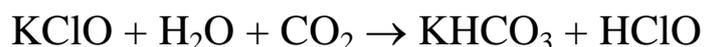
AgI - при изготовлении фотоматериалов.

Из оксосолей нашли применение хлораты: KClO_3 и NaClO_3 в производстве спичек и взрывчатых веществ, в пиротехнике.

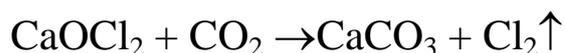
$\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ - гербицид используется в борьбе с сорняками.

Перхлораты нашли применение в пиротехнике.

Гипохлориты KClO и NaClO - сильные окислители, применяют для отбеливания хлопчатобумажных и льняных тканей и бумажной массы. Отбеливающее действие связано с атомарным кислородом:



Хлорная известь - CaOCl_2 - для дезинфекции и как дегазатор. Её применяют в сухом виде и в виде 0,2- 5%-ных растворов.



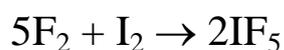
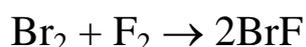
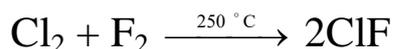
Бром и йод находят применение в органическом синтезе, для получения броморганических соединений, которыми пропитывают древесину, предохраняя её от гниения.

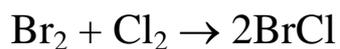
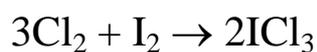
Галогены обладают токсическим действием, они оказывают раздражающее действие на слизистые оболочки, и органы дыхания. Избыток фторид-ионов в питьевой воде вреден для зубов и развития костей, а также вреден и его недостаток. Отмечено опасное влияние фреонов на сердечно-сосудистую систему. Токсичным действием обладают оксиды галогенов и интергалогениды (межгалогенные соединения).

Хлораты щелочных металлов: KClO_3 ; NaClO_3 и др. относят к кровяным ядам (вызывают распад эритроцитов). Необходимо учитывать также способность многих соединений галогенов к воспламенению и взрывному разложению (HClO_4), поэтому хранение этих веществ и работа с ними требует необходимых мер предосторожности и соблюдения правил техники безопасности.

Интергалогениды (соединения галогенов друг с другом)

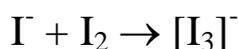
Галогены могут образовывать между собой различные соединения. Обычно это одно-, двух-, трёх-, пяти- и более (IF_7) - валентные соединения по отношению к фтору, хлору и бромю общей формулой $\Gamma(\Gamma)_n$. Значение n - нечётное и не превышает семи. Их получают непосредственно из элементов или действием избыточного галогена на соответствующий интергалогенид:





Это легколетучие соединения; большинство из них - малоустойчивые и очень реакционноспособные, но ни одно из них не взрывчато.

В присутствии галогенидов растворимость некоторых галогенов в воде повышается в связи с комплексообразованием:



Биологическая роль галогенов

Фтор

Фтор, также как и йод, в организме человека находится преимущественно в связанном состоянии (хлор и бром - в виде гидратированных ионов) и по своему содержанию (~7 мг, 10⁻⁵%) относится к микроэлементам.

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 богатые из них - кости и зубы. В эмали зубов (0,01%) и костных тканях (его содержание в 100000 раз больше, чем в мягких тканях) фтор находится в минеральной форме, в виде труднорастворимой и кислотоустойчивой соли кальция - фторапатите - $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ или $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \times \text{CaF}_2$.

Биологическое действие фтора тесно связано с его содержанием и поступлением в организм с питьевой водой и пищей. Исследования баланса фтора в человеческом организме показали, что потребление фтора с водой составляет в среднем 1 мг/л. 90% фтора, поступающего в организм с питьевой водой, выделяется мочой. Исключая питьевую воду, с пищевым рационом человек получает ~0,2-0,3 мг фтора в день. Из пищевых продуктов организм человека усваивает фтор на 20% меньше, чем из воды. Поэтому необходим постоянный контроль питьевой воды на содержание в ней фтора.

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 (известны местности, содержащие залежи фторапатитов, в которых фтора содержится более 8 мг/л) нарушаются процессы обновления костной ткани и 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 (содержание в них фтора превышает норму в 3-5 раз). Появляются и другие симптомы этой болезни - поражение щитовидной железы, почек и др. органов.

Содержание фтора в растительных и животных пищевых продуктах, так же как и в питьевой воде, несколько меняется, что зависит от условий среды их обитания.

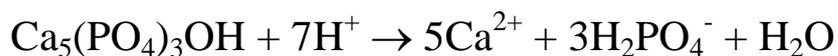
Коровье молоко содержит фтора от 0,1-0,2 мг в 1 л. В рыбах, моллюсках и съедобных водорослях в среднем содержится 0,5-1,5 мг

фтора на 100 г свежей массы. Наибольшее содержание фтора из растительных объектов отмечено в чае.

