

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ХИМИИ

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ПРОВИЗОРОВ

Рекомендовано Учебно-методическим объединением
по высшему медицинскому, фармацевтическому образованию
в качестве учебно-методического пособия для студентов
учреждений высшего образования, обучающихся
по специальности 1-79 01 08 «Фармация»

4-е издание



Минск БГМУ 2020

УДК 54(075.8)
ББК 24я73
Х46

А в т о р ы: д-р биол. наук, проф. Е. В. Барковский (гл. 1–4); канд. биол. наук, доц. В. В. Хрусталёв (гл. 1–7, 12); канд. хим. наук, доц. С. В. Ткачёв (гл. 7, 8, 12); канд. хим. наук, доц. Л. Г. Петрушенко (гл. 14); канд. биол. наук, доц. О. В. Ачинович (гл. 12); канд. мед. наук, доц. Т. В. Латушко (гл. 9, 10); канд. биол. наук, доц. Е. Ч. Сперанская (гл. 11, 15); канд. тех. наук, доц. Т. В. Прохорова (гл. 13)

Р е ц е н з е н т ы: д-р биол. наук, проф. каф. химии Витебского государственного университета им. П. М. Машерова А. А. Чиркин; каф. биологической химии Белорусского государственного университета

Химия элементов для провизоров : учебно-методическое пособие / Е. В. Барковский [и др.]. – 4-е изд. – Минск : БГМУ, 2020. – 212 с.

ISBN 978-985-21-0604-7.

Содержит теоретический материал, задачи, упражнения, тесты, протоколы экспериментальных работ по основным разделам неорганической химии. Первое издание вышло в 2016 году.

Предназначено для студентов 1-го курса фармацевтического факультета.

УДК 54(075.8)
ББК 24я73

ISBN 978-985-21-0604-7

© УО «Белорусский государственный
медицинский университет», 2020

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебно-методическое пособие «Химия элементов для провизоров» является обобщением опыта сотрудников кафедры общей химии УО «БГМУ» по преподаванию предмета под названием «Общая и неорганическая химия» студентам первого курса фармацевтического факультета.

Химия элементов на фармацевтическом факультете изучается в течение второго семестра первого курса. Настоящее издание содержит все необходимое для успешного освоения этого курса: подробный иллюстрированный теоретический материал, задания для самостоятельной подготовки, руководство для проведения экспериментальных работ. В учебно-методическом пособии отражены не только химические и физические свойства соединений, но и их биологическая роль, сведения по их применению в медицине и в фармацевтическом анализе.

Инициатором создания, автором и редактором этого издания выступил заведующий кафедрой общей химии БГМУ, доктор биологических наук, профессор Барковский Евгений Викторович (18.05.1946–26.12.2015). Авторский коллектив, в который вошли ведущие сотрудники кафедры общей химии БГМУ, постарался сделать каждую главу данного учебно-методического пособия исчерпывающей.

ГЛАВА 1

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

1.1. ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОБОЛОЧКИ ЗЕМЛИ

Традиционно выделяют три геологические оболочки нашей планеты: *лито-*, *гидро-* и *атмосферу*. Литосфера является твёрдой оболочкой Земли, так называемой земной корой. Наиболее насыщенным живыми организмами является поверхностный слой литосферы. Считается, что некоторые организмы способны жить на глубине до **3,5–7,5 км**. Эта граница распространения жизни в литосфере определяется температурой перехода воды в пар и температурой денатурации белков. Действительно, под твёрдой земной оболочкой расположена расплавленная магма. По мере продвижения вглубь земли температура изменяется следующим образом: сначала снижается, так как под воздействием солнечного света прогревается только поверхностная часть почвы, а затем начинает увеличиваться за счёт приближения к магме. Только отдельные виды архей способны выжить при температуре, превышающей 100 °С, что даёт основание называть такие микроорганизмы термофилами. В целом же распространение живых организмов ограничивается вглубь несколькими метрами в пределах плодородного слоя почвы.

Атмосфера — это воздушная оболочка Земли. Считается, что жизнь распространена в атмосфере на высоте до 15–20 км, то есть в пределах её нижнего слоя — тропосферы. Граница определяется наличием на данной высоте озонового слоя, задерживающего коротковолновое ультрафиолетовое излучение, губительное для живых организмов. Возможна ли жизнь без защиты озонового слоя? Как ни странно, возможна. Такой вид бактерий, как *Deinococcus radiodurans*, способен выживать под воздействием не только ультрафиолетового излучения, но и радиации. Известны ещё некоторые виды бактерий и архей, обладающие настолько же мощной системой репарации повреждений в ДНК. Однако подавляющее большинство живых организмов на нашей планете, по-видимому, утратило присущую их далёким предкам способность противостоять таким жёстким условиям существования после образования озонового слоя. Лишь тонкий слой тропосферы (десятки метров) переполнен жизнью.

Водная оболочка Земли называется гидросферой. Жизнь распространена в гидросфере неравномерно. Наибольшая плотность заселения характерна для границ между разными геологическими оболочками. Богаты биомассой как поверхностные воды Мирового Океана, так и его дно. Если источником энергии для биомассы поверхностных вод является солнечный свет, то обитателям морского дна приходится использовать альтернативные источники энергии (как правило, окисление железа, серы и их соединений). Таким образом, жизнь в гидросфере возможна на глубине до **10 км**.

Те области оболочек Земли, в которых возможна жизнь, академик Владимир Иванович Вернадский (1863–1945) объединил под названием *биосфера*. Вторичными примерными границами биосферы: до 7,5 км вглубь литосферы, до 20 км над поверхностью земли и до дна Мирового Океана (до 10 км).

Содержание некоторых химических элементов в живых организмах значительно отличается от такового в литосфере. Такие элементы как кислород, водород, углерод, фосфор, сера, азот и хлор (табл. 1) накапливаются в живых организмах. Другие элементы (в частности: кремний, алюминий, железо, кальций, магний, натрий и калий) в большей степени распространены в объектах неживой природы (в минеральных породах), чем в живых организмах. Естественно, многие элементы, содержание которых в живых организмах ниже, чем в горных породах (например, кальций), играют важную роль в процессах жизнедеятельности. Интересно подчеркнуть, что накопление в литосфере такого химического элемента как кальций связывают с последствиями жизнедеятельности некоторых видов моллюсков.

Таблица 1.1

Содержание некоторых элементов (в %) в земной коре и в организмах животных

Элемент	O	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na
Земная кора	49	26	7,5	4,2	3,2	2,4	2,4
Живые организмы	<u>65</u>	< 0,01	< 0,001	< 0,1	1,4	< 0,1	0,26
Элемент	K	H	P	C	Cl	S	N
Земная кора	2,4	1,0	0,7	0,35	0,20	0,10	0,04
Живые организмы	0,27	<u>10</u>	<u>0,9</u>	<u>18,5</u>	<u>0,25</u>	<u>0,21</u>	<u>2,65</u>

1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Согласно наиболее общему определению, **биогенные элементы** — это химические элементы, *постоянно входящие* в состав организмов и *выполняющие определенные биологические функции*.

Что касается первой части приведенного выше определения, то из 92 встречающихся в природе стабильных элементов в организмах животных обнаружен 81. Являются ли все эти элементы биогенными? Выполняют ли они определенные функции? Для ответа на эти вопросы необходимы более четкие критерии отнесения элемента к биогенным, приведенные ниже.

Элемент может быть отнесен к группе биогенных, если он удовлетворяет следующим требованиям:

- *постоянно присутствует* в организме в количествах, сходных у разных индивидуумов;
- ткани по содержанию данного элемента всегда располагаются *в определенном порядке*;
- синтетический рацион, не содержащий этого элемента, вызывает у животных характерные *симптомы недостаточности* и определенные биохимические изменения в тканях;
- эти симптомы и изменения *должны исчезать* после возвращения данного элемента в рацион.

Наука, изучающая роль химических элементов в процессах жизнедеятельности, имеет название «*биоэлементология*» или «*элементомика*».

Самым крупным разделом элементомики является «*металломика*», изучающая роль различных ионов металлов в процессах жизнедеятельности. Метал-

лом — это совокупность металлоферментов, металлопротеинов и других метал-лсодержащих биомолекул.

Известны две общепринятые классификации биогенных элементов: по функциональной роли и по содержанию в организме человека.

Классификация *по функциональной роли* включает три группы биогенных элементов: органогены, элементы электролитного фона и микроэлементы.

Органогены — это элементы, входящие в состав органических веществ: углерод, водород, кислород, азот, фосфор и сера. На их долю приходится 97–98 % массы тела. Углерод, водород и кислород входят в состав всех жизненно важных биополимеров: нуклеиновых кислот, белков, жиров и углеводов. Азот входит в состав нуклеиновых кислот (а именно — в состав азотистых оснований) и белков (за счёт аминокрупп всех аминокислот и боковых цепей таких аминокислотных остатков, как лизин, аргинин, гистидин, аспарагин, глутамин и триптофан). Фосфор необходим для создания фосфодиэфирных связей между нуклеотидами в ДНК и РНК. Кроме того, остатки фосфорной кислоты могут присоединяться к боковым цепям аминокислот, содержащих гидроксильную группу (к серину, треонину и тирозину), в результате фосфорилирования. За счёт фосфорилирования осуществляется регуляция активности многих ферментов. Сера входит в состав таких аминокислотных остатков, как метионин и цистеин. Нельзя не отметить, что сера в метионине и цистеине может посттрансляционно заменяться на селен. Для активности многих ферментов такое замещение является обязательным условием. В некоторых микроорганизмах такая аминокислота, как селеноцистеин, кодируется генетическим кодом (кодоном UGA, позаимствованным у триптофана). С одной стороны, можно говорить о том, что селен необходимо включать в группу биогенных элементов. С другой стороны, общее содержание селена в организме по массе ниже 10^{-5} %.

Элементы электролитного фона — это натрий, калий, магний, кальций и хлор. Ионы Na^+ и Ca^{2+} относят к основным катионам межклеточной жидкости и плазмы крови. Катионы K^+ и Mg^{2+} являются основными внутриклеточными катионами. Хлор в организме представлен анионами Cl^- , распространёнными как в межклеточной жидкости, так и внутри клеток. Ионы Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} составляют 99 % общего содержания металлов в организме.

Микроэлементы — это химические элементы, атомы или ионы которых входят в состав ферментов, гормонов и других биологически активных веществ. Например, ионы Zn^{2+} являются неотъемлемой частью активного центра карбоангидразы, карбоксипептидазы и многочисленных факторов транскрипции (регуляторов процесса синтеза мРНК), содержащих домен под названием Zinc Finger, связывающийся с ДНК; ион Fe^{3+} входит в состав активного центра каталазы, пероксидазы и других ферментов; ион Mo^{6+} необходим для работы альдегидоксидазы; Co^{2+} — для рибонуклеотидредуктазы.

Классификация *по содержанию* элементов в организме включает три группы: макро-, микро- и ультрамикроэлементы.

Макроэлементы — это биогенные элементы, содержание которых превышает 10^{-3} % массы тела. К макроэлементам отнесены шесть органогенов (С, Н,

O, N, P, S), ионы электролитного фона (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^-) и *железо*. На долю макроэлементов приходится 99,99 % массы тела.

Микроэлементы — это биогенные элементы, содержание которых в организме находится в пределах от 10^{-3} до 10^{-5} %. К ним относятся Zn, Mn, Mo, Cu, I, F, Br и др.

Ультрамикроэлементы — это биогенные элементы, содержание которых в организме меньше, чем 10^{-5} %. К ним относятся Al, Cr, Se и др.

Микроэлементы (например, марганец или медь), в том случае, когда их концентрация в организме превышает биотическую концентрацию, проявляют токсическое действие на организм. Наоборот, токсичный элемент мышьяк (As) в микродозах оказывает биостимулирующее действие. Эти факты приводят к пониманию того, что нет токсичных элементов, есть токсичные дозы. Ещё Парацельс утверждал, что *«Всё есть яд, и ничто не лишено ядовитости. Одна лишь доза делает яд незаметным»*.

1.3. БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОВИНЦИИ

Неблагоприятным является как недостаток элемента в организме, так и его избыток. Поступать в организм человека химические элементы могут в составе различных соединений, содержащихся в пище, воде и воздухе, куда они попадают в основном из почвы по пищевой цепочке и за счёт размывания горных пород. Таким образом, особенности содержания микроэлементов в почве на определённой территории должно оказывать влияние на их содержание в живых организмах.

Биогеохимические провинции — это территории, для которых характерен избыток или недостаток определенных химических элементов. Следствием постоянного проживания на территории биогеохимической провинции и употребления продуктов питания, выращенных на этой территории, являются характерные реакции организмов, известные как эндемические заболевания.

Эндемические заболевания (микроэлементозы) — это заболевания, в этиологии которых главную роль играет недостаток или избыток как биогенных, так и токсических микроэлементов.

В случае дефицита железа в продуктах питания может развиваться железodefицитная анемия, в случае избытка — сидероз. При недостатке фтора усугубляется кариес, при избытке возникает флюороз. Недостаток селена может приводить к синдрому внезапной сердечной смерти у новорождённых. При недостатке йода развивается гипотиреоз, крайней степенью развития которого являются эндемический тиреоидный зоб и эндемический кретинизм. В мире известно несколько биогеохимических провинций с низким содержанием йода в почве (рис. 1.1), одна из которых расположена на территории Полесья.

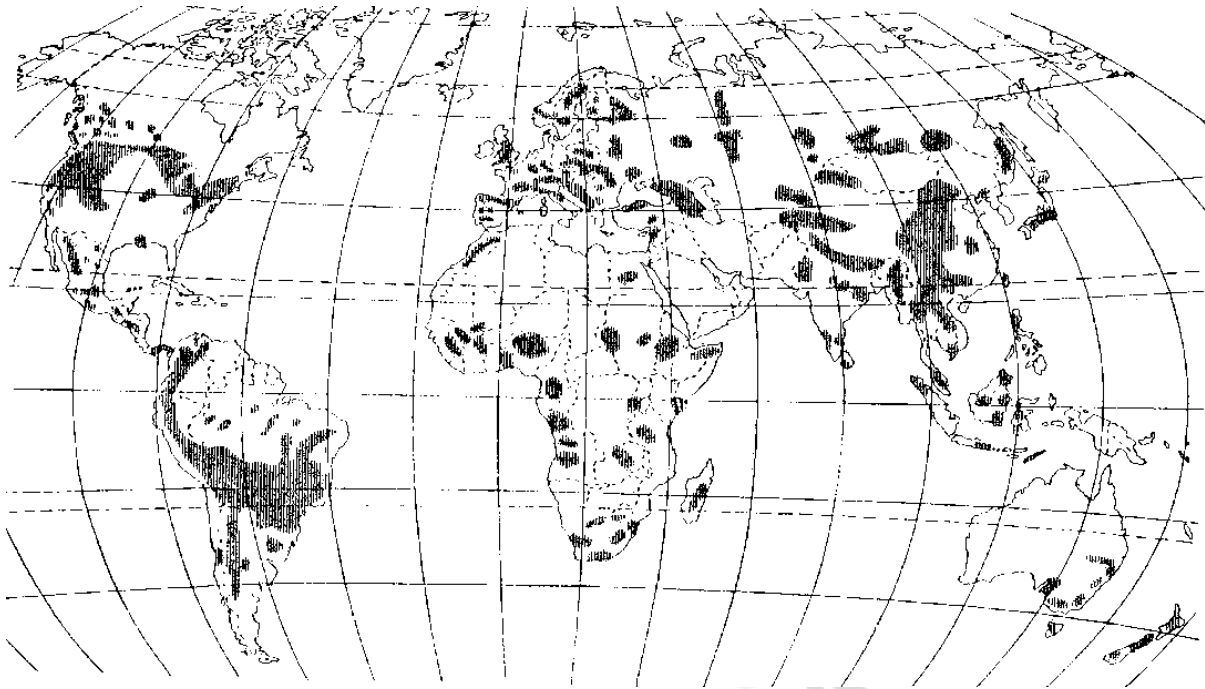


Рис. 1.1. Расположение биогеохимических провинций с недостаточным содержанием йода в почве

1.4. РАСПОЛОЖЕНИЕ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Если внимательно проанализировать сведения о макроэлементах, можно прийти к выводу, что они расположены в первом (H), втором (C, N, O), третьем (Na, Mg, P, S, Cl) и четвертом (K, Ca, Fe) периодах таблицы Д. И. Менделеева. То есть жизнь основана на лёгких химических элементах. Это обусловлено тем, что содержание лёгких элементов на нашей планете значительно выше, чем содержание тяжёлых. Кроме того, для тяжёлых элементов характерно наличие большего числа радиоактивных изотопов.

В табл. 1.2 можно ознакомиться с тремя примерами увеличения токсичности элементов по мере движения сверху вниз по таблице Д. И. Менделеева. Известно, что медь является одним из важнейших микроэлементов, с помощью которого функционируют сотни металлоферментов. Ферменты, для осуществления функции которых необходимо серебро или золото, неизвестны. Более того, золото проявляет токсическое действие в гораздо меньших концентрациях, чем серебро. По мере увеличения атомной массы в подгруппе IV снижается содержание элемента в организме человека и усиливается его токсичность. Аналогичные тенденции характерны и для подгрупп IIВ и IIА (табл. 1.2). Ион цинка — распространённый ко-фактор среди металлоферментов, без которого невозможно осуществление ими катализа, а кадмий и ртуть — токсичные металлы. Если стронций вызывает повышение хрупкости костной ткани, замещая в ней кальций, то барий является высокотоксичным ядом.

Однако, несмотря на явную общую закономерность (чем легче элемент, тем выше его содержание в организме), существуют и исключения. В частности, литий, бериллий и бор, будучи лёгкими элементами, не играют существенной роли в функционировании живых организмов.

**Содержание (массовая доля, %) в организме человека
некоторых химических элементов**

IB подгруппа		IIB подгруппа		IIA подгруппа	
Cu	$1 \cdot 10^{-4}$	Zn	$1 \cdot 10^{-3}$	Ca	1,9
Ag	$5 \cdot 10^{-6}$	Cd	$1 \cdot 10^{-4}$	Sr	$1 \cdot 10^{-3}$
Au	$1 \cdot 10^{-7}$	Hg	$1 \cdot 10^{-7}$	Ba	$1 \cdot 10^{-5}$

Основные вопросы темы:

1. Границы распространения жизни в атмо-, лито- и гидросфере.
2. Критерии отнесения химического элемента к биогенным.
3. Классификация биогенных элементов: по функциональной роли и по содержанию.
4. Понятие о биогеохимических провинциях и эндемических заболеваниях.
5. Особенности расположения биогенных элементов в периодической системе.

ГЛАВА 2 ХИМИЯ ВОДОРОДА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

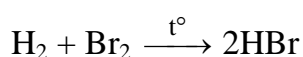
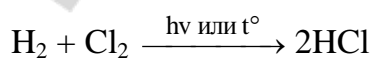
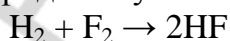
2.1. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОРОДА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

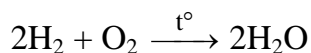
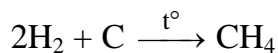
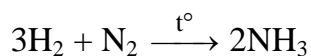
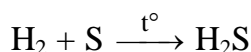
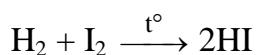
Водород — самый распространённый элемент во Вселенной. На его долю приходится около 92 % всех атомов (около 8 % составляют атомы гелия, доля всех остальных вместе взятых элементов — менее 0,1 %). Причина такой распространённости в том, что наиболее часто встречающийся изотоп водорода — протий — представляет собой простейший атом, состоящий из одного протона и одного электрона.

Массовая доля водорода в земной коре составляет всего 1 % — это десятый по распространённости элемент. В то же время доля атомов водорода среди остальных элементов составляет 17 % (второе место после кислорода, доля атомов которого равна ≈ 52 %). Как в примере с распространённостью водорода в земной коре, так и в других случаях (например, с составом органических соединений) мольная доля водорода значительно выше, чем его массовая доля.

Поскольку водород содержит один единственный электрон, он может проявлять свойства восстановителя в реакциях с более электроотрицательными неметаллами. По этой причине водород находится в IA группе периодической системы элементов вместе со щелочными металлами.

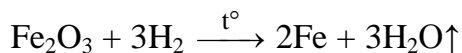
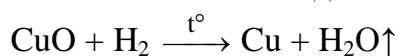
Ниже приведены примеры реакций с различными неметаллами, в которых водород выступает в качестве восстановителя.



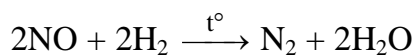


Газовая смесь, в которой соотношение водорода к кислороду равно 1 : 2, называется «гремучей смесью», поскольку реакция водорода с кислородом протекает со взрывом.

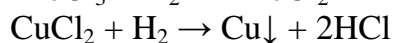
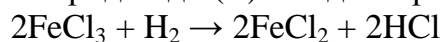
В качестве восстановителя водород используется в процессе получения чистых металлов из их оксидов.



Оксид азота (II) в реакции с водородом восстанавливается до молекулярного азота.

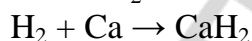
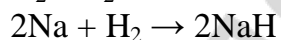
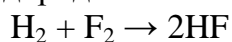


Интересно отметить, что водород способен восстанавливать хлорид железа (II) и хлорид меди (II) в водных растворах.

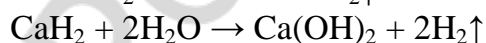
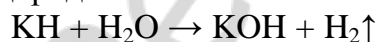


До заполнения внешнего электронного слоя атому водорода необходим всего лишь один электрон. В реакциях с менее электроотрицательными неметаллами и с активными металлами водород выступает в качестве окислителя, присоединяя недостающий электрон. Данное свойство позволяет говорить о сходстве водорода с галогенами: в некоторых вариантах таблицы Д. И. Менделеева водород можно обнаружить не только в IA, но и в VIIA группе (над галогенами).

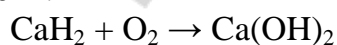
При обычных температурах водород реагирует только с активными металлами, образуя гидриды, и с единственным неметаллом — фтором, образуя фтороводород.



Гидриды активных металлов реагируют с водой с образованием щелочи и водорода.



При окислении гидридов активных металлов кислородом также образуется щелочь.



Наиболее распространённые способы получения водорода в лаборатории приведены ниже. Все эти реакции основаны на взаимодействии твёрдой фазы (гидрида кальция, алюминия, кремния, цинка) с жидкой фазой (с водой, водным

раствором щелочи или кислоты соответственно). Для сбора газа в таких реакциях можно использовать традиционный прибор — аппарат Киппа (рис. 2).

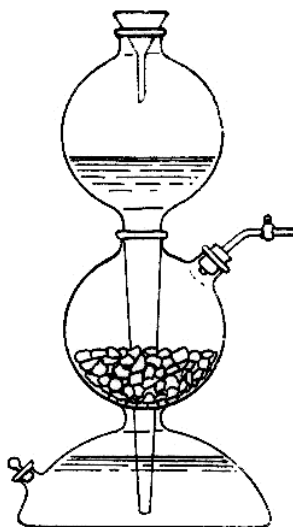
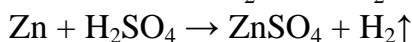
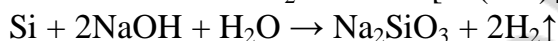
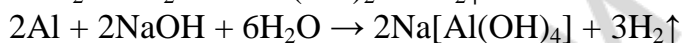
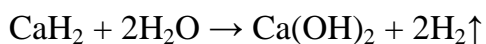
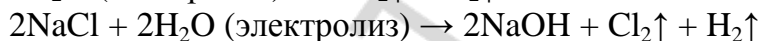
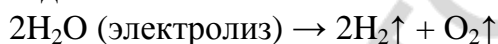


Рис. 2.1. Аппарат Киппа



Водород в промышленных масштабах обычно получают путём электролиза воды или водного раствора хлорида натрия. В любом случае водород выделяется на катоде.



2.2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ

Вода (оксид водорода) является уникальным химическим соединением. Считается, что жизнь зародилась именно в водной среде. Доказать это утверждение сложно, но точно можно сказать, что современные формы жизни не могут существовать без воды, поскольку все биохимические процессы, являющиеся основой жизнедеятельности, протекают в водных растворах.

Молекула воды не является линейной: угол между двумя ковалентными связями, образованными кислородом и водородом, составляет $104,45^\circ$ (рис. 2.2). Такая форма молекулы может быть объяснена с помощью модели sp^3 -гибридизации электронных орбиталей. Две из четырёх sp^3 -гибридных орбиталей атома кислорода участвуют в образовании связей с атомами водорода, ещё две орбитали содержат неподелённые пары электронов. Такая форма молекулы H_2O свидетельствует о её полярности. Неподелённые пары электронов кислорода способны к образованию водородных связей. Максимальное число водородных связей, которые может образовать одна молекула воды, равно четырём: две за счёт атомов водорода, две за счёт неподелённых пар электронов атома кислорода (рис. 2.2).

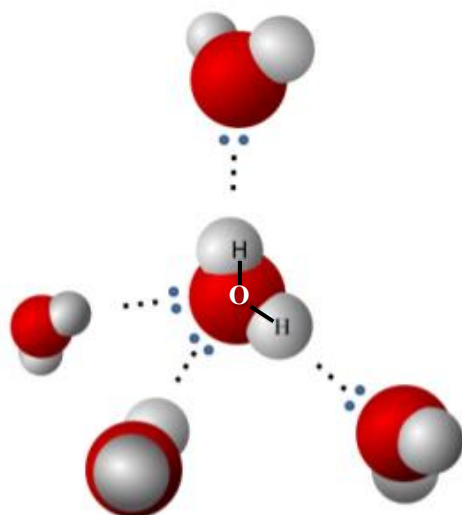


Рис. 2.2. Схема образования водородных связей между молекулами воды

Следствием наличия водородных связей между молекулами воды являются её аномальные физические свойства (по сравнению с аналогичными свойствами других водородных соединений неметаллов): высокая температура кипения и плавления, высокая теплота парообразования и плавления, высокая теплоёмкость и вязкость, высокое поверхностное натяжение.

Молекулы воды могут образовывать водородные связи со многими веществами (например, со спиртами). Неподелённые пары электронов на атоме кислорода молекулы воды способны и к образованию ковалентных связей по донорно-акцепторному механизму. Например, ионы водорода, обычно обозначаемые как H^+ , не существуют в водном растворе в свободном виде. В результате образования донорно-акцепторной связи между протоном и парой электронов атома кислорода молекулы воды формируется ион H_3O^+ , известный как ион гидроксония (рис. 2.3, а), имеющий форму пирамиды. Поскольку атомы водорода способны к образованию водородных связей с атомами кислорода, можно говорить о том, что протоны в водном растворе делокализованы между молекулами воды, образуя более сложные катионы, такие как $H_5O_2^+$ (или $H_3O^+ \cdot H_2O$) — катион Зунделя (рис. 2.3, б).

Аналогичным образом образуется и катион аммония (рис. 2.3, в). Протонированию подвергается атом азота аммиака, который содержит одну неподделённую пару электронов на внешнем слое. Хочется напомнить, что в ионе аммония длины всех связей равны друг другу.

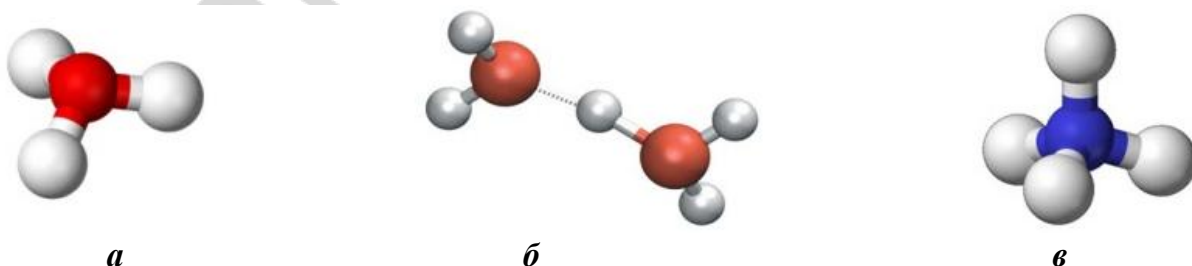
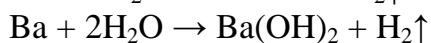
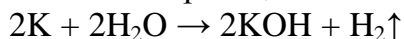
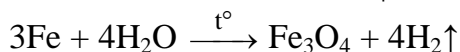
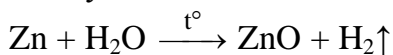


Рис. 2.3. Схемы структуры иона гидроксония (а), катиона Зунделя (б) и катиона аммония (в)

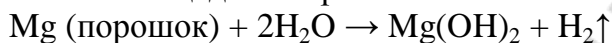
При комнатной температуре с водой взаимодействуют металлы, находящиеся в ряду напряжений до магния (то есть щелочные и щелочно-земельные). Результатом такой реакции является образование щелочи и водорода.



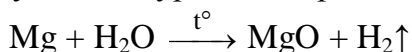
Металлы, находящиеся в ряду напряжений после магния, но до водорода, реагируют с водой при высокой температуре. Результатом реакции является образование оксида металла и водорода. Как отмечалось выше, водород при определённых условиях может восстанавливать металл из оксида.



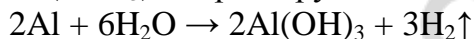
Ситуация с магнием не является однозначной. С холодной водой металлический магний реагирует медленно. Реакция быстро заканчивается по причине образования нерастворимого гидроксида магния, предотвращающего дальнейшее взаимодействие магния с водой. Если же использовать мелкодисперсный магний (порошок), то реакция будет протекать значительно быстрее вследствие увеличения площади поверхности металла.



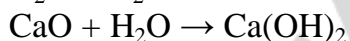
При более высокой температуре гидроксид магния распадается на оксид и воду. Общее уравнение реакции будет следующим.



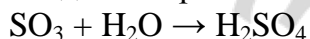
Что касается алюминия, то, будучи лишённым поверхностной оксидной плёнки (Al_2O_3), он реагирует с водой подобно активным металлам.



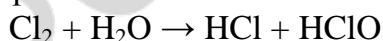
При комнатной температуре вода реагирует не только с активными металлами, но и с их оксидами. Единственным продуктом реакции является щелочь.



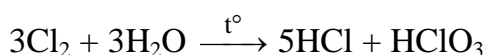
Многие кислотные оксиды при стандартных условиях также могут реагировать с водой с образованием соответствующих кислот (кислотных гидроксидов).



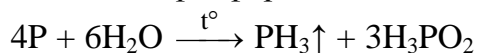
Взаимодействие воды с галогенами приводит к образованию нескольких продуктов. При комнатной температуре основными продуктами будут бескислородная кислота (степень окисления галогена в ней -1) и кислородсодержащая кислота, в которой галоген проявляет степень окисления $+1$. В случае с хлором в реакции с водой при комнатной температуре будут образовываться соляная и хлорноватистая кислоты.



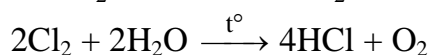
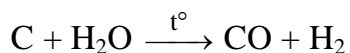
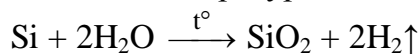
При более высокой температуре вместо кислоты, в которой галоген проявляет степень окисления $+1$, будет образовываться кислота, в которой степень окисления галогена равна $+3$: вместо хлорноватистой образуется хлорноватая кислота.



Важно подчеркнуть, что сама вода в таких реакциях не выступает ни в качестве окислителя, ни в качестве восстановителя. Подобным образом протекает реакция воды с фосфором.



В окислительно-восстановительные реакции с неметаллами вода вступает при высокой температуре.

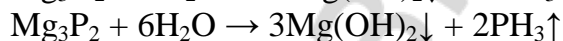
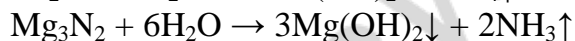
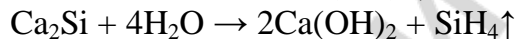
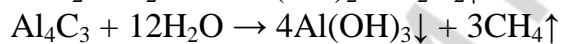
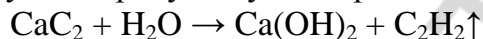


Гидролиз — это процесс расщепления химического соединения водой. Если речь идёт о необратимом гидролизе неорганических солей, то в качестве продуктов должны образовываться соответствующая кислота и соответствующее основание.



Необратимый гидролиз возможен при двух условиях: соль должна быть образована слабой кислотой и слабым основанием; хотя бы один из продуктов должен полностью покинуть реакционную среду (выпадать в осадок или переходить в газообразное состояние). Если эти условия не выполняются, гидролиз завершится установлением равновесия, поскольку будет происходить и обратный процесс — реакция нейтрализации. Гидролизу подвергаются и многие органические соединения, например, АТФ, углеводы, белки, жиры. Однако эти процессы протекают исключительно в присутствии ферментов.

Реакции взаимодействия с водой различных бинарных соединений, образованных металлами и неметаллами, также относятся к реакциям гидролиза. Среди продуктов присутствует гидроксид металла и водородное соединение неметалла.



Растворение веществ в воде сопровождается образованием сольватных оболочек вокруг них. Этот процесс подразумевает не только формирование полярных взаимодействий между молекулами воды и растворённым веществом (или его отдельными фрагментами), но и образование аквакомплексов. В частности, ионы металлов образуют координационные связи с атомами кислорода из H_2O — формируется комплексный катион, в котором в качестве лигандов выступают молекулы воды. Однако с ионом взаимодействуют не только те молекулы воды, которые образуют внутреннюю сферу комплекса. В процессе выпаривания раствора соли часть молекул H_2O остаётся в составе сухого остатка — кристаллогидрата. Вопрос о том, какая часть воды образует комплексный катион в данном кристаллогидрате, требует проведения отдельных исследований. Поэтому обычно формула кристаллогидрата записывается в виде $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а не $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Многие соли являются гигроскопичными: с течением

времени они поглощают пары воды из воздуха — состав кристаллогидратов изменяется в сторону увеличения содержания воды.

Природные воды можно разделить на подземные (артезианские), талые (образующиеся при таянии снегов и ледников) и поверхностные (пресные воды рек и озёр, солёные воды морей и океанов). Нельзя не вспомнить о том, что существуют некоторые озёра с солёной водой, которые обычно называют морями (Мёртвое и Каспийское). Артезианские источники также обычно обогащены солями. В зависимости от концентрации солей их можно разделить на питьевые и минеральные воды.

Минеральные воды — как правило, подземные воды, которые характеризуются наличием высоких концентраций определенных солей (хлоридов, сульфатов, гидрокарбонатов, фторидов) и газов (CO_2 , H_2S , Rn). В артезианских источниках Республики Беларусь воды обогащены хлоридами и, в меньшей степени, сульфатами. В качестве катионов выступают Na^+ и K^+ . Минеральные воды Кавказа отличаются тем, что содержание гидрокарбонатов в них значительно превышает содержание хлоридов и сульфатов.

В фармацевтическом анализе используется дистиллированная или деионизированная вода в зависимости от конкретной методики качественного или количественного анализа. Дистиллированную воду получают путём перегонки: кипячения с последующей конденсацией пара. В результате дистилляции в воде значительно снижается присутствие различных загрязнений, особенно нелетучих. Деионизированную воду получают с помощью ионообменных смол, которые связывают как катионы, так и анионы. В деионизированной (деминерализированной) воде практически отсутствуют ионы. Как правило, их содержание в деминерализованной воде ниже, чем в дистиллированной. Соответственно, деионизированная вода должна использоваться в тех методиках, в которых присутствие часто встречающихся в питьевой воде ионов может существенно повлиять на результаты анализа.

В медицине для растворения инъекционных и инфузионных препаратов применяется апиrogenная вода — вода, не содержащая веществ, вызывающих при введении в организм повышение температуры тела. Апиrogenность — отсутствие в инъекционных и инфузионных растворах продуктов метаболизма микроорганизмов — так называемых пирогенных веществ, или пирогенов. Своё название эти вещества получили от латинского «*pyr*» — жар, огонь. Для получения апиrogenной воды из дистиллированной проводят дополнительную очистку с помощью перманганата калия и других веществ, способных окислить содержащиеся в ней примеси летучих органических веществ.

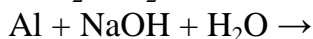
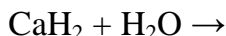
Основные вопросы темы:

1. Химические реакции водорода с простыми и сложными веществами.
2. Гидриды щелочных металлов.
3. Промышленные и лабораторные способы получения водорода.
4. Строение молекулы воды, склонность к образованию водородных связей.
5. Химические реакции воды с простыми и сложными веществами.
6. Гидролиз.

7. Кристаллогидраты и аквакомплексы.
8. Применение воды в медицине и фармацевтическом анализе.

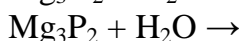
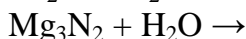
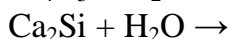
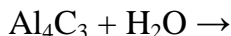
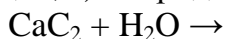
Задачи и упражнения

1. Рассчитайте массу твёрдых веществ (уравнения реакций приведены ниже), с помощью которых можно получить 200 см^3 водорода в лабораторных условиях.



Ответы: 0,188 г; 0,161 г; 0,125 г; 0,500 г.

2. Рассчитайте, какой объём газа можно получить в результате гидролиза 10 г следующих соединений: а) карбид кальция; б) карбид алюминия; в) силикат кальция; г) нитрид магния; д) фосфид магния.



Ответы: 3,50 г; 4,67 г; 1,19 г; 4,48 г; 3,34 г.

3. Какой объём водорода (дм^3 , н.у.) выделится при взаимодействии гидрида калия с водой, если для нейтрализации полученного при этом раствора потребовалось 143,67 г раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 , равной 2,2 %.

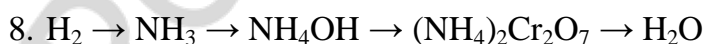
Ответ: $1,44 \text{ дм}^3$.

4. Какую массу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ необходимо использовать для приготовления 500 см^3 раствора сульфата меди с концентрацией 0,1 М.

Ответ: 12,5 г.

5. Лаборант приготовил 1М раствор MnSO_4 из кристаллогидрата $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, но не учёл высокую гигроскопичность этой соли. Какова реальная концентрация ионов Mn^{2+} в приготовленном растворе, если при длительном хранении 13 % кристаллогидрата поглотили воду и превратились в $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Ответ: 0,813 М.

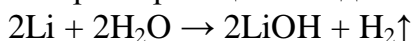


ГЛАВА 3 ХИМИЯ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

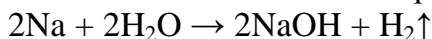
3.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Элементы, расположенные в IA группе периодической системы (за исключением водорода) называются щелочными металлами. Следует отметить, что именно в IA группе периодической системы химические свойства элементов отличаются высокой степенью сходства. Это обусловлено наличием единственного электрона на внешнем слое у всех щелочных металлов. Щелочные металлы можно рассматривать как эталон металлических свойств: они легко вступают в химические реакции в качестве восстановителей и никогда не выступают в качестве окислителей. Эти металлы образуют исключительно основные оксиды и гидроксиды. Основные гидроксиды щелочных металлов хорошо растворимы в воде, их относят к сильным электролитам. Все элементы IA группы (опять же, кроме водорода) относятся к активным металлам. Это означает, что все они способны в нормальных условиях реагировать с водой с образованием щелочи и водорода. Однако в реакции с водой проявляются и некоторые различия в активности щелочных металлов.

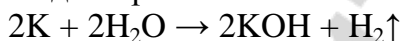
Во время реакции с водой литий не расплавляется.



Остальные металлы IA группы в самом начале реакции с водой расплавляются за счёт более низких температур плавления.



В реакции калия с водой количество выделяющейся теплоты достаточно не только для того, чтобы металл расплавился, но и для того, чтобы началась реакция между водородом и кислородом воздуха. Поэтому говорят, что реакция калия с водой протекает особенно бурно.



Судя по приведенным данным, калий является более активным металлом, чем литий. Такое предположение кажется вполне логичным, поскольку энергия ионизации калия ниже, чем у лития (см. табл. 3.1). Поскольку атомный радиус щелочных металлов монотонно увеличивается по направлению сверху вниз в периодической системе, силы притяжения между ядром и валентным электроном закономерно снижаются. Калий окисляется легче, чем литий. Это утверждение подкрепляется и данными об относительной электроотрицательности щелочных металлов (табл. 3.1). Почему же в таком случае литий находится в самом начале ряда стандартных электрохимических потенциалов?

Дело в том, что в ряду стандартных электрохимических потенциалов не сравниваются свойства атомов металлов. Сравнению фактически подвергаются энтальпии переходов от простого вещества к состоянию гидратированных катионов. По закону Гесса ΔH такого перехода будет равна сумме ΔH на каждом из этапов процесса: ΔH атомизации (разрушения кристаллической решётки металла), ΔH ионизации (собственно, окисления металла), ΔH гидратации (образования сольватной оболочки). Первые две составляющие демонстрируют обратную зависимость от атомного радиуса щелочного металла: чем больше атомный ра-

диус, тем легче разрушить кристаллическую решётку и окислить атомы. Однако третья составляющая — ΔH гидратации — демонстрирует прямую зависимость от атомного радиуса (табл. 3.1). Объяснить этот феномен можно с использованием такого понятия, как плотность заряда иона. Все ионы щелочных металлов имеют один и тот же заряд (+1), но разную площадь поверхности. Чем больше атомный радиус иона, тем ниже положительный заряд, приходящийся на одну и ту же площадь поверхности. В результате количество молекул воды, образующих сольватную оболочку иона калия, меньше, чем количество молекул воды, образующих сольватную оболочку иона лития. Соответственно, радиус гидратированного иона калия меньше, чем таковой для гидратированного иона лития (табл. 3.1). Энергия, выделяющаяся при гидратации иона лития, значительно больше, чем энергия, выделяющаяся при гидратации иона калия (табл. 3.1). Именно поэтому в ряду стандартных электрохимических потенциалов щелочные металлы расположены в порядке: $\text{Li} < \text{K} < \text{Na}$.

Таблица 3.1

Сравнительная характеристика металлов IA группы

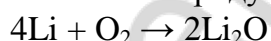
Свойство	Li	Na	K	Rb	Cs
Металлический радиус, нм	0,152	0,186	0,227	0,248	0,265
Ионный радиус Э^+ , нм	0,068	0,102	0,138	0,149	0,170
Плотность заряда	14,7	9,8	7,2	6,7	5,9
Радиус гидратированного иона, нм	0,340	0,276	0,232	0,228	0,228
Энтальпия гидратации, $\Delta H_{\text{гидр}} \text{Э}^+$, кДж/моль	-500	-390	-305	-280	-246
Энергии ионизации, эВ $I_1, \text{Э}^0 \rightarrow \text{Э}^+ + e^-$	5,390	5,138	4,339	4,176	3,893
Электроотрицательность (по Полингу)	0,98	0,93	0,82	0,82	0,79

Вернёмся к такой характеристике простых веществ, как температура плавления. Она в случае со щелочными металлами демонстрирует обратную зависимость от атомного радиуса: температура плавления лития — 181 °С, цезия — 29 °С. Все щелочные металлы являются достаточно мягкими, их можно легко резать ножом.

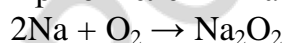
3.2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Хранятся образцы щелочных металлов под слоем керосина в плотно закрытых сосудах, поскольку они легко окисляются водой и кислородом воздуха. Рассмотрим подробнее взаимодействие щелочных металлов с кислородом.

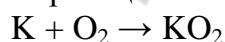
Основным продуктом реакции лития с кислородом является оксид лития.



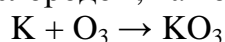
При окислении натрия основным продуктом является пероксид.



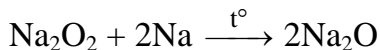
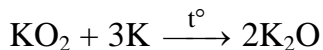
Для всех остальных щелочных металлов (начиная с калия) основным продуктом реакции с кислородом является супероксид.



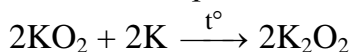
Возможно и образование такого бинарного соединения щелочного металла с кислородом, как озонид (при сжигании калия, рубидия и цезия в озоне).



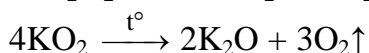
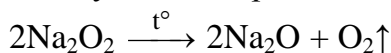
Все бинарные соединения щелочных металлов с кислородом являются ионными. В оксиде в роли аниона выступает O^{2-} , в пероксиде — O_2^{2-} , в супероксиде — O_2^- , в озониде — O_3^- . Как супероксиды, так и пероксиды щелочных металлов образуют оксиды в реакции с избытком соответствующего металла при высокой температуре.



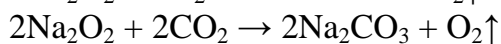
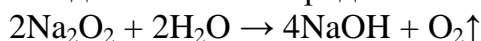
В подобной реакции можно получить пероксид из супероксида.



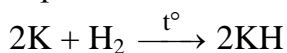
Получить оксид натрия или калия возможно и при осторожном нагревании соответствующего пероксида или супероксида в вакууме.



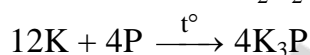
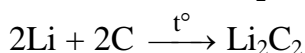
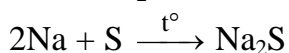
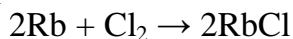
Из химических свойств пероксидов щелочных металлов практическую значимость представляет их способность к реакции с водой (или с углекислым газом) с выделением кислорода.



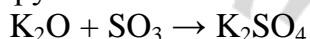
В реакции щелочных металлов с водородом образуются гидриды.



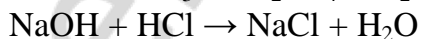
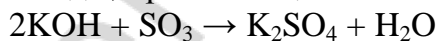
Щелочные металлы способны к взаимодействию и с другими неметаллами с образованием соответствующих бинарных соединений.



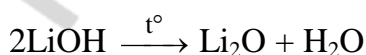
Оксиды щелочных металлов проявляют исключительно основные свойства: реагируют с кислотными оксидами, кислотами и водой.



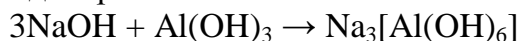
В реакции с водой оксиды щелочных металлов образуют соответствующие гидроксиды, проявляющие исключительно основные свойства.

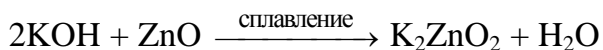


Интересно отметить, что при высокой температуре среди всех гидроксидов щелочных металлов разлагается исключительно $LiOH$, но не гидроксиды натрия и калия.

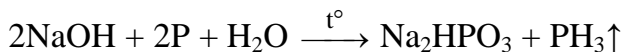
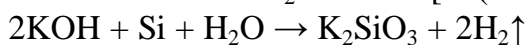
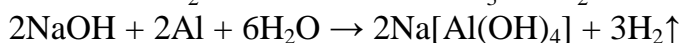


В реакции с гидроксидами щелочных металлов амфотерные гидроксиды и оксиды проявляют кислотные свойства.





Известны реакции щелочей с простыми веществами.



В водных растворах катионы s¹-элементов гидратированы и существуют в форме аквакомплексов: $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$. Связь между катионом щелочного металла (K^+ и Na^+) с молекулой ионофора также представляет собой комплекс, в котором атомы кислорода выступают в качестве лигандов.

Ионофоры — это жирорастворимые молекулы, способные связывать катионы своей внутренней гидрофильной частью и переносить их через клеточную мембрану за счёт способности взаимодействовать с ней своей внешней гидрофобной частью (рис. 3.1). Природные ионофоры синтезируются некоторыми видами бактерий с целью нарушения транспорта катионов сквозь мембраны других видов бактерий.

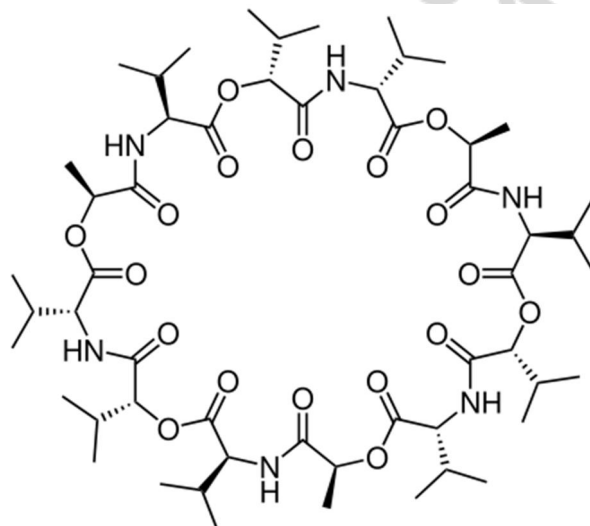


Рис. 3.1. Схема строения ионофора (валиномицина)

Кристаллогидраты (ещё один пример соединений, в которых ионы щелочных металлов выступают в качестве центрального атома) образуются при выпаривании соответствующих растворов солей щелочных металлов: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

3.3. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ И ПРИМЕНЕНИЕ В МЕДИЦИНЕ СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В психиатрии используются такие препараты, содержащие литий, как карбонат, цитрат, бензоат и оротат. Эти препараты, действующим началом которых являются ионы Li^+ , используются в лечении шизофрении и биполярного расстройства. Считается, что ионы лития вступают в конкуренцию с ионами натрия и калия, в частности, в натриевых и калиевых трансмембранных каналах, нарушая проведение нервного импульса. Не исключается и конкуренция ионов лития

с ионами магния за активные центры ферментов, так или иначе вовлеченных в осуществление нервной деятельности.

Биологическая роль лития в организме человека остаётся неизвестной, в отличие от таковой для ионов натрия и калия.

Na^+ — важнейший катион внеклеточного пространства: его основная роль заключается в поддержании осмотического давления внеклеточной жидкости. K^+ — основной катион внутриклеточного пространства, играющий основную роль в поддержании осмотического давления внутри клеток. Ионы натрия и калия, а точнее, разность в их концентрации внутри и снаружи клеток, является причиной создания биоэлектрического мембранного потенциала покоя. Мембранный потенциал покоя возникает за счёт дефицита положительных электрических зарядов внутри клетки, возникающего из-за утечки из неё положительно заряженных ионов калия через калиевые каналы и электрогенного действия натрий-калиевого насоса, который осуществляет асимметричный обмен Na^+ из внутриклеточного пространства на K^+ из внеклеточного пространства в соотношении 3 : 2.

Физиологическая концентрация ионов натрия в крови — от 135 ммоль/л до 145 ммоль/л. Гипернатриемия ($[\text{Na}^+] > 145$ ммоль/л) может наступить при водном истощении, что, в свою очередь, может приводить к дегидратации клеток мозга. Гипонатриемия ($[\text{Na}^+] < 135$ ммоль/л), наоборот, приводит к гипергидратации клеток мозга. Гипокалиемия ($[\text{K}^+] < 3$ ммоль/л) влечёт за собой нарушение проведения электрического импульса по клеткам нервной и мышечной ткани, что реализуется в развитии мышечной слабости и тахикардии (в учащении ритма сердца). Гиперкалиемия ($[\text{K}^+] > 5,5$ ммоль/л) не менее опасна, чем гипокалиемия, поскольку может приводить к брадикардии (к замедлению ритма сердца), фибрилляции желудочков и остановке сердца.

В качестве антиаритмического средства используется препарат под торговым названием Аспаркам, Аспангин или Панангин, представляющий собой аспарагинат (соль аспарагиновой кислоты) калия и магния. Различные соли калия могут входить в состав витаминно-минеральных комплексных препаратов.

В качестве плазмозамещающего средства используется физиологический раствор хлорида натрия, массовая доля соли в котором равна 0,85 %. Концентрация физиологического раствора NaCl равна 0,15М, а осмолярность и осмоляльность — 0,3М. Хлорид натрия используется с этой целью по той причине, что катионы натрия и анионы хлора являются наиболее распространёнными ионами в плазме крови.

Нельзя не перечислить и некоторые группы лекарственных средств, в которых ионы натрия и калия не являются основным действующим компонентом. Бромиды натрия и (реже) калия используются в качестве успокоительного средства. Йодиды (и йодаты) натрия и калия используются для возмещения дефицита йода в организме, входят в состав йодированной соли. Фторид натрия используется для профилактики кариеса (при недостатке фтора). Цитрат натрия — известный консервант крови. Гидрокарбонат натрия — не что иное, как пищевая сода, которая может использоваться в качестве антацида (для снижения кислотности желудочного сока). В качестве слабительного со времён средневековья

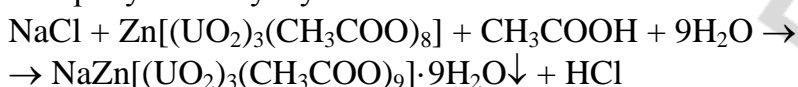
используется Глауберова соль — $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. В качестве дезинфектанта может быть использован разбавленный раствор перманганата калия — KMnO_4 .

3.4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Соли лития окрашивают бесцветное пламя горелки в карминно-красный цвет. Качественной реакцией на катионы лития может служить их взаимодействие с гидрофосфат-ионами в щелочной среде с образованием нерастворимого белого осадка Li_3PO_4 .

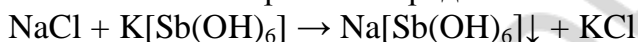


Катион натрия окрашивает бесцветное пламя горелки в желтый цвет. Качественной реакцией на ион натрия является его взаимодействие с уранилацетатом цинка в присутствии уксусной кислоты.



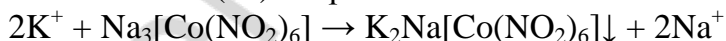
Приведенная выше реакция относится к микрокристаллоскопическим. На предметное стекло наносят каплю раствора NaCl , слегка упаривают до начала образования белой каемки по краям капли и прибавляют каплю раствора уранилацетата цинка. Через 2–3 мин наблюдают под микроскопом образование желтых октаэдрических и тетраэдрических кристаллов.

Реакция с гексагидроксостибатом (V) калия не является столь чувствительной, как реакция с уранилацетатом цинка. Эту реакцию необходимо проводить исключительно в нейтральной среде.



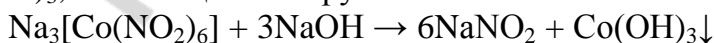
Следует отметить, что из разбавленных растворов осадок гексагидроксостибата (V) натрия выпадает медленно или вообще не выпадает. В сильно щелочной среде осадок не образуется даже при большой концентрации ионов натрия. Из сильно кислых растворов выделяется белый аморфный осадок метасурьмяной кислоты (HSbO_3), который можно ошибочно принять за осадок гексагидроксостибата (V) натрия. Поэтому образование белого осадка само по себе еще недостаточно для вывода о присутствии катионов натрия — необходимо при рассмотрении под микроскопом убедиться в том, что этот осадок кристаллический.

Катионы калия окрашивают бесцветное пламя горелки в фиолетовый цвет. Качественной реакцией на катионы калия является его взаимодействие с гексанитрокобальтатом (III) натрия.

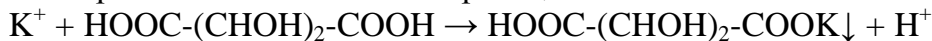


Осадок гексанитрокобальтата (III) калия-натрия имеет яркий желтый цвет.

Важно помнить, что реакция с гексанитрокобальтатом (III) натрия должна протекать в кислой среде, поскольку в щелочной среде выпадает бурый осадок $\text{Co}(\text{OH})_3$, мешающий обнаружению иона K^+ :

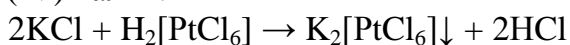


Альтернативная качественная реакция — с винной кислотой.

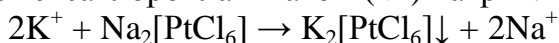


Образующийся осадок — гидротартрат калия — имеет белую окраску.

Известна и качественная реакция на ионы калия с комплексным соединением под названием гексахлороплатинат (IV) водорода (или гексахлорплатиновая кислота). При этом выпадает желтый кристаллический осадок гексахлороплатината (IV) калия:



Таким же ионным уравнением можно описать и взаимодействие ионов калия с гексахлороплатинатом (VI) натрия.



Ионы натрия и калия входят в состав большого числа реагентов, так или иначе используемых в фармацевтическом анализе. Наиболее известные реагенты перечислены ниже.

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — красная кровяная соль — гексацианоферрат (III) калия — используется в качественной реакции на ионы Fe^{2+} .

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — жёлтая кровяная соль — гексацианоферрат (II) калия — используется в качественных реакциях на ионы Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} .

Na_2HPO_4 — гидрофосфат натрия — является реагентом для открытия катионов Mg^{2+} .

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — тиосульфат натрия — используется в таком методе окислительно-восстановительного титрования (то есть, в количественном анализе), как йодометрия.

KMnO_4 — перманганат калия — применяется в качестве титранта в таком методе окислительно-восстановительного титрования, как перманганатометрия.

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — первичный стандарт для такого титранта, как HCl .

Основные вопросы темы:

1. Сравнительная характеристика щелочных металлов.
2. Продукты взаимодействия щелочных металлов с кислородом.
3. Химические свойства оксидов и гидроксидов щелочных металлов.
4. Биологическая роль катионов натрия и калия.
5. Использование соединений щелочных металлов в фармацевтическом анализе.

Тестовый самоконтроль

1. Водород выделяется при взаимодействии:

- а) гидрида натрия с водой;
- б) алюминия с водным раствором щелочи;
- в) оксида алюминия с водным раствором щелочи;
- г) железа с разбавленной серной кислотой.

2. Укажите неверные утверждения. Водород способен реагировать:

- а) только с простыми веществами;
- б) только со сложными веществами;
- в) только с неметаллами;
- г) как с простыми, так и со сложными веществами.

- 3. Гидрид ион (H^-) и атом водорода отличаются между собой:**
 а) числом протонов;
 б) числом нейтронов;
 в) числом электронов;
 г) окислительно-восстановительными свойствами.
- 4. В каких растворителях нельзя хранить натрий?**
 а) воде; б) уксусной кислоте; в) этаноле; г) керосине.
- 5. Гидроксид натрия не образуется:**
 а) при электролизе раствора хлорида натрия;
 б) при электролизе расплава хлорида натрия;
 в) в реакции гидрида натрия с водой;
 г) при взаимодействии карбоната натрия с гидроксидом калия.
- 6. С раствором гидроксида натрия реагируют:**
 а) хлорид калия; б) цинк; в) хлорид магния; г) хлорид алюминия.
- 7. Отметьте схемы реакций, в результате которых образуется гидрокарбонат натрия:**
 а) $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NaOH}(\text{изб}) \rightarrow$
 б) 1 моль $\text{NaOH} + 1$ моль $\text{CO}_2 \rightarrow$
 в) 1 моль $\text{NaOH} + 2$ моль $\text{CO}_2 \rightarrow$
 г) $\text{KHCO}_3 + \text{NaOH}(\text{изб}) \rightarrow$
- 8. Формула иона гидроксония может быть представлена в виде:**
 а) H_4O_2^- ; б) $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^-$; в) $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}^+$; г) H_3O^+ .
- 9. Натрий массой 23 г взаимодействует с водой массой 78 г. Массовая доля (%) щелочи в полученном растворе равна:**
 а) 40,00; б) 39,60; в) 41,00; г) 38,50.
- 10. Укажите символ щелочного металла, при взаимодействии 3,42 г которого с водой выделяется 448 см³ водорода (н.у.):**
 а) Li; б) K; в) Na; г) Rb.

Ответы: 1 — а, б, г; 2 — а, б, в; 3 — в, г; 4 — а, б, в; 5 — б, г; 6 — б, в, г; 7 — б, в; 8 — в, г; 9 — а; 10 — г.

Задачи и упражнения

1. Определите объём кислорода, участвующего в реакции с 50 г: а) лития, б) натрия, в) калия. Учитывать образование только преимущественного продукта в каждой из этих реакций.

Ответы: 40 дм³; 24,3 дм³; 28,7 дм³.

2. Найдите объём водорода, который образуется при взаимодействии с водой 50 г: а) K, б) KN.

Ответы: 14,4 дм³; 28 дм³.

3. Смесь гидроксидов натрия и лития массой 20,1 г нагрели. Масса смеси уменьшилась на 5,3 г. Найти массовые доли гидроксидов в смеси.

Ответ: 70,1 % LiOH; 29,9 % NaOH.

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

5. $\text{K} \rightarrow \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{KNO}_3 \rightarrow \text{KNO}_2$



Экспериментальная работа

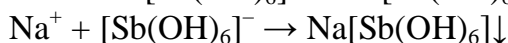
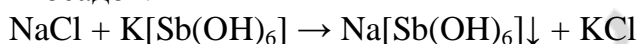
«Изучение химических свойств соединений элементов IA группы»

Цель работы: ознакомиться с качественными реакциями на ионы K^+ и Na^+ , а также особенностями проведения этих реакций.

Реактивы: растворы KCl , NaCl , соляной кислоты, KOH , гексанитрокобальтата (III) натрия, гидротартрата натрия, гексагидроксостибата (V) калия.

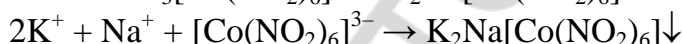
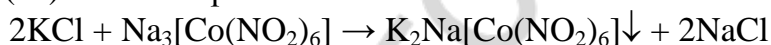
Опыт 1. Реакция ионов Na^+ с гексагидроксостибатом (V) калия $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

Помещают в пробирку 2–3 капли концентрированного раствора какой-либо соли натрия, прибавляют к нему столько же раствора $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ и потирают стеклянной палочкой о стенки пробирки. При этом выпадает белый кристаллический осадок:



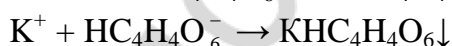
Опыт 2. Реакция ионов K^+ с гексанитрокобальтатом (III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Помещают в пробирку 1–2 капли слегка подкисленного соляной кислотой раствора какой-либо соли калия, прибавляют 2 капли раствора гексанитрокобальтата (III) натрия и потирают стеклянной палочкой о стенки пробирки. При этом выпадает желтый кристаллический осадок двойной соли гексанитрокобальтата (III) калия натрия:

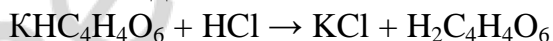


Опыт 3. Реакция ионов K^+ с гидротартратом натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

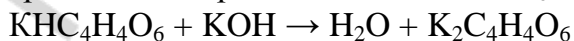
Помещают в пробирку 2–3 капли раствора какой-либо соли калия, прибавляют 2 капли раствора гидротартрата натрия и потирают стеклянной палочкой о стенки пробирки. Через некоторое время выпадает белый кристаллический осадок:



Изучают отношение выпавшего осадка гидротартрата калия к действию минеральных кислот (HCl) и щелочей (KOH). В сильноокислой среде осадок растворяется с выделением винной кислоты $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$.



В сильнощелочной среде происходит растворение осадка, сопровождающееся образованием средней соли $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$.



ГЛАВА 4 ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ IIА ГРУППЫ

4.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ IIА ГРУППЫ

Элементы IIА группы не столь схожи по своим химическим свойствам, как щелочные металлы из IA группы. Самый легкий элемент группы IIА — бериллий — является амфотерным металлом. Его химические свойства больше похожи на свойства алюминия, который расположен в периодической системе не под бериллием, а по диагонали вправо и вниз. Гидроксид бериллия проявляет амфотерные свойства. Магний, в отличие от кальция, стронция и бария, не способен к образованию щёлочи (растворимого сильного основания). Гидроксид магния, будучи слабым электролитом, плохо растворим в воде (при 25 °С его растворимость составляет 0,64 мг на 100 мл), что не позволяет проклассифицировать его как щелочь. В связи с указанными выше причинами бериллий и магний обычно не относят к щелочно-земельным металлам.

В группе IIА металлический и ионный радиус постепенно возрастают по мере движения сверху вниз по периодической системе (табл. 4.1). В связи с этим энергия ионизации и электроотрицательность постепенно снижаются для элементов из IIА группы по мере роста их атомной массы. Плотность заряда (в связи с тем, что заряд у всех ионов рассматриваемых элементов одинаков) закономерно снижается по мере роста их атомных радиусов, что приводит к уменьшению радиусов их гидратированных ионов (табл. 4.1).

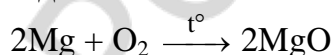
Таблица 4.1

Сравнительная характеристика металлов IIА группы

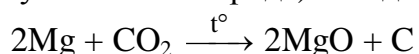
Свойство	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Металлический радиус, нм	0,113	0,160	0,197	0,215	0,221
Ионный радиус Э^{2+} , нм	0,034	0,074	0,104	0,120	0,138
Плотность заряда	58,8	27,0	19,2	16,7	14,5
Радиус гидратированного иона, нм	0,460	0,440	0,420	0,420	0,410
Энергии ионизации, эВ: $I_1, \text{Э}^0 \rightarrow \text{Э}^+ + e^-$	9,32	7,65	6,11	5,69	5,21
Электроотрицательность (по Полингу)	0,98	0,93	0,82	0,82	0,79

4.2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ IIА ГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Кальций, стронций и барий хранят в керосине (подобно щелочным металлам), поскольку они способны реагировать с кислородом воздуха в обычных условиях. Бериллий и магний на воздухе окисляются с образованием защитной поверхностной плёнки оксида. Необходимо отметить, что основным продуктом взаимодействия металлов IIА группы с кислородом является оксид.



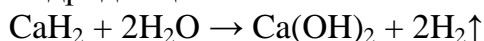
Магний способен гореть не только в кислороде, но и в углекислом газе (в отсутствие кислорода) с выделением аморфного углерода (угля).



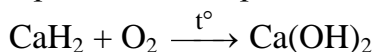
При взаимодействии с водородом металлы IIА группы образуют гидриды. Гидриды щелочно-земельных металлов имеют ионное строение в отличие от

гидридов бериллия и магния, в которых металл соединён с водородом ковалентными полярными связями.

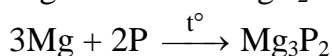
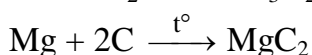
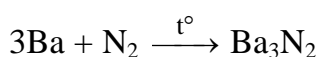
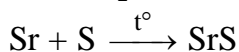
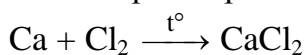
Гидриды щелочно-земельных металлов — сильные восстановители.



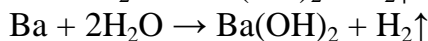
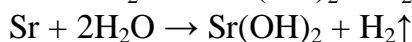
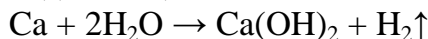
При слабом нагревании гидрид кальция окисляется кислородом воздуха.



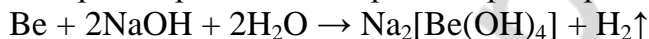
Металлы IIА группы образуют с неметаллами соответствующие бинарные соединения при нагревании.



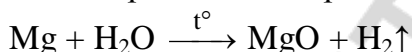
Щелочно-земельные металлы реагируют с водой при комнатной температуре подобно щелочным металлам.



Бериллий с водой не реагирует даже при температуре красного каления. Однако в растворе щелочи бериллий растворяется подобно алюминию.



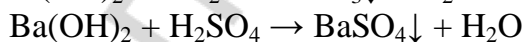
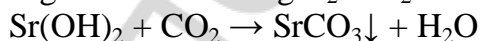
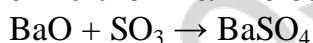
Что касается магния, то в компактном состоянии при комнатной температуре этот металл с водой практически не реагирует. При повышении температуры реакция протекает с образованием оксида магния.



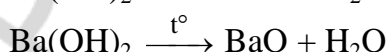
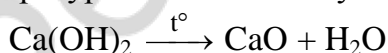
Только тонкодисперсный магни́й (порошок) реагирует с водой, образуя гидроксид.



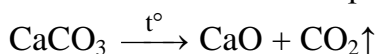
Как оксиды, так и гидроксиды щелочно-земельных металлов и магния проявляют исключительно основные свойства.



Гидроксиды элементов IIА группы разлагаются под воздействием высокой температуры на соответствующие оксиды и воду.

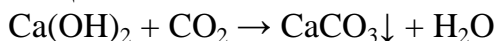


Гидроксид кальция известен под тривиальным названием — гашеная известь. Негашенная известь — это оксид кальция. Традиционный способ получения негашеной извести — прокаливание известняка.

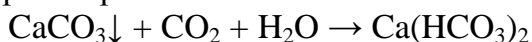


Процесс «гашения» извести не что иное, как реакция оксида кальция с водой, сопровождающаяся выделением большого количества теплоты.

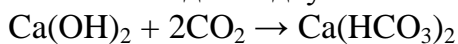
Одним из способов подтверждения того, что выделяющийся в реакции газ — это диоксид углерода, является метод пропускания его через раствор гашеной извести (известковую воду). Сначала карбонат кальция и углекислый газ реагируют в соотношении один к одному и образуют нерастворимый карбонат кальция.



В результате дальнейшего пропускания углекислого газа через раствор известковой воды белый осадок начинает растворяться по причине образования кислой соли — гидрокарбоната кальция, который отличается от карбоната лучшей растворимостью.

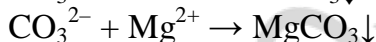
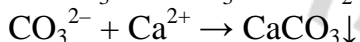
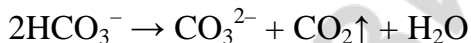


Суммарное уравнение реакции можно представить как образование гидрокарбоната кальция при взаимодействии гидроксида кальция и углекислого газа в соотношении один к двум.



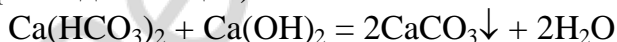
Ионы кальция и магния содержатся в питьевой воде. Их суммарная концентрация называется жёсткостью воды. По одной из классификаций жёсткой вода считается в том случае, если сумма концентраций Ca^{2+} и Mg^{2+} в ней превышает 5 ммоль/л. Мягкой вода считается, если этот показатель не превышает 1 ммоль/л. Вода с содержанием ионов кальция и магния в пределах от 1 до 5 ммоль/л считается водой умеренной жёсткости.

Естественно, помимо катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в воде должны присутствовать и анионы. Известно, что при кипячении воды гидрокарбонат-ионы распадаются на карбонат-ионы, углекислый газ и воду. Образующиеся в результате ионы CO_3^{2-} реагируют с катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} — карбонаты кальция и магния выпадают в осадок, образуя накипь. С помощью кипячения можно понизить концентрацию ионов кальция и магния на половину от исходной концентрации гидрокарбонат-ионов.

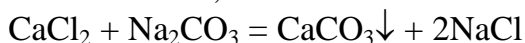


Та часть жёсткости воды, которую можно устранить путём кипячения, называется временной жёсткостью.

Аналогичным образом перевести гидрокарбонат-ионы в карбонат-ионы можно с помощью реагентного умягчения с использованием гашеной извести (гидроксида кальция).



Поскольку концентрация ионов кальция и магния в воде обычно превышает концентрацию гидрокарбонат-ионов, выделяют и постоянную жёсткость — ту часть жёсткости, которая останется после кипячения. Реагентное умягчение с помощью карбоната натрия снижает концентрацию ионов кальция и магния в большей степени, чем кипячение.



Наиболее эффективными способами понижения жёсткости являются катионирование (использование ионообменных смол, способных связывать ионы кальция и магния) и обратный осмос (использование полиамидных мембран, через которые не могут проходить ионы кальция и магния).

4.3. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В МЕДИЦИНЕ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ IIА ГРУППЫ

Летучие и растворимые соединения бериллия высокотоксичны. Бериллий обладает выраженным аллергическим и канцерогенным действием. Вдыхание воздуха, содержащего бериллий, приводит к тяжёлому заболеванию органов дыхания — бериллиозу.

Ионы магния играют значительную роль в металлопротеомике, являясь кофактором многих сотен металлоферментов (в том числе ДНК- и РНК-полимераз). Mg^{2+} — второй по содержанию (после K^+) катион внутри клеток.

Биологическая роль кальция заключается в том, что его соединения служат основой костной и зубной ткани. Наиболее часто встречающееся соединение — гидроксиапатит $[Ca_{10}(PO_4)_6](OH)_2$ — составляет примерно 50 % от массы костей и 96 % от массы эмали зубов. Гидроксильные группы в таком соединении могут замещаться на фторид-ионы (в зубной эмали), на карбонат-ион и на хлорид-ионы с образованием фторапатита, карбоксиапатита и хлорапатита соответственно.

Формулу гидроксиапатита можно представить как комбинацию фосфата кальция и гидроксида кальция в соотношении три к одному: $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$.

Поскольку стронций является аналогом кальция, ионы Sr^{2+} могут замещать ионы Ca^{2+} в гидроксиапатите. Естественно, интенсивность такого изоморфного замещения возрастает при дефиците кальция в пищевом рационе и повышенном поступлении соединений стронция. Чем выше содержание стронция в составе минеральной основы костной ткани, тем более хрупкими становятся кости. Если же в костной ткани накапливается радиоактивный изотоп стронция ^{90}Sr , то расположенные рядом ткани начинают подвергаться бета-излучению. Особую опасность таит облучение костного мозга, в результате которого повышается вероятность развития злокачественных новообразований из клеток-предшественников форменных элементов крови (лейкоза). Период полураспада ^{90}Sr составляет 29 лет.

Важно отметить, что ионы кальция являются вторичным посредником проведения сигналов в клетке. На повышение концентрации кальция в клетке в первую очередь реагирует белок под названием кальмодулин. Этот белок содержит специфический мотив для координации ионов кальция под названием EF-hands — мотив «альфа-спираль – петля – альфа-спираль», в петле которого находятся аминокислотные остатки аспарагиновой и глутаминовой кислоты (рис. 4.1).

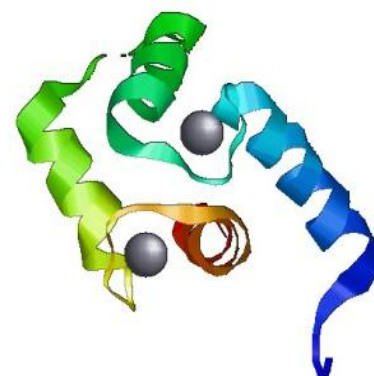


Рис. 4.1. Фрагмент N-конца кальмодулина со связанными ионами кальция

После связывания ионов кальция кальмодулин становится способным к взаимодействию с другими белками, то есть к передаче сигнала. Таким образом (через кальмодулин) ионы кальция участвуют в регуляции процессов воспаления, мышечного сокращения, апоптоза (запрограммированной гибели клеток) и памяти. Несмотря на то, что концентрация ионов магния в клетке примерно в 1000 раз выше, чем концентрация ионов кальция, кальмодулин специфически реагирует на малейшие колебания концентрации Ca^{2+} . Следует добавить, что ионы кальция могут специфически связываться и со многими другими белками и ферментами, содержащими и не содержащими мотивы EF-hands.

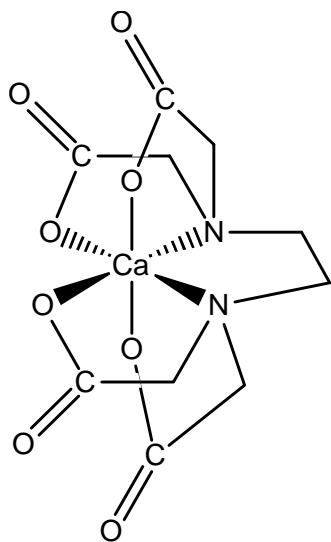


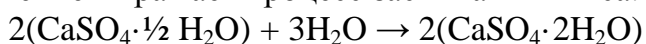
Рис. 4.2. Схема строения комплекса ЭДТА с ионом кальция

Ионы кальция, в отличие от ионов магния, являются катионами внеклеточного пространства. Известно, что ионы Ca^{2+} являются одним из факторов свёртывания крови. По этой причине вещества, способные связывать ионы кальция, могут использоваться как консерванты для крови. К таким веществам относятся цитрат натрия и этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА). Цитрат-ион и ЭДТА являются полидентатными лигандами (одна молекула содержит несколько атомов, образующих координационные связи с ионом металла) (рис. 4.2). В результате образуется комплексное соединение — ионы кальция теряют возможность взаимодействия с факторами свёртывания крови. По такому же принципу (за счёт образования комплексов с ионами кальция) работают ионофоры, специфические именно для Ca^{2+} (например, иономицин).

Раствор сульфата магния с концентрацией 25 % (магнезия) используется в качестве гипотензивного средства (снижает давление) при внутривенном введении. Жжёная магнезия (MgO) используется в качестве антацида при приёме внутрь. Снижать кислотность желудочного сока способны и другие препараты, содержащие магний: MgCO_3 и $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$. Английская соль ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) известна как слабительное средство. В состав витаминно-минеральных комплексов магний входит в виде цитрата, лактата, оротата или аспарагината.

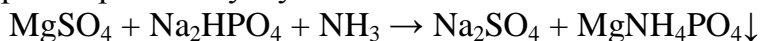
В качестве лекарственного средства используется хлорид кальция (как противоаллергическое и гемостатическое средство) и карбонат кальция (как антацид). В состав витаминно-минеральных комплексов могут входить такие соединения кальция, как лактат, пангамат, пантетонат и глюконат.

Кристаллогидраты сульфата кальция нашли своё применение в ортопедии. Кристаллогидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ известен под названием «медицинский гипс» (твёрдый кристаллогидрат). Гипсовые повязки призваны обеспечивать иммобилизацию сломанной конечности в течение периода восстановления целостности кости. Процесс изготовления такой повязки — это, фактически, гидратация жжёного гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) — рассыпчатого порошка. Приведенное ниже уравнение выражает процесс застывания гипса.

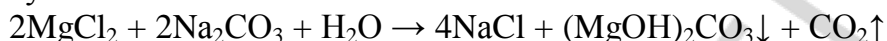


4.4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ IIIA ГРУППЫ В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

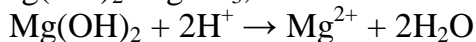
Соединения магния сгорают с ослепительно белым пламенем. Качественная реакция на ионы магния — с аммиачным раствором, содержащим гидрофосфат натрия. В результате реакции образуется белый фосфат магния аммония, который растворяется в уксусной кислоте.



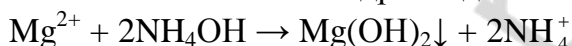
Белый осадок образуется и при взаимодействии солей магния с растворимыми карбонатами. Состав этого осадка можно выразить формулой $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$. Дело в том, что катионы магния подвергаются гидролизу по первой ступени.



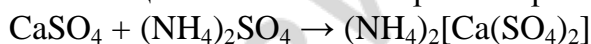
Осадок гидрокарбоната магния растворим не только в кислотах, но и в растворах солей, частично подвергающихся гидролизу по катиону (например, в растворе хлорида аммония). При этом протекают реакции нейтрализации и образования CO_2 и H_2O . Если представить формулу гидрокарбоната магния как $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3$, можно описать эти процессы по-отдельности.



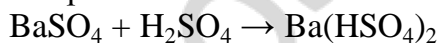
Третий способ обнаружения ионов магния основан на низкой растворимости гидроксида магния, который начинает выпадать в осадок даже при добавлении слабого основания — гидроксида аммония.



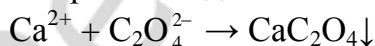
Соединения кальция окрашивают пламя горелки в кирпично-красный цвет. Качественной реакцией на катионы кальция, бария и стронция является реакция с сульфатом натрия. Сульфаты кальция, бария и стронция малорастворимы. Их невозможно растворить ни в кислотах, ни в щелочах. Однако сульфат кальция растворяется в насыщенном растворе сульфата аммония, что позволяет отличить катионы кальция от катионов бария и стронция.



Сульфат бария можно растворить только в концентрированной серной кислоте с образованием кислой соли.



Качественной реакцией на катионы кальция может служить и реакция с цитрат-ионами. Белый осадок цитрата кальция образуется только при нагревании раствора. Интересна и реакция ионов кальция с оксалат-анионами, в результате которой выпадает белый осадок оксалата кальция.

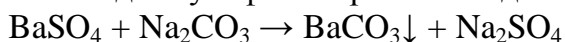


Эта соль не растворяется в уксусной кислоте (так как щавелевая кислота является более сильной кислотой по сравнению с уксусной), но растворяется в минеральных кислотах.

Осадок карбоната кальция, образующийся в реакции между растворимыми солями кальция и карбонатами, растворим как в минеральных кислотах, так и в уксусной.

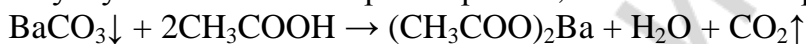
Соединения бария окрашивают бесцветное пламя горелки в жёлто-зеленый цвет. Ионы бария крайне токсичны для организма, так как они конкурируют с ионами магния и кальция за сайты связывания с многочисленными белками. Сульфат бария, будучи крайне малорастворимой солью, используется в рентгенографии для заполнения полых органов желудочно-кишечного тракта. Даже желудочный сок (можно сказать, что это раствор с высоким содержанием соляной кислоты) не способен растворить сульфат бария. Однако наличие в рентгеноконтрастном веществе примеси карбоната бария, легко растворимого в HCl, может повлечь непоправимые для здоровья обследуемого последствия.

Для проведения анализа на подлинность препарат, который должен состоять из сульфата бария, кипятят с насыщенным раствором Na_2CO_3 , что приводит к замене осадка сульфата бария на осадок карбоната бария.

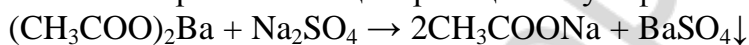


Затем осадок отфильтровывают, а в фильтрате определяют сульфат-ионы по известной качественной реакции с хлоридом бария. Осадок же (BaCO_3) растворяют в HCl и в полученном растворе определяют ионы бария путём проведения всё той же качественной реакции с сульфат-ионами.

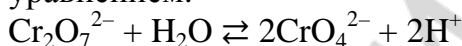
Проверку на чистоту (на наличие примеси BaCO_3 в BaSO_4) проводят путём добавления к определенному количеству препарата уксусной кислоты. Сульфат бария в уксусной кислоте не растворяется, в отличие от карбоната.



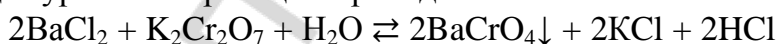
Далее нерастворившийся BaSO_4 отфильтровывают, а в фильтрате обнаруживают ионы бария с помощью реакции с сульфатом натрия.



Качественной реакцией на ионы бария (помимо реакции с сульфат-ионами) является реакция с дихромат-ионами. Надо уточнить, что в растворе существует равновесие между дихромат- и хромат-ионами, которое можно описать следующим уравнением.



Хромат бария — менее растворимая соль, чем дихромат бария. По этой причине равновесие смещается в сторону образования нерастворимого хромата бария, что неминуемо влечёт за собой увеличение концентрации ионов H^+ в растворе. Для нейтрализации этих ионов в реакционную среду добавляют ацетат натрия: ацетат-ионы протонируются с образованием слабой уксусной кислоты. Общее уравнение реакции приведено ниже.



Основные вопросы темы:

1. Сравнительная характеристика металлов ПА группы.
2. Химические свойства металлов ПА группы и их соединений.
3. Понятие о жёсткости воды и способах её устранения.
4. Биологическая роль элементов ПА группы.
5. Использование соединений металлов ПА группы в медицине и фармацевтическом анализе.

Тестовый самоконтроль

- 1. От концентрации каких ионов зависит жёсткость воды?**
а) Mg^{2+} ; б) Ca^{2+} ; в) Ba^{2+} ; г) Sr^{2+} .
- 2. Укажите мотив надвторичной структуры белка, с которым наиболее часто связываются ионы кальция:**
а) бета тяж – петля – бета тяж;
б) альфа спираль – петля – альфа спираль;
в) бета тяж – петля – альфа спираль;
г) альфа спираль – петля – бета тяж.
- 3. Основным компонентом костной ткани является:**
а) гидроксоапатит;
б) хлорапатит;
в) фторапатит;
г) карбоксиапатит.
- 4. При насыщении водного раствора $Ca(OH)_2$ сернистым газом образуется:**
а) оксид кальция
б) сульфит кальция;
в) гидросульфит кальция;
г) гидросульфат кальция.
- 5. К щелочам относятся:**
а) кальций гидроксид;
б) магний гидроксид;
в) барий гидроксид;
г) бериллий гидроксид.
- 6. К антацидным средствам относятся:**
а) карбонат магния;
б) гидроксикарбонат магния;
в) оксид магния;
г) сульфат магния.
- 7. В жёлто-зеленый цвет окрашивают пламя горелки соли:**
а) кальция; б) магния; в) бария; г) стронция.
- 8. Укажите формулы веществ, с которыми реагирует гидроксид магния:**
а) HNO_3 ; б) CaO ; в) HCl ; г) H_2O .
- 9. Какое соединение используют в качестве рентгеноконтрастного вещества?**
а) карбонат бария;
б) карбонат кальция;
в) сульфат бария;
г) сульфат кальция.
- 10. Какую минимальную массу (г) гидроксида кальция следует прибавить к 200 г раствора фосфорной кислоты с массовой долей её 2 % для получения средней соли?**
а) 8,88; б) 4,44; в) 2,96; г) 5,92.

Ответы: 1 — а, б; 2 — б; 3 — а; 4 — в; 5 — а, в; 6 — а, б, в; 7 — б; 8 — а, в; 9 — в; 10 — б.

Задачи и упражнения

1. В 0,01М растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ объёмом 400 см^3 растворили $0,336 \text{ дм}^3 \text{ CO}_2$. Найдите массу соли (солей), образовавшихся в результате этой реакции. Выпадет ли при этом осадок?

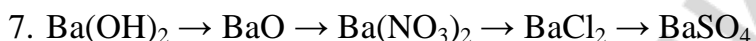
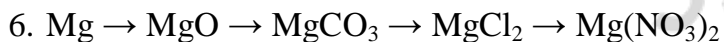
Ответ: 0,648 г $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

2. Масса осадка BaSO_4 равна 1,2 г. Осадок образовался в реакции между избытком BaCl_2 и 100 см^3 раствора Na_2SO_4 . Найдите концентрацию раствора Na_2SO_4 .

Ответ: 0,052 М.

3. В результате кипячения 800 см^3 воды выпал осадок, состоящий из 0,02 г CaCO_3 и 0,014 г MgCO_3 . Рассчитайте величину временной жёсткости (в моль/л).