В местностях, обычно горных или сильно удаленных от моря, содержание фтора, в питьевых водах и пищевых продуктах обычно намного меньше необходимой концентрации (менее 0,5 мг/л). Этот недостаток фтора приводит к кариесу зубов.

Согласно исследованиям, в эмали здоровых зубов содержится 0,01% фтора, в кариозных - 0,0069% и меньше. Как известно, минеральную основу зубных тканей (дентина) составляют следующие соли: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ - гидроксилапатит, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ - хлорапатит (содержатся в дентине), и $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ - фторапатит (содержится в эмали).

Фторапатит отличается большей твердостью и защищает эмалевый слой зубов от разрушения. При повреждении эмали под действием кислот, вырабатываемых бактериями, начинается кариес зубов - постепенное разрушение вследствие растворения минеральной основы его внутреннего участка:



Имеются данные, согласно которым фторид-ионы сравнительно легко могут замещать гидроксид-ионы (OH^-) в гидроксилапатите, образуя более твердые и менее растворимые кристаллы - фторапатита:



Поэтому в тех местностях, которые характеризуются недостаточным содержанием фтора в питьевой воде и повышенным заболеванием зубным кариесом, с профилактической целью

осуществляют фторирование воды, путем добавления к ней определенных количеств NaF до нормы (1 мг/л).

Если эмаль повреждена незначительно, то возможна реминерализация зубной эмали путем употребления фторида натрия в качестве местного наружного средства (зубных паст):



паста

эмаль зубов

Одновременно с реминерализацией происходит подщелачивание среды ротовой полости и нейтрализация кислот вырабатываемых бактериями.

В плане экологического загрязнения окружающей среды можно отметить, что по сравнению с другими галогенами, прочно связанный фтор (в образуемых им соединениях), практически не участвует в химическом кругообороте и в малой мере выносятся с атмосферными осадками. Однако значительную экологическую опасность представляют фторид-ионы, содержащиеся в необесфторенных фосфорных удобрениях и консервантах древесины - NaF и др. соединениях. Особенно токсичны галогенсодержащие органические вещества, которые применяются в качестве пестицидов.

Таким образом, фтор как микроэлемент в виде фторапатитов входит в состав зубной эмали и костной ткани. Он необходим для нормального развития человеческого организма. Его биологическое действие связано, прежде всего, с образованием нерастворимого фторапатита, защищающего эмалевый слой зубов. В зависимости от необходимой физиологической концентрации фтора в организме (что связано с поступлением его с питьевой водой и пищевыми

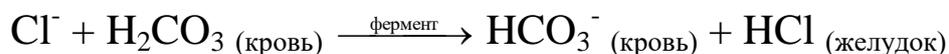
продуктами) возможно развитие таких заболеваний, как кариес зубов (содержание фтора в питьевой воде меньше 1 мг/л) или фтороз - при более высоких концентрациях фтора.

Хлор

Хлор - необходимый и незаменимый для жизни макроэлемент. Его содержание в организме человека превышает 100 г (~0,15%), остальные галогены относятся к микроэлементам ($10^{-5}\%$).

В организме он находится в степени окисления -1 в гидратированной форме, как и бромид-ион (фтор и йод преимущественно в связанном состоянии). 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 регулировании 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. Выделение HCl из клеток слизистой оболочки желудка описывается следующим уравнением:



Переход фермента пепсина в активную форму возможен в среде хлороводородной кислоты. В результате гидролитического расщепления пептидных связей пепсин обеспечивает переваривание белков:



Таким образом, соляная кислота играет важную роль в процессе пищеварения. Чистую разведенную кислоту с $\omega(\text{HCl}) = 8,2-8,4\%$ применяют внутрь в каплях и микстурах (часто вместе с пепсином) при пониженной кислотности желудочного сока.

Вместе с другими ионами (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} и др.) хлорид-ионы участвуют в передаче нервных импульсов через мембраны нервных клеток, поддерживая возбудимость мышечных клеток. Хлорид-ионы - главные отрицательно заряженные ионы внутриклеточного раствора и межклеточных жидкостей, они образуют тонкие ионные слои по обеим сторонам клеточных мембран и участвуют, таким образом, в создании электрического мембранного потенциала, который регулирует процессы переноса неорганических и органических веществ сквозь мембраны. Этим объясняется его участие (вместе с ионами K^+ и Na^+) в создании определенного осмотического давления и регуляции водносолевого обмена. Гидратированные хлорид-ионы участвуют в поддержании физиологически требуемой наполненности клетки водой.

Почти все ткани живых организмов обладают свойствами полупроницаемости, в том числе и клеточная мембрана, через которую могут проходить лишь частицы определенного размера.