Ответ: 0,46 ммоль/л.



Экспериментальная работа

«Изучение химических свойств соединений элементов IIА группы»

Цель работы: ознакомиться с качественными реакциями на ионы Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , а также с особенностями их проведения.

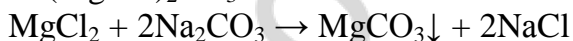
Реактивы: растворы BaCl_2 , CaCl_2 , MgCl_2 , Na_2SO_4 , CH_3COOH , HCl , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CH_3COONa , Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, NH_4OH , NH_4Cl .

Ход выполнения работы

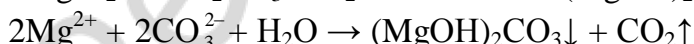
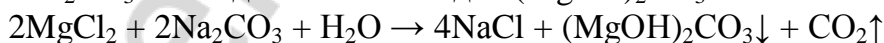
Задание 1. Изучить качественные реакции на ионы магния Mg^{2+} .

Опыт 1. Реакция ионов Mg^{2+} с растворимыми карбонатами.

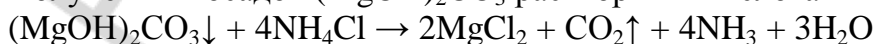
Соли магния с Na_2CO_3 или K_2CO_3 образуют белый осадок карбоната магния MgCO_3 , легко гидролизующийся водой с образованием основного карбоната магния $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$.



Помещают в пробирку 2–3 капли раствора MgCl_2 , прибавляют 2 капли раствора Na_2CO_3 . Выпадает белый осадок $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$:



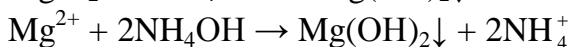
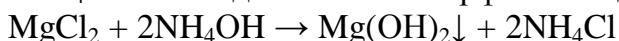
Полученный осадок $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ растворим в кислотах и в избытке NH_4Cl :



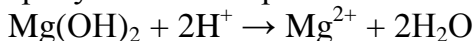
Проверяют действие на осадок $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ уксусной кислоты (CH_3COOH) и хлорида аммония (NH_4Cl).

Опыт 2. Реакция ионов Mg^{2+} с гидроксидом аммония NH_4OH .

Помещают в пробирку 2–3 капли раствора $MgCl_2$, прибавляют 2 капли раствора NH_4OH . Выпадает белый аморфный осадок $Mg(OH)_2$:



Осадок $Mg(OH)_2$ растворяется в кислотах, а также в растворах солей аммония, присутствие которых понижает рН раствора:



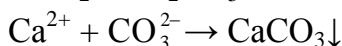
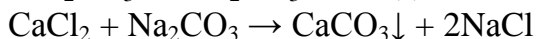
При добавлении к растворам солей магния слабого основания NH_4OH осаждение $Mg(OH)_2$ будет неполным, а в присутствии солей аммония осадок не выпадает совсем.

Проверяют действие на осадок $Mg(OH)_2$ хлорида аммония.

Задание 2. Изучить качественные реакции на ионы кальция Ca^{2+} .

Опыт 1. Реакция ионов Ca^{2+} с растворимыми карбонатами.

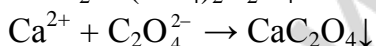
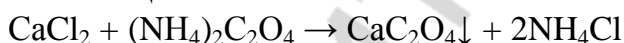
Помещают в пробирку 2–3 капли раствора $CaCl_2$, прибавляют 2 капли раствора Na_2CO_3 или K_2CO_3 . Выпадает белый осадок карбоната кальция $CaCO_3$.



Изучают растворимость $CaCO_3$ в уксусной и соляной кислотах. Запишите соответствующие уравнения реакций и опишите внешние эффекты.

Опыт 2. Реакция ионов Ca^{2+} с оксалатом аммония $(NH_4)_2C_2O_4$.

Помещают в пробирку 1–2 капли раствора $CaCl_2$ и добавляют несколько капель раствора $(NH_4)_2C_2O_4$. При этом из концентрированного раствора сразу, а из разбавленного постепенно выпадает белый мелкокристаллический осадок оксалата кальция:

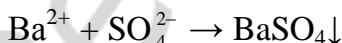
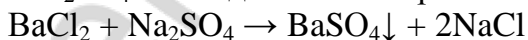


Получив осадок CaC_2O_4 , изучают действие на него уксусной и соляной кислот. Запишите соответствующее уравнение реакции и укажите внешние эффекты.

Задание 3. Изучить качественные реакции на ионы бария Ba^{2+} .

Опыт 1. Реакция ионов Ba^{2+} с растворимыми в воде сульфатами.

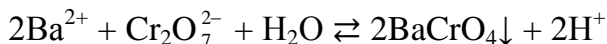
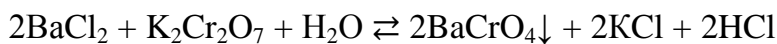
В пробирку наливают 2–3 капли раствора $BaCl_2$, прибавляют 2–3 капли раствора Na_2SO_4 . Выпадает белый кристаллический осадок $BaSO_4$:



Изучают действие на осадок $BaSO_4$ уксусной и соляной кислот.

Опыт 2. Реакция ионов Ba^{2+} с хроматом или дихроматом калия.

Помещают в пробирку 1–2 капли раствора $BaCl_2$, прибавляют 2–3 капли раствора $K_2Cr_2O_7$ и 2–3 капли раствора ацетата натрия CH_3COONa . Выпадает желтый кристаллический осадок $BaCrO_4$, нерастворимый в уксусной кислоте в отличие от осадка $SrCrO_4$ ($CaCrO_4$ растворим в воде):



Для того чтобы достигнуть полного осаждения BaCrO_4 , необходимо уменьшить концентрацию ионов водорода. Для этого добавляют избыток раствора ацетата натрия. Находящиеся в растворе ацетат-ионы связывают ионы водорода и образуют молекулы слабого электролита — уксусной кислоты, смещая этим равновесие вправо.

ГЛАВА 5 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА d-ЭЛЕМЕНТОВ

5.1. ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ d-ЭЛЕМЕНТОВ

Традиционно химические элементы, расположенные в d-блоке длиннопериодной периодической системы (в группах побочных периодов: IIIВ–VIIIВ и IB–IIB), классифицируют как d-элементы или как переходные металлы. Однако согласно классификации ИЮПАК к переходным металлам следует относить элементы, атомы или ионы которых имеют незаполненный d-подуровень предвнешнего уровня. Если строго следовать такой классификации, то из числа переходных металлов придётся исключить Zn, Cd и Hg, расположенные во IIВ группе. Действительно, атомы этих элементов имеют полностью заполненный d-подуровень предвнешнего слоя, а их ионы имеют степень окисления +2 за счёт потери электронов с внешнего s-подуровня, а не предвнешнего d-подуровня. В связи с этим в некоторых вариантах периодических систем элементы IIВ подгруппы классифицируются как пост-переходные металлы вместе с металлами из p-блока.

Атомы металлов из IB подгруппы, а также атомы палладия в основном состоянии имеют полностью заполненные предвнешние d-подуровни за счёт «проскока» электронов с внешних s-уровней. Именно для этих элементов и была сформулирована поправка в определение ИЮПАК относительно ионов: в степенях окисления выше +1 у меди, серебра и золота, и в любой положительной степени окисления у палладия предвнешний d-подуровень перестаёт быть заполненным.

В настоящем пособии для удобства классификации к d-элементам относят все металлы из d-блока.

Общим свойством для большинства d-элементов является схожее строение внешнего электронного слоя: на внешнем слое находятся только два s-электрона. Этим объясняется тот факт, что наиболее характерной степенью окисления для соответствующих катионов является степень окисления +2. В четвёртом периоде только два d-элемента (Cr и Cu) имеют электронные конфигурации с отклонениями от общего правила заполнения электронных орбиталей. У атома хрома на 4s подуровне находится один электрон, а на 3d подуровне — пять. Такое отклонение связывают с тем, что состояние с пятью d-орбиталями, на каждой из которых находится один электрон, является более энергетически выгодным: в общей сложности у атома появляются шесть неспаренных электронов. У атома меди

в нормальном состоянии на 4s подуровне находится только один электрон, а 3d подуровень полностью заполнен десятью электронами. Эта особенность характерна и для остальных элементов из IV подгруппы (Ag, Au). Интересно отметить, что электронная конфигурация атома хрома «повторяется» только у молибдена (из пятого периода), но не у вольфрама (из шестого периода). Таким образом, в шестом периоде существуют только два элемента с отклонениями в электронных конфигурациях: Au и Pt. В атомах платины только один из электронов с 6s подуровня переходит на 5d подуровень. Можно спекулировать о том, что в таком состоянии Pt имеет два неспаренных электрона, что является более энергетически выгодным. Однако упоминавшийся выше палладий (из пятого периода той же подгруппы) «предпочитает» состояние с пустым 5s подуровнем и полностью заполненным 4d подуровнем.

В пятом периоде 6 из 10 d-элементов имеют отклонения в порядке заполнения электронами энергетических подуровней. В частности, электронную конфигурацию атомов ниобия в нормальном состоянии ($5s^14d^4$) можно объяснить так же, как и конфигурацию молибдена ($5s^14d^5$): число неспаренных электронов является максимальным. У палладия ($5s^04d^{10}$) и серебра ($5s^14d^{10}$) полностью заполняется 4d подуровень. Однако для объяснения особенностей электронных конфигураций рутения ($5s^14d^7$) и родия ($5s^14d^8$) нельзя использовать ни гипотезу об энергетической выгоде полностью заполненного d-подуровня, ни гипотезу об энергетической выгоде состояния с максимальным числом неспаренных электронов. Очевидно, что объяснение таких конфигураций должно опираться на глубинные познания в области квантовой физики.

Объяснение появления специфической окраски растворов солей d-элементов также опирается на физическое явление поглощения света в определённом диапазоне видимой области спектра неспаренными электронами. Как правило, ион, имеющий хотя бы один неспаренный d-электрон, будет давать определённую окраску в водном растворе, а ионы, все электроны которых спарены, будут давать бесцветный водный раствор. Некоторые примеры приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Окраска водных растворов некоторых ионов d-элементов

Ион	Цвет	Электронная конфигурация атома					Электронная конфигурация иона					
		4s ²	3d ²					4s ⁰	3d ¹			
Ti ³⁺	Фиолетово-красный	↑↓	↑	↑				↑				
		4s ²	3d ⁵					4s ⁰	3d ⁵			
Mn ²⁺	Бледно-розовый	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
		4s ²	3d ⁶					4s ⁰	3d ⁶			
Fe ²⁺	Зелёный	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑	↑	↑	↑
		4s ²	3d ¹⁰					4s ⁰	3d ¹⁰			
Zn ²⁺	Бесцветный	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
		4s ¹	3d ¹⁰					4s ⁰	3d ¹⁰			
Ag ⁺	Бесцветный	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Правило об окраске растворов d-элементов, катионы которых содержат неспаренные электроны, хорошо работает тогда, когда эти ионы образуют простые

аквакомплексы. Если же образуется более устойчивое комплексное соединение, то на окраску его водного раствора существенное влияние будет оказывать природа лиганда. Например, ион Cu^{2+} имеет один неспаренный электрон. Аквакомплекс этого иона ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) имеет бледно-голубую окраску. При добавлении раствора аммиака к раствору соли двухвалентной меди образуется фиолетовый катионный комплекс следующего состава: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Образование координационных связей между ионом меди и молекулами аммиака оказывает влияние на величину энергии, необходимой для перехода неспаренного электрона меди в возбуждённое состояние. Кристаллический безводный сульфат меди (II) является бесцветным: длина волны поглощения для него не входит в диапазон видимого света.

5.2. ЛАНТАНОИДНОЕ СЖАТИЕ

Под лантаноидным сжатием понимают два феномена. Во-первых, в сериях лантаноидов (f-элементов) атомные радиусы уменьшаются в направлении слева направо в большей степени, чем этого можно было бы ожидать. Во-вторых, у элементов с заполненным 4f-подуровнем (начиная с d-элементов 6-го периода) атомные радиусы «сжимаются» настолько, что приближаются к таковым для элементов из предыдущего периода. Наглядная иллюстрация этого феномена приведена в табл. 5.2.

Средняя разность между атомными радиусами d-элементов из 5-го и 4-го периодов равна $12,6 \pm 2,2$ пм, в то время как средняя разность между атомными радиусами d-элементов из 6-го и 5-го периодов равна всего лишь $1,2 \pm 1,4$ пм. Хочется подчеркнуть, что последняя разность недостоверна по результатам статистической обработки ($P = 0,13$). Действительно, для четырёх пар d-элементов из 6-го и 5-го периодов (Nb/Ta; Mo/W; Ag/Au; Cd/Hg) атомные радиусы равны друг другу, а для гафния из 6-го периода атомный радиус на 1 пм меньше, чем для циркония из 5-го периода.

Таблица 5.2

Атомные радиусы d-элементов 4-го, 5-го и 6-го периодов

4-й период	Sc 162 пм	Ti 147 пм	V 134 пм	Cr 128 пм	Mn 127 пм	Fe 126 пм	Co 125 пм	Ni 124 пм	Cu 128 пм	Zn 134 пм
5-й период	Y 180 пм	Zr 160 пм	Nb 146 пм	Mo 139 пм	Tc 136 пм	Ru 134 пм	Rh 134 пм	Pd 137 пм	Ag 144 пм	Cd 151 пм
6-й период	La 187 пм	Hf 159 пм	Ta 146 пм	W 139 пм	Re 137 пм	Os 135 пм	Ir 136 пм	Pt 139 пм	Au 144 пм	Hg 151 пм

Для объяснения причины лантаноидного сжатия прибегают к гипотезе о неполном экранировании заряда ядра, с помощью которой объясняют и известный феномен снижения атомного радиуса при движении слева направо по периоду. Положительный заряд ядра атома компенсируется отрицательным зарядом электронов. Несмотря на то, что по модулю заряд ядра равен сумме зарядов всех электронов, тяжёлые ядра притягивают к себе каждый конкретный электрон сильнее, чем лёгкие. Считается, что электроны предыдущего слоя не полностью экранируют заряд ядра для электронов внешнего слоя, причём,

чем больше орбитальное квантовое число электрона, тем хуже он экранирует положительный заряд протонов. Соответственно, 14 f-электронов с 4-го уровня вносят малый вклад в процесс экранирования: электроны 5-го и 6-го уровней приближаются к ядрам атомов.

Ещё более интересное объяснение лантаноидного сжатия даёт теория относительности, согласно которой масса тела (в частности, электрона) существенно возрастает при приближении его скорости к скорости света. Чем больше заряд ядра атома, тем сильнее его воздействие на каждый отдельно взятый электрон, и тем быстрее движутся электроны вокруг него. В результате масса быстро движущихся электронов возрастает, и они начинают сильнее притягиваться к ядру: атомный радиус «сжимается». Существенную роль в этом гравитационном притяжении играет масса самого ядра.

Последствием лантаноидного сжатия считается феномен снижения химической активности d-элементов при движении сверху вниз по подгруппе: многие тяжёлые металлы из 6-го периода являются химически инертными. В качестве примера можно привести VIВ подгруппу, наиболее химически активным элементом в которой является хром. В качестве критерия активности используем способность хрома реагировать с разбавленными серной и азотной кислотами. Молибден, в отличие от хрома, растворяется только концентрированной азотной кислотой. Вольфрам же не растворяется ни в концентрированной азотной, ни в концентрированной серной кислоте. Для растворения этого тяжёлого металла используют смесь азотной и плавиковой кислот. В подгруппе IB медь и серебро растворяются в концентрированных азотной и серной кислотах, в отличие от золота, для растворения которого необходима «царская водка»: смесь концентрированной соляной (с массовой долей 32–35 %) и азотной кислот (с массовой долей 65–68 %) в объёмном соотношении 3 : 1.

5.3. ВАЛЕНТНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ d-ЭЛЕМЕНТОВ

Особенностью d-элементов является то, что в образовании связей у них могут принимать участие не только электроны с внешнего слоя, но и d-электроны с предвнешнего слоя. По этой причине максимальная степень окисления среди d-элементов 4-го периода закономерно повышается по направлению слева направо от скандия до марганца. Действительно, скандий может «отдать» два s-электрона и один d-электрон на образование связей, а марганец способен окислиться до степени окисления +7: при этом в образовании связей участвуют два s-электрона и все пять d-электронов. При дальнейшем движении вправо по d-блоку максимальная степень окисления снижается. Для железа максимальной степень окисления считается +6, некоторые соединения со степенью окисления +8 относят к исключениям. Что касается кобальта и никеля, то они способны окислиться максимум до степени окисления +4, медь — до +3. Цинк известен как элемент с постоянной степенью окисления +2.

Причиной снижения максимальной степени окисления у d-элементов VIIIВ подгруппы связывают с увеличением притяжения электронов к ядру (за счёт увеличения заряда ядра и неполного экранирования этого заряда d-электронами), что отражается в уменьшении атомных радиусов соответствующих элементов

при движении слева направо (табл. 5.2). Немаловажным моментом является и то, что у элементов VIII подгруппы на d-подуровне появляются спаренные электроны, которые не так легко образуют связи, как неспаренные. Атомные радиусы элементов из IB и IIB подгрупп больше, чем таковые для элементов VIII группы, однако, их максимальные степени окисления ниже, чем для расположенных левее элементов. Причиной этому являются полностью заполненные d-подуровни элементов IB и IIB подгрупп: заполненный d-подуровень экранирует заряд ядра лучше, чем незаполненный — сами d-электроны притягиваются к ядру сильнее, а электроны наружного s-подуровня — слабее.

Для d-элементов, способных находится в разных степенях окисления, известна следующая закономерность: чем выше степень окисления, тем ближе образующиеся связи к ковалентным, тем сильнее выражены кислотные свойства соединений. В качестве примера обычно приводят соединения хрома: оксид Cr^{2+}O и соответствующий ему гидроксид $\text{Cr}^{2+}(\text{OH})_2$ в большей степени проявляют основные свойства, оксид $\text{Cr}^{3+}_2\text{O}_3$ и гидроксид $\text{Cr}^{3+}(\text{OH})_3$ — амфотерные, а оксид Cr^{+6}O_3 и гидроксид $\text{H}_2\text{Cr}^{+6}\text{O}_4$ в большей степени проявляют кислотные свойства. Считается, что в соединениях переходных металлов в высоких степенях окисления имеет место гибридизация s и d орбиталей, в результате чего d-электроны отдаляются от ядра атома. Тогда действительно становится понятной логическая цепочка: чем выше степень окисления у d-элемента, тем меньше электронов остаётся на d-подуровне, тем хуже экранируется положительный заряд ядра атома, тем меньше вероятность образования ионной связи (с полным отрывом электронов от ядра атома переходного металла).

Следует помнить о том, что рассчитанная степень окисления d-элемента не всегда соответствует реальной. Например, в оксиде Fe_3O_4 рассчитанная степень окисления железа равна +2,6. На самом деле в составе этого оксида встречаются как ионы Fe^{2+} , так и ионы Fe^{3+} , в соотношении 1 : 2. Тогда формулу такого оксида можно представить как $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Существует и большое количество нестехиометрических соединений, в частности, сульфидов железа: Fe_7S_8 , Fe_9S_{10} .

Известным свойством d-элементов является их высокая способность к образованию комплексных соединений. При образовании комплексных соединений ионы переходных металлов выступают в качестве доноров пустых электронных орбиталей и акцепторов пар электронов атомов лигандов. Соответственно, чем больше у иона вакантных орбиталей, тем выше может быть его координационное число. У ионов d-элементов может оставаться вакантной s-орбиталь внешнего слоя и до пяти орбиталей предвнешнего d-подуровня, кроме того, свободными остаются и три орбитали внешнего p-подуровня. То есть, в образование координационных связей могут вовлекаться до 9 электронных орбиталей. Однако наиболее часто встречающимися координационными числами для d-элементов являются: II, IV и VI.

Основные вопросы темы:

1. Критерии отнесения химических элементов к переходным металлам по классификации ИЮПАК.
2. Особенности электронных конфигураций d-элементов.

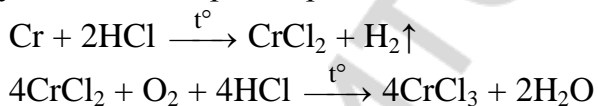
3. Связь цвета водных растворов солей d-элементов с электронными конфигурациями соответствующих ионов.
4. Гипотезы, объясняющие феномен лантаноидного сжатия.
5. Связь между степенью окисления d-элемента и типом образуемых им связей.
6. Склонность d-элементов к образованию комплексных соединений.

ГЛАВА 6 ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ IIIВ–VIВ ГРУПП

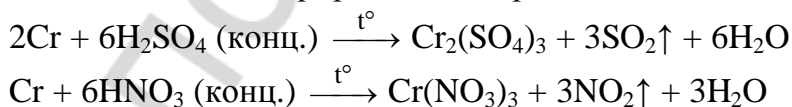
6.1. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Своё название элемент хром получил по причине того, что его соединения имеют яркую окраску (по-гречески «хрома» — цвет). В природе хром встречается исключительно в виде соединений, наиболее распространёнными из которых являются хромит ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) и крокоит ($\text{PbO} \cdot \text{CrO}_3$), известный как «сибирский красный свинец». Эти соединения по строению являются смесями оксидов, но могут быть представлены в виде солей: хромита железа (FeCr_2O_4) и хромата свинца (PbCrO_4).

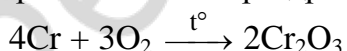
Поверхность хрома покрыта тонким плотным защитным слоем оксида Cr_2O_3 , который защищает металл от дальнейшего взаимодействия с кислородом. В соляной кислоте (и других кислотах-неокислителях) хром растворяется при нагревании медленно. Удаление защитной плёнки (соскабливанием или воздействием восстановителя) существенно активизирует процесс. Вначале при этом образуются соли двухвалентного хрома, которые затем окисляются кислородом воздуха до солей хрома трёхвалентного.



В кислотах-окислителях (в азотной и концентрированной серной кислотах) хром при обычной температуре пассивируется. После выдерживания хрома в концентрированной азотной кислоте он перестаёт реагировать с кислотами-неокислителями даже при нагревании. При высокой температуре хром вступает в реакцию как с концентрированной серной, так и с азотной кислотой.

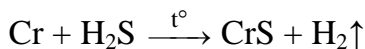
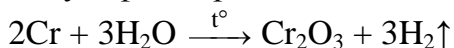


Компактный хром реагирует с кислородом при температуре 1800–2000 °С, в то время как мелкораздробленный — уже при 300 °С.

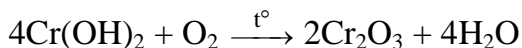
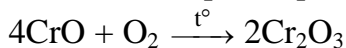


Только при сильном нагревании хром начинает реагировать с галогенами. Причём, фтор окисляет хром до степеней окисления +6 или +5, хлор и бром — до степени окисления +3, а йод — до степеней окисления +3 или +2. Реакции с другими неметаллами, возможные при высокой температуре, часто приводят к образованию нестехиометрических бинарных соединений. Хром не реагирует с водородом, но способен поглощать его, как многие другие металлы.

С газообразной водой хром взаимодействует при высокой температуре с образованием оксида хрома (III), а с газообразным сероводородом — с образованием сульфида хрома (II).



Оксид и гидроксид хрома (II) являются неустойчивыми соединениями, окисляющимися при нагревании кислородом воздуха до соединений хрома (III).

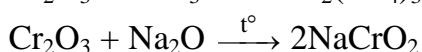
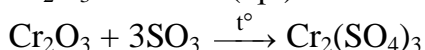
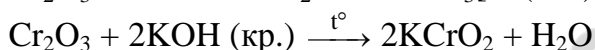
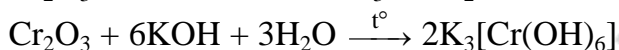
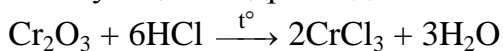


В присутствии влаги последняя реакция заканчивается образованием гидроксида хрома (III).



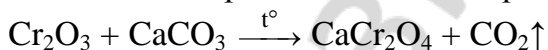
В целом, CrO и Cr(OH)₂ проявляют основные и восстановительные свойства.

Оксид хрома (III) проявляет амфотерные свойства. Следует помнить, что сильно прокаленный Cr₂O₃ химически инертен. В приведенных ниже реакциях речь идёт об оксиде хрома (III), полученном путём осторожного обезвоживания соответствующего гидроксида.



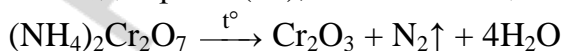
Продуктом реакции оксида хрома (III) с кристаллической щёлочью или с основным оксидом при сплавлении является соль под названием хромит. В водном растворе щелочи при нагревании оксид хрома (III) образует комплексную соль — гексагидроксохромат.

Подобно другим твёрдым амфотерным оксидам Cr₂O₃ способен вытеснять углекислый газ из кристаллических карбонатов при нагревании.



Формула хромита двухвалентного металла может быть записана как CaCr₂O₄, а не Ca(CrO₂)₂.

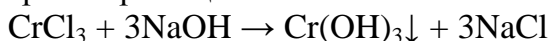
Из оксида хрома (III) получают чистый хром путём восстановления с помощью алюминия, кальция, водорода, углерода или угарного газа при высокой температуре. Сам оксид хрома (III) можно получить при разложении гидроксида хрома (III) или дихромата аммония. Последняя реакция отличается зрелищностью: достаточно поднести зажжённую лучину к небольшой порции сухого дихромата аммония, как начинается процесс его разложения с выделением зелёной массы оксида хрома (III), напоминающим извержение вулкана.



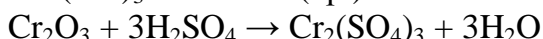
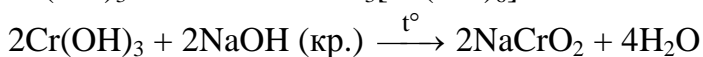
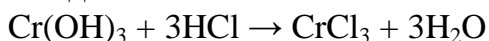
Разлагается под воздействием температуры и дихромат калия. Образующийся при этом хромат калия плавится не разлагаясь.



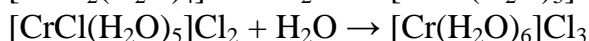
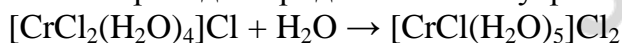
Гидроксид хрома (III) — твёрдое вещество зелёного цвета, проявляющее амфотерные свойства. Получить $\text{Cr}(\text{OH})_3$ можно взаимодействием соли хрома (III) с раствором щёлочи.



Известно, что химическая активность гидроксида хрома (III) резко снижается при стоянии. В приведенных ниже реакциях речь идёт о свежесозданном гидроксиде.



Окраска солей трёхвалентного хрома значительно варьирует в зависимости от строения соответствующих кристаллогидратов. Привычный ярко-зелёный цвет кристаллогидрата хлорида хрома (III) постепенно бледнеет после растворения его в воде, а затем становится фиолетовым. Причина таких перемен — постепенный переход хлорид-ионов из внутренней сферы комплекса во внешнюю.



Оксид хрома (VI) — твёрдое вещество красного цвета, проявляющее свойства окислителя и кислотного оксида. При взаимодействии с водой этот оксид даёт H_2CrO_4 — хромовую (при относительно низкой концентрации оксида) и $\text{H}_2\text{Cr}_n\text{O}_{(3n+1)}$ — полихромовые кислоты (при более высокой концентрации). В свободном состоянии хромовая и полихромовые кислоты не выделены, так как распадаются на оксид хрома (VI) и воду. Однако хорошо известны их соли, содержащие атомы хрома в степени окисления +6. Простейшая формула аниона такой соли — CrO_4^{2-} — имеет название «хромат». В кислой среде происходит димеризация таких анионов с образованием $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и воды — раствор отличается яркой оранжевой окраской. В нейтральной и щелочной среде равновесие смещается в сторону образования хроматов — раствор приобретает жёлтую окраску.

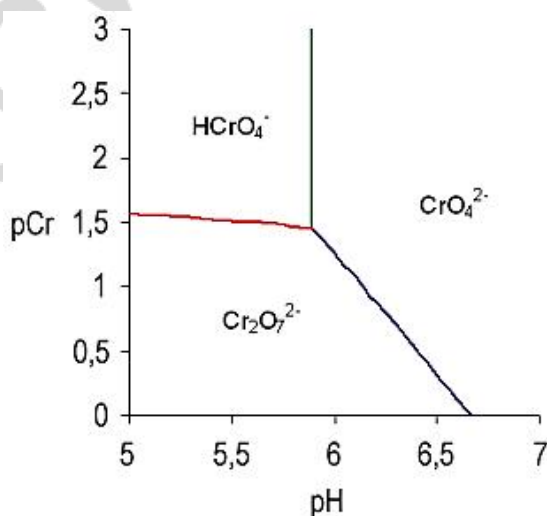


Рис. 6.1. Границы существования гидрохроматов, хроматов и дихроматов в водном растворе в зависимости от кислотности среды (pH) и концентрации хрома (pCr)

В сильно кислой среде процесс поликонденсации хромат-ионов продолжается с образованием три- и тетрахроматов, то есть солей полихромовых кислот.

В концентрированном кислом водном растворе дихромат-ионы протонируются и переходят в гидрохромат-анионы (рис. 6.1). Именно гидрохромат-анионы непосредственно подвергаются поликонденсации с выделением молекулы воды.



В целом, химические свойства соединений трёхвалентного хрома подобны таковым для соединений алюминия, а химические свойства соединений шестивалентного хрома — свойствам соответствующих соединений серы: серной кислоты и сульфатов.

6.2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА, ВАНАДИЯ, МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

Отличительными особенностями титана являются высокая прочность, низкая плотность и устойчивость к коррозии. Соотношение прочности к плотности для титана является наиболее высоким для всех металлов. В природе титан встречается в составе минерала рутила, состоящего из диоксида титана (TiO_2) с примесями железа, олова и других элементов, а также в составе ильменита с более высоким содержанием двухвалентного железа ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$).

Поверхность титана покрыта плотным слоем оксида титана (IV), который предотвращает его дальнейшее окисление кислородом воздуха. Титан устойчив к воздействию соляной и разбавленной серной кислоты, а также большинства органических кислот. Однако концентрированные кислоты-окислители способны к реакции с этим металлом.

Наиболее устойчивая степень окисления титана +4, являющаяся максимальной для этого элемента. По этой причине Ti^{4+} склонен к образованию ковалентных, а не ионных связей. Действительно, строение диоксида титана не ионное, а атомное (рис. 6.2).

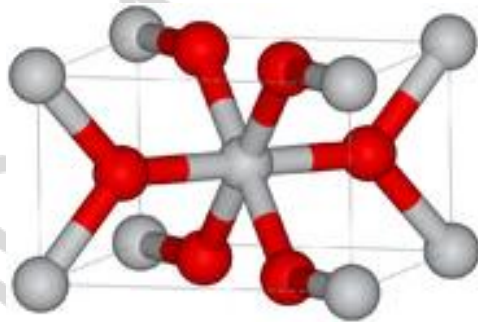
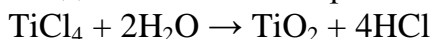


Рис. 6.2. Строение диоксида титана

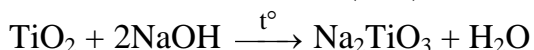
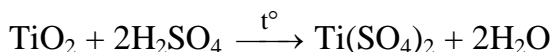
Хлорид титана (IV) в нормальных условиях представляет собой легко испаряющуюся жидкость, которая подвергается необратимому гидролизу в присутствии воды (взаимодействует даже с водой, содержащейся в воздухе, в результате чего «дымит» за счёт образования твёрдого диоксида титана).



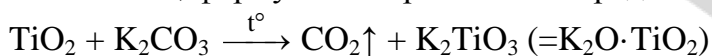
Следует уточнить, что на промежуточной стадии описанной выше реакции образуется титановая кислота H_4TiO_4 , которая быстро распадается на диоксид

титана и воду (вода в финальном уравнении сокращается). Соли титановой кислоты — титанаты — многочисленны в составе различных минералов. Соли, содержащие анион TiO_4^{4-} , называют ортитанатами, соединения с анионом TiO_3^{2-} — метатитанатами. Существуют и разнообразные полтитанаты — соли полимерных кислот с общей формулой $\text{H}_{2n}\text{Ti}_m\text{O}_{(2m+n)}$.

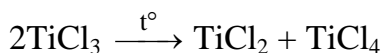
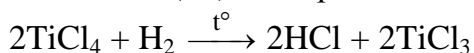
Из химических свойств оксида титана (IV) необходимо упомянуть его способность к реакциям с концентрированной серной кислотой и концентрированными щелочами при нагревании. Как и в случае с оксидом хрома (III) и оксидом алюминия, наиболее активен свежесозданный TiO_2 .



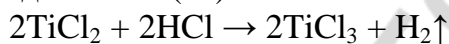
При нагревании с карбонатами и с оксидами металлов TiO_2 способен образовывать титанаты, формулы которых можно представить в виде двойных оксидов.



Восстановлением хлорида титана (IV) можно получить хлорид титана (III). Последний при высокой температуре диспропорционирует и образует смесь хлорида титана (IV) и хлорида титана (II).



Соединения титана в степенях окисления +2 и +3 проявляют свойства восстановителей. В реакции с соляной кислотой хлорид титана (II) окисляется до хлорида титана (III).

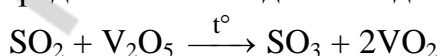


Если титан отличается инертностью и хорошей биологической совместимостью, то ванадий — металл токсичный. Чистый ванадий покрывается слоем оксида V_2O_5 , который, в отличие от TiO_2 , медленно реагирует с водой при нормальной температуре, образуя метаванадиевую кислоту — HVO_3 . Метаванадиевая кислота реагирует с водой и образует ортованадиевую.

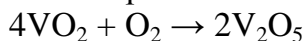


Анионы ортованадиевой кислоты подобны по строению анионам кислоты ортофосфорной. Именно с этим сходством связывают токсический эффект соединений ванадия: ортованадаты заменяют ортофосфаты в комплексах с ферментами, нарушая работу большого количества биохимических процессов. Как и в случае с фосфатами, ванадаты могут поликонденсироваться и образовывать поливанадаты.

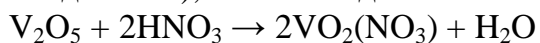
Оксид ванадия (V) используется в качестве катализатора в таком процессе, как синтез оксида серы (VI) из оксида серы (IV). Фактически, SO_2 окисляется непосредственно оксидом ванадия (V) с образованием оксида ванадия (IV).



Оксид ванадия (IV) затем окисляется кислородом до исходного состояния, и цикл повторяется.



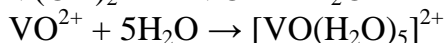
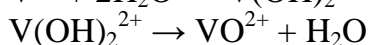
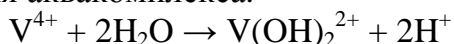
Интересно отметить, что V_2O_5 нельзя назвать исключительно кислотным оксидом. При обработке его азотной кислотой получается соль, в которой пятивалентный ванадий входит в состав катиона. Однако катион, содержащий V^{5+} (перванадил-ион), включает два атома кислорода.



Если с V_2O_5 реагируют кислоты, не являющиеся такими сильными окислителями, как азотная кислота, ванадий восстанавливается до степени окисления +4.



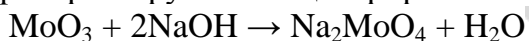
Катион ванадия в степени окисления +4 имеет название ванадил. Представить себе образование ванадила и подобных ему ионов можно как последовательность из гидролиза (по двум ступеням, при этом из двух OH групп образуется одна молекула воды, а оставшийся атом кислорода соединяется с V^{4+}) и образования аквакомплекса.



Наиболее известным соединением ванадия является метаванадат аммония, использующийся в количественном и качественном анализе. При термическом разложении этой соли образуется соответствующий оксид, аммиак и вода.

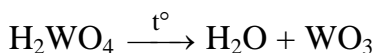
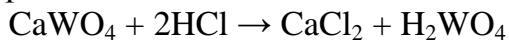


По химическим свойствам молибден в большей степени подобен вольфраму, а не хрому. Действительно, наиболее стабильными степенями окисления для молибдена являются +4 и +6, в то время как для хрома характерна степень окисления +3. Связано это с тем, что соединения молибдена в наивысшей степени окисления являются не такими сильными окислителями, как соответствующие соединения хрома. С кислородом молибден образует кислотный оксид MoO_3 , который реагирует с концентрированными растворами щелочей.

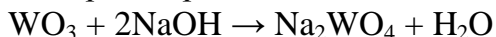


Молибдаты (соли с анионом MoO_4^{2-}) поликонденсируются друг с другом в кислой среде, формируя полимолибдаты. Такие полимерные анионы молибденовой кислоты могут поликонденсироваться и с анионами других кислот, в том числе с фосфорной, образуя *гетерополикислоты*.

Вольфрам отличается наиболее высокой температурой плавления (3422 °C) среди всех известных простых веществ. Объясняют это свойство вольфрама тем, что связи между его атомами являются не металлическими, а ковалентными, что, в свою очередь, является последствием лантаноидного сжатия. При нормальных условиях металлический вольфрам не реагирует с кислородом, кислотами и щелочами. Оксид вольфрама (VI) является кислотным оксидом. Получают этот оксид из минералов, содержащих вольфрам, представляющих собой вольфраматы железа, марганца или кальция. Сначала вольфрамат обрабатывают соляной кислотой, которая вытесняет вольфрамовую кислоту из соли. Затем вольфрамовая кислота разлагается под воздействием температуры на воду и оксид вольфрама (VI).



WO₃ растворяется в щелочах с образованием вольфраматов.



Вольфраматы подвергаются гидролизу в кислой среде с образованием вольфрамовой кислоты. Вольфрамовая кислота склонна к поликонденсации в растворах с низким значением pH. При поликонденсации вольфрамовой кислоты в присутствии фосфорной образуется большое количество разнообразных анионов (табл. 6.1), известных под общим названием фосфорновольфрамовая кислота.

Таблица 6.1

Зависимость состава анионов фосфорновольфрамовой кислоты от pH раствора

рН	Основные компоненты
1,0	[PW ₁₂ O ₄₀] ³⁻
2,2	[PW ₁₂ O ₄₀] ³⁻ , [P ₂ W ₂₁ O ₇₁] ⁶⁻ , [PW ₁₁ O ₃₉] ⁷⁻
3,5	[PW ₁₂ O ₄₀] ³⁻ , [P ₂ W ₂₁ O ₇₁] ⁶⁻ , [PW ₁₁ O ₃₉] ⁷⁻ , [P ₂ W ₁₈ O ₆₂] ⁶⁻ , [P ₂ W ₁₉ O ₆₇] ¹⁰⁻
5,4	[P ₂ W ₂₁ O ₇₁] ⁶⁻ , [PW ₁₁ O ₃₉] ⁷⁻ , [P ₂ W ₁₈ O ₆₂] ⁶⁻
7,3	[PW ₉ O ₃₄] ⁹⁻
8,3	PO ₄ ³⁻ , WO ₄ ²⁻

Одним из способов получения фосфорновольфрамовой кислоты является реакция между вольфраматом натрия (Na₂WO₄), фосфорной кислотой и соляной кислотой (последняя используется для закисления среды).

Фосфорновольфрамовая кислота — пример гетерополикислоты — комплексного соединения анионного типа, содержащего во внутренней координационной сфере в качестве лигандов анионы неорганических поликислот (молибденовых, вольфрамовых, реже ванадиевых, ниобиевых и др.), а в качестве атома-комплексообразователя (гетеро-атома): P(V), As(V), Si(IV), Ge(IV), Ti(IV), Ce(IV). Как видно на рис. 6.3, в центре аниона фосфорновольфрамовой кислоты находится один единственный атом фосфора. Вокруг этого атома — четыре атома кислорода (оставшиеся от фосфата), которые образуют по три ковалентные связи с атомами вольфрама. Каждый атом вольфрама образует по шесть ковалентных связей с атомами кислорода.

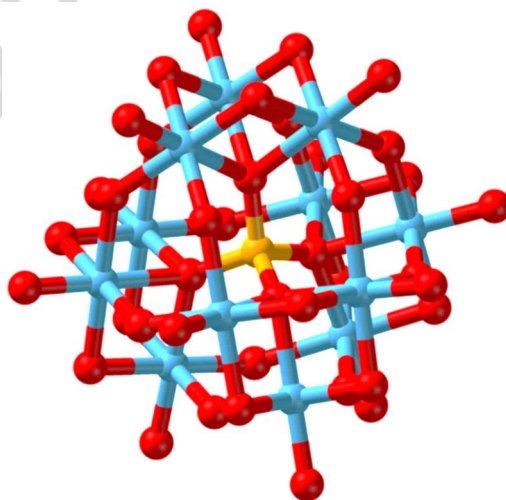


Рис. 6.3. Схема строения аниона фосфорновольфрамовой кислоты

6.3. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В МЕДИЦИНЕ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ IIIВ–VIВ ГРУППЫ

Соединения хрома в степени окисления +6 (как хроматы, так и дихроматы) высоко токсичны за счёт того, что являются сильными окислителями. По этой же причине хроматы и дихроматы относят к числу канцерогенов. Обращаться с этими солями в лаборатории следует с особой осторожностью, поскольку они часто вызывают контактный дерматит по типу аллергоза: окисляя функциональные группы аминокислот в белках соединения хрома (VI) способствуют нарушению их структуры и появлению на них новых мишеней (эпитопов) для развития аллергических реакций.

Несмотря на то, что соединения ванадия токсичны для человека (ванадаты замещают фосфаты в соответствующих сайтах связывания ферментов, помимо того, что наносят неспецифический ущерб будучи сильными окислителями), некоторые водоросли используют ванадий как ко-фактор для хлор- и бромпероксидаз. Последние используются ими в ферментативном процессе хлорирования или бромирования углеводов.

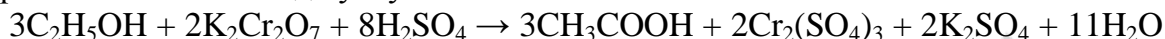
Молибден играет немаловажную роль в биосистемах, являясь гетероатомом в ко-факторе (молибдоптерине) нитрогеназ азотфиксирующих бактерий. Благодаря нитрогеназам эти бактерии восстанавливают молекулярный азот до аммиака, который затем может окислиться до нитритов или нитратов. У человека известно лишь несколько ферментов, работающих с помощью похожего ко-фактора, содержащего молибден. Один из таких ферментов — сульфитоксидаза — необходим для окисления сульфитов до сульфатов, что является этапом метаболизма серосодержащих аминокислот (метионина и цистеина), поступающих с пищей. Недостаточность молибдена в пищевом рационе может привести к достижению токсической концентрации сульфитов в крови.

Вольфрам интересен тем, что этот металл является наиболее тяжёлым химическим элементом, используемым живыми организмами. Естественно, эссенциальным вольфрам является не для человека, а лишь для некоторых видов бактерий и архей.

6.4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ IIIВ–VIВ ГРУППЫ В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

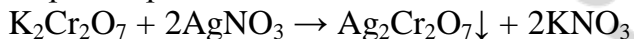
Дихроматы широко используются в количественном анализе в различных методах окислительно-восстановительного титрования. В зависимости от метода и способа титрования дихромат калия может выступать как в качестве титранта (в дихроматометрии), так и в качестве реагента, избытком которого обрабатывают пробу (в йодометрии, перманганатометрии). При наличии возможности выбора между перманганатометрией и дихроматометрией предпочтение отдаётся последней. Действительно, раствор $K_2Cr_2O_7$ готовят по точной навеске, концентрация его, в отличие от концентрации $KMnO_4$, практически не меняется с течением времени. Ещё более важно то, что $K_2Cr_2O_7$ при нормальной температуре не восстанавливается большинством органических веществ, обычно присутствующих в дистиллированной воде в следовых количествах, и хлорид-ионами.

Известным примером использования дихромата калия в фармацевтическом анализе является определение с его помощью концентрации этанола, который при этом окисляется до уксусной кислоты.



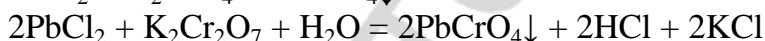
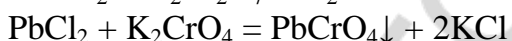
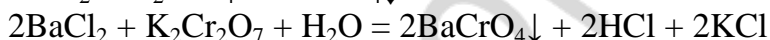
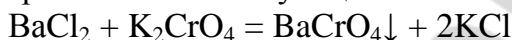
Полуколичественно оценить концентрацию этанола по этому методу можно по изменению окраски раствора (от оранжевой к зелёной), что ранее применялось для оценки степени опьянения в криминалистике. Более точный результат достигается путём дальнейшего определения концентрации избыточного количества перманганата калия в пробе методом йодометрии. Возможно и более простое решение — использование для фиксации точки эквивалентности окислительно-восстановительного индикатора, который изменяет свою окраску в зависимости от соотношения концентраций окислителей и восстановителей в среде. Известные окислительно-восстановительные индикаторы: дифениламин, дифенилбензидин, дифенилбензидинсульфонат натрия.

Дихромат калия может использоваться и в осадительном титровании: для определения концентрации ионов Ag^+ , Ba^{2+} , Pb^{2+} , с которыми дихромат-ионы дают нерастворимые осадки.



Последняя реакция используется и для определения концентрации избытка дихромата калия в дихроматометрии.

Хромат калия, так же как и дихромат калия, — реагент для выявления ионов Ba^{2+} и Pb^{2+} в растворе. В результате реакции обе соли дают нерастворимый хромат соответствующего металла.



Как осадок хромата бария, так и осадок хромата свинца имеют желтую окраску, не растворяются в уксусной кислоте, но растворяются в концентрированной азотной кислоте с образованием дихромовой кислоты.



Отличительной особенностью хромата свинца является его способность к растворению в щёлочи.



Как сильный окислитель метаванадат аммония (NH_4VO_3) используется в окислительно-восстановительном титровании (в методе под названием ванадатометрия). Схожими свойствами обладает и молибдат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. В качественном анализе для выявления некоторых алкалоидов и фосфат-ионов используется смесь метаванадата и молибдата аммония, известная как молибденованадиевый реактив. В реакции молибдата аммония с фосфорной кислотой в кислой среде образуется фосфорномолибденовая кислота, имеющая жёлтый цвет.



Сами по себе гетерополиокислоты, такие как фосфорномолибденовая, фосфорновольфрамовая и кремниевольфрамовая, используются в качественном анализе для обнаружения различных алкалоидов.

Оксид титана (IV) играет важную роль в промышленности, так как используется в качестве добавки в полимеры (полиэтилен, полипропилен) для придания им непрозрачности. Подобным образом используют TiO_2 и в фармации — его добавляют непосредственно в оболочки таблеток, чтобы защитить лекарственное средство от света. После покрытия такой оболочкой лекарственные средства можно хранить на свету.

В медицине используются разнообразные сплавы на основе титана, они необходимы для изготовления деталей эндопротезов, имплантатов, скоб и других изделий, предназначенных для применения в травматологии, ортопедии, стоматологии и челюстно-лицевой хирургии. Состав одного из используемых сплавов (в массовых долях): титан — 84 %, ниобий — 7,5 %, алюминий — 6,5 %, молибден — 1,5 %, тантал — 0,5 %. Инертностью (а следовательно, хорошей биосовместимостью) обладает не только титан, но и цирконий, чем обусловлена безопасность применения таких нетрадиционных способов лечения и профилактики различных заболеваний, как ношение циркониевых браслетов.

Основные вопросы темы:

1. Химические свойства хрома и его соединений.
2. Условия и механизм превращений хроматов в дихроматы и обратно.
3. Физические и химические свойства титана и его соединений.
4. Причины токсичности соединений ванадия.
5. Физические и химические свойства молибдена и вольфрама в сравнении с таковыми для хрома.
6. Понятие о поликислотах и гетерополикислотах.
7. Использование соединений хрома, титана, молибдена и ванадия в медицине и фармацевтическом анализе.

Тестовый самоконтроль

1. Укажите заряд ядра атома, у которого конфигурация валентных электронов в основном состоянии $[Ar]3d^34s^2$:
а) 13; б) 19; в) 23; г) 18.
2. Какой из оксидов хрома проявляет свойства исключительно окислителя?
а) CrO ; б) Cr_2O_3 ; в) CrO_3 ; г) Cr_2O .
3. Кислотные свойства наиболее выражены у оксида, формула которого:
а) Cr_2O_3 ; б) CrO ; в) BeO ; г) CrO_3 .
4. При температуре $20^\circ C$ хром не реагирует с:
а) $AgNO_3$ (р-р); б) HNO_3 (конц.); в) HCl (р-р); г) H_2SO_4 (конц.).
5. Укажите соединения, названия которых заканчиваются на -ат:
а) $K_2Cr_2O_7$; б) $NaCrO_2$; в) $Na_3[Cr(OH)_6]$; г) Na_2CrO_4 .
6. Какие вещества в реакции с $VaCl_2$ дают жёлтый осадок?
а) K_2SO_4 ; б) K_2CrO_4 ; в) K_2CO_3 ; г) $K_2Cr_2O_7$.
7. Укажите продукты, образующиеся при сливании водных растворов $Cr(NO_3)_3$ и Na_2CO_3 :
а) $Cr_2(CO_3)_3$; б) $NaNO_3$; в) $Cr(OH)_3$; г) CO_2 .

8. Какое соединение используется для защиты лекарственных средств от попадания прямых солнечных лучей?
 а) Cr_2O_3 ; б) TiO_2 ; в) WO_3 ; г) V_2O_5 .
9. При каком значении pH распадается фосфорно-вольфрамовая кислота?
 а) 2; б) 5; в) 7; г) 9.
10. Для обнаружения каких ионов используется молибденованадиевый реактив?
 а) фосфат-ионов; б) хлорид-ионов; в) нитрат-ионов; г) нитрит-ионов.

Ответы: 1 — в; 2 — в; 3 — г; 4 — б, в, г; 5 — а, в, г; 6 — б, г; 7 — б, в, г; 8 — б; 9 — г; 10 — а.

Задачи и упражнения

1. Сколько граммов хрома можно получить из 2,28 кг Cr_2O_3 при восстановлении алюминием, если выход продукта 85 %? Какая масса Al, содержащего 4,7 % примесей, понадобится для этого?

Ответ: 850 г.

2. Рассчитайте массовую долю элемента хрома в смеси K_2CrO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, в которой массовая доля элемента калия равна 39,00 %.

Ответ: 27,57 %.

3. Смесь дихроматов калия и аммония массой 30 г подверглась полному термическому разложению. В результате выделилось 2,19 дм^3 газа. Найдите массовую долю дихромата калия в смеси.

Ответ: 50 %.

4. Уравняйте ОВР: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

5. Уравняйте ОВР: $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaBr} + \text{HCl} \rightarrow$

6. Уравняйте ОВР: $\text{Cr} + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \xrightarrow{t} \text{KCl} + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \dots$

7. Уравняйте ОВР: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \dots$

8. $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] \rightarrow \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}$

9. $\text{Cr} \rightarrow \text{CrCl}_2 \rightarrow \text{CrCl}_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{NaCrO}_2 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$

10. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Cr} \rightarrow \text{CrCl}_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$

11. $\text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{CrCl}_3 \rightarrow \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{NaCrO}_2$

Экспериментальная работа

«Изучение химических свойств соединений хрома»

Цель работы: ознакомиться с кислотно-основными и окислительно-восстановительными свойствами соединений хрома.

Реактивы: растворы солей — $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2CO_3 , KI, K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, крахмала.

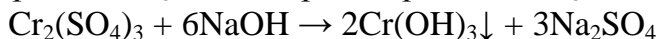
Растворы: NaOH (2н.) и H_2SO_4 (2н.), H_2O_2 (3 %).

Опыт 1. Получение и свойства гидроксида хрома (III).

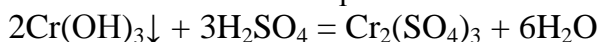
В двух пробирках получают малорастворимый гидроксид хрома (III) взаимодействием раствора соли $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (3–4 капли) с 2М раствором NaOH (1–2 капли).

Испытывают отношение $\text{Cr}(\text{OH})_3$ к кислоте и к избытку щелочи, для чего добавляют в одну пробирку по каплям 2 н. раствор H_2SO_4 , в другую — 2 н. раствор щелочи NaOH до растворения осадка.

Записывают уравнения реакций. Делают вывод о кислотном-основном характере $\text{Cr}(\text{OH})_3$. (Раствор, содержащий $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$, сохраняют для опыта 3).



серо-зеленый



р-р сине-зеленый

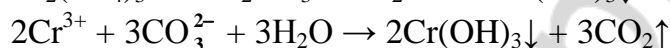
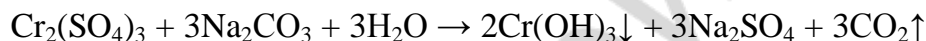


р-р зеленый

Опыт 2. Совместный гидролиз сульфата хрома и карбоната натрия.

К 2–3 каплям раствора $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ прибавляют по каплям Na_2CO_3 до образования осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Отмечают выделение газа.

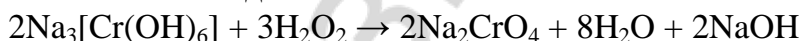
Написать молекулярное и ионное уравнения реакций. Почему не получился карбонат хрома (III)? Какая форма гидролиза $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ имела место в данной реакции?



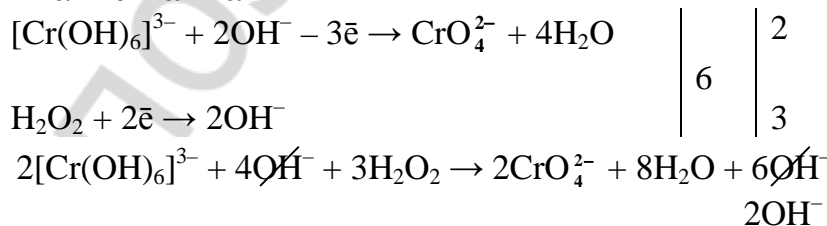
Опыт 3. Восстановительные свойства солей хрома (III).

К полученному в опыте 1 раствору $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ добавляют 1–2 капли щелочи NaOH и 3–5 капель 3%-ного раствора пероксида водорода H_2O_2 . Нагревают смесь до перехода зеленой окраски в желтую, что указывает на образование хромата натрия Na_2CrO_4 .

Записывают уравнение реакции окисления $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ в Na_2CrO_4 электронно-ионным методом.



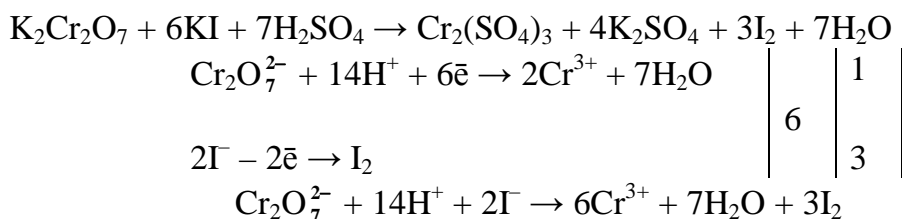
восстановитель окислитель



Опыт 4. Окислительные свойства соединений хрома (VI).

К подкисленному серной кислотой раствору дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (4–5 капель) добавляют 3–4 капли раствора иодида калия KI . Отмечают изменение окраски. Доказывают с помощью раствора крахмала выделение свободного йода, для чего в пробирку с 5–6 каплями крахмала вносят одну каплю полученного в опыте раствора.

Составляют уравнение реакции электронно-ионным методом.



Опыт 5. Хроматы и дихроматы

а) Переход хромата калия в дихромат

К раствору хромата калия K_2CrO_4 (3–4 капли) прибавляют по каплям 2 н. раствор серной кислоты. Отмечают окраску взятого и полученного растворов и указывают, какими ионами эти окраски обуславливаются.

Записывают уравнение реакции.

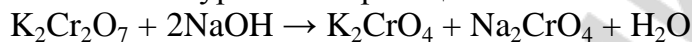


желтый раствор оранжевый раствор

б) Переход дихромата калия в хромат

К раствору дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (3–4 капли) прибавляют по каплям раствор щелочи NaOH до изменения окраски.

Записывают уравнение реакции.



оранжевый раствор желтый раствор

Разбирают смещение равновесия: $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

при добавлении: а) кислоты; б) щелочи. Какой ион CrO_4^{2-} или $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ существует в растворах при $\text{pH} < 7$, $\text{pH} > 7$?

ГЛАВА 7

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ VIII ГРУППЫ

7.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ VIII ГРУППЫ

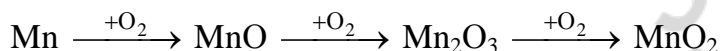
Элементы VIII группы (марганец Mn, технеций Tc, рений Re, борий Bh) имеют электронную конфигурацию валентных электронов $(n - 1)s^2p^6d^5ns^2$. Атомные радиусы технеция и рения близки вследствие лантаноидного сжатия. Их свойства более сходны между собой, чем свойства марганца. В ряду Mn–Tc–Re температура плавления увеличивается. По тугоплавкости рений уступает только вольфраму. Химическая активность в группе сверху вниз уменьшается с увеличением атомной массы. В ряду стандартных электродных потенциалов металлов марганец стоит до водорода, а технеций и рутений располагаются после водорода. В соединениях Mn, Tc, Re проявляют переменную степень окисления (0, +2, +3, +4, +6, +7). Наиболее характерные степени окисления для марганца +2, +4, +6, +7; в солях самая устойчивая степень окисления +2 (MnSO_4); в оксидах самая устойчивая степень окисления +4 (MnO_2). С низкой степенью окисления (+2) в соединениях элементов VII B группы преобладает ионный характер химической связи. В высоких степенях окисления (+7) наблюдается ковалентный характер связи, т. к. с увеличением степени окисления марганца от +2 до +7 уменьшается радиус иона, а заряд частицы растет, увеличива-

ется поляризующая способность марганца и связь в соединениях приобретает все более ковалентный характер.

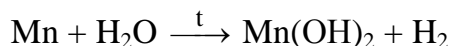
В природе только марганец и рений встречаются в виде соединений, технеций и борий получают с помощью ядерных превращений. Название «технеций» отражает тот факт, что это был первый элемент, синтезированный искусственно. Марганец в природе встречается преимущественно в виде пиролюзита MnO_2 и родохрозита $MnCO_3$. В качестве примеси марганец почти всегда содержится в железных рудах. До 1,88 % рения находится в промышленном минерале молибдените MoS_2 .

7.2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА

Марганец обладает наибольшей активностью среди элементов VIIВ группы. При обычной температуре марганец не обладает заметной реакционной способностью, но при нагревании бурно реагирует с серой, фосфором, азотом, углеродом, кремнием и галогенами. На воздухе марганец устойчив, так как покрыт оксидной пленкой, которая препятствует дальнейшему окислению.



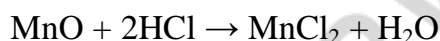
При комнатной температуре марганец с водой реагирует очень медленно; при нагревании реакция ускоряется.



Активно реагирует марганец со многими кислотами. Холодные серная и азотная концентрированные кислоты не реагируют с марганцем, но реагируют при нагревании.



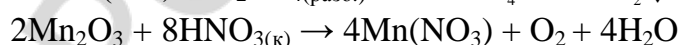
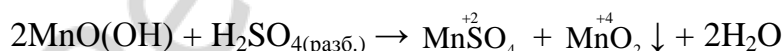
Оксиды и гидроксиды марганца в зависимости от его степени окисления проявляют разный кислотно-основный характер. Оксид марганца (II) обладает основными свойствами.



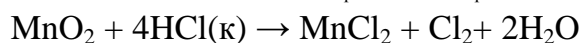
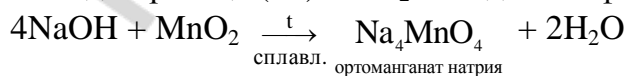
Оксиду марганца (III) Mn_2O_3 соответствует метагидроксид $MnO(OH)$. Их кислотно-основные свойства выражены слабо, так как они чаще вступают в окислительно-восстановительные, а не в кислотно-основные реакции. Окисляют кислоты, которые обладают восстановительными свойствами.



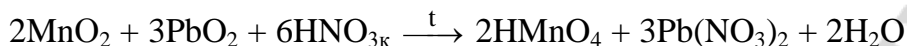
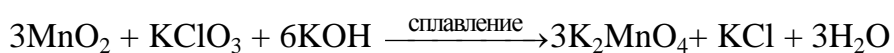
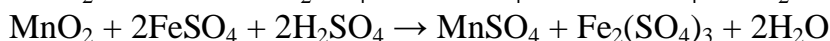
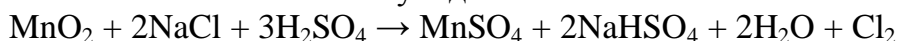
Оксид марганца (III) и его метагидроксид реагируют с кислотами-окислителями:



Оксид марганца (IV) MnO_2 обладает амфотерными свойствами.

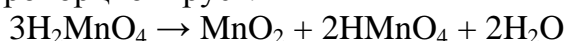


С разбавленными кислотами оксид марганца (IV) не реагирует, проявляет окислительно-восстановительную двойственность:

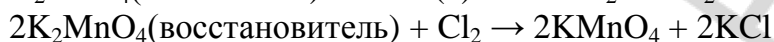
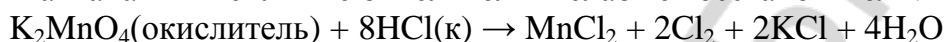


Последняя реакция является качественной реакцией определения марганца, так как образующаяся марганцовая кислота HMnO_4 имеет малиновый цвет.

Известна нестойкая марганцовистая кислота H_2MnO_4 , которая в растворе диспропорционирует.



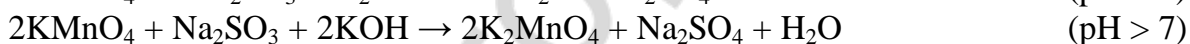
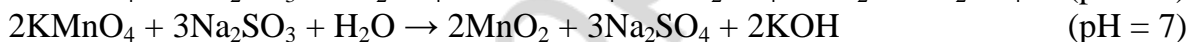
Манганаты — сильные окислители и слабые восстановители.



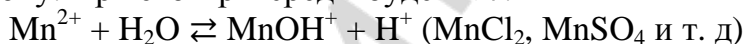
Оксид марганца (VII) Mn_2O_7 проявляет кислотный характер. В воде образует марганцовую кислоту HMnO_4 , которая существует только в холодных водных растворах. При концентрациях больше 20 % эта кислота разлагается, что сопровождается окислительно-восстановительной реакцией по внутримолекулярному механизму.



Соли марганцовой кислоты — перманганаты — красно-фиолетового цвета, сильные окислители, особенно в кислой среде.



Соли марганца со степенью окисления его +2 подвергаются гидролизу по катиону. При этом pH среды будет < 7 .



При нормальных условиях гидролиз заканчивается на первой ступени. KMnO_4 гидролизу не подвергается, т. к. марганцовая кислота HMnO_4 — сильная кислота ($\alpha_{\text{каж.}} \approx 93\%$).

7.3. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ МАРГАНЦА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Марганец — абсолютно эссенциальный (жизненно необходимый) элемент. Средняя концентрация марганца в крови составляет $2,64 \pm 0,70 \cdot 10^{-6}$ моль/л. В сыворотке крови концентрация марганца примерно в 10 раз ниже ($2,14 \pm 0,18 \cdot 10^{-7}$ моль/л), так как 90 % ионов этого металла накапливаются в эритроцитах. Суточная потребность человека в марганце составляет от 3 до 8 мг. Особенно богаты марганцем некоторые растения: багульник, вахта трехлистная, свекла, помидоры, картофель. Поступая в организм человека как через желудочно-кишечный тракт, так и через лёгкие, соединения марганца в различных степенях окисления восстанавливаются до Mn^{2+} . В организме млекопитающих марганец преимущественно концентрируется в мозге, поджелудочной железе, печени и почках. Ионы Mn^{2+} являются ко-факторами для многих ферментов:

аргиназы, пируваткарбоксилазы, митохондриальной супероксиддисмутазы, N- и C-карбоксипептидаз, глутаминсинтетазы. Избыток марганца приводит к мanganизму, что проявляется в утомляемости, сонливости, ослаблении памяти, а в конечном итоге — к заболеванию, сходному по симптоматике с болезнью Паркинсона. Предельно допустимая концентрация марганца составляет в воздухе 0,03 мг/м³.

Известно, что в связывании ионов Mn^{2+} наиболее часто участвуют аминокислотные остатки гистидина, аспарагиновой и глутаминовой кислот. Эти аминокислоты чаще располагаются в структурном мотиве «бета-тяж – петля – бета-тяж» или «бета-тяж – петля – альфа-спираль». Отличительной особенностью сайтов связывания Mn^{2+} от таковых для Mg^{2+} является высокая частота использования гистидина. Тем не менее, ионы Mn^{2+} могут замещать ионы Mg^{2+} в активных центрах ферментов, в норме работающих с помощью катионов магния.

Повышение концентрации ионов марганца (II) в клетке приводит к накоплению нуклеотидных мутаций в процессе репликации ДНК. Считается, что одной из основных причин повышения вероятности возникновения мутаций является замещение ионов магния ионами марганца (II) в активном центре ДНК-полимераз из семейства йота. Аналогичным образом ионы марганца (II) повышают скорость, но снижают точность работы праймазы — ДНК-зависимой РНК-полимеразы, ответственной за синтез «затравки» для ДНК-полимераз. Обобщив изложенные данные, можно сделать вывод о том, что ионы марганца (II) могут существенно модулировать работу ферментов, реплицирующих нуклеиновые кислоты, вступая в конкуренцию с ионами магния.

Дефицит марганца в организме приводит к снижению синтеза холестерина и половых гормонов, что ведет к снижению репродуктивной функции.

7.4. ПРИМЕНЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА В МЕДИЦИНЕ И ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

В последние годы соединения марганца используются в минерально-витаминных компонентах, биологически активных добавках (БАД) к пище. Соединения марганца включают в состав некоторых назальных спреев для лечения аллергического ринита.

Широко используется в медицинской практике раствор перманганата калия $KMnO_4$ в качестве антисептического средства для полосканий, спринцеваний, смазывания язвенных и ожоговых поверхностей, промывания мочевого пузыря и желудка. В качестве рвотного средства для приёма внутрь при отравлениях морфином, аконитином и некоторыми другими алкалоидами используют разбавленный (0,02–0,1 %) раствор перманганата калия.

На реакциях различных веществ с раствором перманганата калия основан метод перманганатометрии. Окисление проводят в сильноокислой среде, в которой перманганат-ион проявляет наиболее сильные окислительные свойства. Метод перманганатометрии широко применяется на практике для определения окислителей и восстановителей, а также веществ, не проявляющих окислительных или восстановительных свойств (например, для определения ионов Ca^{2+} в материалах как небиологического, так и биологического происхождения).

Метод также используется для контроля качества питьевой воды и определения пероксида водорода в фармацевтическом анализе.

Перманганат калия используется в органическом синтезе в качестве окислителя для модификации функциональных групп различных соединений.

Основные вопросы темы:

1. Общая характеристика d-элементов VIIВ группы (электронные конфигурации атомов, атомные радиусы, энергии ионизации, температуры плавления, характерные степени окисления; природные ресурсы, получение).

2. Физические и химические свойства марганца.

3. Соединения марганца в степенях окисления +2 и +3. Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства, способность к комплексообразованию.

4. Оксид марганца (IV), его амфотерные свойства, окислительно-восстановительная двойственность.

5. Соединения марганца в степени окисления +6. Манганаты, их образование, термическая устойчивость, диспропорционирование в растворе и условия стабилизации.

6. Соединения марганца в степени окисления +7. Марганцовая кислота и ее соли. Продукты восстановления перманганатов при различных значениях pH. Окисление органических соединений с помощью раствора KMnO_4 .

7. Биологическое значение марганца и его соединений, применение соединений марганца в медицине и фармацевтическом анализе.

Тестовый самоконтроль

1. Укажите правильные утверждения:

а) ионы Mn^{2+} активируют многие ферменты;

б) оксид марганца (II) проявляет основной характер;

в) перманганат калия подвергается гидролизу;

г) высшие оксиды и соответствующие им гидроксиды с одинаковым номером группы (VIIA и VIIB) близки по свойствам.

2. Как изменяются кислотно-основные свойства в ряду $\text{MnO} \rightarrow \text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}_3 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_7$?

а) усиливаются основные свойства;

б) не изменяются;

в) усиливаются кислотные свойства;

г) ослабевают кислотные свойства.

3. Укажите сумму коэффициентов в уравнении реакции, протекающей по схеме $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$:

а) 12;

б) 13;

в) 11;

г) 10.

4. Укажите соединения марганца, в которых его атомы существуют в составе анионов:

а) MnSO_4 ;

б) $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$;

в) KMnO_4 ;

г) K_2MnO_4 .

5. В схеме превращений 2 моль $\text{K}_2\text{MnO}_4 \xrightarrow{t} \text{MnO}_x \xrightarrow{+4\text{HCl}} \text{Y} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{PbO}_2} \text{Z}$ марганецсодержащее вещество Z представляет собой:

а) марганцовистую кислоту;

- б) основной оксид;
 в) марганцевую кислоту;
 г) амфотерный оксид.
- 6. Для окислительно-восстановительной реакции $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \dots$ укажите схемы перехода электронов:**
- а) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$;
 б) $\text{MnO}_4^- + \bar{e} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$;
 в) $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$;
 г) $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$.
- 7. Укажите металлоферменты, в норме содержащие в своем составе катионы марганца (II):**
- а) аргиназа;
 б) карбоангидраза;
 в) карбоксипептидаза;
 г) пируваткарбоксилаза.
- 8. Окислительная способность марганца в марганцевой кислоте или в ее солях максимальна:**
- а) в щелочной среде;
 б) в нейтральной среде;
 в) в кислой среде.
- 9. В водном растворе манганатов самопроизвольно образуются:**
- а) соли марганцевой кислоты;
 б) оксид марганца (III);
 в) оксид марганца (II);
 г) оксид марганца (IV).
- 10. Гидролизу не подвергаются:**
- а) перманганат натрия;
 б) сульфат марганца (II);
 в) перманганат калия;
 г) хлорид марганца (II).

Ответы: 1 — а, б, г; 2 — в; 3 — б; 4 — б, в, г; 5 — в; 6 — б, в; 7 — а, г; 8 — в; 9 — а, г; 10 — а, в.

Задачи и упражнения

1. В подкисленном серной кислотой растворе перманганата калия молярная концентрация эквивалента указанной соли равна $0,01 \text{ моль/дм}^3$. Какой объем этого раствора необходим для полного окисления сульфата железа (II), содержащегося в кристаллогидрате состава $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ массой $9,8 \text{ г}$? (В результате реакции Fe^{+2} окисляется до Fe^{+3} , а Mn^{+7} восстанавливается до Mn^{+2}).

Ответ: 2,5 мл.

2. Какие степени окисления характерны для атомов d-элементов VIII группы? Приведите по два примера соединений этих элементов в характерных степенях окисления и назовите их.

3. Приведите примеры различных соединений марганца, в которых его атомные частицы образуют катионы, анионы. Характерна ли анионная форма для Mn (II); катионная форма для Mn (VII) ?

4. Укажите различия в строении атомов элементов групп VIIB и VIIA. В какой степени окисления атомы марганца и хлора образуют однотипные соединения, наиболее сходные по химическим свойствам? Приведите соответствующие примеры.

5. Охарактеризуйте положение Mn, Te, Re в электрохимическом ряду напряжений металлов и их отношение к воде, кислотам, щелочам. Напишите уравнения соответствующих реакций, назовите продукты.

6. Сравните термическую устойчивость и окислительные свойства однотипных соединений Mn и Re, в которых их атомы находятся в высшей степени окисления.

7. Напишите уравнения реакций, в которых соединения марганца проявляют свойства: а) окислительные; б) восстановительные; в) окислительные и восстановительные одновременно.

8. Какие соединения марганца могут проявлять окислительно-восстановительную двойственность?

9. Проанализируйте кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов марганца, в которых его атомы находятся в разных степенях окисления.

10. Рассмотрите окислительные свойства KMnO_4 в различных средах. Какие соединения Mn образуются при восстановлении перманганатов в кислой, нейтральной и щелочной средах ? Как при этом изменяется окраска растворов?

11. Сравните гидролизуемость веществ при их одинаковых концентрациях в растворе: а) MnCl_2 и MnCl_3 ; б) K_2MnO_4 и KMnO_4 .

12. Устойчивы ли манганаты в нейтральных растворах? Напишите уравнение реакции диспропорционирования манганата. Какие визуальные изменения претерпевает при этом его раствор?

13. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:



Экспериментальная работа

«Изучение химических свойств соединений марганца»

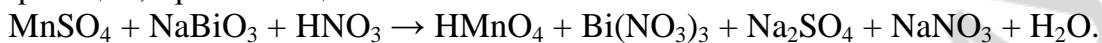
Цель работы: ознакомиться с кислотно-основными и окислительно-восстановительными свойствами соединений марганца.

Вещества и оборудование: пробирки, стеклянные палочки, микрошпатели. Оксид марганца (IV), сульфат марганца (II), хлорид марганца (II), универсальная индикаторная бумага.

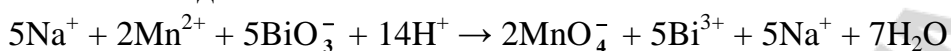
Растворы: соляной кислоты (0,1M), серной кислоты (0,1M), азотной кислоты (0,1M), уксусной кислоты (0,1M), сульфата марганца (0,5M), хлорида марганца (0,5M), перманганата калия (0,1M), сульфита натрия (0,5M), гидроксида натрия (0,1M), нитрита натрия (0,5M), сульфата железа (II) или соли Мора.

Опыт 1. Качественная реакция на ионы Mn^{2+} .

В пробирку помещают раствор соли марганца (II) и (5–6 капель) раствора азотной кислоты. Добавляют с помощью микрошпателя немного висмутата натрия $NaBiO_3$. Отмечают появление красно-фиолетовой окраски раствора вследствие образования перманганат-ионов MnO_4^- . Расставляют коэффициенты в ОВ-реакции, протекающей по схеме:



В ионном виде:

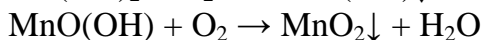
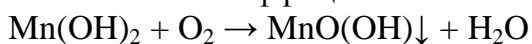


Опыт 2. Получение и свойства гидроксида марганца (II).

В пробирку вносят раствор соли марганца (II) и добавляют раствор гидроксида натрия. Выпадает слабо-розовый или почти бесцветный осадок. Полученный осадок переносят в две пробирки. В одну пробирку добавляют раствор соляной кислоты, в другую — раствор гидроксида натрия. Осадок легко растворяется в кислотах. Образуется бесцветный раствор. Напишите уравнение реакции.

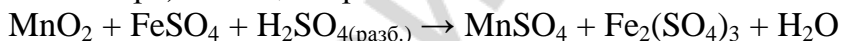
При добавлении щелочи и энергичном помешивании стеклянной палочкой гидроксид марганца (II) неустойчив и быстро окисляется кислородом воздуха, т. е. белый студенистый осадок быстро становится бурым, а потом черно-бурым. Изменение белого цвета осадка на воздухе объясняется тем, что сначала образуется метагидроксид марганца (III), а затем оксид марганца (IV).

Расставляют коэффициенты в схемах описанных реакций:



Опыт 3. Окислительные свойства оксида марганца (IV).

В пробирку помещают 2 микрошпателя оксида марганца MnO_2 (IV), приливают растворы серной кислоты и сульфата железа (II) $FeSO_4$ (можно взять раствор соли Мора). Реакция протекает по схеме:



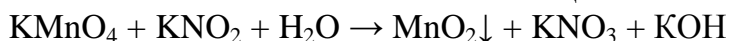
Следует иметь в виду, что с разбавленными кислотами MnO_2 не реагирует. Отмечают окраску раствора после реакции.

Опыт 4. Окислительные свойства перманганата кали в зависимости от pH среды.

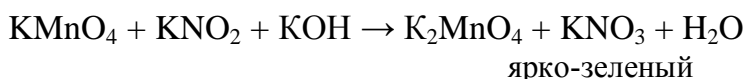
В три пробирки вносят 3–4 капли раствора перманганата калия $KMnO_4$. В одну пробирку добавляют раствор серной кислоты, во вторую — воду, в третью — раствор щелочи. Затем в каждую пробирку добавляют одинаковое число капель (5–6 капель) раствора нитрита натрия или калия ($NaNO_2$ или KNO_2). Отмечают изменение окраски растворов и расставляют коэффициенты в схемах происходящих ОВ-реакций. Вместо нитрита натрия можно использовать сульфит натрия (Na_2SO_3).



бесцветный



бурый



Опыт 5. Реакция диспропорционирования манганата калия K_2MnO_4 .

В пробирку с раствором манганата калия, полученном в опыте 4, вносят 3 капли разбавленного раствора уксусной кислоты. Наблюдают изменение окраски раствора с ярко-зеленого до красно-фиолетового (образование перманганат ионов MnO_4^-) и выпадение бурого осадка MnO_2 . Расставляют коэффициенты в схеме реакции диспропорционирования манганата.



или



Опыт 6. Гидролиз солей марганца (II).

Вносят несколько кристаллов солей хлорида или сульфата марганца в пробирку с дистиллированной водой. Отмечают изменение окраски универсальной индикаторной бумажки, опущенной в раствор. Составляют уравнение реакции гидролиза соли в молекулярном и ионном виде.

ГЛАВА 8 ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ VIII ГРУППЫ

8.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ VIII ГРУППЫ

Все d-элементы VIII группы — металлы. В образовании связей участвуют электроны ns-подуровня и электроны предпоследнего (n-1)d подуровня.

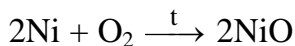
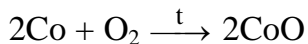
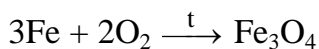
Соединения d-элементов легко вступают в окислительно-восстановительные реакции (ОВ-реакции). С увеличением атомного номера повышается стабильность соединений, содержащих атомы в более высокой степени окисления. Например, осмий (Os) и рутений (Ru) образуют устойчивые соединения со степенью окисления +8. Для соединений железа более устойчивы соединения со степенью окисления +3, а соединения железа со степенью окисления +6 неустойчивы и являются сильными окислителями. Существование соединений железа со степенью окисления +8 дискутируется.

Металлы VIII группы известны как катализаторы, они способны поглощать водород и активировать его; все металлы этой группы образуют окрашенные ионы (соединения) и склонны к комплексообразованию.

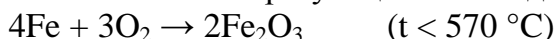
Свойства железа, кобальта и никеля очень сходны между собой и сильно отличаются от свойств соседних элементов по группам, поэтому Fe, Co, Ni часто выделяют в семейство железа, а тяжелые металлы VIII группы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) — в семейство платиновых металлов.

Металлы семейства железа встречаются в природе преимущественно в виде соединений (в оксидах и сульфидах) и представляют собой серебристо-белые металлы с сероватым (Fe), розоватым (Co), желтоватым (Ni) отливом. Чистые металлы тугоплавки, прочны и пластичны.

Химическая активность металлов снижается от железа (Fe) к никелю (Ni). В отсутствие влаги металлы довольно устойчивы и при обычных условиях не реагируют с кислородом, серой, хлором и бромом. При нагревании реагируют почти со всеми неметаллами.



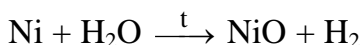
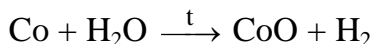
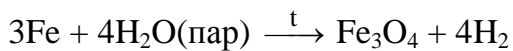
Важно отметить, что по мере повышения температуры снижается степень окисления железа в образующемся оксиде.



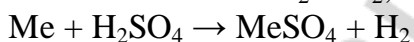
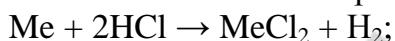
Среди галогенов наименее интенсивно протекает реакция с фтором. Фтор, хлор и бром окисляют железо до степени окисления +3, а йод — до +2. Кобальт окисляется до степени окисления +3 фтором и хлором, а никель в реакциях со всеми галогенами даёт соединения, в которых проявляет степень окисления +2.

При взаимодействии с углеродом образуются разные по составу карбиды, но характерно образование соединений формулы Me_3C . Азот в больших концентрациях образует с железом нитрид Fe_2N ; кобальт и никель с азотом не реагируют. При сплавлении металлов с серой образуются сульфиды состава MeS .

При нагревании с водой металлы семейства железа образуют оксиды:

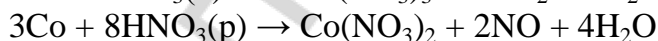
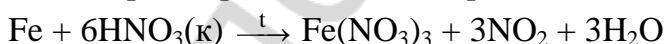


Железо, кобальт и никель реагируют с разбавленными кислотами, но с кобальтом и никелем кислоты реагируют только при нагревании.

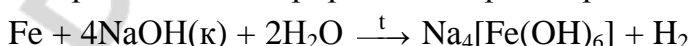


Ионы Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} гидратируются и образуют аквакомплексы $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ разного цвета: Fe^{2+} — бледно-зеленый; Co^{2+} — ярко-розовый; Ni^{2+} — ярко-зеленый.

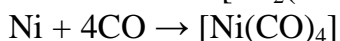
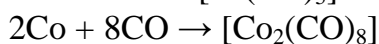
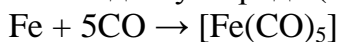
Металлы из семейства железа пассивируются концентрированными H_2SO_4 и HNO_3 , но при нагревании пассивирование снимается.



С горячим концентрированным раствором NaOH реагирует лишь железо.



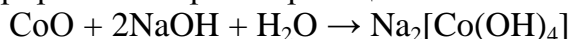
Металлы семейства железа при нагревании и повышенном давлении реагируют с оксидом углерода (II).



Карбонилы, содержащие металлы в степени окисления нуль, малоустойчивы. Это летучие и токсичные вещества.

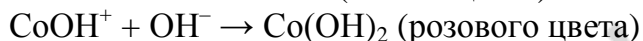
8.2. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

Оксиды металлов общей формулы MeO не растворяются в воде и носят основной характер. Оксиды FeO и CoO растворяются только при кипячении в концентрированных растворах щелочей.

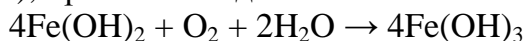


Гидроксиды общей формулы $Me(OH)_2$ образуются при взаимодействии солей с растворами щелочей. $Me^{2+} + 2OH^- \rightarrow Me(OH)_2 \downarrow$

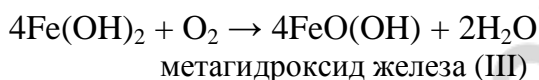
Гидроксид железа (II) бесцветный; гидроксид кобальта (II) — розового цвета, но при его осаждении щелочью из солей сначала появляется осадок синего цвета, соответствующий основной соли:



Гидроксид железа (II) окисляется кислородом воздуха до соединения железа (III), при этом осадок имеет сначала грязно-зеленый цвет, а затем — бурый:

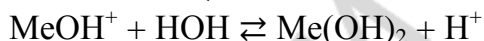
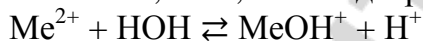


или



Гидроксиды состава $Me(OH)_3$ неизвестны, хотя формула $Fe(OH)_3$ широко используется в элементарном курсе химии для упрощения. Более точно формулу гидроксида железа (III) выражает формула $mFe_2O_3 \cdot nH_2O$. Гидроксид никеля (II) $Ni(OH)_2$ с кислородом реагирует медленно.

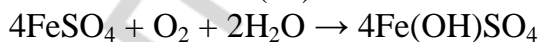
Соли Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} подвергаются гидролизу.



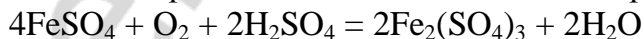
Комплексные соединения, которые образуются между гидроксидами общей формулы $Me(OH)_2$ и аммиаком, устойчивы лишь в твердом состоянии и в воде легко разрушаются.



Соли железа (II) легко окисляются кислородом в нейтральной среде до основных солей железа (III).

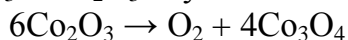


В кислой среде соли Fe^{2+} окисляются до средних солей Fe^{3+}

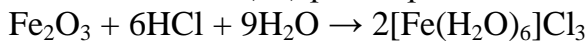


Более устойчива к окислению кислородом соль Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, чем $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

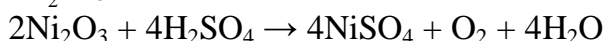
Среди оксидов металлов (III) семейства железа устойчив только Fe_2O_3 ; Ni_2O_3 и Co_2O_3 неустойчивы в обычных условиях и разлагаются.



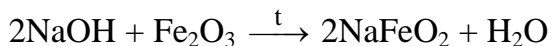
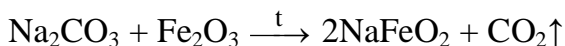
Оксиды железа (III) растворяется в кислотах.



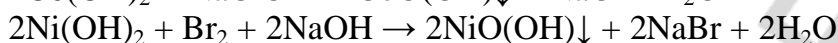
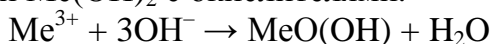
Оксиды Ni_2O_3 и Co_2O_3 проявляют окислительные свойства.



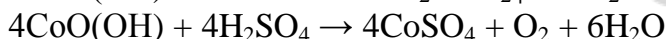
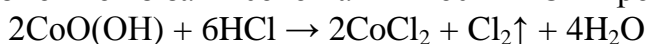
При сплавлении Fe_2O_3 со щелочами или карбонатами щелочных металлов образуются оксоферраты (III) или ферриты (соли железистой кислоты HFeO_2):



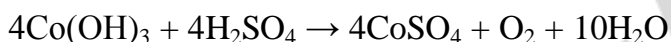
Гидроксиды общей формулы $\text{Me}(\text{OH})_3$ или метагидроксиды $\text{MeO}(\text{OH})$ образуются при взаимодействии солей с растворами щелочей или при взаимодействии $\text{Me}(\text{OH})_2$ с окислителями.