В отличие от бромид-ионов, хлорид-ионы обладают оптимальным радиусом для проникновения через мембраны клетки. Этим объясняется участие хлорид-ионов (вместе с ионами K^+ и Na^+) в создании определенного осмотического давления крови и других биологических жидкостей (тканевых, лимфе и др.). Благодаря осмосу регулируется поступление воды в клетки и межклеточные структуры. В процессах усвоения пищи, обмена веществ, осмотические явления также играют большую роль. Растворы лекарственных препаратов, которые вводятся внутривенно или подкожно, должны быть изотоничны (содержать одинаковое количество осмотически активных частиц). Хлорид-ионы не токсичны в отличие от молекулярного хлора. Газообразный хлор раздражающе действует на слизистую оболочку органов дыхания, разрушает легкие. Вдыхание воздуха, содержащего хлор 0,05% в течение 1-2 ч, может привести к удушью и смерти. Хлор - первое боевое отравляющее вещество, примененное в 1915 г. Германией в боях под Ипр (Бельгия). Предельно допустимая концентрация газообразного хлора в воздухе 0,001 мг/л.

Осмотическое давление крови человека при 310 К (37°C) составляет 780 кПа (7,7 атм). Такое же давление создает 0,9%-ный водный раствор NaCl (0,15 моль/л), который изотоничен с кровью и называется физиологическим раствором.

Однако в крови кроме Cl^- -ионов и ионов Na^+ имеются другие необходимые человеку вещества. В медицине используют обычно те растворы, которые содержат те же компоненты и в том же количестве, что и в крови. Иначе, в результате осмоса клетки будут

или разбухать, пока не порвутся их стенки, или же сжиматься из-за потери воды. Разбухание (гемолиз) происходит в гипотонических растворах, т.е. в растворах с меньшей концентрацией, чем у изотонических растворов. Съезживание (плазмолиз) происходит в гипертонических растворах, концентрация которых больше концентрации изотонических. В лечебных целях, в качестве наружного средства используют гипертонические ($\omega(\text{NaCl}) = 10\%$) растворы. Марлевые повязки, смоченные гипертоническим раствором NaCl , очищают раны по закону осмоса, благодаря направлению тока жидкости наружу.

Суточная потребность хлорида натрия - 5-10 г. При заболеваниях желудка (гиперацидном гастрите) или язвенной болезни потребление NaCl должно быть сокращено из-за повышенной кислотности.

Избыточное потребление NaCl способствует появлению гипертонии.

Хлорид-ионы не обладают токсическим действием, но простое вещество - Cl_2 , как уже отмечалось, и его органические и кислородные соединения высоко токсичны. Содержание хлора в воде (2×10^{-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:



Интенсивность круговорота хлора в природе много больше других галогенов.

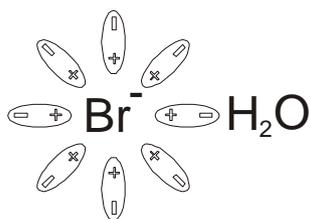
Подвижный, не образующий (в большинстве случаев) нерастворимых солей, хлор быстро выносится с атмосферными осадками, которые в виде пыли и аэрозолей поступают в почвы.

Экологически вредной формой хлора является хлороводород, выделяющийся многими производствами. В виде осадков он закисляет почвы. Но наибольшую экологическую опасность представляют хлорсодержащие пестициды, поэтому при их применении необходимо соблюдать нормы и технологию распределения.

Бром

Содержание брома в организме человека ~ 7 мг, $10^{-5}\%$, что позволяет отнести его к микроэлементам. Он локализуется преимущественно в железах внутренней секреции, в основном в гипофизе - небольшой железе ($1 \times 1,5$ см) массой всего 0,6 г.

Наибольшей биологической активностью обладает неорганическая форма брома - бромид-ионы (Br^-). В организме они, также как и хлорид-ионы, находятся в гидратированной форме за счет ориентации и координации полярных молекул воды:



Гидратация - взаимодействие веществ с молекулами воды, при котором молекулы воды не разрушаются. Различают слабую и сильную гидратацию. Слабая гидратация свойственна малозарядным ионам с большим радиусом. В случае бромид-ионов ($r(\text{Br}^-) = 0,114$ нм) ориентация диполей воды не приводит к образованию химической связи, поэтому число молекул воды в гидратной оболочке постоянно меняется.

Бромид-ионы усиливают процессы торможения в центральной нервной системе (ЦНС), что нашло широкое применение соединений брома в медицинской практике.

Долгое время механизм действия бромидов на ЦНС оставался неизвестным. И в настоящее время роль соединений брома в жизнедеятельности организма еще недостаточно выяснена.