Кислотно-основные свойства метагидроксида Co^{3+} выявить практически невозможно из-за высокой активности в ОВ-процессах:

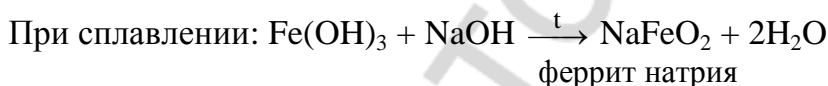


или

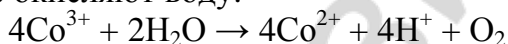


Аналогичные реакции характерны для $\text{NiO}(\text{OH})$.

$\text{NiO}(\text{OH})$ и $\text{CoO}(\text{OH})$ не реагируют с растворами щелочей, но $\text{FeO}(\text{OH})$ заметно растворяется в концентрированных растворах щелочей, образуя гексагидроксоферраты (III)



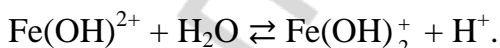
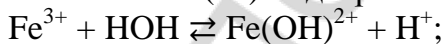
Соли железа (III), кобальта (III) и никеля (III) проявляют окислительные свойства. Среди этих солей соли кобальта (III) самые сильные окислители: они даже окисляют воду.



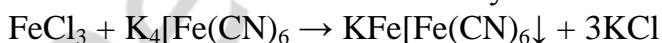
или



Соли железа (III) подвергаются гидролизу сильнее, чем соли железа (II)

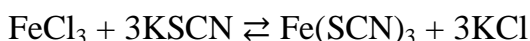


В аналитической химии используются комплексные соли Co^{3+} и Fe^{3+}



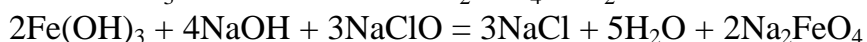
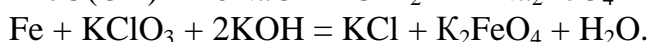
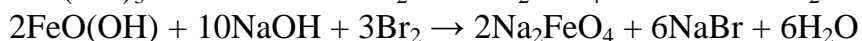
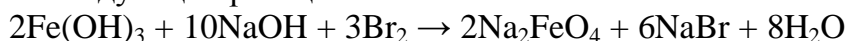
«желтая кровавая соль» берлинская лазурь

При взаимодействии родонида калия KSCN с солями Fe^{3+} образуется ряд комплексных ионов от $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ до $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$. В упрощенном виде это взаимодействие записывается как

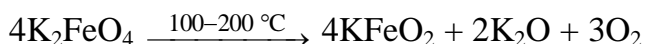


Известны соли железа (VI), которые называются ферратами. Степень окисления +6 характерна лишь для железа. Оксид (VI) FeO_3 и железная кислота

H_2FeO_4 не получены, но выделены ферраты, которые могут быть получены с помощью следующих реакций.



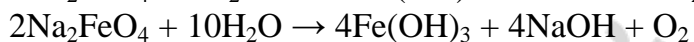
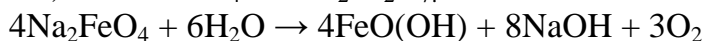
Ферраты — это красно-фиолетовые кристаллические вещества. При нагревании ферратов они превращаются в ферриты:



В свободном состоянии выделить железную кислоту H_2FeO_4 не удастся, так как она мгновенно разлагается.



Ферраты — сильные окислители, особенно в кислой среде. Окисляют воду сильнее, чем KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.



8.3. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Железо — эссенциальный элемент. Входит в состав такой простетической группы, как гем. Гем входит в состав гемоглобина, миоглобина и цитохромов. В комплексе с другими белками (в т. ч. с транспортными белками: ферритином, трансферрином, лактоферрином) железо находится в виде иона Fe^{3+} . Ионы железа играют роль ко-факторов для многих ферментов, в том числе для каталазы и пероксидазы. Известно, что чай и кофе угнетают всасывание железа из-за присутствия в них полифенольных соединений.

Недостаток железа в организме приводит к гипосидерозу, т. е. к железodefицитной анемии (малокровию). При этом наблюдается серьезное поражение органов и тканей, что сопровождается утомляемостью, одышкой при нагрузке, сильным сердцебиением. При лечении гипосидероза эффективно введение только соединений железа (II). Для этих целей используют неорганические соли железа (хлорид, сульфат, карбонат) и комплексы железа (аскорбат, глицерфосфат, лактат, сахарат, сорбат, фумарат, цитрат).

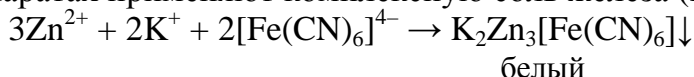
При избытке железа возникает гиперсидероз (или просто сидероз), что чаще встречается у рабочих горно-обогатительных комбинатов. При этом наблюдается физическая слабость, потеря веса. При тяжелых отравлениях повреждается слизистая оболочка кишечника, развивается печеночная недостаточность.

Никель — условно эссенциальный элемент для человека. Считается, что никель влияет на кроветворение и репродуктивную функцию. Избыток никеля может вызывать нарушение метаболических процессов. Как ко-фактор никель входит в состав фермента уреазы. Соли никеля в медицине не применяются, т. к. сужают коронарные сосуды и это рассматривается как один из факторов развития ишемической болезни сердца (ИБС).

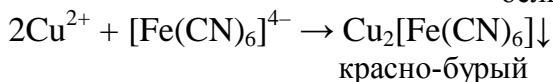
Кобальт эссенциален для организма человека, входит в состав витамина В₁₂, который необходим для образования эритроцитов. Витамин В₁₂ применяется для лечения анемии, нервных заболеваний.

8.4. ПРИМЕНЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ VIII ГРУППЫ В МЕДИЦИНЕ И ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Для определения подлинности соединений цинка и меди в лекарственных препаратах применяют комплексную соль железа (II) K₄[Fe(CN)₆].



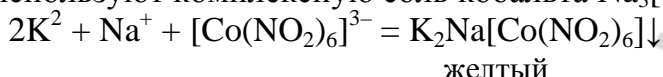
белый



красно-бурый

Изотоп ⁶⁰Co применяется для разрушения злокачественных опухолей. Соль сульфат кобальта (II) входит в состав поливитаминных таблеток.

Для определения подлинности соединений калия в лекарственных препаратах используют комплексную соль кобальта Na₃[Co(NO₂)₆].



желтый

Для аналитического определения Ni²⁺ используют диметилглиоксим (в реакции Чугаева), который образует с Ni²⁺ комплекс красно-малинового цвета (рис. 8.1).

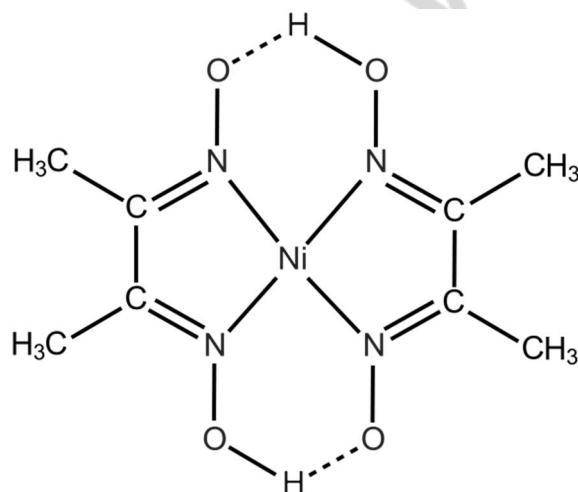


Рис. 8.1. Строение диметилглиоксимата никеля

Основные вопросы темы:

1. Общая характеристика элементов семейства железа (электронные конфигурации атомов, атомные радиусы, энергии ионизации, характерные степени окисления, природные ресурсы, получение).

2. Железо. Взаимодействие железа с разбавленными и концентрированными кислотами, с водой, галогенами, кислородом, оксидом углерода (II).

3. Соединения железа (II) и железа (III). Кислотно-основные свойства, образование ферритов. Окислительно-восстановительные свойства и способность к комплексообразованию. Комплексные соединения железа (II) и железа (III) с цианид- и тиоционат-ионами. Гемоглобин и железосодержащие ферменты.

4. Ферраты, получение и окислительные свойства.
5. Применение железа и железосодержащих ферментов в медицине и фармации (в том числе и фармацевтическом анализе).
6. Кобальт и никель. Химические свойства по сравнению с химическими свойствами железа.
7. Соединения кобальта (II и III) и никеля (II). Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Способность к комплексообразованию (реакция Чугаева).
8. Применение соединений кобальта и никеля в медицине и фармации (в том числе и фармацевтическом анализе).

Тестовый самоконтроль

1. Укажите правильные утверждения:

- а) при горении порошков металлов железа, кобальта и никеля образуются оксиды Fe_3O_4 , CoO , NiO ;
- б) электронные конфигурации невозбужденных атомов семейства железа различаются числом d-электронов;
- в) химическая активность металлов увеличивается от железа к никелю;
- г) при нагревании пассивирование металлов семейства железа концентрированными серной и азотной кислотами снимается.

2. Для обнаружения ионов Fe^{2+} в растворе применяются соль:

- а) гексацианоферрат (II) калия;
- б) гексацианоферрат (III) калия;
- в) роданид калия;
- г) гидроксид натрия.

3. В схеме превращений $\text{Ni}(\text{OH})_2 \xrightarrow{+\text{X}} \text{NiO}(\text{OH}) \xrightarrow{+\text{HCl}} \text{Y}$ X и Y являются веществами, формулы которых:

- а) H_2O и NiCl_3 ;
- б) Cl_2 и NiCl_2 ;
- в) Cl_2 и NiCl_3 ;
- г) O_2 и NiCl_2 .

4. Ионы кобальта (III):

- а) слабые окислители;
- б) слабые комплексообразователи;
- в) сильные окислители;
- г) сильные восстановители.

5. Какие два вещества вступили в реакцию, если в результате образовался метагидроксид железа (III)?

- а) F_2O_3 и H_2O ;
- б) Fe и H_2O ;
- в) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и H_2O_2 ;
- г) Fe_3O_4 и H_2O_2 .

6. В схеме превращений $\text{Ni} \xrightarrow{+\text{HCl}} \text{X} \xrightarrow[\text{Br}_2]{+\text{NaOH}} \text{Y} \xrightarrow[\text{Cl}_2]{+\text{NaOH}} \text{Z}$ степень окисления никеля в веществах X, Y, Z соответственно равна:

- а) +3, +2, +3;
- б) +3, +3, +3;
- в) +2, +2, +3;
- г) +2, +3, +3.

7. Укажите металл, который в обычных условиях в растворе гидроксида натрия не растворяется, но с горячим концентрированным раствором NaOH реагирует:
а) Mn; б) Co; в) Fe; г) Ni.
8. Укажите сумму коэффициентов в уравнении реакции, протекающей по схеме: $\text{CoO}(\text{OH}) + \text{HCl} \rightarrow \text{CoCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$:
а) 14; б) 15; в) 8; г) 10.
9. Для окислительно-восстановительной реакции $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \xrightarrow{\text{сплавление}}$ укажите схемы перехода электронов:
а) $2\text{Fe}^{+3} - 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Fe}^{6+}$;
б) $\text{N}^{+5} + 2\bar{e} \rightarrow \text{N}^{+3}$;
в) $2\text{Fe}^{+3} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}$;
г) $\text{N}^{+5} + 5\bar{e} \rightarrow \text{N}^0$.
10. Недостаток никеля в организме приводит к:
а) ингибированию некоторых печеночных ферментов;
б) нарушению дыхательных процессов в митохондриях;
в) изменению содержания липидов в печени;
г) возникновению злокачественных новообразований.

Ответы: 1 — а, б, г; 2 — б; 3 — б; 4 — в; 5 — в; 6 — в; 7 — в; 8 — б; 9 — а, б; 10 — а, б, в.

Задачи и упражнения

1. При охлаждении раствора объемом 0,2 дм³ ($\rho = 1,23 \text{ г/см}^3$) с массовой долей нитрата железа (III), равной 25,0 %, выделился осадок кристаллогидрата данной соли массой 40,32 г. Определите его состав, если в растворе над осадком массовая доля растворенного вещества составляет 18,16 %.

Ответ: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

2. Какие степени окисления характерны для атомов железа, кобальта и никеля в их соединениях? Приведите по два примера соответствующих соединений.

3. Напишите уравнения реакций взаимодействия железа, кобальта и никеля с азотной, серной и соляной кислотами в их разбавленных и концентрированных растворах.

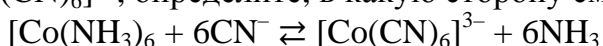
4. При каких условиях железо, кобальт и никель реагируют с водой? Какие продукты при этом образуются?

5. Напишите уравнения реакций взаимодействия гидроксидов кобальта (III) и никеля (III) с соляной, серной и азотной кислотами.

6. Напишите уравнения реакций получения феррата калия взаимодействием железа с бертолетовой солью в присутствии щелочи.

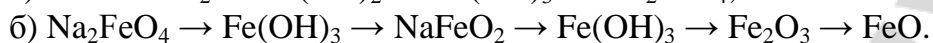
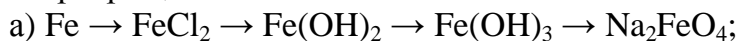
7. Какие химические свойства наиболее характерны для ферратов? Напишите уравнения реакций взаимодействия феррата калия с водой; с аммиаком; с соляной кислотой; с разбавленными серной и азотной кислотами.

8. Используя значения общих констант нестойкости ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$, определите, в какую сторону смещено равновесие в системе:

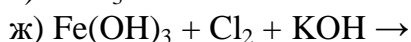
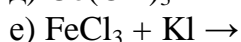
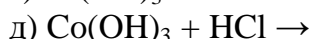
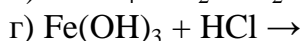
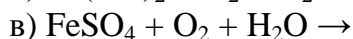
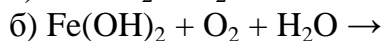
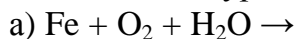


9. Проанализируйте гидролизуемость солей FeCl_2 и FeCl_3 при их одинаковой молярной концентрации. Для соли, которая гидролизуеться сильнее, напишите соответствующее уравнение.

10. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:



11. Закончите уравнения реакций:



12. Какие реакции используются для обнаружения в растворах ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} ?

13. Какова роль железа в процессах жизнедеятельности? Где и в каком виде концентрируется этот элемент в организмах человека и животных?

14. Что представляет собой гем крови? На чем основана его способность связывать и переносить кислород?

15. К чему приводит недостаток железа в организмах человека и животных? Как его можно восполнить?

16. Какие продукты питания наиболее богаты железом?

Экспериментальная работа

«Железо, кобальт, никель и их соединения»

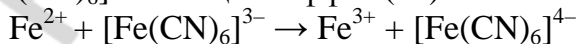
Цель работы: получение и изучение свойств соединений железа, кобальта и никеля.

Растворы и оборудование: пробирки, микрошпатели. Бромная вода или бром. Соль Мора. Растворы: сульфата железа (II) (0,1M), хлорида железа (III) (0,1M), роданида калия (0,1M), перманганата калия (0,1M), сульфата кобальта (II) (0,1M), сульфата никеля (II) (0,1M), гексацианоферрата (II) калия (0,1M), гексацианоферрата (III) калия (0,1M), гидроксида натрия или калия (0,1M), серной кислоты (0,1M), азотной (0,1M), йодида калия (0,1M). Универсальная индикаторная бумага.

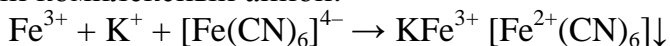
Опыт 1. Качественная реакция на ионы Fe^{2+} и Fe^{3+}

а) Действие на соли железа (II) гексацианоферрата (III) калия.

К раствору сульфата железа (II) или к раствору соли Мора приливают по каплям раствор гексацианоферрата (III) калия — красной кровяной соли — $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Гексацианоферрат (III) калия окисляет Fe^{2+} в Fe^{3+} :



Образовавшиеся ионы Fe^{3+} образуют с анионами гексацианоферрата (II) новый комплексный анион:



Соединение $\text{KFe}^{3+} [\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$ носит название «турнбулева синь» из-за темно-синего цвета.

Реакцию проводят в кислой среде для подавления гидролиза солей железа. Осадок разлагается щелочами.

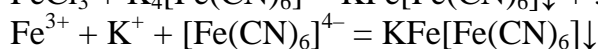
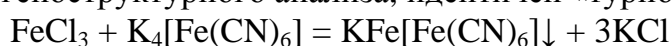
В общем виде уравнение реакции обнаружения ионов Fe^{2+} записывают так:
$$\text{Fe}^{2+} + \text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow \text{KFe}^{3+} [\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]^{4-} \downarrow$$

или



б) Действие на соли железа (III) гексацианоферрата (II) калия.

К раствору хлорида железа (III) приливают раствор гексацианоферрата (II) калия — желтой кровяной соли — $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образуется темно-синий осадок гексацианоферрата (II) железа (III) («берлинская лазурь»), который, по данным рентгеноструктурного анализа, идентичен «турнбулевой сини»:



в) Действие на соли железа (III) роданида аммония или роданида калия.

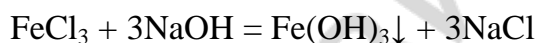
К раствору хлорида железа (III) приливают раствор роданида аммония (калия). Полученный раствор имеет кроваво-красный цвет из-за образования роданида железа: $\text{FeCl}_3 + 3\text{KSCN} = \text{Fe}(\text{SCN})_3 + 3\text{KCl}$.

Опыт 2. Образование гидроксидов железа (II) и железа (III)

а) К раствору соли железа (II) добавляют по каплям раствор NaOH или KOH до образования белого осадка $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Окраска осадка с течением времени изменяется до зеленой, а затем образуется красно-бурый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$.



б) К раствору соли железа (III) добавляют раствор NaOH или KOH по каплям до образования красно-бурого осадка, который представляет собой метагидроксид состава $\text{FeO}(\text{OH})$. Гидроксид железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ неизвестен, хотя для простоты изложения материала формула $\text{Fe}(\text{OH})_3$ широко используется в элементарном курсе химии.

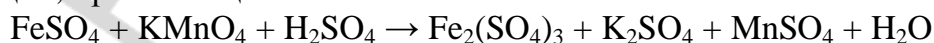


или



Опыт 3. Восстановительные свойства соединений железа (II).

а) В раствор перманганата калия, подкисленного разбавленной серной кислотой, приливают свежеприготовленный раствор соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Для приготовления этого раствора помещают в пробирку 2 микрошпателя порошка соли Мора и растворяют ее в 4–5 каплях воды. Красно-фиолетовая окраска перманганата калия исчезает. Расставляют коэффициенты в уравнении реакции, протекающей по схеме:



В полученном растворе определяют ион Fe^{3+} качественной реакцией с тиоцианатом аммония NH_4SCN или с тиоцианатом калия KSCN . Записывают уравнения реакций.

б) К раствору соли Мора, подкисленного серной кислотой, приливают раствор пероксида водорода. Реакция протекает по схеме:



Расставляют коэффициенты в схеме уравнения реакции. В полученном растворе определяют ион Fe^{3+} как в предыдущем опыте.

Опыт 4. Окислительные свойства соединений железа (III).

К 3–4 каплям раствора FeCl_3 добавляют 1–2 капли йодида калия KI . Наблюдается выделение йода и раствор окрашивается в бурый цвет. Реакция протекает по схеме:



Расставляют коэффициенты в схеме реакции.

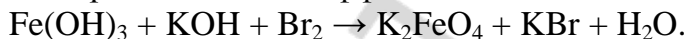
Опыт 5. Гидролиз солей железа.

а) Гидролиз солей железа (II). С помощью лакмусовой бумажки проверяют рН водного раствора соли сульфата железа (II). Записывают уравнение реакции гидролиза сульфата железа (II).

б) Гидролиз солей железа (III). С помощью лакмусовой бумажки проверяют рН водного раствора хлорида железа (III). Записывают уравнение реакции гидролиза хлорида железа (III).

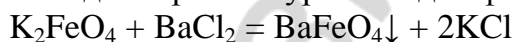
Опыт 6. Получение ферратов и их свойства.

а) В пробирку вносят 10–15 капель концентрированного раствора гидроксида калия или натрия, добавляют 4–5 капель раствора хлорида железа (III) и 1–2 капли брома. Пробирку *осторожно* нагревают в вытяжном шкафу. Появляется рыжевато-красный цвет раствора, характерный для ферратов. Записывают схему реакции и расставляют коэффициенты

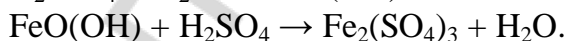


К полученной смеси приливают воду и разделяют раствор на две пробирки.

б) К раствору феррата щелочного металла добавляют раствор хлорида бария. Выпадает красно-бурый осадок феррата бария по уравнению реакции:

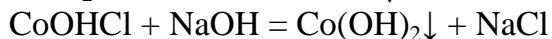
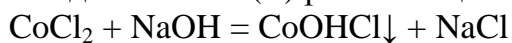


в) К раствору феррата щелочного металла добавляют раствор серной кислоты (0,1 моль/л). Наблюдают выделение газа. Записывают схемы реакций и расставляют коэффициенты:

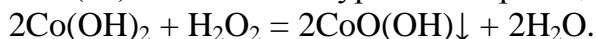


Опыт 7. Образование гидроксидов кобальта (II) и кобальта (III).

К раствору соли кобальта (II) добавляют раствор гидроксида калия или натрия. Наблюдают выпадение синего осадка основной соли CoOHCl или $(\text{CoOH})_2\text{SO}_4$. При добавлении избытка щелочи синий осадок переходит в осадок гидроксида кобальта (II) розового цвета. Записывают уравнения реакций:

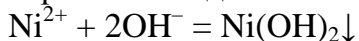


К полученному розовому осадку добавляют несколько капель пероксида водорода и наблюдают образование коричнево-бурого осадка метагидроксида кобальта (III). Записывают уравнение реакции:

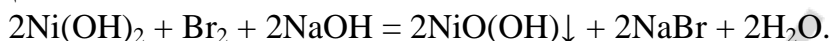


Опыт 8. Образование гидроксидов никеля (II) и никеля (III).

К раствору соли никеля (II) добавляют по каплям раствор гидроксида калия или натрия. Наблюдается выпадение осадка гидроксида никеля (II) зеленого цвета.



В пробирку с осадком добавляют 3–5 капель бромной воды или одну каплю брома. Наблюдается появление осадка черного цвета. Записывают уравнения реакции.



Опыт проводят в вытяжном шкафу.

ГЛАВА 9 ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

9.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕДИ, СЕРЕБРА И ЗОЛОТА

Все металлы IV группы (медь, серебро, золото) в основном состоянии имеют одинаковую электронную конфигурацию валентного слоя атомов: $ns^1(n-1)d^{10}$, но устойчивые валентные состояния для них различны. Это обусловлено влиянием электронов внутренних слоев. Наиболее устойчивая степень окисления меди +2, менее устойчивы соединения меди +1, соединения меди +3 и +4 известны в очень небольшом числе. Устойчивой степенью окисления серебра в соединениях является +1, значительно менее устойчивы степени окисления +2 и +3. Золото также может образовывать соединения со степенью окисления +1, однако существенно более устойчивыми являются соединения золота +3.

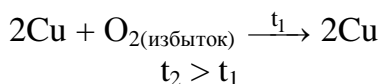
Медь — это биогенный микроэлемент (содержание в организме 10^{-3} – 10^{-12} %). Серебро и золото — примесные элементы с умеренно выраженной токсичностью для организма.

Медь и серебро встречаются в природе преимущественно в виде соединений с серой: Cu_2S (халькозин), CuS (ковелин), CuFeS_2 (халькопирит), Ag_2S (аргентит). Самородное золото всегда содержит примеси других металлов (меди, серебра, семейства платиновых металлов), поэтому имеет разный цвет (белый, зеленый, желтый, оранжевый, красный). Примеси серебра и реже золота содержатся во многих полиметаллических рудах, откуда их извлекают в значительных количествах.

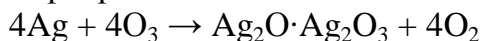
9.2. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДИ, СЕРЕБРА И ЗОЛОТА

Медь, серебро и золото — мягкие металлы, которые обладают исключительно высокой электропроводимостью и теплопроводимостью. По подгруппе сверху вниз атомный радиус и относительная электроотрицательность металлов увеличиваются, а активность металлов и восстановительные свойства уменьшаются.

Молекулярным кислородом окисляется только медь.



Серебро окисляется озоном.



Золото не окисляется ни кислородом, ни озоном.

Металлы IV группы не взаимодействуют с водородом, углеродом и азотом.

Все металлы IV группы окисляются галогенами.

Медь реагирует с хлором и бромом при комнатной температуре, а фтором окисляется только при повышенной температуре. Во всех случаях образуются галогениды меди (II); только в реакции с йодом образуется иодид меди (I).

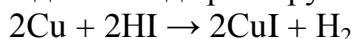
Серебро окисляется всеми галогенами при повышенной температуре.

Золото реагирует при комнатной температуре только с бромом. Однако йод в водном растворе иодида калия действует на золото при комнатной температуре:

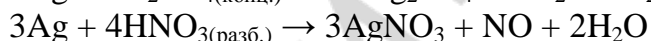
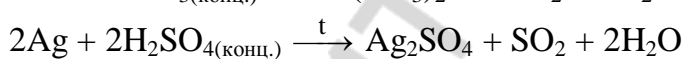
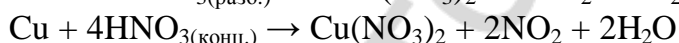
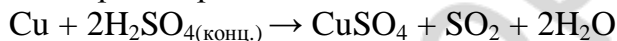


Обладая низкой активностью медь, серебро и золото не реагируют с водой, а также кислотами, являющимися окислителями за счет ионов $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$: $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб.})}$, CH_3COOH , H_3PO_4 и т. д.

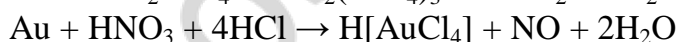
Однако медь реагирует с йодоводородной кислотой:



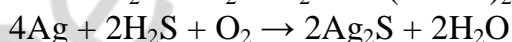
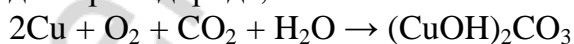
Металлы IV группы можно окислить с помощью кислот, функцию окислителя в которых играет анион:



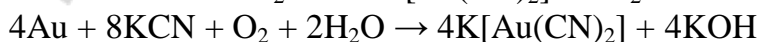
Золото устойчиво по отношению к азотной и серной кислотам, но реагирует с более сильными окислителями: безводной селеновой кислотой или царской водкой (смесью концентрированных азотной и соляной кислот).



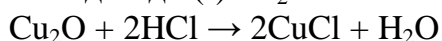
Несмотря на низкую активность, медь и серебро не вполне устойчивы в обычных условиях к атмосферному воздуху, содержащему углекислый газ и следы сероводорода, соответственно.



Способность металлов IV группы образовывать устойчивые цианидные комплексы обуславливает возможность перевода меди, серебра и золота в раствор.

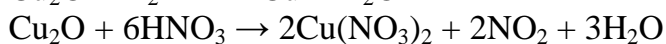
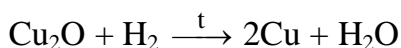


Оксид меди (I) Cu_2O имеет основной характер:

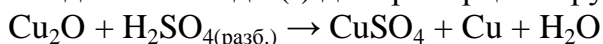


Достоверных сведений о существовании гидроксида меди (I) нет.

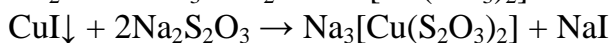
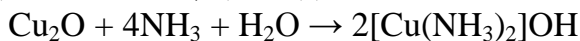
Оксид меди (I) обладает окислительно-восстановительной двойственностью:



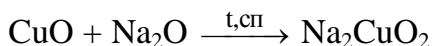
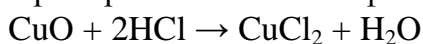
Соединения меди (I) диспропорционируют:



Медь (I) образует устойчивые комплексы с аммиаком, тиосульфат-ионом, тиоционат-ионом, цианид-ионом.



Оксид меди (II) CuO — основной, но за счет повышения степени окисления меди приобретает слабый амфотерный характер:

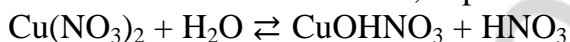


Оксиду меди (II) соответствует гидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$ со слабыми амфотерными свойствами.



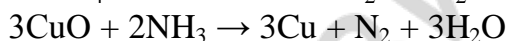
Последняя реакция возможна только с предельно концентрированным раствором щелочи. Если использовать менее концентрированный раствор щелочи, то осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ переходит в коллоидное состояние (кажущееся растворение осадка).

Многие соли меди (II) малорастворимы: CuS , $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, CuC_2O_4 , $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$. Растворимые соли меди (II) подвергаются гидролизу:

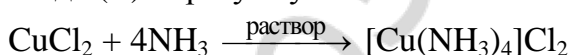


В растворе ионы меди (II) находятся в гидратированном виде: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Аквакомплексы меди (II) имеют голубую окраску. Из растворов соли кристаллизуются в виде кристаллогидратов: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ синего цвета.

Соединения меди (II) проявляют умеренные окислительные свойства:

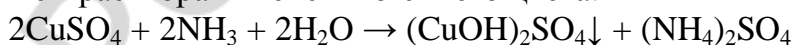


Медь (II) образует устойчивые комплексные соединения:

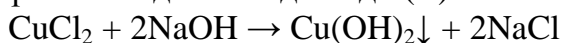


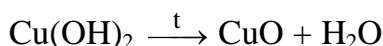
Для обнаружения ионов Cu^{+2} используют реакцию образования аминокомплекса.

При осторожном добавлении раствора аммиака к анализируемому раствору в присутствии солей меди сначала образуется осадок основной соли синезелёного цвета, а при добавлении избытка реагента осадок растворяется с образованием раствора интенсивно-синего цвета:

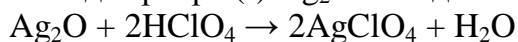


Ионы меди (II) при добавлении щелочей образуют осадок голубого цвета $\text{Cu}(\text{OH})_2$, разлагающийся при нагревании до температуры кипения с образованием черного осадка оксида меди (II).





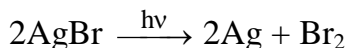
Оксид серебра (I) Ag_2O обладает выраженными основными свойствами:



Оксид серебра (I) термически неустойчив: $2\text{Ag}_2\text{O} \xrightarrow{t} 4\text{Ag} + \text{O}_2$.

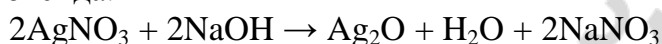
Большинство солей серебра (I) малорастворимы в воде: AgCl , AgBr , AgI .

Под действием ультрафиолетовых или рентгеновских лучей галогениды серебра (I) разлагаются:

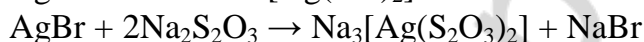
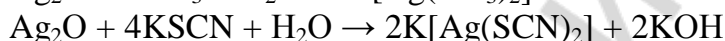
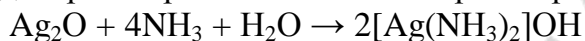


Одной из немногих растворимых солей серебра (I) является нитрат. Водный раствор AgNO_3 имеет нейтральную реакцию среды, т. е. ионы Ag^+ не подвергаются гидролизу. Это косвенно указывает на то, что гидроксид серебра AgOH , соответствующий оксиду Ag_2O , должен быть сильным основанием, однако достоверных сведений о существовании этого гидроксида нет.

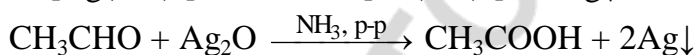
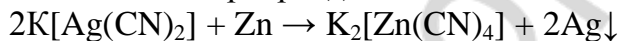
Действие щелочей на раствор нитрата серебра приводит сразу к образованию оксида:



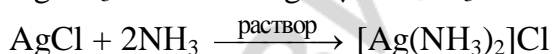
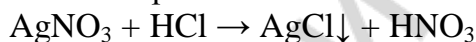
Серебро (I) образует многочисленные комплексы, что используют для перевода в растворимое состояние нерастворимых соединений серебра.



Соединения серебра (I) обладают окислительными свойствами.

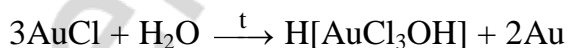


Для обнаружения ионов серебра используют сочетание реакций осаждения и комплексообразования.

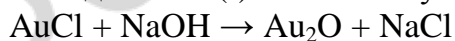


При добавлении к раствору, содержащему ионы серебра, соляной кислоты образуется белый осадок хлорида серебра. Затем к осадку добавляют избыток аммиака, в результате чего осадок переходит в неокрашенный раствор.

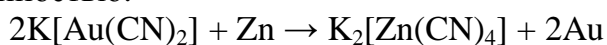
Не комплексных соединений золота (I) крайне мало и все они нерастворимы в воде: AuCl , AuCN , Au_2S . При нагревании их водных суспензий происходит диспропорционирование:



Оксид золота (I) можно получить по реакции:

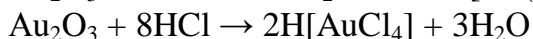
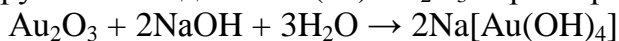


Соединения золота (I) обладают окислительно-восстановительной двойственностью:

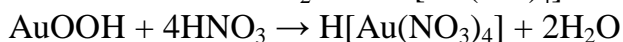
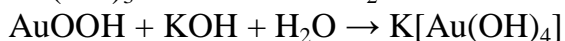


В промышленности золото получают путем восстановления его из растворов комплексных соединений.

Степень окисления +3 характерна практически только для золота в этой подгруппе. Оксид золота (III) Au_2O_3 характеризуется кислотными свойствами.

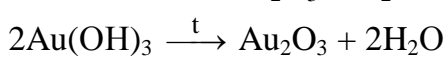
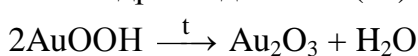


Оксиду золота (III) соответствует метагидроксид золота (III) AuOOH (золотая кислота)



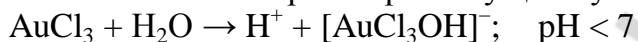
Обращает на себя внимание то, что оксид и гидроксид золота (III) вступают в реакции и со щелочами и с кислотами, но при этом образуются только анионные комплексы золота. Это косвенно свидетельствует о кислотном характере оксида золота (III).

Метагидроксид золота (III) термически неустойчив.

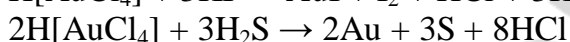


подавляющее большинство соединений золота (III) — комплексные соединения.

Ионов золота +3 в растворе не существует из-за необратимого гидролиза:



Соединения золота (III) обладают окислительными свойствами



9.3. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ И МЕДИЦИНСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

В организме взрослого человека в среднем содержится 100 мг меди, 1 мг серебра, 10 мг золота. Суточная потребность — 2,5–5,0 мг меди.

В организме человека много медьсодержащих белков. Все ферменты обеспечивают протекание с нужной скоростью окислительно-восстановительных метаболических реакций, играющих ключевую роль в обмене веществ разных классов. Роль меди объясняется существованием двух близких устойчивых степеней окисления +1 и +2, между которыми возможны обратимые переходы.

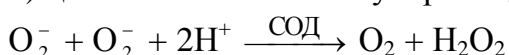
Некоторые досконально изученные медьсодержащие ферменты:

1) цитохромоксидаза (ЦХО) — один из компонентов дыхательной цепи (локализуется в мембранах митохондрий), катализирует реакцию:



Если происходит неполное восстановление кислорода ($\text{O}_2 + \bar{e} \rightarrow \text{O}_2^-$), образуется супероксид-анион радикал, который является очень сильным окислителем и нарушает нормальное развитие клетки.

2) цитоплазматическая супероксиддисмутаза (СОД) катализирует реакцию:



3) церрулоплазмин влияет на редокс-равновесие между ионами: $\text{Fe}^{+3} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+2}$.

Тестовый самоконтроль

- Наиболее устойчивые степени окисления в соединениях для Cu, Ag, Au соответственно равны:**
а) +1, +2, +3; б) +3, +2, +1; в) +2, +1, +3; г) +2, +2, +3.
- В ряду оксидов: CuO, Ag₂O, Au₂O₃ кислотные свойства:**
а) уменьшаются;
б) возрастают;
в) сначала уменьшаются, а затем возрастают;
г) сначала увеличиваются, а затем уменьшаются.
- Укажите схемы неосуществимых реакций:**
а) $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2$;
б) $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
в) $\text{Ag} + \text{HNO}_3(\text{разб.}) \rightarrow \text{AgNO}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$;
г) $\text{Ag} + \text{HNO}_3(\text{конц.}) \rightarrow \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
д) $\text{Ag} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{AgNO}_3 + \text{Cu}$;
е) $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{AgOH} + \text{KNO}_3$;
ж) $\text{Ag}_2\text{S} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} \text{Ag}_2\text{O} + \text{SO}_2$
- Укажите НОК для ОВР растворения золота в «царской водке» с образованием комплексного соединения золота:**
а) 2; б) 3; в) 4; г) 6.
- Напишите реакцию взаимодействия бромида серебра (I) с тиосульфатом натрия и укажите сумму коэффициентов в сокращенном ионном уравнении:**
а) 7; б) 5; в) 4; г) 3.
- Укажите сумму коэффициентов для реакции взаимодействия сульфата меди (II) и иодида калия с образованием свободного йода:**
а) 11; б) 9; в) 8; г) 7.
- Укажите сумму молярных масс (г/моль) медьсодержащих веществ А, В и Г для цепочки химических превращений, протекающих по схеме**
$$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{t^0} \text{А} \xrightarrow{+\text{H}_2\text{SO}_4(\text{р-р.})} \text{Б} \xrightarrow{+\text{NaOH}(\text{разб.изб.})} \text{В} \xrightarrow{+\text{HNO}_3(\text{изб.})} \text{Г}$$

а) 321; б) 366; в) 481; г) 526.
- Укажите сумму молярных масс (г/моль) медьсодержащих веществ В и Г для цепочки химических превращений, протекающих по схеме**
$$1 \text{ моль Cu}_2\text{S} \xrightarrow{+\text{O}_2(\text{изб.})t^0} \text{А} \xrightarrow{+\text{HNO}_3(\text{изб.})} \text{Б} \xrightarrow{+2 \text{ моль KOH}(\text{р-р})} \text{В} \xrightarrow{+2 \text{ моль HNO}_3(\text{разб.})} \text{Г}$$

а) 268; б) 286; в) 331; г) 376.
- При прокаливании нитрата меди (II) массой 4,68 г получили 4,02 г твердого остатка. Определите, какова степень разложения (%) нитрата меди (II)?**
а) 25; б) 14; в) 30; г) 50.
- При взаимодействии 3,92 г гидроксида меди (II) и 150 мл водного раствора аммиака с плотностью 0,907 г/см³ образовался раствор гидроксида тетраамминмеди (II). Массовая доля (%) этого вещества в полученном растворе равна:**
а) 6,8; б) 5,7; в) 3,9; г) 4,7.

Ответы: 1 — в; 2 — в; 3 — а, д, е, ж; 4 — б; 5 — б; 6 — а; 7 — б; 8 — в; 9 — а; 10 — г.

Задачи и упражнения

1. Охарактеризуйте строение атомов d-элементов I группы. Какова электронная конфигурация их предвнешних и внешних энергетических уровней в основном состоянии?

2. Рассмотрите изменение атомных радиусов, энергий ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности в ряду Cu – Au.

3. Какие степени окисления характерны для атомов рассматриваемых элементов? Какие из них наиболее характерны для меди; для серебра; для золота?

4. Рассмотрите отношение указанных металлов к кислороду, галогенам, сере.

5. Охарактеризуйте отношение меди, серебра и золота к разбавленным и концентрированным растворам кислот, к растворам щелочей и солей.

6. Какие реакции протекают при растворении золота: в «царской водке»; в концентрированной соляной кислоте, насыщенной хлором; в селеновой кислоте?

7. Чем объясняется образование зеленого налета на медных изделиях и почернение серебряных предметов при длительном пребывании их на воздухе? Напишите уравнения соответствующих реакций.

8. Сравните окислительные свойства катионов Cu^{2+} и Ag^+ в водных растворах. Какой из них восстанавливается на катоде при электролизе в первую очередь?

9. Каково влияние степени окисления металла на кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов меди и золота? Какое соединение золота называется «золотая кислота»?

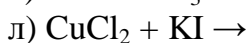
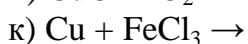
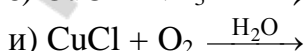
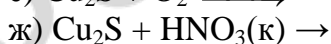
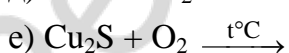
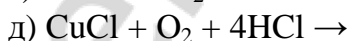
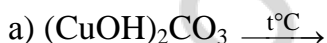
10. Какова среда водных растворов AgNO_3 ; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; $\text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4]$?

11. Оцените комплексообразующую способность катионов Ag^+ и Cu^{2+} .

12. Рассмотрите термическую устойчивость оксидов, гидроксидов и кислородсодержащих солей меди, серебра и золота. Напишите уравнения реакций термического разложения Ag_2O ; AgNO_3 ; Ag_2SO_4 ; CuO ; CuSO_4 ; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Au}(\text{OH})_3$; AuCl_3 .

13. Охарактеризуйте биологическую роль меди в процессах жизнедеятельности.

14. Закончите уравнения реакций, расставьте коэффициенты:



- н) $\text{AgNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$
 о) $\text{AgNO}_3 \xrightarrow{t^\circ\text{C}}$
 п) $\text{AgNO}_3 + \text{SnCl}_2 \rightarrow$
 р) $\text{Ag}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 с) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$
 т) $\text{Au} + \text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow$
 у) $\text{Au}(\text{OH})_3 \xrightarrow{t^\circ\text{C}}$
 ф) $\text{Au}_2\text{O}_3 \xrightarrow{t^\circ\text{C}}$

15. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

- а) $\text{Cu}_2\text{S} \xrightarrow{1} \text{CuO} \xrightarrow{2} \text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow{3} \text{CuCl} \xrightarrow{4} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$
 б) $\text{Cu}_2\text{O} \xrightarrow{1} \text{CuCl}_2 \xrightarrow{2} \text{CuO} \xrightarrow{3} \text{CuCl} \xrightarrow{4} \text{CuSO}_4$
 в) $\text{Ag} \xrightarrow{1} \text{Ag}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{2} \text{Ag}_2\text{O} \xrightarrow{3} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \xrightarrow{4} \text{Ag}_2\text{S}$
 г) $\text{Au} \xrightarrow{1} \text{AuCl}_3 \xrightarrow{2} \text{Au}(\text{OH})_3 \xrightarrow{3} \text{NaAuO}_2 \xrightarrow{4} \text{AuCl}_3 \xrightarrow{5} \text{Au}$

16. Медную пластинку массой 10 г опустили в раствор массой 200 г с массовой долей хлорида железа (III), равной 22 %. Через некоторое время масса пластинки уменьшилась вдвое. Чему равны массовые доли солей в образовавшемся растворе ?

Ответ: FeCl_3 — 9,1 %; FeCl_2 — 9,68 %; CuCl_2 — 5,15 %.

17. Смесь нитратов меди (II) и серебра общей массой 10,56 г прокалили до окончания реакций. Масса смеси образовавшихся твердых веществ оказалась равной 5,92 г. Чему равен общий объем (н. у.) смеси выделившихся газов?

Ответ: 2,46 дм³.

Экспериментальная работа

«Химические свойства соединений элементов IV группы»

Цель работы: изучить некоторые химические свойства элементов IV группы и их соединений.

Оборудование: пробирки, пипетки, спиртовка.

Реактивы: медь (стружка). Растворы: крахмала; азотной кислоты (2 н.; раствор с плотностью 1,4 г/см³); серной кислоты (2 н.; раствор с плотностью 1,84 г/см³); хлороводородной кислоты (2 н.; раствор с плотностью 1,19 г/см³); едкого натра или кали (2 н.); аммиака (2 н.; 25%-ный); сульфата меди (II) (0,5 н.; 0,1 н.); иодида калия (0,5 н.); тиосульфата натрия (0,5 н.); сульфита натрия (0,5 н.), нитрата серебра (0,1 н.); хлорида калия (0,5 н.); бромиды калия (0,5 н.); хромата калия (0,5 н.).

Опыт 1. Взаимодействие меди с разбавленными и концентрированными кислотами.

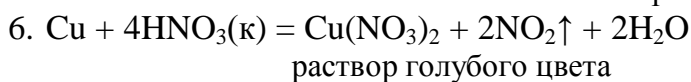
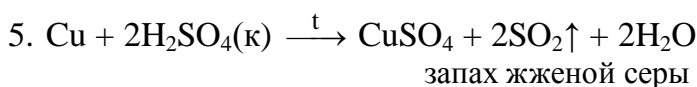
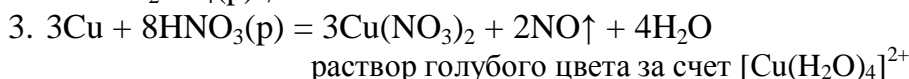
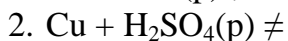
В три пробирки помещают по кусочку меди и прибавляют по 5–6 капель 2 н. растворов кислот: в первую — хлороводородной, во вторую — серной, в третью — азотной. Окрасился ли раствор в пробирках в сине-голубой цвет, характерный для иона Cu^{2+} ?

Проделывают аналогичный опыт с концентрированными кислотами — хлороводородной (плотность 1,19 г/см³), серной (плотность 1,84 г/см³) и азотной

(плотность 1,4 г/см³) без нагревания и при нагревании (*осторожно!*). С какими кислотами взаимодействует медь ?

При написании уравнения реакции взаимодействия меди с разбавленной азотной кислотой, считать, что азотная кислота восстанавливается до NO. Почему медь не взаимодействует с хлороводородной кислотой и с разбавленной серной кислотой ?

Написать уравнения реакций взаимодействия меди с концентрированными кислотами, считая, что концентрированная азотная кислота восстанавливается медью до диоксида азота, а серная — до диоксида серы.

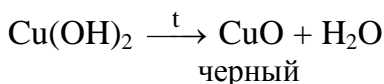
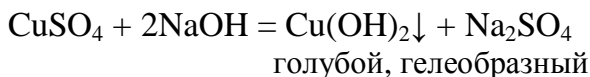


Опыт 2. Получение гидроксида меди (II) и исследование его свойств.

а) *Получение гидроксида меди (II) и разложение его при нагревании.*

Вносят в пробирку 3–4 капли раствора сульфата меди (II) и 2 н. раствора щелочи. Отмечают цвет выпавшего осадка гидроксида меди (II). *Осторожно* нагревают пробирку с полученным осадком. Как изменяется цвет осадка при превращении гидроксида меди (II) в оксид?

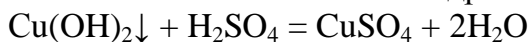
Записывают уравнения реакций образования гидроксида меди (II) и его разложения.



б) *Отношение гидроксида меди (II) к кислотам и щелочам*

Получают в двух пробирках гидроксид меди (II). К полученным осадкам прибавляют в одну пробирку 5–6 капель 2 н. раствора серной кислоты, в другую — столько же 2 н. раствора щелочи.

В каком случае происходит растворение осадка? Какой вывод можно сделать из этого опыта о свойствах гидроксида меди (II)?



$\text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow + \text{NaOH}(p) \neq$ возможна только с очень концентрированным раствором щелочи.

Опыт 3. Получение иодида меди (I).

Вносят в пробирку по 3 капли растворов сульфата меди (II) и иодида калия (0,5 н.). Отмечают образование осадка и окрашивание содержимого пробирки в желтый цвет. Доказывают с помощью раствора крахмала, что желто-коричневая окраска обусловлена выделением свободного йода.

Для определения цвета выпавшего осадка иодида меди (I) свободный йод, маскирующий своей окраской цвет осадка, переводят в бесцветный ион. С этой целью прибавляют в пробирку по каплям раствор сульфита натрия (0,5 н.) до исчезновения желтой окраски. *Осадок сохраняют для опыта 4а.*

Каков цвет иодида меди (I) ? Написать уравнения реакций:

– взаимодействия сульфата меди (II) с иодидом калия:

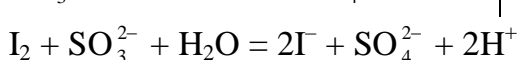
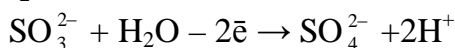
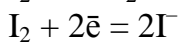
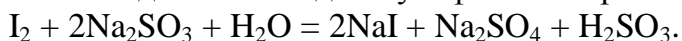


1) $\text{CuI}\downarrow$ — белый;

2) в сочетании с коричневым раствором йода создается впечатление образования осадка грязно-коричневого цвета;

3) поэтому к продуктам реакции добавляют раствор крахмала → появляется сине-черное окрашивание (качественная реакция на I_2);

– взаимодействия йода с сульфитом натрия в присутствии воды:



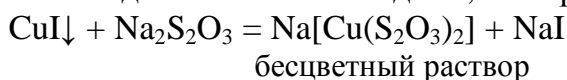
Исчезает желтый цвет, цвет осадка $\text{CuI}\downarrow$ белый.

Опыт 4. Комплексные соединения меди.

а) *Получение комплексного тиосульфата меди (I)*

В пробирку с осадком иодида меди (I), полученным в опыте 3, прибавляют несколько капель раствора тиосульфата натрия. Наблюдают полное растворение осадка, происходящее вследствие образования хорошо растворимого комплексного тиосульфата меди (I).

Записывают уравнение протекающей реакции, учитывая, что ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ являются монодентатными лигандами, а координационное число Cu^+ -иона равно 2.



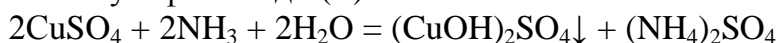
б) *Получение амминокомплекса меди (II)*

В пробирку с раствором сульфата меди (II) (2–3 капли) прибавляют по каплям 2 н. раствор аммиака до полного растворения осадка основной соли $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, выпавшего при добавлении первых капель раствора аммиака.

Отмечают окраску исходного раствора сульфата меди и раствора, получившегося после растворения осадка.

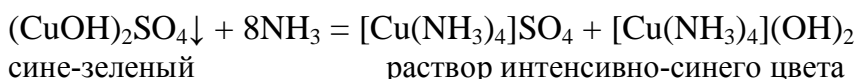
Записывают уравнения реакций:

– взаимодействия сульфата меди (II) с раствором аммиака с образованием основного сульфата меди (II):



голубой бесцветный сине-зеленый
раствор раствор

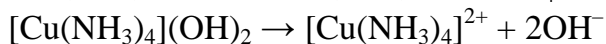
– растворения основного сульфата меди (II) в избытке аммиака с одновременным образованием комплексной соли и комплексного основания меди (II), учитывая, что координационное число Cu^{2+} равно 4;



сине-зеленый

раствор интенсивно-синего цвета

Какие ионы обуславливают окраску раствора, содержащего аммиокомплексы меди?



обуславливают синий цвет раствора

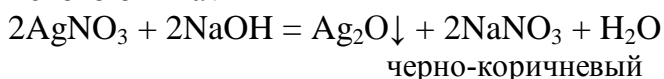
Какое основание сильнее: гидроксид меди (II) или гидроксид тетрааммин-меди (II)?

Сильнее *растворимый* комплексный гидроксид меди (II), чем нерастворимый гидроксид меди (II).

Опыт 5. Получение оксида серебра (I).

В пробирку с раствором нитрата серебра (3–4 капли) приливают несколько капель 2н. раствора гидроксида натрия до выпадения осадка оксида серебра. *Осадок Ag_2O сохраняют для опыта бб.*

Какое заключение о прочности гидроксида серебра можно сделать на основании этого опыта?



черно-коричневый

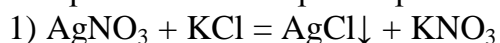
Опыт 6. Малорастворимые и комплексные соединения серебра.

а) Получение аммиокомплексов серебра (I)

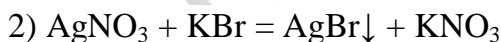
В четыре пробирки вносят по 2 капли раствора нитрата серебра. В одну пробирку добавляют 2 капли хлорида калия (0,5н.), во вторую — бромида калия (0,5н.), в третью — иодида калия (0,1н.), в четвертую — хромата калия K_2CrO_4 (0,5н.). Отмечают цвет выпавших осадков. Добавляют во все четыре пробирки по 3 капли **25%-ного** раствора аммиака. Осадки каких веществ практически полностью растворились в аммиаке? Одинаково ли активно идет взаимодействие хлорида, бромида и иодида серебра с аммиаком?

Записывают в молекулярном и ионном виде уравнение реакций:

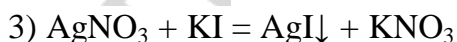
– образования малорастворимых солей серебра:



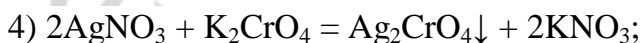
белый



светло-желтый

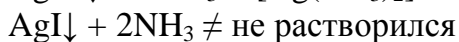
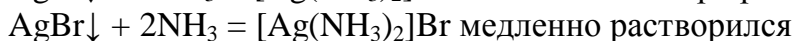


желтый



цвет?

– растворения хлорида, бромида и хромата серебра в аммиаке с образованием комплексных соединений, учитывая, что координационное число Ag^+ -иона равно 2.





На основании наблюдений и значений произведений растворимости галогенидов серебра объясняют различие их растворимости в аммиаке.

$$K_s (\text{AgCl}\downarrow) = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$K_s (\text{AgBr}\downarrow) = 6,0 \cdot 10^{-13}$$

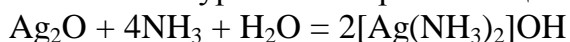
$$K_s (\text{AgI}\downarrow) = 1,1 \cdot 10^{-16}$$

$$K_s (\text{Ag}_2\text{CrO}_4\downarrow) = 1,1 \cdot 10^{-12}$$

б) *Получение комплексного основания серебра (I)*

К осадку оксида серебра, полученному в опыте 5, прибавляют по каплям 2 н. раствор аммиака. Наблюдают растворение осадка вследствие образования растворимого комплексного основания серебра.

Записывают уравнение протекающей реакции:



черно-коричневый бесцветный раствор

ГЛАВА 10 ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ IIВ ГРУППЫ

10.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ IIВ ПОДГРУППЫ

Электронная конфигурация атомов цинка, кадмия и ртути в основном состоянии $ns^2(n-1)d^{10}$. Цинк и кадмий в соединениях имеют степень окисления только +2, а ртуть — +1 и +2. Степень окисления ртути +1 объясняется образованием иона $(\text{Hg}^+ - \text{Hg}^+)^{2+}$; сокращенно Hg_2^{2+} , по донорно-акцепторному механизму между атомом ртути и ионом Hg^{2+} .

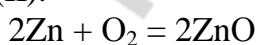
Цинк — это биогенный микроэлемент. Кадмий и ртуть — примесные элементы, высокотоксичные для организма.

Металлы (IIВ) группы встречаются в природе преимущественно в виде сульфидных руд: ZnS (вюрцит и сфалерит); CdS (гриконит); HgS (киноварь); а также ZnCO_3 (галмей, смитсонит). Ртуть встречается и в самородном виде.

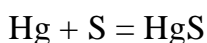
Все металлы II В группы легкоплавкие, а ртуть — единственный жидкий металл при обычных условиях. По подгруппе сверху вниз атомный радиус и относительная электроотрицательность металлов увеличиваются; а активность металлов и восстановительные свойства уменьшаются. Ртуть в ряду стандартных электродных потенциалов (РСЭП) расположена после водорода, поэтому имеет положительное значение стандартного электродного потенциала.

10.2. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА, КАДМИЯ И РТУТИ

Все металлы IIВ группы при сжигании на воздухе образуют оксиды металлов (II):

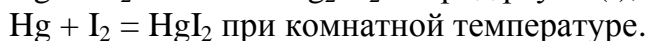
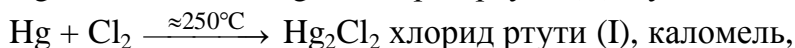


Все металлы окисляются серой, причем, ртуть при комнатной температуре:

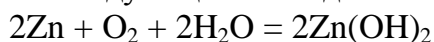


Эта реакция используется для связывания небольших количеств разлившейся ртути.

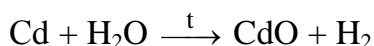
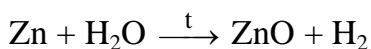
В реакциях с галогенами все металлы образуют галогениды. Ртуть образует галогениды с разными степенями окисления:



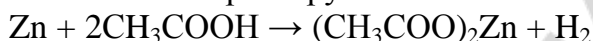
На воздухе цинк и кадмий медленно окисляются на поверхности:



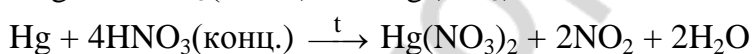
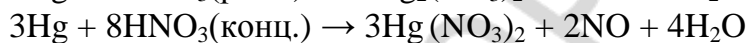
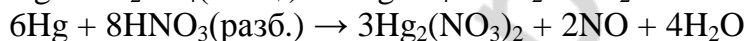
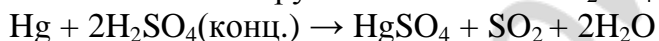
Поэтому, при обычных условиях цинк и кадмий не окисляются водой, однако при высоких температурах и цинк, и кадмий реагируют с водяным паром. Ртуть не взаимодействует с водой.



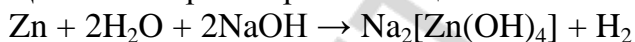
Цинк и кадмий легко окисляются кислотами, в которых единственным окислителем являются ионы $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$: HCl , H_2SO_4 разб., H_3PO_4 и т. д. Ртуть с такими кислотами не реагирует.



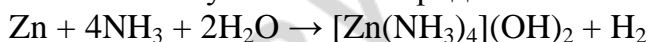
Все металлы IIВ группы окисляются H_2SO_4 концентрированной и HNO_3 .



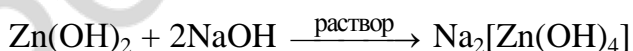
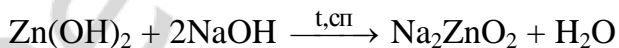
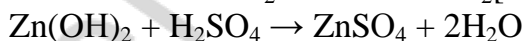
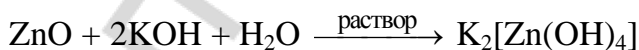
Цинк легко растворяется в щелочах:



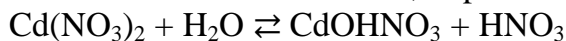
Цинк — это единственный d-элемент, который окисляется водным раствором аммиака в отсутствие кислорода:



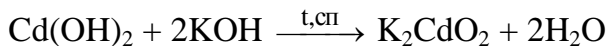
Оксид цинка ZnO и соответствующий ему гидроксид $\text{Zn}(\text{OH})_2$ имеют амфотерный характер:



Гидроксиды цинка и кадмия слабые основания, поэтому их соли подвергаются гидролизу по катиону:



Оксид кадмия CdO и соответствующий ему гидроксид Cd(OH)₂ имеют слабо амфотерный характер.

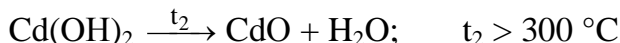
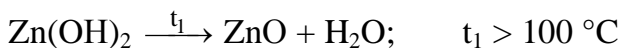


Комплекс образуется с очень концентрированным раствором щелочи, а при разбавлении раствора щелочи комплекс разрушается:

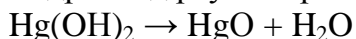


Оксиды ртути I и II (Hg₂O и HgO) — это основные оксиды.

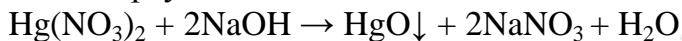
Гидроксиды цинка и кадмия разлагаются при высокой температуре.



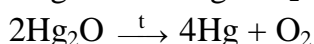
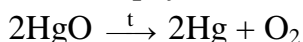
Гидроксид ртути II разлагается без нагревания в момент осаждения.



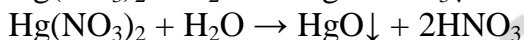
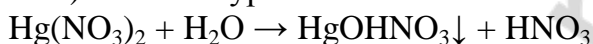
Поэтому из растворов солей ртути I и II при добавлении щелочей осаждаются оксиды ртути:



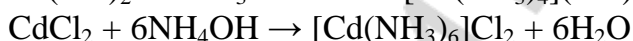
Оксиды ртути тоже термически неустойчивы:



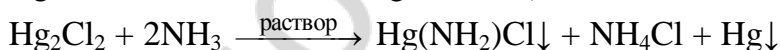
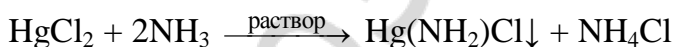
Одной из немногих растворимых солей ртути является нитрат, который в водном растворе в зависимости от условий подвергается гидролизу (рН раствора < 7) согласно уравнениям:



Все металлы IIВ группы хорошие комплексообразователи. Кроме гидросокомплексов цинк и кадмий образуют прочные аминокомплексы:



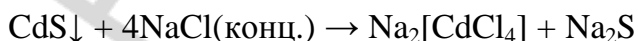
Устойчивость аминокомплексов уменьшается от цинка к ртути. Аминокомплексы ртути образуются только в присутствии солей аммония. В отсутствие солей аммония образуются амидопроизводные ртути.



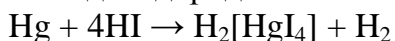
Обе реакции используются в химическом анализе для обнаружения ионов Hg²⁺ и Hg₂²⁺.

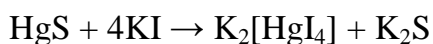
Устойчивость комплексов с галогенид-ионами возрастает от цинка к ртути и от хлора к йоду.

K₂[ZnI₄] малоустойчив в растворе (K_H = 9,3 · 10⁻³), скорее это двойная соль ZnI₂ · 2KI.

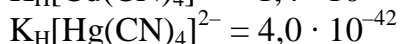
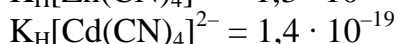
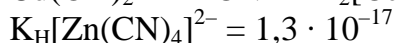
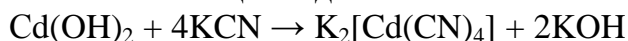


Комплекс Na₂[CdCl₄] более устойчив в растворе. Особая устойчивость комплексного иона [HgI₄]²⁻ (K_H = 1,5 · 10⁻³⁰) определяет возможность растворения ртути в йодоводородной кислоте:





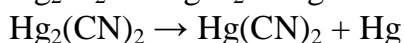
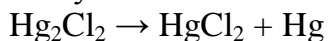
Устойчивость цианидных комплексов также возрастает от цинка к ртути.



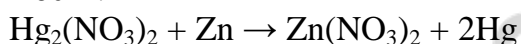
По физическим и химическим свойствам ртуть значительно отличается от цинка и кадмия. Кроме уже перечисленного, ртуть растворяет многие металлы, образуя твердые и жидкие сплавы — амальгамы. Единственным металлом, не образующим амальгаму, является железо. По этой причине ртуть перевозят в железной таре.

Галогениды и цианид ртути: (HgCl_2 , HgBr_2 , HgI_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$) являются соединениями молекулярного строения с ковалентными связями (особо прочная связь $\text{Hg}-\text{C}$). Эти соединения не электролиты и хорошо растворяются в неполярных растворителях.

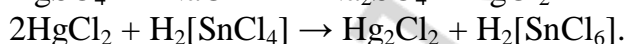
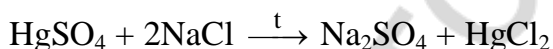
Соединения ртути I менее устойчивы, чем соединения ртути II. Ртуть в промежуточной степени окисления склонна к диспропорционированию:



Соединения ртути I проявляют окислительно-восстановительную двойственность.



Сулему (HgCl_2) и каломель (Hg_2Cl_2) получают с помощью приведенных ниже реакций.



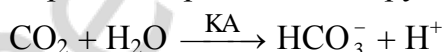
10.3. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ И МЕДИЦИНСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ IIВ ГРУППЫ

В организме взрослого человека в среднем содержится 1,8–2,3 грамм цинка, 50 мг кадмия, 13 мг ртути. Суточная потребность — 8–22 мг цинка.

Цинк входит в состав активных центров представителей всех шести классов ферментов, которые катализируют реакции: гидролиза; окисления; восстановления; переноса групп; конденсации; изомеризации.

Некоторые примеры цинк-содержащих ферментов приведены ниже.

Карбоангидраза катализирует реакцию:



При недостатке или полном отсутствии карбоангидразы гидратация CO_2 замедлилась бы в 10^7 раз, что нарушило бы нормальный газообмен и дыхание. Если в активном центре этого фермента ион цинка замещается на ион марганца II, карбоангидраза становится пероксидазой.

Карбоксипептидаза катализирует реакцию расщепления пептидной связи с карбонильного конца белка.

Алкогольдегидрогеназа катализирует окисление спиртов.

Помимо каталитической функции, ионы цинка выполняют структурную функцию: стабилизируют третичную структуру белка, ДНК, РНК.

Цинк-дефицитные состояния могут проявляться множеством симптомов из-за разнообразия функций ионов цинка.

Кадмий, ртуть и их соединения ядовиты, являются кумулятивными токсикантами с длительным периодом полувыведения, который для кадмия составляет 25 лет.

Ртуть и кадмий могут блокировать сульфгидрильные группы ферментов.

Отравление кадмием называется кадмиоз, а ртутью — меркуриализм.

Для лечения цинк-дефицитных состояний внутрь назначают глюконат цинка, аспартат цинка, поливитамины с микроэлементами.

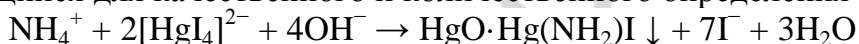
Наружно применяют мазь цинковую, пасту салицилово-цинковую, присыпку детскую (ZnO) как средства антисептического, вяжущего, подсушивающего, противовоспалительного действия.

Водный раствор (0,25 %) $ZnSO_4$ — глазные капли. $ZnCl_2$ используют для прижигания папиллом в стоматологии.

Для лечения кожных заболеваний ранее применяли желтую ртутную мазь (HgO), белую ртутную мазь ($HgNH_2Cl$), для дезинфекции — раствор сулемы (разведение 1 : 1000).

10.4. ПРИМЕНЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ПБ ГРУППЫ В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Известен реактив Несслера (щелочной водный раствор $K_2[HgI_4]$), используемый для качественного и количественного определения аммиака.



Образующийся красно-коричневый осадок свидетельствует о присутствии аммиака в растворе.

Основные вопросы темы:

1. Общая характеристика элементов ПБ группы и распространенность в природе.
2. Физико-химические свойства простых веществ.
3. Химические свойства соединений цинка, кадмия и ртути.
4. Биологическая роль и медицинское значение.

Тестовый самоконтроль

1. **Постоянную степень окисления в соединениях проявляют атомы элементов, символы которых:**
а) Zn и Fe; б) Zn и Hg; в) Zn и Cd; г) Zn и Be.
2. **Укажите число электронов на предпоследнем электронном слое в основном состоянии атома кадмия:**
а) 2; б) 18; в) 8; г) 6.
3. **Какие типы химической связи встречаются в солях ртути?**
а) металлическая; б) ковалентная; в) ионная.

4. Какие значения валентности и какие степени окисления характерны для указанных элементов? Как можно объяснить, почему они не проявляют степеней окисления больше +2?

5. Как изменяются восстановительные (металлические) свойства простых веществ в ряду Zn – Hg? Каковы общие химические свойства этих металлов и в чем их различие? Охарактеризуйте отношение металлов к воде, растворам кислот, щелочей и солей. Напишите уравнения соответствующих реакций.

6. Почему так сильно отличаются значения стандартных электродных потенциалов меди и цинка, хотя в таблице Периодической системы элементы Cu и Zn расположены рядом?

7. Как изменяются кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства оксидов и гидроксидов в ряду Zn – Hg? Напишите уравнения реакций, характеризующих амфотерные свойства оксида и гидроксида цинка.

8. Как изменяется термическая устойчивость оксидов, гидроксидов и солей кислородсодержащих кислот в ряду Zn – Hg? Напишите уравнения реакций, протекающих при добавлении избытка раствора NaOH к раствору $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; к раствору $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

9. Напишите уравнения реакций термического разложения $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$; HgSO_4 .

10. Как изменяется комплексообразующая активность катионов в ряду Zn^{2+} – Hg^{2+} ? Напишите уравнения реакций взаимодействия хлоридов цинка, кадмия и ртути (I и II) с концентрированным раствором аммиака. В каких условиях образуются аммиачные комплексы ртути?

11. Напишите уравнения реакции взаимодействия оксида ртути (II) с иодидом калия в водном растворе. Назовите полученное соединение.

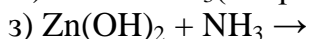
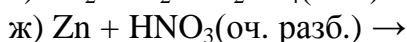
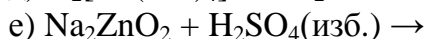
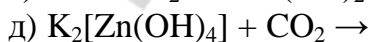
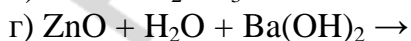
12. В чем заключается особенность электролитической диссоциации галогенидов цинка, кадмия и ртути (II)? Почему электропроводимость раствора HgCl_2 является очень низкой даже в разбавленных растворах?

13. Напишите уравнения реакций гидролиза нитратов цинка, кадмия и ртути (II) в растворах.

14. Охарактеризуйте биологическую роль соединений цинка, кадмия и ртути. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе со ртутью и ее соединениями? Какие способы дезактивации ртути Вы знаете?

15. Какие из соединений цинка, кадмия и ртути находят в применение в медицине? Что такое сулема, каломель, киноварь? Какое из этих веществ чрезвычайно ядовито, а какое совершенно не ядовито? Чем это можно объяснить?

16. Закончите уравнения реакций, расставьте коэффициенты:



- и) $\text{Zn(OH)}_2 + \text{Zn(NO}_3)_2 \rightarrow$
 к) $\text{ZnSO}_4 + \text{NH}_3(\text{нед.}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 л) $\text{ZnSO}_4 + \text{NH}_3(\text{изб.}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 м) $\text{ZnSO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 н) $\text{Cd(NO}_3)_2 \xrightarrow{t}$
 о) $\text{Cd} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{к}) \xrightarrow{t}$
 п) $\text{CdCl}_2 + \text{NH}_4\text{I}(\text{изб.}) \rightarrow$
 р) $\text{Hg} + \text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow$
 с) $\text{HgCl}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow$
 т) $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow$
 у) $\text{Hg(NO}_3)_2 \xrightarrow{t}$
 ф) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{KOH} \rightarrow$
 х) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{KOH} \rightarrow$
 ц) $\text{HgO} + \text{KI} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

17. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения

- а) $\text{Zn(OH)}_2 \xrightarrow{1} \text{Zn} \xrightarrow{2} \text{ZnOHNO}_3 \xrightarrow{3} \text{K}_2\text{ZnO}_2 \xrightarrow{4} \text{Zn(OH)}_2$
 б) $\text{Na}_2[\text{Zn(OH)}_4] \xrightarrow{1} \text{ZnO} \xrightarrow{2} (\text{ZnOH})_2\text{SO}_4 \xrightarrow{3} \text{Zn} \xrightarrow{4} \text{Na}_2\text{ZnO}_2$
 в) $\text{CdSO}_4 \xrightarrow{1} \text{Cd} \xrightarrow{2} [\text{Cd(NH}_3)_6]\text{SO}_4 \xrightarrow{3} \text{CdS} \xrightarrow{4} \text{Cd(OH)}_2$
 г) $\text{Hg} \xrightarrow{1} \text{HgSO}_4 \xrightarrow{2} \text{HgO} \xrightarrow{3} \text{HgCl}_2 \xrightarrow{4} \text{K}_2[\text{HgI}_4] \xrightarrow{5} \text{HgS}$

18. Рассчитайте массу цинка, который нужно добавить в раствор массой 100 г с массовой долей серной кислоты 19,6 % для получения раствора средней соли.

Ответ: 13 г; 28,6 %.

19. Смесь оксида и сульфида цинка общей массой 33,15 г поместили в раствор массой 200 г, содержащий избыток HCl. После окончания реакций образовался раствор, в котором массовая доля соли цинка равна 21,35 %. Вычислить значения массовых долей соединений цинка в исходной смеси.

Ответ: ZnO — 12,2 %; ZnS — 87,8 %.

20. Смесь цинка и кадмия растворили в разбавленной серной кислоте, в результате чего выделился газ объемом 6,72 дм³ (н.у.). Из образовавшегося раствора выделили смесь сульфатов общей массой 53,00 г. Вычислить массу исходной смеси металлов.

Ответ: 24,2 г.

Экспериментальная работа

«Химические свойства соединений элементов ПВ группы»

Цель работы: изучить некоторые химические свойства элементов подгруппы цинка и их соединений.

Оборудование: пробирки, пипетки, спиртовка.

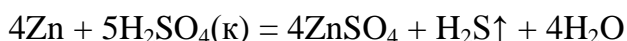
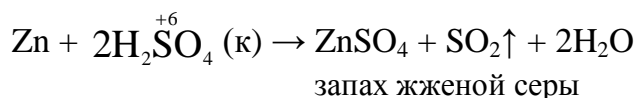
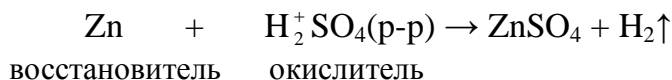
Реактивы: цинк (пыль и гранулированный); лакмус (нейтральный раствор); сульфат цинка; сульфат кадмия. Растворы: серной кислоты (2 н.; концентрированная кислота с плотностью 1,84 г/см³); хлороводородной кислоты (1 н.); едкого

натра (2 н.); аммиака (2 н.); сульфата кадмия (2 н.); сульфата цинка (2 н.); сульфида аммония (насыщенный); перманганата калия (0,1 М); дихромата калия (0,1 М).

Опыт 1. Растворение цинка в кислотах и щелочах.

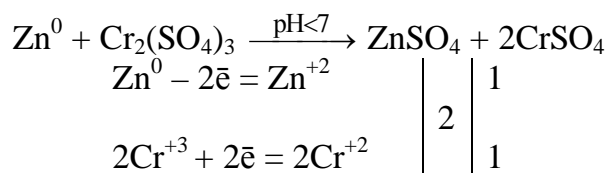
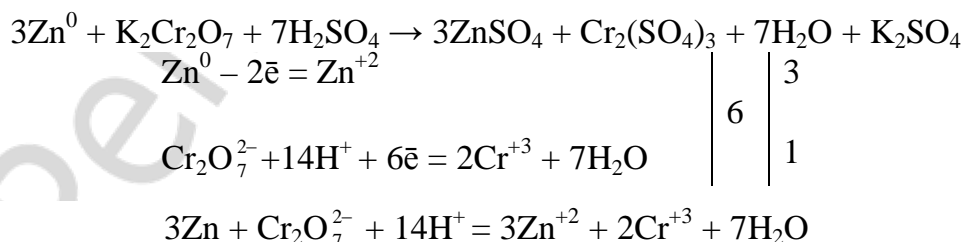
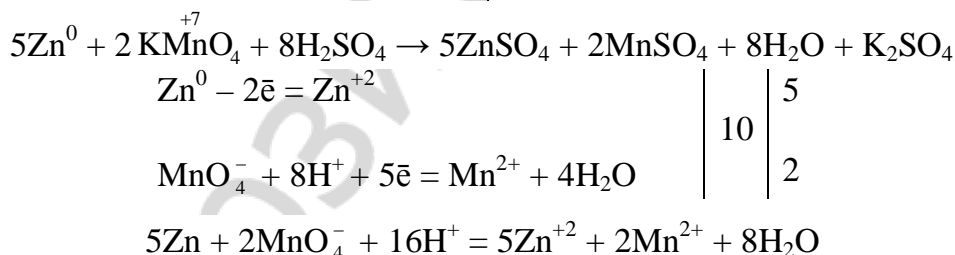
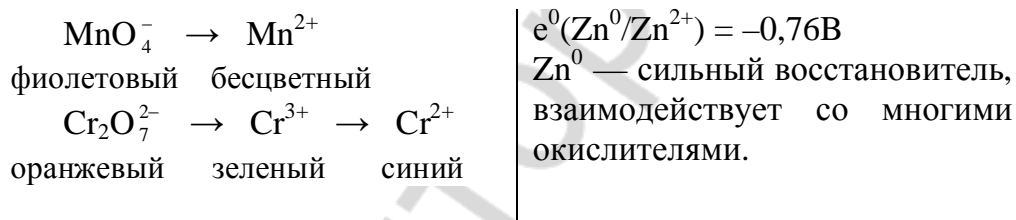
Наливают в пробирку 4–5 капель 2 н. раствора серной кислоты, добавляют 1 микрошпатель цинковой пыли и слегка подогревают. То же проделывают с концентрированной серной кислотой (плотность 1,84 г/см³) и по запаху определяют выделение сернистого газа.

Описывают наблюдаемое. Почему разбавленная и концентрированная H₂SO₄ по-разному реагирует с цинком? Какой атом и в какой степени окисления является окислителем в том и другом случае?



Опыт 2. Восстановительные свойства цинка.

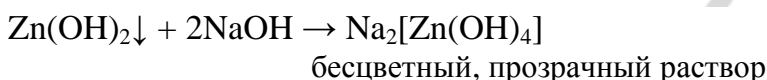
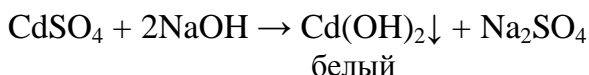
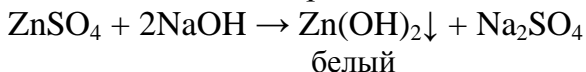
Кусочки цинка опускают в две пробирки, содержащие соответственно подкисленные серной кислотой растворы перманганата калия KMnO₄ и дихромата калия K₂Cr₂O₇. Происходит изменение окраски растворов за счет восстановления ионов:



Опыт 3. Гидроксиды цинка и кадмия и их свойства.

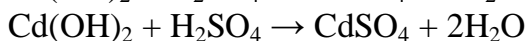
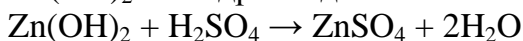
Наливают в две пробирки по 3–4 капли раствора соли цинка, а в две другие — столько же раствора соли кадмия. В каждую пробирку добавляют по каплям 2 н. раствор едкой щелочи до появления белых студенистых осадков. Испытывают отношение полученных гидроксидов к кислотам и щелочам.

Какой вывод можно сделать о свойствах гидроксидов цинка и кадмия? Записывают уравнения реакций в молекулярной и ионной форме. Объясняют различие в свойствах гидроксидов.



$\text{Cd(OH)}_2\downarrow + \text{NaOH(p-p)} \neq$ реакция комплексообразования возможна только с очень концентрированным раствором щелочи.

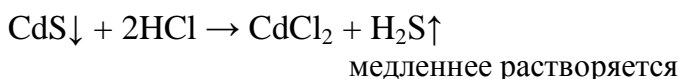
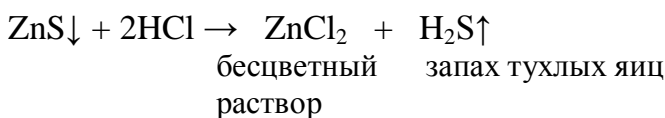
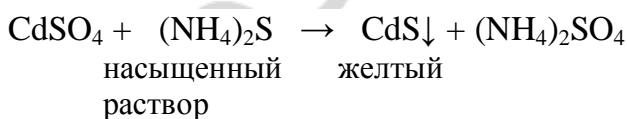
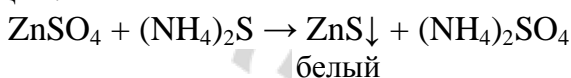
Cd(OH)_2 — гидроксид со *слабыми* амфотерными свойствами



Опыт 4. Сульфиды цинка и кадмия.

В две пробирки, в одной из которых содержится 3–4 капли раствора соли цинка, а в другой — столько же раствора соли кадмия, добавляют по 2–3 капли *насыщенного* раствора сульфида аммония. Отмечают цвет образовавшихся осадков и добавляют в каждую пробирку по одной капле 1 н. хлороводородной кислоты. Какой из сульфидов более растворим в кислоте?

Пользуясь правилом произведений растворимости (K_s), объясняют различную растворимость сульфидов цинка и кадмия в кислоте. Записывают уравнения реакций.

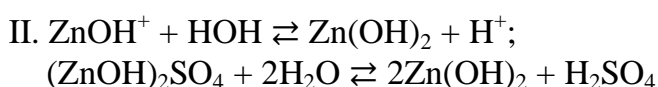
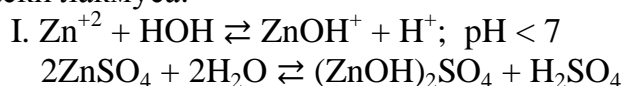


$$K_s(\text{ZnS}) = 1,6 \cdot 10^{-24}$$
$$K_s(\text{CdS}) = 7,9 \cdot 10^{-27}$$

Чем меньше K_s осадка, тем труднее он растворяется

Опыт 5. Гидролиз солей цинка и кадмия.

Помещают в одну пробирку несколько кристалликов соли цинка, в другую — столько же соли кадмия и растворяют их в 1–2 каплях воды. Добавляют в каждую пробирку по 2–3 капли раствора лакмуса и слегка подогревают. В третью пробирку наливают 2–3 капли раствора лакмуса и 1–2 капли воды и сравнивают цвет содержимого этой пробирки с окраской полученных растворов. На какую реакцию среды указывает окраска лакмуса в растворах солей? Записывают в молекулярной и ионной форме уравнения процессов, вызывающих изменение окраски лакмуса.

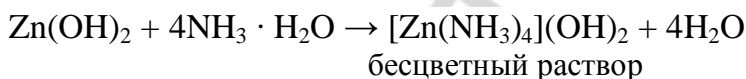
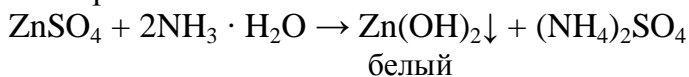


По второй стадии гидролиз практически не идет. В растворах солей $\text{pH} < 7$ (кислая среда) и цвет лакмуса — розовый (красный).

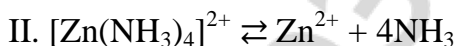
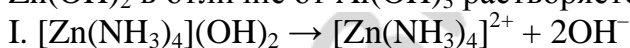
Опыт 6. Комплексные соединения цинка и кадмия.

Помещают в пробирку 1 каплю раствора соли цинка и добавляют 2 капли 2н. раствора аммиака. Осадок какого вещества образовался? К полученному осадку приливают по каплям избыток раствора аммиака до растворения осадка.

Записывают уравнения реакций, считая, что характерным координационным числом иона комплексобразователя является 4. Записывают уравнение диссоциации полученного комплексного соединения и комплексного иона, а также выражение константы нестойкости.



Zn(OH)_2 в отличие от Al(OH)_3 растворяется в избытке раствора аммиака.



$$K_{\text{H}}([\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}) = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}}$$

$\text{Cd(OH)}_2\downarrow$ не растворяется ни в щелочи, ни в аммиаке.

ГЛАВА 11 ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ IIIА ГРУППЫ

11.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ IIIА ГРУППЫ

Группа IIIА таблицы Менделеева состоит из пяти элементов: бора, алюминия, галлия, индия, таллия. Электронная формула внешнего валентного уровня: ns^2np^1 .

На предвнешнем энергетическом уровне у бора 2 электрона, у алюминия — 8, а у Ga, In, Tl — 18 электронов.

Электронное строение этих элементов характеризуется наличием лишь одного неспаренного электрона на внешнем р-уровне, вследствие чего они должны были бы проявлять валентность, равную единице. Однако такие соединения неустойчивы (за исключением Tl). Алюминий образует такие соединения только в газовой фазе при высокой температуре (например, AlCl).

Для этих элементов более характерна валентность, равная III. Три неспаренных электрона появляются за счет перехода при возбуждении одного s-электрона в свободную ячейку р-подуровня.

Бор образует собственные минералы и добывается в довольно больших количествах. Бор встречается в природе только в связанном состоянии. Основные минералы-бораты: $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ — бура, H_3BO_3 — борная кислота (сассолин), нитрид бора — BN.

Алюминий — это третий по относительному содержанию элемент земной коры. Наибольшее значение имеют боксит $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ и криолит Na_3AlF_6 . Распространенным глинистым минералом является каолинит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$.

Остальные элементы группы относятся к мало распространенным. Элементы галлий, индий, таллий относятся к рассеянным элементам, не образующим практически значимых месторождений собственных минералов.

Радиусы атомов сверху вниз в подгруппе увеличиваются, но атом галлия является «выпадающей точкой» на этой прямой (табл. 11.1). Причиной этого феномена является d-сжатие: именно у атома галлия появляется полностью заполненный предвнешний d-подуровень, электроны которого экранируют заряд ядра хуже, чем р-электроны и, особенно, s-электроны.

Таблица 11.1

Общая характеристика элементов IIIА группы

Свойства элементов	B	Al	Ga	In	Tl
Содержание в земной коре, %	$6 \cdot 10^{-4}$	6,6	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$
Атомный радиус, нм	0,083	0,143	0,122	0,166	0,171
Ионный радиус Э^{3+} , нм	0,027	0,054	0,061	0,08	0,089
Энергия ионизации, $\text{Э}^0 \xrightarrow{-e} \text{Э}^+$, эВ	8,298	5,986	5,998	5,786	6,108
Электроотрицательность	2,04	1,61	1,81	1,78	2,04
Степень окисления	-3, +3	+3	+3	+3	+1,+3

Элементы IIIА группы характеризуются преобладанием металлических свойств, несколько ослабленных вследствие появления валентного электрона на

p-подуровне и уменьшения атомных радиусов. В группе IIIA неметаллом является только бор. Металлический характер группы в целом связан с дефицитом валентных электронов. Этим обусловлено также проявление кислотных свойств не только неметаллом бором, но и металлами: алюминием, галлием и индием.