В успокаивающем действии соединений брома находили сходство с действием снотворного, считая, что бромид-ионы понижают возбудимость двигательной сферы головного мозга и уменьшают возбудимость ЦНС.

Лишь в 1910 г. русскому физиологу И.П. Павлову и его ученикам удалось найти правильное объяснение действия брома на ЦНС.

Бром не уменьшает возбудимость, а усиливает процесс торможения. Препараты брома оказались полезными при нарушении нормального соотношения между процессами возбуждения и торможения в коре головного мозга. В этом и заключается целительное действие бромидов на нервную систему. Однако механизм действия бромид-ионов окончательно не выяснен.

В успокаивающем эффекте, помимо усиления процесса торможения ЦНС, может иметь значение влияние этих ионов на гипофиз, надпочечники и половые железы.

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. В растениях бром связан в сложные и большей частью нерастворимые органические соединения. Он всегда есть в растениях, но различные части растений снабжены бромом неодинаково. Больше брома в зеленой части растений, чем в корнях. Содержание брома в минеральной части почв и сухой биомассе растений незначительно и составляет от 10^{-10} до $10^{-7}\%$. Некоторые растения, например, бобовые (горох, фасоль, чечевица и др.) активно накапливают бром. Присутствие брома обнаружено также в пшенице и картофеле. Установлено, что сравнительно много брома в съедобных грибах (боровиках и подберезовиках; в подосиновиках его содержание составляет $\sim 1,4 \times 10^{-3}\%$).

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, а также микроэлементы, витамины и много других, ценных для организма веществ.

Порошок ламинарии принимают для лечения и предупреждения атеросклероза и зоба и других заболеваний.

В качестве лечебных средств применяют препараты NaBr и KBr, хотя наиболее эффективны и менее раздражающие слизистые оболочки бром-органические препараты, которые в ряде случаев стали вытеснять неорганические бромиды. Состав и действие этих препаратов изучают в специальных курсах.

Препараты брома применяют также и при других заболеваниях, например, при сердечно-сосудистых, язвенной болезни и при эпилепсии.

В медицинской практике нашел применение радиоактивный изотоп брома - ^{82}Br ($T_{1/2} = 35,8$ час) при лечении злокачественных опухолей.

С его помощью изучают механизм действия некоторых бромсодержащих лечебных препаратов.

Бромиды хорошо всасываются из желудочно-кишечного тракта. Клеточные мембраны очень мало проницаемы для крупных бромид-ионов, поэтому они находятся, главным, образом, во внеклеточной жидкости и лишь частично проникают внутрь клеток.

Бром в течение длительного времени выделяется из крови, в тканях же головного мозга его содержится в 3-4 раза меньше. Бром легко задерживается в организме постепенно накапливаясь (кумуляция). Это может привести к развитию отравления - "бромизму".

При длительном применении бромидов возможно следующее отрицательное влияние: возникает 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 количестве 5-10-25г. В организме человека, существует определенная динамическая связь между содержанием в нем бромид- и хлорид-ионов: $\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^-$.

Повышение содержания бромид-ионов в крови нарушает это равновесие и, согласно принципу Ле Шателье, наступает быстрое выделение почками хлорид-ионов, а при избытке хлорид-ионов, наоборот, выделяются из организма бромид-ионы. Поэтому, большой избыток принятого хлорида натрия увеличивает скорость выделения из организма бромид-ионов, что используется при отравлении солями брома.

Бромиды в дозе 1-2 г вызывают психическое и двигательное успокоение; в дозе 3-4 г - сонливость и сон, вялость; в дозе 10-15 г - коматозное состояние, угнетение ЦНС и отравление всего организма.

Лечебные дозы бромидов зависят от типа нервной системы больного и могут колебаться от нескольких миллиграммов до нескольких граммов. Учитывая эти показатели, дозы бромидов подбираются индивидуально.

Токсичность бромид-ионов невысокая, однако, вследствие их медленного выведения из организма (в течение 30-60 суток), они способны накапливаться, вызывая хроническое отравление. При этом необходимо учитывать другое нежелательное явление - взаимозамещаемость галогенид-ионов.

Сравнивая некоторые физико-химические показатели галогенов (значения ОЭО, радиусы атомов и ионов и др.), можно отметить, что бром занимает промежуточное положение между хлором и иодом:

Показатели:	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
ОЭО	3,2	3,0	2,7
r (нм) ионов	0,181	0,196	0,220