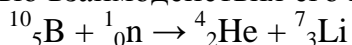
При этом металлические свойства p-элементов IIIA группы слабее, чем у соответствующих элементов главной подгруппы s-элементов, особенно IA группы.

Характерная степень окисления элементов IIIA группы равна +3. Однако с увеличением массы (сверху вниз) появляются и более низкие степени окисления: для таллия наиболее устойчивы состояния, в которых степень окисления равна +1, так как участие внешних s^2 электронов в образовании связей понижается. Электронная пара bs^2 у таллия особенно инертна. Для бора встречается степень окисления, равная -3 (с металлами).

Рост энергий ионизации (табл. 11.1) при переходе от In к Tl является результатом как d-, так и f-сжатия, приводящих к усилению взаимодействия валентных электронов с ядром атома.

11.2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Относительно невысокое содержание бора в земной коре объясняется легкостью взаимодействия его ядер с нейтронами:

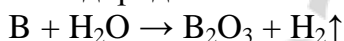


В простом веществе атомы бора объединяются в группы по 12 атомов, образуя икосаэдры — двадцатигранники. Различная упаковка икосаэдров в кристаллах обуславливает возникновение ряда разновидностей простого вещества.

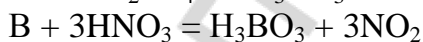
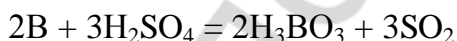
Бор известен в аморфной (коричневой) и кристаллической (черной) формах.

В обычных условиях бор (подобно кремнию) весьма инертен и непосредственно взаимодействует только с фтором; при нагревании (400–700 °C) окисляется кислородом, серой, хлором и даже азотом (выше 1200 °C). С водородом бор не взаимодействует.

Бор взаимодействует и со сложными веществами. Вода не действует на бор без нагревания, а при нагревании до 550 °C бор окисляется парами воды с выделением водорода:

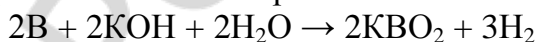


Бор из минеральных кислот водород не вытесняет. Концентрированные серная и азотная кислоты окисляют бор при нагревании до борной кислоты:

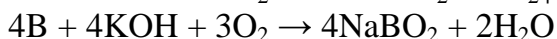
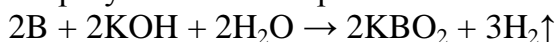


Кипящие соляная и плавиковая кислота на него не действуют.

Аморфный бор растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием метаборатов:



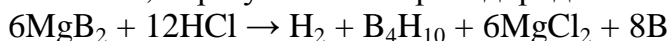
Кристаллический бор при сплавлении со щелочами в присутствии окислителей образует соли — бораты:



Во всех случаях кристаллический бор химически менее активен, чем аморфный. В химических реакциях бор чаще выступает как восстановитель.

С металлами бор образует бориды переменного состава. В зависимости от условий один и тот же металл образует бориды разного состава.

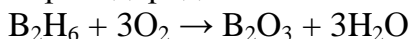
Большинство боридов d- и f-элементов очень тверды и химически устойчивы. Бориды s-элементов химически активны, в частности, разлагаются под действием кислот, образуя смеси бороводородов:



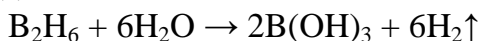
Необычным классом соединений являются бороводороды или бораны. Выделены в свободном состоянии гидриды бора состава B_nH_{n+4} и B_nH_{n+6} .

Простейшее соединение трехвалентного бора с водородом BH_3 не существует, и вместо него образуется димер (диборан) B_2H_6 . Образование димера объясняется дефицитом электронов у атома бора, т. к. на четыре валентные орбитали бора ($2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$) приходится только три валентных электрона.

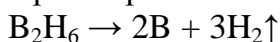
Бороводороды химически очень активны, на воздухе самовоспламеняются:



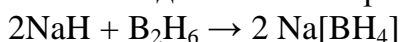
Как и кремневодороды, бороводороды гидролизуются с выделением водорода:



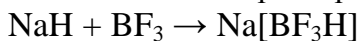
При нагревании бораны разлагаются:



Будучи кислотными, бинарные соединения бора (III) при взаимодействии с основными соединениями образуют анионные комплексы:



тетрагидроборат натрия

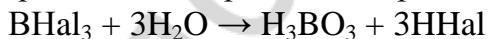


фторгидроборат натрия

Комплексный ион имеет тетраэдрическое строение.

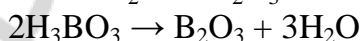
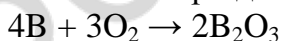
Галогениды бора (галиды) — это электронодефицитные соединения, т. к. атом бора имеет свободную валентную орбиталь. Галиды — сильные акцепторы электронной пары, отличаются высокой реакционной способностью, проявляют кислотный характер.

Кислотная природа тригалидов бора проявляется при их гидролизе, который протекает необратимо с образованием кислот:



Вследствие этого BCl_3 и BBr_3 во влажном воздухе дымят, взаимодействие BI_3 с водой протекает со взрывом.

Оксид бора B_2O_3 образуется при взаимодействии бора с кислородом при нагревании или при дегидратации борной кислоты (прокаливании):

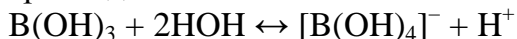


Как кислотный оксид B_2O_3 энергично взаимодействует с водой с образованием борной кислоты H_3BO_3 .

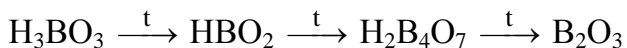
Ортоборная кислота — белое кристаллическое вещество, мало растворимо в воде, имеет слоистую кристаллическую решетку, в которой молекулы связаны

в плоские слои за счет водородных связей. В твёрдом состоянии борная кислота представляет собой чешуйки, жирные на ощупь.

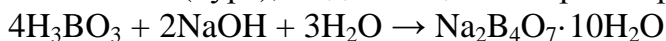
Ортоборная кислота — очень слабая, одноосновная. В отличие от обычных кислот ее кислотные свойства проявляются не за счет отщепления протона, а за счет присоединения OH^- -ионов:



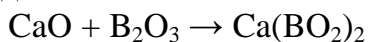
При нагревании ортоборная кислота теряет воду, переходя в полимерные метабораты водорода, а затем в тетрабораты и, наконец, в оксид бора:



При нейтрализации ортоборной кислоты щелочью образуется соль тетраборной кислоты (бура), выделяющаяся из раствора в виде кристаллогидрата:



Метабораты получают сплавлением оксида бора или ортоборной кислоты с оксидами металлов:

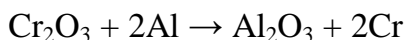


11.3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

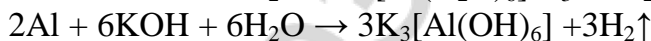
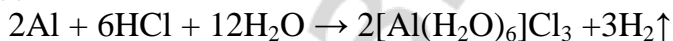
При обычных условиях алюминий окисляется кислородом и покрывается прочной тончайшей оксидной пленкой Al_2O_3 , которая ослабляет металлический блеск алюминия и делает алюминий устойчивым в атмосферных условиях.

При нагревании алюминий реагирует с серой, азотом, углеродом, фосфором; с водородом этот металл непосредственно не взаимодействует.

Алюминиевый порошок восстанавливает многие металлы из оксидов (железо, марганец, хром и т. д.). Эти реакции сопровождаются выделением большого количества теплоты, а металлы восстанавливаются из оксидов в расплавленном состоянии.

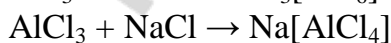
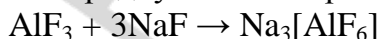


Алюминий растворяется в растворах кислот и щелочей, образуя катионные и анионные комплексы. Окисление алюминия сопровождается выделением водорода.



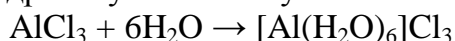
Сильно разбавленные, а также концентрированные азотная и серная кислоты на алюминий не действуют. Под воздействием концентрированных кислот он пассивируется с образованием защитной пленки.

Алюминий, как и бор, — элемент с дефицитом электронов. Алюминий (+3) ведет себя как акцептор электронной пары. Наличием свободного 3d-подуровня обусловлена возможность проявления координационного числа 6 (а не только 4). С лигандом F^- образуется шестикоординационный комплекс, а с лигандом Cl^- большого радиуса — четырехкоординационный комплекс:



Галогениды (галиды) алюминия — бесцветные кристаллические вещества. В отличие от типичных солей галиды алюминия (кроме AlF_3) — весьма реакционноспособные вещества. Их взаимодействие с водой сопровождается значи-

тельным выделением тепла. При этом они сильно гидратируются и подвергаются гидролизу по катиону.



Более прочные связи, чем кислород, с алюминием образует фтор. Поэтому фторид алюминия нерастворим в воде и не гидролизуется.

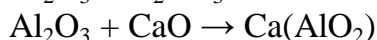
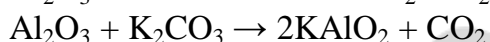
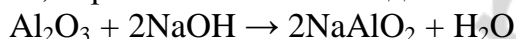
Из-за дефицита электронов молекулы соединений алюминия могут давать димеры, соединяясь по две молекулы. Хлорид алюминия в газообразном состоянии (~ 180 °С) состоит из молекул $(\text{AlCl}_3)_2$, или Al_2Cl_6 .

Наиболее многочисленны соединения алюминия, в которых он связан с кислородом. Такими соединениями являются оксид и гидроксид алюминия, соли кислородсодержащих кислот, кристаллогидраты любых солей, природные алюмосиликаты.

Оксид алюминия Al_2O_3 известен в виде нескольких модификаций (α - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3).

Наиболее устойчивой кристаллической формой является α - Al_2O_3 (ромбоэдрическая решетка). Эта модификация встречается в земной коре в виде минерала корунда, который часто содержит примеси, придающие ему окраску. Прозрачные окрашенные кристаллы — рубин (красный — примесь Cr^{3+}) и сапфир (синий — примесь Ti^{4+} , Fe^{3+} , Fe^{2+}) — драгоценные камни.

Кристаллические модификации Al_2O_3 химически очень стойки, не взаимодействуют с водой и кислотами. Разрушаются они лишь при сплавлении со щелочами, карбонатами или оксидами с образованием метаалюминатов:



Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ представляет собой типичное амфотерное вещество. Свежеполученный гидроксид алюминия легко растворяется и в кислотах, и в щелочах. В зависимости от среды образуются комплексные катионы или анионы:



Взаимодействие с кислотами и щелочами сопровождается образованием солей алюминия (в кислой среде) или гидроксоалюминатов щелочных металлов (в щелочной среде).

При сплавлении гидроксида алюминия со щелочами образуется метаалюминат: $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \xrightarrow{t} \text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Соли алюминия и кислородсодержащих кислот растворимы в воде. Исключение составляет алюминий фосфат AlPO_4 , который может накапливаться в миокарде, вызывая нарушения ритма сердечной деятельности. Усвоение фосфора организмом уменьшается в присутствии катионов Al^{+3} вследствие образования в кишечнике малорастворимого алюминий фосфата. Это обстоятельство нужно учитывать при назначении препаратов алюминия.

Из кислых растворов выделяются кристаллогидраты соответствующих солей алюминия с различным содержанием молекул воды: $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и др.

Алюминий образует двойные соли, относящиеся к семейству квасцов. Это двойные сульфаты, содержащие одновременно равное число однозарядных и трехзарядных катионов. Все квасцы кристаллизуются из растворов с одним и тем же числом молекул воды.



Гидрид алюминия (алан) AlH_3 — порошкообразный полимер, его получают косвенным путем, например, действием AlCl_3 на эфирные растворы гидридоалюминатов: $3\text{Li}[\text{AlH}_4] + \text{AlCl}_3 \rightarrow 4\text{AlH}_3 + 3\text{LiCl}$.

Алан — белый порошок, который при нагревании легко разлагается с выделением водорода: $2\text{AlH}_3 \rightarrow 2\text{Al} + 3\text{H}_2$.

11.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛЛИЯ, ИНДИЯ И ТАЛЛИЯ

Галлий, индий и таллий образуют все характерные для металлов химические соединения. Оксиды и гидроксиды галлия (+3) и индия (+3) амфотерны, так же как и соответствующие соединения алюминия.

Таллий существенно отличается от галлия и индия. Соединения таллия (+3) имеют сильные окислительные свойства. Для таллия более характерна степень окисления +1.

Подобно алюминию, галлий и индий на воздухе покрываются оксидной пленкой, но менее прочной, чем алюминий. Таллий же медленно окисляется.

Рассматриваемые металлы расположены в ряду напряжений до водорода. Галлий и индий растворяются в разбавленных кислотах (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) с образованием солей трехвалентных элементов (как алюминий). Таллий при взаимодействии с кислотами образует производные таллия (I). В соляной и серной кислотах он пассивируется за счет образования нерастворимых в воде TlCl и Tl_2SO_4 . Растворяется таллий лишь в кислотах-окислителях.

Соединения таллия (I) обладают основными свойствами, таллий со щелочами не взаимодействует. Соли таллия (I) гидролизу не подвергаются.

11.5. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В МЕДИЦИНЕ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ IIIА ГРУППЫ

По содержанию в организме человека элементы IIIА группы относятся к микроэлементам.

Бор концентрируется главным образом в легких, щитовидной железе, селезенке, печени, мозге, сердечной мышце. Биологическое действие бора еще недостаточно изучено. Известно, что бор входит в состав зубов и костей, очевидно, в виде труднорастворимых солей борной кислоты с катионами металлов.

Употребление пищевых продуктов с большим содержанием бора нарушает в организме обмен углеводов и белков, что приводит к возникновению эндемических кишечных заболеваний — энтеритов.

Борная кислота применяется в медицине как противомикробное средство при некоторых заболеваниях кожи и слизистых оболочек. Высокая растворимость борной кислоты в липидах обеспечивает быстрое проникновение ее в клетки через липидные мембраны. В результате происходит свертывание белков (денатурация) цитоплазмы микроорганизмов и их гибель.

Борная кислота долгое время считалась абсолютно безвредным веществом и широко применялась в растворах, мазях, в том числе в педиатрической практике. Позднее было установлено, что борная кислота легко всасывается и затем концентрируется в мозге, печени и жировой ткани. После того как была установлена связь между возникающими осложнениями и применением борной кислоты, ее применение ограничили, но не запретили.

Как антисептик широко применяют буру — кристаллогидрат натрия тетрабората. Фармакологическое действие препарата обусловлено гидролизом соли с выделением борной кислоты.

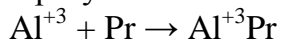
Алюминий концентрируется главным образом в сыворотке крови, легких, печени, костях, ногтях, волосах, входит в структуру нервных оболочек мозга человека.

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

Избыток алюминия в организме тормозит синтез гемоглобина, так как благодаря довольно высокой комплексообразующей способности алюминий блокирует активные центры ферментов, участвующих в кроветворении.

Лекарственные средства, содержащие алюминий, применяются не только наружно (алюминиево-калиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в качестве вяжущего средства для полосканий, промываний; $Al(CH_3COO)_3$ в составе жидкости Бурова), но и перорально (гидроксид алюминия — средство, снижающее кислотность желудочного сока).

Фармакологическое действие солей алюминия основано на том, что ионы Al^{+3} образуют с белками (протеинами Pr) комплексы, выпадающие в виде гелей:



Это приводит к гибели микробных клеток и снижает воспалительную реакцию.

Как гидроксид алюминия, так и его соли используются в качестве адьювантов для белковых и пептидных вакцин: антигены, связанные с помощью геля, поступают в организм постепенно, обеспечивая более качественную выработку иммунного ответа.

Следует иметь в виду, что соединения алюминия достаточно широко используются и в косметических средствах: стеарат и силикаты алюминия как наполнители пудр и паст, кристаллогидрат хлорида алюминия входит в состав практически всех дезодорантов.

Алюминий оксид — составная часть зубоврачебных цементов — «цемента для фиксации несъемных протезов», коронок, мостов. При потреблении напитков (например, «Фанта») и пищи с повышенной кислотностью такие цементы довольно быстро разрушаются.

В настоящее время нет достоверных сведений о существовании каких-либо организмов, нуждающихся в алюминии, появилась тенденция относить алюминий к умеренно токсичным элементам.

Что касается галлия, индия и таллия, то токсичность этих элементов увеличивается от галлия (малотоксичный элемент) к таллию (высокотоксичный эле-

мент). Соединения галлия и индия с медицинскими целями не применяются. Для лечебной депиляции (удаления волос) в медицине используется таллиевый пластырь, содержащий ацетат таллия.

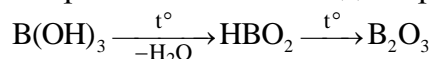
Таллий накапливается некоторыми растениями (свекла, шпинат, цикорий) и животными, преимущественно морскими (медузы, морские звезды). Повышенная концентрация соединений наблюдается вокруг крупных металлургических предприятий. Токсикоз выражается в поражении центральной нервной системы (ЦНС).

Таллий в организме человека находится преимущественно в виде свободных ионов. Токсичность таллия связывают, предположительно, со способностью его ионов замещать близкие по ионному радиусу ионы калия. Одним из симптомов отравления таллием является выпадение волос (алопеция).

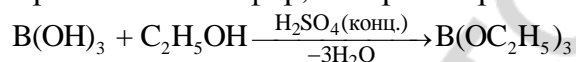
11.6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ III А ГРУППЫ В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Кислота борная является слабой одноосновной кислотой. Водный раствор имеет слабокислую реакцию. Кислотные свойства кислоты борной усиливаются при ее взаимодействии с полиолами (например, с глицерином), что используется в ее анализе.

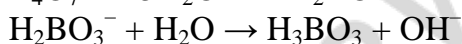
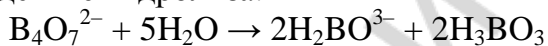
При прокаливании кислоты борной наблюдается появление характерной стеклообразной массы оксида бора (B_2O_3):



С этанолом борная кислота в присутствии концентрированной H_2SO_4 образует борноэтиловый эфир, который горит пламенем с характерной зеленой каймой:



Натрия тетраборат при растворении в воде дает щелочную реакцию среды вследствие гидролиза:



Гидроксид алюминия — типичный амфотерный гидроксид, при взаимодействии с водными растворами щелочей образующий гидроксиалюминаты:



При взаимодействии гидроксида алюминия с нитратом кобальта образуется тенарова синь:



Основные вопросы темы:

1. Общая характеристика элементов III А группы.
2. Химические свойства бора и его соединений.
3. Химические свойства алюминия и его соединений.
4. Химические свойства галлия, индия и таллия и их соединений.
5. Биологическая роль и использование в медицине соединений III А группы.
6. Использование соединений III А группы в фармацевтическом анализе.

Тестовый самоконтроль

- Какой раствор нельзя кипятить в алюминиевом сосуде?**
а) NaNO_3 ; б) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; в) Na_2CO_3 ; г) KCl .
- В виде какого соединения получится бор при его взаимодействии с концентрированной азотной кислотой?**
а) $\text{B}(\text{NO}_3)_3$; б) B_2O_3 ; в) $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$; г) H_3BO_3 .
- Укажите число веществ, с которыми реагирует как алюминий, так и его оксид: водород, едкий натр, вода, негашеная известь, концентрированная азотная кислота, углекислый газ, концентрированная серная кислота, гашеная известь:**
а) 4; б) 8; в) 3; г) 6.
- Выберите пары схем реакций, в которых в обоих химических превращениях может получиться алюминий гидроксид (второй реагент взят в избытке):**
а) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t}$ и $\text{Al}_4\text{C}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
б) $\text{Al}_2\text{S}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ и Al амальгама + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$
в) $\text{AlCl}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$ и $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] + 3\text{HCl} \rightarrow$
г) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ и $\text{AlCl}_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- Отметьте все верные утверждения:**
а) все высшие оксиды и гидроксиды элементов IIIA группы являются амфотерными и нерастворимыми в воде;
б) как алюминий гидроксид, так и олово(II) гидроксид диссоциируют в воде ступенчато с образованием в качестве анионов только гидроксид-ионов;
в) для более полного осаждения алюминий гидроксида из водных растворов солей лучше использовать не растворы щелочей, а раствор гидрата аммиака;
г) из металлов, относящихся к р-электронным семействам, только металлы III-A группы образуют оксиды состава E_2O_3 .
- Укажите число характеристик, которые верно отражают свойства простого вещества алюминия:**
 - самый распространённый металл в земной коре;
 - относится к р-электронному семейству;
 - входит в состав как корунда, так и карборунда;
 - в своих соединениях проявляет постоянную степень окисления;
 - лёгкий, легкоплавкий металл;
 - имеет меньшую энергию ионизации, чем барий и магний;
 - коррозионно-устойчивый металл с хорошей электрической проводимостью;
 - используется в алюмотермии для получения амальгам;а) 3; б) 4; в) 5; г) 6.
- Между собой взаимодействуют вещества в парах:**
а) $\text{Al}(\text{OH})_3$ и KNO_3 ; в) NaAlO_2 и HNO_3 ;
б) B_2O_3 и H_2O ; г) $\text{B}(\text{OH})_3$ и NaOH .
- Укажите формулы веществ, с которыми при определенных условиях реагирует диборан:**
а) O_2 ; б) KMnO_4 ; в) H_2O ; г) NaN .

9. Укажите формулы веществ, которые образуются при сплавлении оксида бора со щелочами:

а) KBO_2 ; б) NaBO_2 ; в) K_3BO_3 ; г) NaBO_3 .

10. При взаимодействии алюминия с магнетитом получено 1 моль железа. Чему равна масса полученного при этом оксида алюминия?

а) 51; б) 5,1; в) 45,3; г) 43,5.

Ответы: 1 — б, в; 2 — г; 3 — в; 4 — а, б, в; 5 — б, в; 6 — а; 7 — б, в, г; 8 — а, в, г; 9 — а, б; 10 — в.

Задачи и упражнения

1. Какой объем 1М раствора NaOH надо затратить для нейтрализации 200 г 3%-ного раствора борной кислоты, если продуктом реакции является $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$?

Ответ: 0,048 дм^3 .

2. Определите максимальную массу натрий гидроксида, способную вступить во взаимодействие с раствором, содержащим 3,42 г алюминий сульфата.

Ответ: 4,8 г.

3. Определите массу осадка, образующегося при сливании раствора, содержащего 14 г NaOH , и раствора, содержащего 13,35 г AlCl_3 .

Ответ: 6,47 г.

4. Смесь железа и алюминия обработали соляной кислотой и получили 30,35 г смеси хлоридов. Такую же массу исходной смеси металлов обработали избытком разбавленной серной кислоты и получили 37,40 г смеси сульфатов. Найдите массу алюминия в смеси.

Ответ: 2,7 г.

5. $\text{BH}_3 \rightarrow \text{B}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{KBO}_2$

6. $\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

7. $\text{Al} \rightarrow \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{NaAlO}_2 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$

8. $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{KAlO}_2$

Экспериментальная работа

«Изучение химических свойств элементов III A группы»

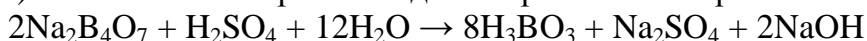
Цель работы: ознакомиться с реакциями элементов III A группы и влиянием различных факторов на эти реакции.

Оборудование и реактивы: пробирки, штатив, стеклянная палочка, фторфоровая палочка. Борная кислота, хлорид натрия, иодид калия, нитрат серебра, хлорид алюминия, сульфат алюминия. Растворы: буры (насыщенный), борной кислоты, серной кислоты (0,5 М, $\rho = 1,48 \text{ г/см}^3$) аммиака (0,1М), этилового спирта, лакмуса (нейтральный раствор), нитрата серебра, сульфата меди, сульфид аммония, гидроксида натрия.

Опыт 1. Получение ортоборной кислоты.

В пробирку с 5–6 каплями горячего насыщенного раствора буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ вносят 2–3 капли концентрированной серной кислоты (потира-

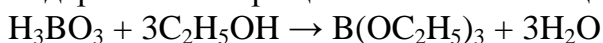
ют стеклянной палочкой стенки пробирки для образования центров кристаллизации). Отмечают быстрое выпадение кристаллов борной кислоты.



Солью какой кислоты является тетраборат натрия? Записывают формулу этой кислоты.

Опыт 2. Получение и горение борноэтилового эфира.

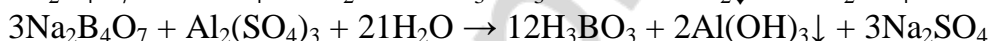
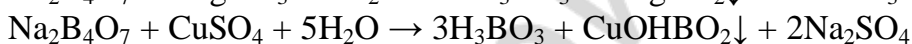
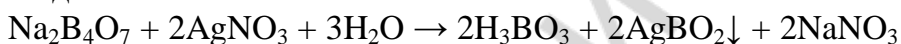
Несколько кристаллов борной кислоты помещают в фарфоровую чашку, добавляют 2–3 капли концентрированной серной кислоты (плотность 1,84 г/см³) и 10–15 капель этилового спирта. Мешают смесь стеклянной палочкой, поджигают содержимое. Обращают внимание на цвет пламени эфира (зеленый).



Концентрированная серная кислота связывает образующуюся воду и препятствует гидролизу эфира.

Опыт 3. Получение малорастворимых боратов.

В три пробирки внесут по 3–4 капли насыщенного раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и добавят по несколько капель растворов: в первую — нитрата серебра, во вторую — сульфата меди, в третью — сульфата алюминия. Отмечают цвет выпавших осадков.



Выпадающие осадки представляют собой в первой пробирке метаборат серебра, во второй — основную соль меди CuOHBO_2 — метаборат гидроксомеди, в третьей пробирке — гидроксид алюминия.

Опыт 4. Гидроксид алюминия, его получение и свойства.

В две пробирки вносят по 2–3 капли раствора соли алюминия и по 2–3 капли 2н. раствора едкого натра до образования осадка гидроксида алюминия. В одну пробирку к полученному осадку прибавляют 3–5 капель 2н. раствора соляной кислоты, в другую — столько же 2н. раствора едкого натра. Что происходит в обоих случаях?

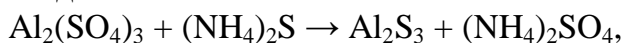
Делают вывод о свойствах гидроксида алюминия. Записывают уравнения реакций: получения гидроксида алюминия и его взаимодействия с соляной кислотой и едким натром, учитывая, что в щелочной среде образуется комплексный анион $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{-3}$. Указывают названия полученных соединений алюминия.

Опыт 5. Гидролиз солей алюминия.

а) В две пробирки с нейтральным раствором лакмуса вносят по 2 кристалла: в первую пробирку — хлорида алюминия, во вторую — сульфата алюминия. Встряхивают пробирки до растворения солей. Отмечают, как изменилась окраска лакмуса и объясняют причину этого изменения. Растворы разбавляют водой.

Записывают в молекулярном и ионном виде уравнение реакции гидролиза каждой соли.

б) В пробирку с раствором сульфата алюминия приливают раствор сульфида аммония. Отмечают выпадение осадка и выделение сероводорода. Сливают жидкость над осадком, осадок промывают водой и разделяют на две части. К одной части приливают разбавленную соляную кислоту, к другой — раствор гидроксида натрия. Что происходит? Какой вывод о составе полученного осадка можно сделать?



сульфид алюминия подвергается гидролизу:



Почему гидролиз в данном случае протекает до конца?

ГЛАВА 12 ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ IV А ГРУППЫ

12.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ IV А ГРУППЫ

В главную подгруппу IV группы периодической системы входят элементы: углерод, кремний, германий, олово и свинец. Углерод и кремний являются типичными неметаллами, а олово и свинец — типичными металлами. Германий занимает промежуточное положение. При обычных температурах германий — полупроводник, имеет атомную кристаллическую решётку, очень хрупок, проявляет неметаллические свойства. Однако при повышенных температурах германий приобретает характерные металлические свойства, такие как пластичность и высокая электропроводность. Атомы углерода, кремния, германия, олова и свинца в основном состоянии имеют одинаковую структуру внешнего электронного слоя (ns^2np^2) и относятся к р-элементам. Для германия, олова и свинца одинаковой является и электронная конфигурация предвнешнего уровня (имеется полностью заполненный $(n-1)d$ -подуровень). Эти элементы обладают близкими химическими свойствами, формируя таким образом семейство германия. Ввиду отсутствия d-подуровня у атома углерода, валентность углерода не может быть больше четырех (чего нельзя сказать о кремнии и элементах семейства германия), в связи с чем углерод не способен образовывать комплексные соединения. Это обстоятельство, а также низкий атомный радиус и высокая электроотрицательность углерода (по сравнению с остальными элементами IV А группы) объясняют, почему химические свойства этого элемента существенно отличаются не только от химических свойств германия, олова и свинца, но и от химических свойств кремния. Общая характеристика элементов IV А группы представлена в табл. 12.1.

При переходе от Si к Ge относительная электроотрицательность (ОЭО) увеличивается. Это объясняется тем, что у атома германия, в отличие от атома кремния, существует заполненный $3d^{10}$ подуровень. Электроны на d-орбиталях экранируют заряд ядра хуже, чем электроны на p- и особенно на s-орбиталях. В результате наблюдается небольшой прирост атомного радиуса у германия относительно кремния, а электроны с внешнего уровня притягиваются сильнее к ядру германия, чем к ядру кремния.

Общая характеристика элементов IVA группы

	Содержание в земной коре, масс. %	Свойства	Тип кристаллической решетки	Электронная конфигурация	Радиус, нм	ОЭО	СО
C	0,1	Неметалл	Атомная	$2s^2 2p^2$	0,077	2,50	+4, +2, -4
Si	27,6	Неметалл	Атомная	$3s^2 3p^2 3d^0$	0,134	1,74	+4, +2, -4
Ge	$7,0 \cdot 10^{-4}$	Металлоид	Атомная или металлическая	$3d^{10} 4s^2 4p^2 4d^0$	0,139	2,02	+4, +2, -4
Sn	$8,0 \cdot 10^{-3}$	Металл	Атомная или металлическая	$4d^{10} 5s^2 5p^2 5d^0$	0,158	1,72	+4, +2
Pb	$1,6 \cdot 10^{-3}$	Металл	Металлическая	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2 6d^0$	0,175	1,55	+4, +2

Все элементы IV A группы проявляют степень окисления (СО): +4 и +2. У соединений элементов со степенью окисления +4 в ряду от углерода к свинцу усиливаются окислительные свойства, а у соединений со степенью окисления +2 ослабевают восстановительные свойства. Например, германий и олово в степени окисления +2 являются сильными восстановителями. Для свинца степень окисления +2 является наиболее устойчивой, а соединения свинца в степени окисления +4 — сильные окислители.

12.2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Содержание углерода в земной коре по массе составляет 0,087 % (13-е место), а по числу атомов — 0,129 % (11-е место). Геохимия углерода довольно сложная — в виде CO_2 он входит в состав атмосферы (0,03 % по массе), различные углеродсодержащие минералы формируют твердую оболочку Земли: кальцит (известняк, мрамор) CaCO_3 , доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, магнезит MgCO_3 , сидерит FeCO_3 , малахит $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$. Углерод — основа органических веществ (белков, нуклеиновых кислот, углеводов, жиров), а также полезных ископаемых: угля, нефти, природного газа.

Простое вещество углерод существует в виде нескольких аллотропных модификаций, важнейшими из которых являются алмаз, графит, карбин, фуллерен. На Земле распространены первые две. Строение кристаллических решеток алмаза, графита и простейшей молекулы фуллерена показано на рис. 12.1.

Алмаз — бесцветное (в чистом виде) хрупкое вещество с кристаллической решеткой атомного типа, характеризуется исключительной твердостью, теплопроводен, но электрической проводимостью не обладает, очень хорошо преломляет свет (искусственно ограненные алмазы — бриллианты — отличаются изумительной игрой света и входят в разряд драгоценных камней). В кристалле алмаза каждый атом углерода связан с четырьмя соседними равноценными одинарными связями σ -типа (длина связи = 0,154 нм), т. е. углерод в алмазе четырехвалентен; величина валентного угла равна примерно 109° . По теории валент-

ных связей строение алмаза объясняется sp^3 -гибридизацией орбиталей атома углерода. Подобно всем веществам с атомной кристаллической решеткой, алмаз тугоплавок ($t_{пл.} = 3500\text{ }^\circ\text{C}$), не растворим в воде, кислотах, щелочах, отличается твердостью и хрупкостью.

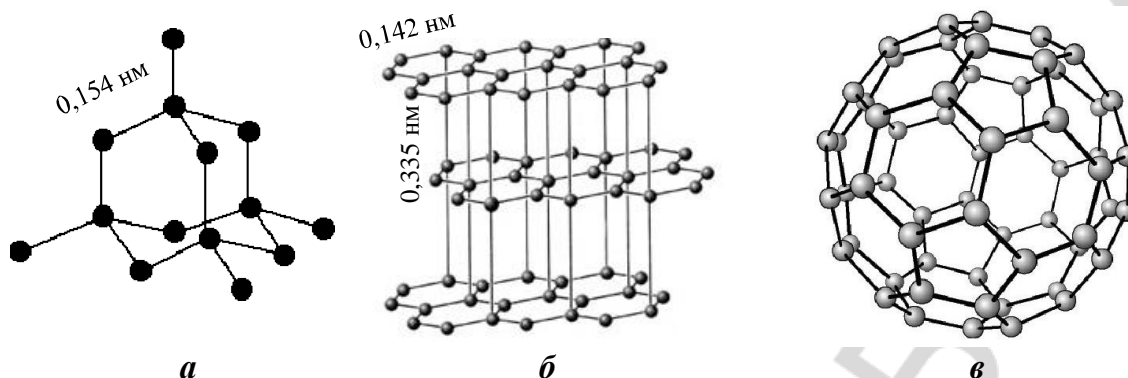


Рис. 12.1. Структура аллотропных модификаций углерода:
a — алмаз; *б* — графит; *в* — фуллерен C_{60}

Графит — мягкое, легко расслаивающееся вещество серо-черного цвета с металлическим блеском, на ощупь кажется жирным, очень мягок, хорошо проводит электрический ток и тепло. Как видно на рис. 12.1, атомы углерода в графите расположены отдельными слоями, образованными из плоских шестиугольников. Расстояние между атомами углерода в них 0,142 нм, что более чем в два раза меньше расстояния между атомами углерода из соседних слоев (0,335 нм). Поэтому связь между отдельными слоями относительно слабая: графит легко расслаивается на отдельные чешуйки, мягок, его плотность ($2,22\text{ г/см}^3$) меньше, чем у алмаза ($3,51\text{ г/см}^3$).

Строение графита объясняется тем, что орбитали атомов углерода в нём находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Гибридные орбитали формируют ковалентные связи внутри шестичленных колец и между ними (в пределах одного и того же слоя); негибридные $2p$ -орбитали, направленные перпендикулярно этим кольцам, образуют π -систему, аналогичную таковой в молекуле бензола.

Делокализация электронов обуславливает их высокую подвижность, вследствие чего графит в направлении слоя хорошо проводит электрический ток. Электрическая проводимость в перпендикулярном направлении в 10^4 раз меньше, чем в параллельном (относительно слоёв). Графит — тугоплавкое вещество ($t_{пл.} = 3550\text{ }^\circ\text{C}$).

Карбин — черный порошок (плотность $1,9\text{--}2,0\text{ г/см}^3$) с кристаллической решеткой атомного типа, построенной из прямолинейных цепочек C_∞ , в которых каждый атом углерода связан с соседними двумя атомами одинарной и тройной связью ($-C\equiv C-C\equiv C-$) или двумя двойными связями ($=C=C=C=C=$). Строение карбина объясняют sp -гибридизацией валентных электронных орбиталей углерода.

Фуллерен — молекулярная аллотропная модификация углерода. Его молекулы имеют четное число атомов углерода и имеют состав C_{60} , C_{70} , C_{80} и т. д. Молекула C_{60} имеет вид футбольного мяча, построенного из пяти- и шестичленных углеродных циклов с общими ребрами (см. рис. 12.1). Плотность фуллерена

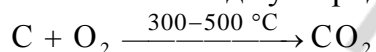
C_{60} равна $1,7 \text{ г/см}^3$; в отличие от других аллотропных модификаций фуллерен растворим в неполярных растворителях (в CS_2 , бензоле), химически более активен. Фуллерены представляют собой кристаллические вещества черного цвета с металлическим блеском. При давлении порядка $2 \cdot 10^7$ кПа и комнатной температуре фуллерен C_{60} превращается в алмаз. Впервые простейший фуллерен был получен в 1985 г. В 1992 г. фуллерены были обнаружены в природе.

Химическая активность аллотропных форм углерода возрастает в ряду алмаз \rightarrow графит \rightarrow карбин \rightarrow фуллерен.

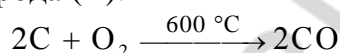
Аморфный углерод (**уголь**) образуется при нагревании углеродсодержащих веществ без доступа воздуха, представляет собой черную массу. Исследования показали, что аморфный углерод состоит из беспорядочно расположенных частиц графита. В зависимости от происхождения аморфный углерод называют по-разному: кокс, древесный уголь, костяной уголь, сажа.

Например, древесный уголь получают нагреванием древесины без доступа воздуха. Благодаря пористому строению древесный уголь обладает высокой адсорбционной способностью. Повысить пористость угля, а значит и его адсорбционные свойства, можно обработкой угля водяным паром. Этот процесс называется активация угля, а высокопористый аморфный углерод — **активированный уголь**.

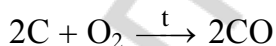
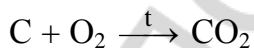
При обычных условиях все аллотропные модификации углерода инертны. При нагревании наиболее реакционно способен аморфный углерод (мелкокристаллический графит), который проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства. Наиболее характерны для углерода восстановительные свойства, которые он проявляет в реакциях с серой, кислородом, азотом, фтором, рядом сложных веществ. Например, реакция с избытком кислорода приводит к образованию оксида углерода (IV):



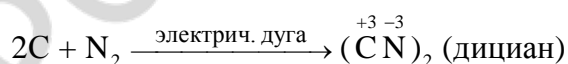
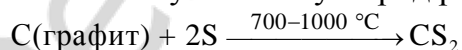
При более высокой температуре и недостатке кислорода образуется оксид углерода (II):



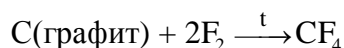
Фактически, последняя реакция протекает в два этапа: вначале образуется оксид углерода (IV), который при более высокой температуре избытком углерода восстанавливается до CO:



В жестких условиях углерод реагирует с серой и азотом:

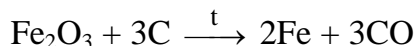
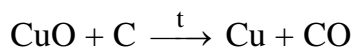


Фтор не вступает в реакции с алмазом. Аморфный углерод реагирует со фтором уже при комнатной температуре, графит — при температуре выше $900 \text{ }^\circ\text{C}$:

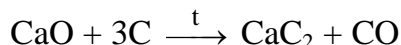


Реакции углерода с остальными галогенами протекают с ничтожно малыми выходами и практического значения не имеют.

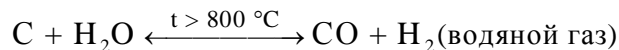
Восстановительные свойства графита используются для получения металлов из их оксидов. Поскольку эти реакции проводят при избытке углерода и при достаточно высокой температуре, параллельно образуется, в основном, оксид углерода (II):



В случае оксидов активных металлов (щелочных, щелочно-земельных, алюминия, магния) в этих условиях одновременно образуются карбиды:

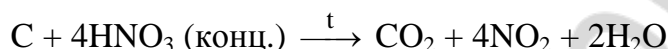
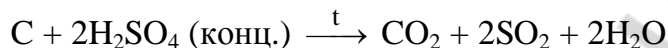


По этой причине для получения активных металлов в чистом виде из их оксидов углерод не используется. Практически важной является реакция угля с парами воды:

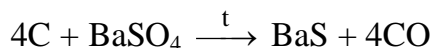
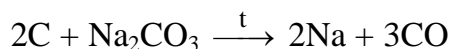


Таким способом в промышленности проводят газификацию угля для получения водорода.

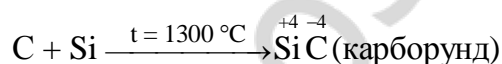
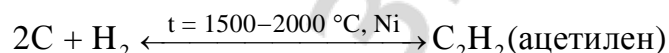
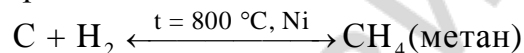
Концентрированная серная и азотная кислоты окисляют аморфный углерод:



Углерод окисляется солями кислородсодержащих кислот:

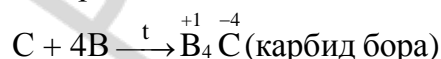


Окислительные свойства углерод проявляет в реакциях с водородом, бором, кремнием и металлами:

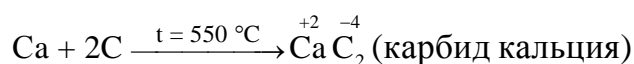


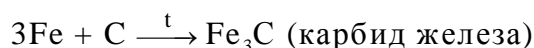
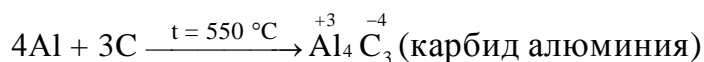
Карборунд (SiC), или карбид кремния, химически и термически очень устойчив, обладает высокой твердостью и тугоплавкостью. Карборунд относится к типу бинарных соединений, называемых карбидами. В карбидах углерод проявляет отрицательную степень окисления.

Высокой химической инертностью и тугоплавкостью отличается также карбид бора:



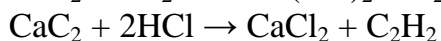
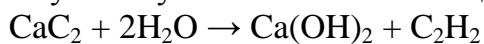
Важными представителями бинарных соединений углерода являются карбиды металлов:



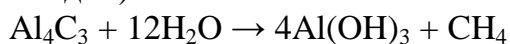


Карбиды — это бинарные соединения углерода с менее электроотрицательными элементами. В зависимости от типа химической связи различают ионные (солеобразные) (CaC_2), ковалентные (SiC , B_4C) и металлоподобные карбиды (Fe_3C , WC). В карбидах наиболее активных металлов (щелочных, щелочноземельных, магния, алюминия, лантаноидов) химическая связь ионного типа: в узлах кристаллической решётки находятся катионы металла и анионы углерода, которые могут быть, в том числе, производными метана (C^{4-} , sp^3 -гибридизация) или ацетилена (C_2^{2-} , sp -гибридизация). Ионные карбиды реакционноспособны: взаимодействуют с водой или разбавленными кислотами с образованием различных углеродсодержащих продуктов; окисляются, разлагаются со взрывом.

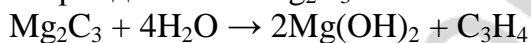
Например, карбиды щелочных и щелочно-земельных металлов, меди и серебра растворяются в воде и разбавленных кислотах с выделением ацетилена (поэтому и получили название этинидов или ацетиленидов):



Карбиды алюминия и бериллия в этих условиях выделяют метан (относятся к метанидам):



Карбид магния состава MgC_2 в аналогичной реакции также образует ацетилен, а карбид состава Mg_2C_3 — смесь изомеров: пропина и пропадиена.