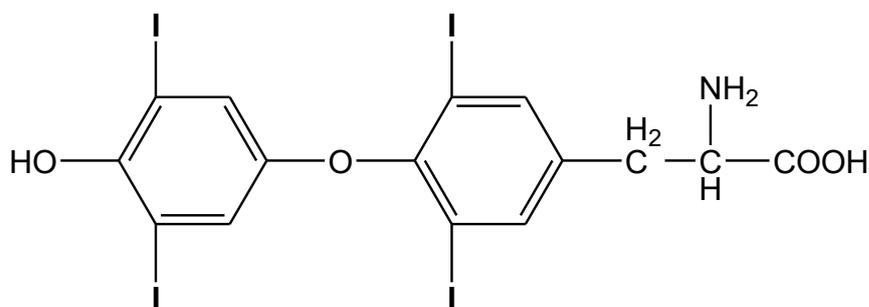
Близкие значения этих и других показателей позволяют бромид-ионам при их избытке замещать иодид-ионы в гормонах щитовидной железы. Такое замещение приводит к недостатку йода в организме, что способствует гиперфункции железы (избыточное образование гормонов). В этом случае наблюдается явление синергизма - усиление активности щитовидной железы (гипертиреоз).

Таким образом, биологическое действие брома зависит от его количества в организме человека и его количественного нарастания при длительном применении соединений брома.

Молекулярный бром (Br₂) в отличие от бромид-ионов очень ядовит. В работе с ним необходимо соблюдать осторожность и соблюдать технику безопасности. Концентрация паров брома ~0,001% в воздухе приводит к головокружению, раздражению слизистых оболочек, кашлю и удушью. При легком отравлении необходимо осторожно вдыхать аммиак. При попадании жидкого брома на руки необходимо его смыть большим количеством воды и раствором пищевой соды, затем пораженное место смазать мазью, содержащей NaHCO₃.

Йод. Биологическое и токсическое действие на организм человека

Биологическая активность йода в организме человека, в основном, принадлежит органически связанному йоду: в виде гормонов щитовидной железы - тироксина и трийодтиронина.



L - тетраиодтиронин (тироксин)

Электроотрицательность йода по сравнению с другими галогенами наименьшая. Вследствие этого, связь углерода с йодом отличается небольшой полярностью (ОЭО углерода 2,5, а йода 2,7). Этим объясняется возможность образования ковалентной слабо полярной связи йода с углеродом (С – I) в элементарноорганических соединениях, в том числе в тироксине.

В щитовидной железе эти гормоны синтезируются эпителиальными клетками фолликулов. Фолликулы - структурно-функциональные единицы щитовидной железы. Полости фолликулов заполнены коллоидом - тиреоглобулином и содержат йодид-ионы (I⁻). Из йодированного тиреоглобулина под влиянием окислительных ферментов (пероксидаз) образуются гормоны. Условно этот процесс можно представить следующей схемой:

$\Gamma \rightarrow$ клетка-фолликула

тиреоглобулин + Γ + пероксидаза \rightarrow иодированный тиреоглобулин \rightarrow гормон

Гормоны щитовидной железы повышают основной обмен и усиливают деятельность симпатического отдела вегетативной нервной системы. Щитовидная железа концентрирует $\sim 50\%$ всего йода организма, который находится в ней в связанном состоянии (в виде гормонов) и лишь 1% в виде йодид-ионов. Щитовидная железа, как и другие железы внутренней секреции в организме человека, не имеет выводного протока и отдает свой секрет в кровеносное русло непосредственно или через лимфатические сосуды. Йод содержится также в крови, причем с постоянной концентрацией (10^{-5} - $10^{-6}\%$) - это так называемое "йодное зеркало" крови. Если ввести в организм с пищей значительное количество неорганических солей йодидов калия или натрия, то концентрация йода в крови повысится, но через 24 часа «йодное зеркало» придет к норме. Следовательно, уровень «йодного зеркала» крови строго подчиняется закономерностям внутреннего обмена. Тем не менее установлено, что содержание йода в крови человека зависит от времени года: с сентября по январь его концентрация снижается, а с февраля наблюдается подъем; в мае-июне йодное зеркало достигает наивысшего уровня. Причины этих колебаний до сих пор не выявлены.

Йод относится к числу незаменимых биогенных микроэлементов (его содержание в организме человека составляет ~ 25 мг, около $4 \times 10^{-5}\%$). 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). В тонне высушенной морской капусты содержится до 5 кг йода (в тонне морской воды всего 20-30 мг).

Высокое содержание йода в морских водорослях делает их одним из источников его получения. Так, в 1915 г. йод впервые был получен в России из морской водоросли - филофоры на построенном в Екатеринославе заводе.

Целебные свойства веществ, содержащих йод, были известны давно, еще за 3 тыс. лет до того, как был открыт этот элемент. Так, в 1567 году до н.э. в Китае было рекомендовано для лечения зоба использовать морские водоросли. По мере развития фармации и медицинской практики число лекарственных препаратов, содержащих йод, значительно выросло. Эти препараты и их фармакологическое действие изучаются в специальных курсах.

Недостаток йода в пище и питьевой воде, а также при недостаточном его всасывании в кровь, приводит к тяжелому заболеванию - эндемическому зобу. Установлено, что заболевание зобом находится в прямой зависимости от содержания йода в воде, почве, воздухе и потребляемой пище.

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.

Болезнь может возникнуть в любом возрасте. В раннем она затрудняет нормальный рост, наблюдается отставание физического и психического развития (кретинизм). В зрелом возрасте болезнь ускоряет наступление атеросклероза и старости.

Борьба с эндемическим зобом ведется средствами профилактики. Так, недостаток йода в пище восполняется простым и надежным способом - добавлением к поваренной соли (NaCl) микродоз йодида калия (KI) или натрия (NaI) - 25 г на 1 тонну. В качестве лечебного средства применяют препарат - антиструмин в таблетках, содержащий по 0,001 г KI (по одной таблетке после еды 1 раз в неделю) и другие препараты.

При гипотиреозе, кроме йодидов калия и натрия, принимают аминокислоты содержащие йод - тирозин, а также порошок - тиреоидин из высушенных и обезжиренных щитовидных желез скота. Препараты щитовидной железы, назначенные врачом и применяемые в лечебных целях, нормализуют функции клеток, повышают обмен углеводов, белков и жиров.

Но 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**).

При гиперфункции щитовидной железы назначают антигормональные препараты - дийодтирозин и микродозы йода (0,0005 г I₂) или макродозы (0,005 г I₂) в отдельности или вместе с препаратами валерианы и других лекарственных веществ. Мерказолин - органический препарат, тормозит образование гормона в щитовидной железе. Из неорганических веществ - калия перхлорат (KClO₄) тормозит проникновение йода в щитовидную железу. В медицинской практике иодорганические соединения используют для рентгенодиагностики. Установлено, что тяжелые ядра атомов йода способствуют рассеиванию рентгеновских лучей. Так, радиоактивный йод ¹³¹I в виде раствора NaI при введении внутрь позволяет получить четкие рентгеновские снимки отдельных участков тканей и органов. Преимущественно NaI с радиоактивным изотопом ¹³¹I накапливается в щитовидной железе и разрушает часть клеток. Из искусственных изотопов йода нашел применение также ¹³³I.

Йод относится к числу незаменимых биогенных элементов, необходим и полезен нашему организму лишь в малых дозах, а в больших он токсичен. Йод, как и остальные галогены, -

физиологически активен, его соединения играют важную роль в процессах обмена веществ и жизнедеятельности всего организма.

Лекарственные препараты

Acidum hydrochloricum (HCl) - кислота хлористоводородная (соляная). Бесцветная прозрачная летучая жидкость со своеобразным запахом, ($\rho = 1,122-1,124 \text{ г/см}^3$); $w(\text{HCl}) = 24,8-25,2\%$ об. Для медицинских целей применяют разведенную кислоту.

Acidum hydrochloridum dilutum - кислота хлористоводородная разведенная (кислота соляная разведенная). Бесцветная прозрачная жидкость кислой реакции ($\rho = 1,038-1,039 \text{ г/см}^3$; $w(\text{HCl}) = 8,2-8,4\%$ об.) Назначают внутрь 2-4 раза в день во время еды по 10-15 капель (на 1/4-1/2 стакана воды) при недостаточной кислотности желудочного сока.

Sodium chloride, Natrii chloridum (NaCl) - натрия хлорид. Белые кубические кристаллы или порошок без запаха, соленого вкуса. 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. В вену вводят гипертонический раствор (10-20 мл 10%-ного раствора) при

легочных, желудочных, кишечных кровотечениях и для усиления диуреза (осмотический диурез).

Potassium Chloride, Kalii chloridum (KCl) - калия хлорид. Бесцветные кристаллы или белый кристаллический порошок без запаха, соленого вкуса. Калия хлорид является антиаритмическим средством и источником ионов K^+ (при гипокалиемии). Он также входит в состав плазмозамещающих жидкостей. Калия хлорид оказывает умеренное диуретическое действие. При гипокалиемии, аритмии, интоксикации наперстянкой назначают внутрь (после еды) по 1 г 4-5-7 раз в день (т.к. быстро выводится из организма). Нельзя принимать калия хлорид больным с нарушением выделительной функции почек. Ионы калия влияют на сократительную способность миокарда.

Sodium Bromide, Natrii bromidum (NaBr) - натрия бромид. Белый кристаллический порошок без запаха, соленого вкуса. Гигроскопичен. Применяют в качестве седативного (успокаивающего) средства внутривенно. Также как и калия бромид, его выпускают в виде ампулированных 5,10 и 20%-ных растворов по 10 мл.

Potassium Bromide, Kalii bromidum (KBr) - калия бромид. Бесцветные или белые кристаллы или мелкокристаллический порошок без запаха, соленого вкуса. Также как и натрия бромид, его применяют как средство успокаивающее центральную нервную систему при неврастении и повышенной возбудимости; KBr усиливает процессы торможения в коре головного мозга. В вену KBr не вводят из-за возможного угнетающего действия ионов калия (K^+)

на проводимость и возбудимость сердечной мышцы. Форма выпуска - порошок и таблетки по 0,5 г.

Sodium Iodide, Natrii iodidum (NaI) - натрия йодид. Белый кристаллический порошок без запаха, соленого вкуса, гигроскопичен.

Potassium Iodide, Kalii iodidum (KI) - калия йодид. Бесцветные или белые кристаллы или мелкокристаллический порошок без запаха, солено-горького вкуса. Гигроскопичен. Натрия и калия йодиды применяют как препараты йода при гипертиреозе, эндемическом зобе, воспалительных заболеваниях дыхательных путей, глазных заболеваниях (катаракта и др.), бронхиальной астме. Эти препараты назначают внутрь в растворах и микстурах по 0,3-1 г на прием 3-4 раза в день после еды. Растворы калия йодида в вену не вводят из-за угнетающего действия ионов калия на сердце.

Solutio iodi spirituosa 5% - раствор йода спиртовой 5%. Прозрачная жидкость красно-бурого цвета с характерным запахом. Йод в медицинской практике 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).

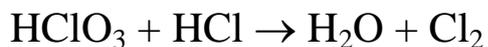
Solutio iodi spirituosa 1 et 2% - готовят растворением йода в 96%-ном этиловом спирте без добавления калия йодида. Раствор йода в медицинской практике применяют как антисептическое средство. Спиртовой раствор йода используют для обработки ран.

Вопросы и упражнения для самоподготовки

1. От каких слов происходит название "галогены"?
2. Сравните физические и химические свойства галогенов и покажите зависимость свойств галогенов от строения их атомов. Почему фтор не обладает переменной валентностью ?
3. Каковы способы получения галогенов в промышленности и лаборатории?
4. Назовите свойства галогеноводородов и способы их получения.
5. Как изменяется сила кислот в ряду галогеноводородных кислот: HF - HCl - HBr - HI и восстановительная активность галогенид ионов?
6. Что образуется при растворении галогенов в воде?
7. Какие степени окисления проявляют галогены в соединениях? Приведите примеры, характеризующие свойства хлора как окислителя.
8. Напишите уравнения реакций получения всех оксидов хлора.
9. Как изменяется активность галогенов в реакциях с водородом?
10. Напишите качественные реакции на галогенид-ионы и укажите аналитический эффект.
11. Какие процессы будут протекать при взаимодействии хлора с горячим раствором гидроксида калия? Напишите уравнения реакций.
12. Определите молярную концентрацию хлора в холодной воде, если после её разложения на свету, на нейтрализацию 100 мл раствора потребовалось 50 мл 0,4 М раствора гидроксида натрия.

13. Напишите уравнения реакций получения оксокислот галогенов и укажите их устойчивость, силу и окислительные свойства.
14. Используя правило "подобное растворяется в подобном", перечислите растворители, в которых будут растворяться бром и йод.
15. Какую массу иода и спирта надо взять, для приготовления раствора йода массой 200 г с массовой долей йода 10%?
16. Среди нескольких солей галогенов имеется йодид калия. Как его можно обнаружить?
17. Могут ли галогены реагировать друг с другом? Приведите примеры. Укажите степени окисления и назовите эти соединения.
18. Почему бромоводород и иодоводород нельзя получить способами, применяемыми для получения хлороводорода и как их можно получить?
19. Допишите правую часть уравнений реакций. Расставьте коэффициенты методом полуреакций:
- $$\text{I}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HIO}_3 + \dots$$
- $$\text{Cl}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{ClO})_2 + \dots$$
- $$\text{PbO}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 \downarrow + \dots$$
- $$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow + \text{H}_2\text{SO}_4 + \dots$$
- $$\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{S} \downarrow + \dots$$
20. Чем отличается химизм взаимодействия тиосульфата натрия с хлором от взаимодействия тиосульфата натрия с йодом?
21. К водному раствору сульфата меди (II) добавили водный раствор йодида калия. Как разделить смесь двух продуктов этой реакции, выпавших в осадок?

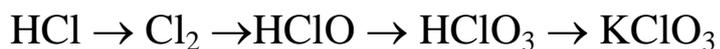
22. Какое общее свойство проявляют кислородсодержащие соединения хлора в следующих реакциях:



Составьте для этих реакций уравнения ионно-электронного баланса.

23. На чем основано белящее и дезинфицирующее действие хлорной извести CaOCl_2 ? Дайте пояснения с помощью уравнения реакции.

24. Напишите уравнения реакций для следующих превращений:



ПРИЛОЖЕНИЕ

		Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева						VII		VIII									
		Д. И. Менделеева						(H)											
1	1	H 1 1,00794 водород							2	He 4,002602 гелий	 Периодический закон открыт Д.И. Менделеевым в 1869 г.								
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	Cu 29 63,546 медь	Zn 30 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	39	Y 88,9059 иттрий	40	Zr 91,224 цирконий	41	Nb 92,9064 ниобий	42	Mo 95,94 молибден	43	Tc [98] технеций	44	Ru 101,07 рутений	45	Rh 102,9055 родий	46	Pd 106,42 палладий
	7	Ag 47 107,8682 серебро	Cd 48 112,41 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	Au 79 196,9665 золото	Hg 80 200,59 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] сигборгий	Bh 107 [262] борий	Hs 108 [265] гасий	Mt 109 [266] майтнерий	Ds 110 [271] дармштадтий								
	11	Rg 111 [272] рентгений	Uub 112 [285] унубий	(Uut) 113 [] унунтрий	Uuq 114 [287] унунквадий	(Uup) 115 [] унунпентий	Uuh 116 [292] унунгексий	(Uus) 117 [] унунсептий	Uuo 118 [293] унуноктый										

* 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
---------------------------------	---------------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	---------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------

** Actinonиды

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] кюрий	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

Порядковый номер элемента	Символ	Русское название	Латинское название
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 ⁺	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Al ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cr ³⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Cu ⁺	Cu ²⁺	
OH ⁻		P	P	P	P	P	M	H	M	H	H	H	H	H	H	H	H	—	—	—	H	H	H	H	
F ⁻	P	P	P	P	P	M	H	H	M	P	H	H	H	P	P	M	P	P	H	M	H	P	—	P	
Cl ⁻	P	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 ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	H	M	M	P	—	P
I ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	P	P	P	P	P	H	H	H	H	M	—	P
S ²⁻	P	P	P	P	P	P	M	H	P	—	H	—	—	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	—	H
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	M	M	M	H	?	M	?	—	H	H	?	M	H	H	H	H	H	?	H	?
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	H	M	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	M	M	—	H	P	P	P	P
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P	P
NO ₂ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	P	H	?	?	—	?	?	?	?	?	?	?
PO ₄ ³⁻	P	H	P	P	—	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	H	H	H	H	?	H	?	?	H	H	H	H	H	H	H	?	H	?	—	H
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P	—	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P	P
SiO ₃ ²⁻	H	P	P	P	?	H	H	H	H	?	H	?	?	?	?	H	H	?	—	?	H	?	—	?	

P – растворяется (>1 г в 100 г H₂O);

M – малорастворяется (от 0,1 г до 1 г в 100 г H₂O);

H – не растворяется (<0,1 г в 100 г H₂O);

— – в водной среде разлагается;

? – нет достоверных сведений о существовании соединения.

Таблица 4 - ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ (АКТИВНОСТИ) МЕТАЛЛОВ



Восстановительная активность металлов (способность отдавать электроны) уменьшается

Li	Cs	Rb	K	Sr	Ba	Ca	Na	Mg	Be	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
Li ⁺	Cs ⁺	Rb ⁺	K ⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Be ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	2H ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pt ²⁺	Au ³⁺



Окислительная активность катионов металлов (способность присоединять электроны) увеличивается

ЛИТЕРАТУРА:

1. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов/ Э.Т. Оганесян [и др.]. – М.: Издательство Юрайт, 2016. – 447 с.
2. 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.
3. Слесарев, В.И. Химия. Основы химии живого: учебник для вузов / В.И. Слесарев. – 2-е изд., испр. и доп. – СПб.: Химиздат, 2000. – 768 с.
4. Глинка, Н.Л. Общая химия: учебник / Н.Л. Глинка – М.: КНОРУС, 2010. – 752 с.
5. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия: учебник / Н.С. Ахметов. – 6-е изд., испр. – М.: Высш. шк.; 2005. – 743с.
6. 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.
7. Вергейчик, Т.Х. Токсикологическая химия: учебник /Т.Х. Вергейчик; под ред. проф. Е.Н. Вергейчика. – М.: МЕДпресс-информ, 2009. – 400 с.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

**Компанцев Владислав Алексеевич,
Гокжаева Лариса Петровна,
Щербак Светлана Николаевна**

Химия элементов

Учебное пособие

Подписано в печать _____

Формат 60x84 1/16

Бумага кн.-журнальная. Печать ротапунктная.

Усл. печ. л. Уч. изд.л.

Тираж _____ экз. _____

Пятигорский медико-фармацевтический институт – филиал ФГБОУ ВО
Волгоградского медицинского университета Минздрава России.

357532, г. Пятигорск, проспект Калинина, 11