Ковалентные карбиды химически инертны. Химические и физические свойства металлоподобных карбидов определяются типом исходной металлической кристаллической решетки металла. Такие карбиды, не имеющие определенного стехиометрического состава, образуют большинство d-элементов (WC , Mn_3C , Co_3C и др.).

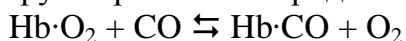
Оксид углерода (II) при обычных условиях — газ ($t_{\text{кип.}} = -191,5\text{ }^\circ\text{C}$) без цвета, без запаха, плотность — $1,25\text{ г/дм}^3$ (немного легче воздуха), плохо растворим в воде (2,3 мл в 100 мл H_2O при $20\text{ }^\circ\text{C}$), ядовит.

В соответствии с теорией валентных связей в молекуле CO реализуется тройная связь: помимо двух связей между неспаренными электронами, реализованных по механизму обмена, существует и третья связь, образованная по донорно-акцепторному типу (пара электронов кислорода взаимодействует с вакантной орбиталью атома углерода). Валентность атомов кислорода и углерода в CO равна 3 (рис. 12.2), а степени окисления соответственно -2 и $+2$.



Рис. 12.2. Схема строения молекулы CO

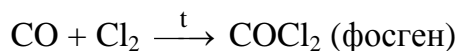
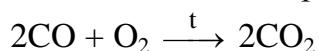
С гемоглобином крови CO связывается прочнее, чем кислород, тем самым блокируя перенос кислорода в организме:



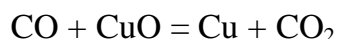
При высокой концентрации CO данное равновесие смещается вправо. Первая помощь пострадавшим — вдыхание чистого воздуха.

При обычных условиях оксид углерода (II) не взаимодействует с водой, кислотами и щелочами. Это несолеобразующий оксид.

При повышенных температурах или облучении светом активность CO резко возрастает; в этих условиях он может вступать в реакции соединения и окисления-восстановления, проявляя ярко выраженные восстановительные свойства:



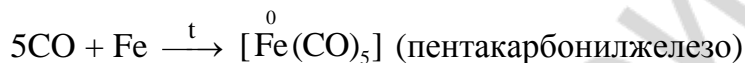
При высоких температурах CO восстанавливает многие металлы из их оксидов:



Это свойство оксида углерода (II) используется при выплавке металлов из руд.

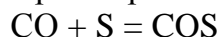
Как восстановитель CO более эффективен, чем кокс, поскольку в присутствии газа (CO) площадь соприкосновения реагентов существенно выше.

Из-за наличия неподеленных пар электронов у углерода и кислорода монооксид углерода может выступать в качестве лиганда, образуя прочные комплексы с переходными металлами — карбонилы, например, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_9]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$.

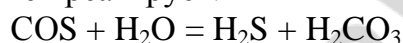


Карбонилы — это легколетучие твердые вещества или жидкости. Карбонилы легко при нагревании разлагаются на металл и CO. Это один из способов получения чистых металлов. Карбонилы вступают в реакции окисления, восстановления и реакции замещения карбонильных лигандов.

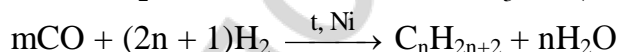
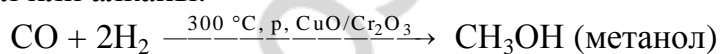
При нагревании CO окисляется серой, образуя тиооксид:



COS — это бесцветный газ, без запаха, хорошо растворим в воде и медленно с ней реагирует:



При взаимодействии CO с водородом в различных условиях получают метанол или алканы:



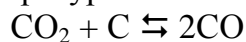
Оксид углерода (II) обратимо взаимодействует с водяными парами:



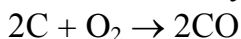
При температуре 830 °C объемные доли всех компонентов этого равновесия одинаковы. Понижение температуры смещает равновесие вправо (более сильный восстановитель CO), а повышение температуры — влево (более сильный восстановитель H₂).

В промышленности CO получают следующими способами:

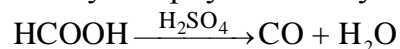
1) пропуском диоксида углерода над раскаленным углем при высокой температуре:



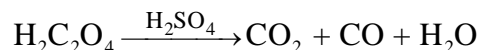
2) окислением углерода в недостатке кислорода:



В лаборатории оксид углерода CO получают, добавляя по каплям концентрированную серную кислоту к муравьиной кислоте:



Щавелевая кислота при нагревании с серной кислотой даёт смесь двух оксидов:



Смесь полученных газов пропускают через раствор гидроксида бария, который поглощает только CO₂.

Оксид углерода (IV) (CO₂, углекислый газ, ангидрид угольной кислоты, диоксид углерода) — бесцветный газ при обычных условиях, имеет слабокислый вкус, в 1,5 раз тяжелее воздуха ($\rho = 1,98$ г/л).

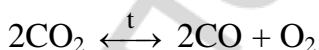
Две σ -связи в молекуле CO₂ (рис. 12.3) образуются за счет перекрывания sp-гибридных орбиталей атома C и p-орбиталей кислорода, а две π -связи — за счет перекрывания p-орбиталей кислорода и негибридных 2p-орбиталей углерода. Это линейная молекула. Валентность атома углерода в CO₂ равна IV, а степень окисления +4.



Рис. 12.3. Схема строения молекулы CO₂

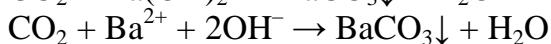
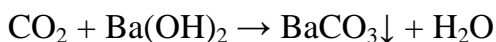
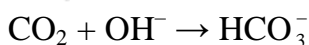
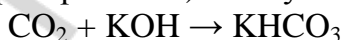
Поскольку молекула CO₂ неполярна, растворимость углекислого газа в воде мала: в одном объеме воды при 20 °С и нормальном давлении растворяется 0,88 его объема. При охлаждении до -79 °С ($p \approx 100$ кПа) углекислый газ можно перевести в твердое состояние, минуя жидкое. Твердый оксид углерода (IV) — снегообразная масса (называется сухим льдом). При испарении сухой лед переходит в газообразное состояние, минуя жидкое (возгонка, сублимация). Углекислый газ в больших дозах ядовит.

Термически молекула углекислого газа очень устойчива, начинает разлагаться при температуре примерно 2000 °С, а полностью разлагается только при 5000 °С:

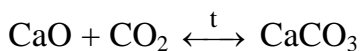


По своей химической природе оксид углерода (IV) — типичный кислотный оксид. При растворении в воде он обратимо с ней реагирует, образуя неустойчивую угольную кислоту: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$.

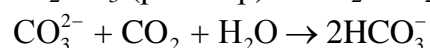
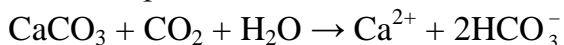
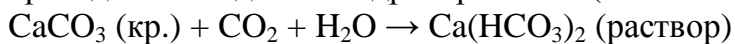
В реакциях со щелочами CO₂ образует средние (карбонаты) или кислые (гидрокарбонаты) соли угольной кислоты:



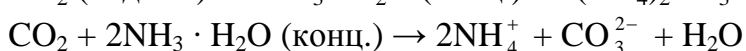
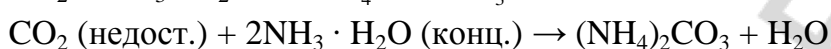
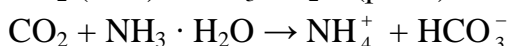
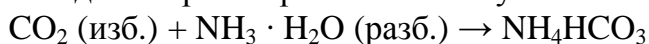
С основными оксидами активных металлов (IA и IIA групп) CO_2 образует карбонаты:



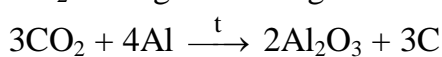
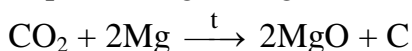
При пропускании избытка CO_2 через водные растворы или взвеси карбонатов переводит последние в гидрокарбонаты (кислые соли):



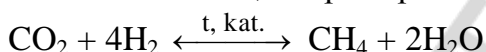
С водными растворами аммиака углекислый газ образует соли аммония:



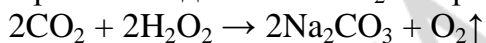
Поскольку атом углерода в молекуле CO_2 имеет высшую степень окисления +4, углекислый газ в реакциях с восстановителями может проявлять исключительно окислительные свойства. Например, при взаимодействии углекислого газа с магнием и алюминием кроме оксидов этих металлов, одновременно образуются карбиды Mg_2C , MgC_2 и Al_4C_3 :



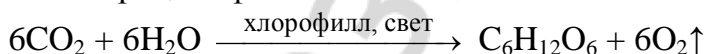
Каталитическим восстановлением оксида углерода (IV) водородом получают различные алканы, например:



При взаимодействии CO_2 с пероксидами выделяется кислород:



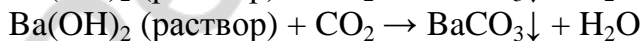
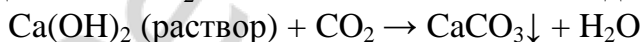
Важнейшая в биологическом отношении реакция с участием углекислого газа — это процесс фотосинтеза:



При взаимодействии CO_2 с аммиаком получают ценное азотсодержащее удобрение — карбамид (мочевину):



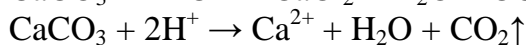
Обнаружение оксида углерода (IV) основано на выпадении осадка при взаимодействии CO_2 с избытком известковой воды или баритовой воды:



Реакцию следует проводить осторожно, пропуская CO_2 через раствор небольшими порциями. Если поток газа интенсивен, осадок не образуется, так как при избытке CO_2 нерастворимые CaCO_3 и BaCO_3 быстро переходят в растворимые гидрокарбонаты:

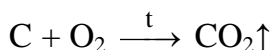
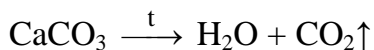


В лабораторных условиях углекислый газ получают действием соляной кислоты на известняк (серную кислоту брать не рекомендуется из-за образования плохо растворимого сульфата кальция):

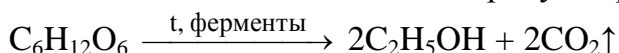


Поскольку CO_2 тяжелее воздуха, оксид углерода (IV) собирают в пробирку, помещенную горлышком вверх.

В промышленности углекислый газ получают обжигом известняка или кокса:



CO_2 выделяется как побочный продукт при спиртовом брожении глюкозы:



Растворяясь в воде, углекислый газ обратимо взаимодействует с ней, образуя угольную кислоту H_2CO_3 . При этом в растворе устанавливаются равновесия, которые при обычных условиях сильно смещены влево (около 1 % от общего числа растворенных молекул CO_2 вступают в реакцию).



Таким образом, H_2CO_3 — слабая ($K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$), неустойчивая, кислородсодержащая, двухосновная кислота. При обычных условиях в свободном состоянии угольная кислота не получена, т. е. известна только в растворах. Строение молекулы H_2CO_3 показано на рис. 12.4.

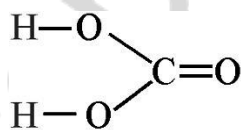
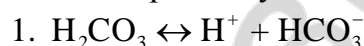


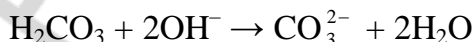
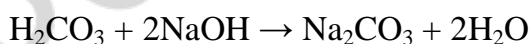
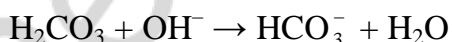
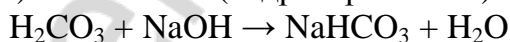
Рис. 12.4. Схема строения угольной кислоты

В водном растворе угольная кислота диссоциирует ступенчато и, главным образом, по первой ступени:

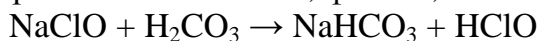


Из-за малой концентрации ионов H^+ водный раствор H_2CO_3 окрашивает лакмус в розовый (а не в красный!) цвет.

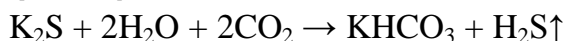
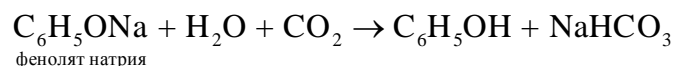
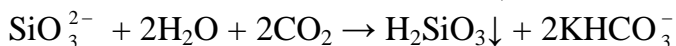
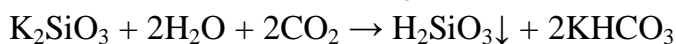
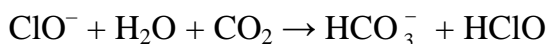
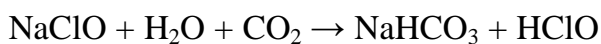
Угольная кислота реагирует со щелочами с образованием средних (карбонатов) или кислых (гидрокарбонатов) солей:



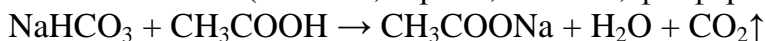
Угольная кислота как электролит сильнее сероводородной, кремниевой и хлорноватистой кислот, фенола, поэтому вытесняет эти кислоты из их солей:



или



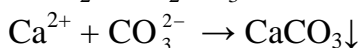
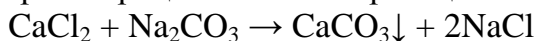
В свою очередь сама угольная кислота вытесняется из своих солей более сильными кислотами (соляной, серной, азотной, фосфорной, сернистой, уксусной):



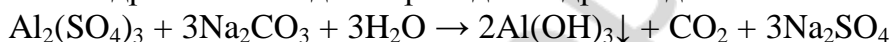
С аммиаком угольная кислота образует соли аммония:



Соли угольной кислоты получают путем пропускания диоксида углерода через раствор щелочи либо в реакции обмена между двумя солями:



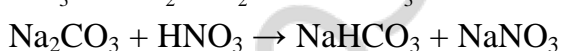
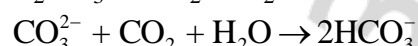
Последний способ имеет свои ограничения, накладываемые явлением гидролиза. Так, при смешивании водных растворов карбонатов и солей Al, Fe(III), Cr(III) нельзя получить карбонаты этих металлов. В этом случае из-за взаимного усиления гидролиза в осадок переходят гидроксиды:



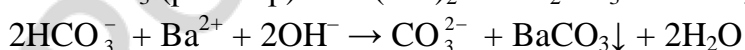
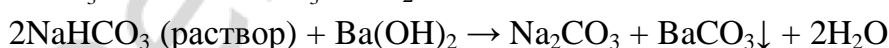
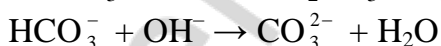
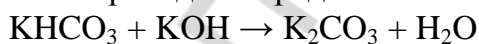
В аналогичных реакциях с участием солей Mg, Zn, Cu(II) в осадок выпадают основные карбонаты:



Кислые соли угольной кислоты получают, пропуская избыток CO_2 через водный раствор карбоната либо постепенным (по каплям) добавлением сильной кислоты в водный раствор карбоната:

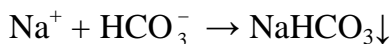
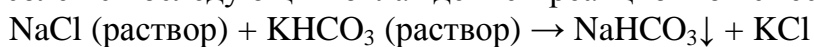


При взаимодействии со щелочами или при нагревании (прокаливании) кислые соли переходят в средние:

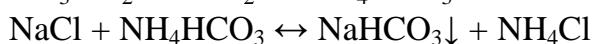
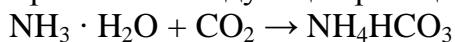


В воде хорошо растворимы карбонаты щелочных металлов (кроме лития) и аммония. Из кислых солей в свободном состоянии выделены только гидрокарбонаты щелочных металлов и аммония (их растворимость меньше, чем средних солей); растворимость гидрокарбонатов щелочноземельных металлов больше,

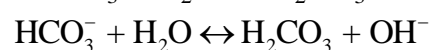
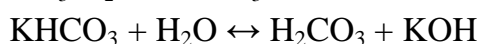
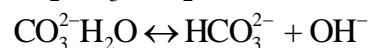
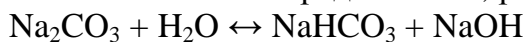
чем средних; из кислых солей щелочных металлов сравнительно плохо (9,6 г на 100 г воды при 20 °С) растворим гидрокарбонат натрия. Поэтому данную соль можно получить смешиванием горячих насыщенных растворов соответствующих солей с последующим охлаждением реакционной смеси:



Этот принцип положен в основу промышленного получения гидрокарбоната натрия по методу Сольвэ: концентрированный охлажденный раствор NaCl насыщают аммиаком и затем через него под давлением пропускают CO₂. При этом протекают следующие реакции:

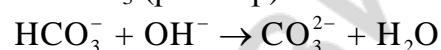
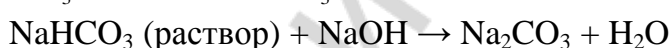
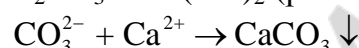
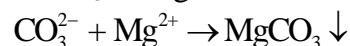
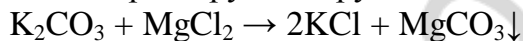


Растворимые в воде соли угольной кислоты подвергаются гидролизу, причем в большей степени средние соли, реакция раствора — щелочная:

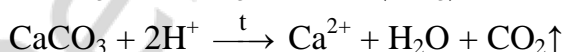
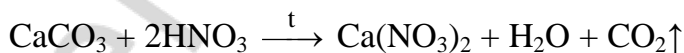
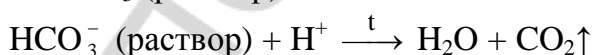
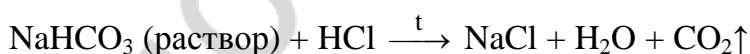


Более щелочную реакцию раствора имеют карбонаты; в случае кислых солей щелочность среды устанавливается не всеми индикаторами (например, нельзя установить щелочную реакцию фенолфталеином).

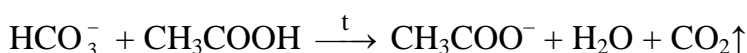
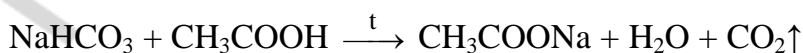
При выполнении условий протекания реакций ионного обмена соли угольной кислоты реагируют с другими солями, щелочами:



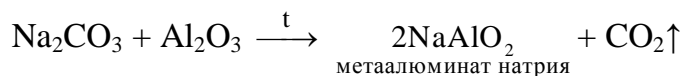
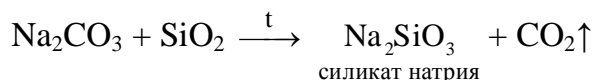
Общее свойство всех солей угольной кислоты — взаимодействие с сильными кислотами с выделением CO₂:



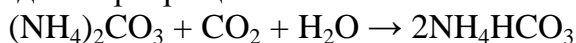
Так как угольная кислота слабее уксусной, то ее соли разлагаются уксусной кислотой:



Тугоплавкие оксиды (SiO_2 , Fe_2O_3 , B_2O_3 , Al_2O_3) при нагревании разлагают карбонаты с выделением CO_2 :

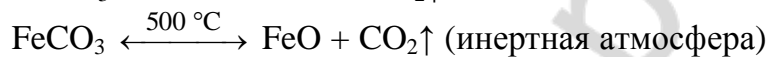
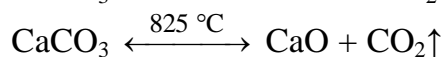
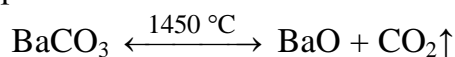


При пропускании избытка углекислого газа через растворы средних солей, последние превращаются в кислоты:

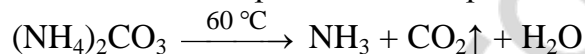


При нагревании карбонатов металлов наблюдается их разложение. При этом выделяется CO_2 и образуется оксид металла. На практике различают карбонаты двух типов: а) карбонаты, разлагающиеся при нагревании до плавления; б) карбонаты, разлагающиеся после перехода в расплавленное состояние (условно их считают термически устойчивыми).

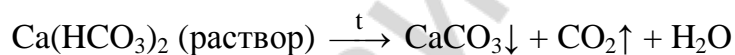
Так, термически устойчивы (т. е. заметно не разлагаются до плавления) карбонаты щелочных металлов (кроме лития); для них $t_{\text{пл.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 852 \text{ }^\circ\text{C}$; $t_{\text{пл.}}(\text{K}_2\text{CO}_3) = 891 \text{ }^\circ\text{C}$. Карбонаты лития и других металлов разлагаются до плавления, причем карбонаты менее активных металлов — при более низкой температуре:



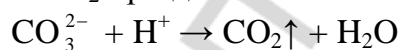
Особенно легко разлагается карбонат аммония:



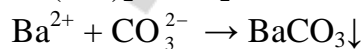
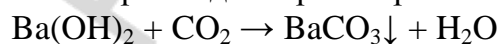
При кипячении водных растворов или нагревании твердых солей гидрокарбонаты переходят в карбонаты с выделением CO_2 ; гидрокарбонат аммония разлагается полностью:



В водных растворах обнаружить ионы $(\text{CO}_3)^{2-}$ или $(\text{HCO}_3)^-$ можно по выделению CO_2 при добавлении сильных кислот:



Выделение углекислого газа, в свою очередь, устанавливают по характерному шипению или по выпадению и быстрому растворению осадка при пропускании его через водный раствор известковой либо баритовой воды:



Тетрафторид углерода CF_4 — очень инертный газ ($t_{\text{кип}} = -128 \text{ }^\circ\text{C}$). Он не реагирует ни с кислотами, ни со щелочами. Поэтому его, как и другие фторсо-

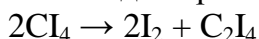
держащие соединения, в частности, CF_2Cl_2 ($t_{\text{пл}} = -155\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -30\text{ }^\circ\text{C}$) используют в качестве фреонов — рабочих веществ в холодильных машинах. Большое практическое применение находят фторопласты, в частности, тефлон используют для изготовления химически инертной посуды и аппаратуры. Тефлон получают полимеризацией тетрафторэтилена $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$. На тефлон не действует кипящая HNO_3 и расплавленная NaOH , он устойчив до $320\text{ }^\circ\text{C}$.

Тетрахлорид углерода CCl_4 — негорючая жидкость ($t_{\text{кип}} = 76\text{ }^\circ\text{C}$) получают хлорированием метана. Тетрахлорид углерода менее устойчив, чем тетрафторид углерода, но не разлагается щелочами и кислотами. Тетрахлорид углерода широко используется в качестве неполярного растворителя для экстракции галогенов и других неполярных веществ из водных растворов.

Молекулы тетрагалогенидов углерода образуются с участием sp^3 -гибридных орбиталей атомов углерода и имеют форму тетраэдра.

Тетрабромид углерода CBr_4 при комнатной температуре представляет собой бледно-желтое твердое вещество ($t_{\text{пл}} = 93\text{ }^\circ\text{C}$). Оно не растворяется в воде и полярных растворителях. При нагревании до $200\text{ }^\circ\text{C}$ разлагается.

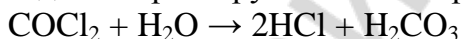
Тетраиодид углерода CI_4 — светло-красное кристаллическое вещество с запахом йода. При нагревании и на свету тетраиодид углерода разрушается:



Уменьшение термической устойчивости и повышение реакционной способности тетрагалогенидов в ряду $\text{CF}_4 > \text{CCl}_4 > \text{CBr}_4 > \text{CI}_4$ коррелирует с изменением энтальпии связи $\text{C}-\text{Hal}$ (кДж/моль): $\text{C}-\text{F}$ (-487), $\text{C}-\text{Cl}$ (-340), $\text{C}-\text{Br}$ (-285), $\text{C}-\text{I}$ (-214).

Практическое значение имеют продукты неполного галогенирования метана — хлороформ CHCl_3 (растворитель и средство для анестезии) и йодоформ CHI_3 (антисептик).

Дихлороксоуглерод (фосген) COCl_2 — хлорангидрид угольной кислоты. Это бесцветный газ ($t_{\text{кип.}} = 8,2\text{ }^\circ\text{C}$) с запахом прелого сена, плохо растворим в воде и медленно реагирует с ней с образованием двух кислот:



В водных растворах щелочей фосген моментально гидролизуется:



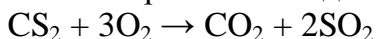
С газообразным аммиаком фосген образует мочевины:



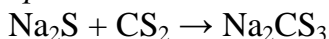
Фосген — важный промежуточный продукт в промышленной химии, применяется как сырьё в производстве красителей, мочевины, изоцианатов, безводных хлоридов металлов, пестицидов, лекарств и растворителей. Фосген — вещество удушающего действия, применялся как боевое отравляющее вещество во время первой мировой войны.

CS_2 — дисульфид углерода (сероуглерод), представляет собой легко воспламеняющуюся жидкость ($t_{\text{кип.}} = -46,2\text{ }^\circ\text{C}$). Пары её очень токсичны. Работа с CS_2 требует большой осторожности. Используется это вещество как растворитель.

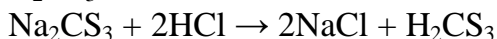
CS_2 , также как и CO_2 , — линейная молекула. Сероуглерод горит синим пламенем с образованием диоксидов серы и углерода:



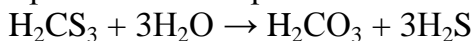
CS_2 является сульфидом, обладающим кислотными свойствами, и при взаимодействии с основными сульфидами образует соли тиоугольной кислоты — *тиокарбонаты*:



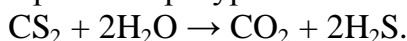
Действием кислот на тиокарбонаты выделяется свободная тиоугольная кислота H_2CS_3 :



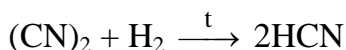
Слабая тиоугольная кислота более стабильна, чем угольная, но в водном растворе постепенно разлагается:



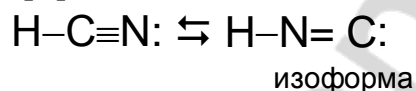
При температуре выше 150°C сероуглерод реагирует с водой:



При высоких температурах в электрической дуге между графитовыми электродами в атмосфере азота углерод реагирует с N_2 . При этом образуется ядовитый газ — дициан. Дициан при высокой температуре взаимодействует с H_2 , образуя токсичный газ HCN — циановодород:



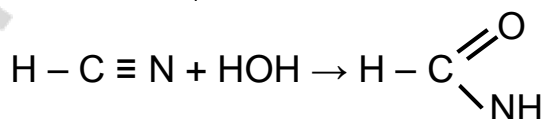
Циановодород (HCN) представляет собой бесцветную легколетучую жидкость ($t_{\text{кип.}} = 26,5^\circ\text{C}$) с запахом миндаля. Это один из сильнейших ядов. В жидком состоянии циановодород представляет смесь двух таутомерных форм — «нормальной» и изоформы:



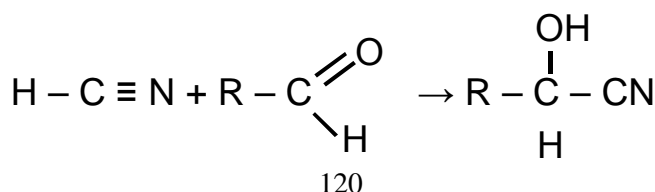
Таутомерия — динамическое равновесие между структурными изомерами. Высокую токсичность циановодорода связывают с изоформой, которая соединяется с цитохром с-оксидазой (ферментом из цепи окислительного фосфорилирования митохондрий) через атом углерода с неподеленной парой электронов. Непосредственно HCN взаимодействует с атомом железа из гема (эта протетическая группа входит в состав цитохром с-оксидазы), в результате чего прерывается процесс клеточного дыхания.

Водный раствор HCN имеет слабокислую среду и называется циановодородной кислотой (синильной кислотой): $\text{HCN} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CN}^-$ $K_d \approx 10^{-10}$.

В водном растворе синильной кислоты медленно протекает реакция электрофильного присоединения воды по тройной связи с образованием амида мурьвиной кислоты, который далее гидролизует, превращаясь в формиат аммония:

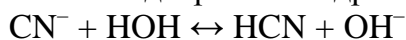


Синильная кислота легко взаимодействует с альдегидами и кетонами с образованием малотоксичных циангидринов:

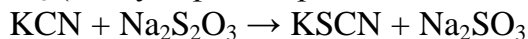


В качестве противоядия по отношению к HCN используют глюкозу, которая содержит альдегидную группу.

Соли циановодородной кислоты называют цианидами. В водных растворах они сильно подвержены гидролизу:

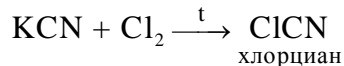
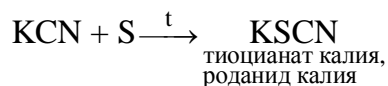
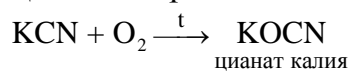


Цианиды щелочных металлов хорошо растворимы в воде, очень ядовиты. Смертельная доза — 150 мг. При отравлениях цианидами первая помощь — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (тиосульфат натрия):



Образующийся роданид калия гораздо менее ядовит, чем цианид калия. В печени человека присутствует фермент роданеза, который катализирует приведенную реакцию, снижая концентрацию CN^- -ионов.

Цианиды проявляют восстановительные свойства:



Ион CN^- как лиганд участвует в образовании большого числа комплексов d-элементов. Например, образует $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — красную кровяную соль; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — желтую кровяную соль. Цианидные комплексы широко применяются в аналитической химии. В частности, желтая кровяная соль $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ применяется как качественный реагент для определения ионов Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} .

12.3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Кремний — второй по распространенности после кислорода элемент в земной коре (молярная доля — 16,7 %, массовая доля — 27,6 %). В природе кремний встречается только в связанном виде в составе различных алюмосиликатов. Например, каолинит — основная составная часть глины ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); также встречаются: ортоклаз или полевой шпат ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), слюда ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), асбест ($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), тальк ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Значительная часть кремния содержится в составе оксида SiO_2 , называемого в зависимости от содержания примесей песком, кремнеземом, кварцем, инфузорной землей.

Если углерод является важнейшим элементом растительного и животного мира, то кремний господствует в царстве минералов и горных пород. Основная часть массы Земли (75 %) состоит из различных силикатных пород, тогда как в составе живых организмов содержание кремния невелико.

Для кремния известны две аллотропные модификации — алмазоподобная (наиболее устойчивая) и графитоподобная (в обычных условиях неустойчива). Раньше к аллотропным модификациям относили так называемый аморфный кремний (бурый порошок). Однако, позднее было доказано, что кристаллические структуры алмазоподобного и аморфного кремния одинаковы, а различия в их внешнем виде и химической активности вызваны размером частиц и наличием

примесей. Из-за меньшего размера частиц химически более активен аморфный кремний. Алмазоподобная модификация кремния (кристаллический кремний) тугоплавка ($t_{пл.} = 1428 \text{ }^\circ\text{C}$), отличается высокой твердостью и хрупкостью, имеет металлоподобный черно-серый вид, обладает большей, чем у алмаза электрической проводимостью и хорошо проводит тепло.

В периодической системе элементов кремний расположен непосредственно под углеродом и является его электронным аналогом. Можно было бы ожидать, что оба элемента будут образовывать соединения одинакового типа. В действительности это не так: имея некоторое структурное сходство, соединения кремния химически мало похожи на соответствующие соединения углерода. Например, аналогичны по составу и непохожи по свойствам метан (CH_4) и силан (SiH_4), диоксиды углерода и кремния.

Причины этих различий обусловлены, главным образом, следующими факторами. Радиус кремния значительно превышает радиус углерода, вследствие чего затруднено образование π -связи между атомами кремния за счет перекрытия $3p$ -орбиталей. По причине большего радиуса кремния δ -связь Si-Si является менее прочной, чем C-C .

У кремния, в отличие от углерода, существуют d -орбитали (на третьем уровне). Эти незаполненные d -орбитали могут вовлекаться в образование связей, что приводит к следующим результатам.

– Понижается устойчивость связей Si-Si , Si-H , Si-F (кроме F) к действию воды, щелочей, щелочей, кислорода.

– Резко возрастают валентные возможности кремния: теоретически максимальная валентность кремния равна девяти (по числу орбиталей на внешнем энергетическом уровне), тогда как для углерода она составляет четыре. На практике для кремния, как для углерода, наиболее характерна валентность, равная четырем, но получены и соединения шестивалентного кремния ($\text{H}_2[\text{SiF}_6]$);

– Вакантные $3d$ -орбитали кремния могут участвовать в дополнительном π_{p-d} -связеобразовании с неподеленными парами p -электронов атомов-партнеров: O , N , F , Cl .

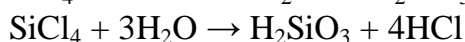
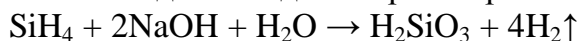
– Прочность связей кремния с кислородом, азотом и галогенами из-за дополнительного π_{p-d} -связывания выше, чем соответствующих связей для углерода. Наоборот, прочность связи Si-H меньше, чем C-H , так как атом H не имеет неподеленных электронных пар, и в этом случае решающее значение имеет длина связи, которая в случае с кремнием больше, чем с углеродом, согласно их радиусу (табл. 12.2).

Таблица 12.2

Значения энергии (кДж/моль) некоторых связей углерода и кремния

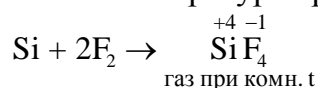
Связи углерода	$E_{\text{связи}}$, кДж/моль	Связи кремния	$E_{\text{связи}}$, кДж/моль
C-C	346	Si-Si	328
C-O	359	Si-O	445
C-H	441	Si-H	318
C-Cl	340	Si-Cl	382

Для химии кремния принципиальное значение имеет сравнительно большая прочность связи его атомов с кислородом, которая из-за π_{p-d} -связывания выше прочности связи между атомами кремния примерно в 2,5 раза. По этой причине земная кора более чем на половину состоит из кремнезема SiO_2 , его гидратных форм — $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, различных силикатных и алюмосиликатных пород. В случае углерода прочность связи $\text{C}-\text{O}$ сравнима с прочностью связей $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{Cl}$ и меньше прочности связи $\text{C}-\text{H}$. Поэтому все соединения углерода, содержащие связи $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{Cl}$, устойчивы по отношению к воде и кислороду. Аналогичные соединения кремния воспламеняются на воздухе (кремневодороды), легко разлагаются водой и водными растворами щелочей:

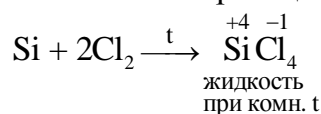


Особенностью химии углерода является способность атомов связываться друг с другом, образовывать кратные связи между собой и атомами других элементов, а кремния — способность его атомов образовывать прочные связи с атомами кислорода.

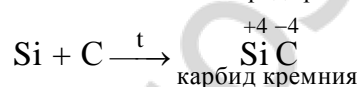
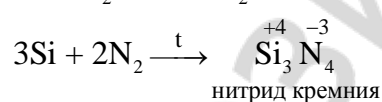
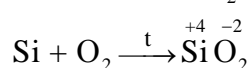
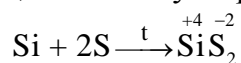
Для кремния характерны окислительно-восстановительные свойства. При комнатной температуре кремний реагирует только со фтором:



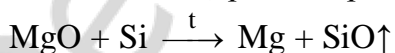
Аналогичные реакции с хлором и бромом протекают только при 400–600 °С:



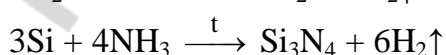
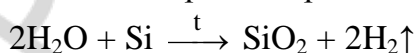
Также при нагревании мелкодисперсный кремний реагирует с кислородом, серой, азотом и углеродом:



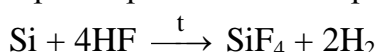
Восстановительные свойства кремний проявляет в реакциях со сложными веществами. В вакууме расплавленный кремний восстанавливает некоторые металлы из оксидов (кремнетермия):



Тонкодисперсный кремний разлагает воду, реагирует с аммиаком:

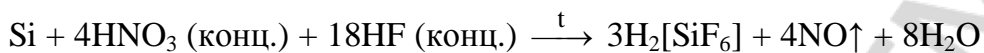
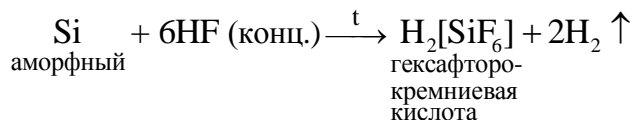


При нагревании газообразный фтороводород взаимодействует с кремнием:

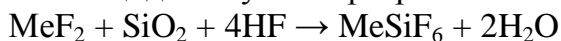


В более жестких условиях подобным образом взаимодействуют с кремнием хлороводород и бромоводород.

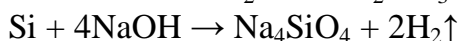
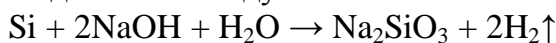
Водные растворы кислот на кремний не действуют, за исключением смеси плавиковой и азотной кислот; аморфный кремний растворяется в плавиковой кислоте:



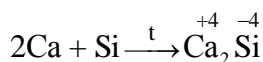
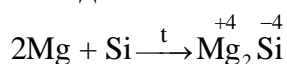
Гексафторокремниевая кислота ($\text{H}_2[\text{SiF}_6]$) — сильная кислота, в свободном виде не выделена, так как при упаривании разлагается: $\text{H}_2[\text{SiF}_6] \rightarrow \text{SiF}_4 + 2\text{HF}$. Соли этой кислоты (гексафторосиликаты) растворимы в воде, их применяют для пропитки древесины для защиты ее от огня и гниения. Фторосиликаты ядовиты. Na_2SiF_6 (твердые кристаллы) применяют для фторирования воды, зубных паст, как инсектицид. Получают фторосиликаты по реакции:



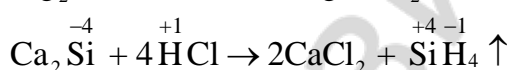
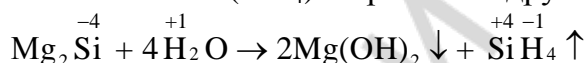
Все аллотропные модификации кремния хорошо растворяются в щелочах, причем даже на холоду:



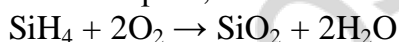
В роли окислителя кремний выступает в реакциях с металлами. Образующиеся соединения называют **силицидами**:



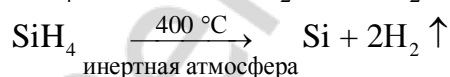
Силициды полностью разлагаются водой и кислотами, при этом выделяется ядовитый газ силан (SiH_4) с примесью других кремневодородов:



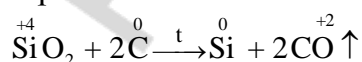
Силан горюч, самовоспламеняется на воздухе:



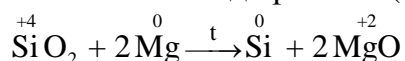
Силан разлагается водными растворами щелочей, а при нагревании распадается на простые вещества (один из способов получения чистого кремния):



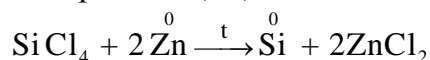
Кремний получают из оксида кремния (IV), восстанавливая его углем в электрических печах:



В лабораторных условиях с этой целью поджигают смесь белого песка (довольно чистый оксид кремния (IV)) и магния:

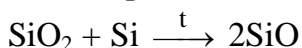


Этими способами получают аморфный кремний, который не отличается высокой чистотой, загрязнен карбидами кремния или магния (SiC, Mg₂C). Очень чистый кремний (для полупроводниковой техники) получают восстановлением хлорида кремния (IV) цинком или натрием, термическим разложением силана:



Для кремния известны оксиды состава SiO и SiO₂. **Моноксид кремния (SiO)** существует только в газовой фазе при высоких температурах в инертной атмосфере; он легко окисляется кислородом с образованием более стабильного оксида — SiO₂: $2\text{SiO} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} 2\text{SiO}_2$

Оксид кремния (II) получают по реакции:



Оксид кремния (IV), или кремнезем, известен в нескольких кристаллических модификациях — кварц, кристобалит, тридимит и др., отличающихся по физическим свойствам и химической активности. Эти формы различаются расположением в пространстве тетраэдров [SiO₄]. Все модификации тугоплавки (t_{пл.} кварца = 1600 °C), нелетучи, практически нерастворимы в воде. Наиболее химически активна аморфная модификация кремнезема, которая получается при быстром охлаждении расплавленного кварца.

В природе встречаются многие разновидности кремнезема. Главным образом это кварц, который известен в виде обычного песка или крупных кристаллов. Некоторые разновидности кварца имеют особые названия: горный хрусталь — большие прозрачные кристаллы, аметист — фиолетовые прозрачные кристаллы, дымчатый топаз — серо-коричневые кристаллы. Агат и яшма — это мелкокристаллический кварц с примесями других веществ. Аморфный кремний встречается в природе в виде минерала опала и состоит из SiO₂·nH₂O.

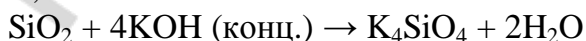
В структуре оксида кремния (IV) каждый атом Si связан с четырьмя атомами кислорода σ-связями, а каждый атом кислорода — с двумя атомами кремния. Таким образом, SiO₂ имеет полимерное строение (SiO₂)_n с кристаллической решеткой атомного типа (молекул SiO₂ не существует). В плоскостном изображении строение оксида кремния (IV) показано на рис. 12.5.

В воде SiO₂ в обычных условиях практически нерастворим (83 мг/л для аморфной модификации), однако, начиная со 150 °C, его растворимость возрастает.

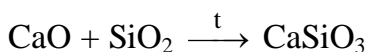
Диоксид кремния SiO₂ — кислотный оксид, вступает в реакции со щелочами, образуя силикаты:



точнее,



при сплавлении взаимодействует с основными оксидами:



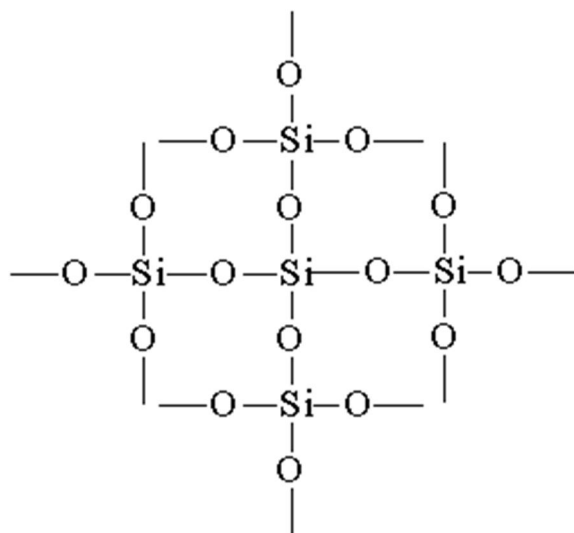
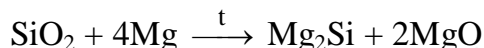
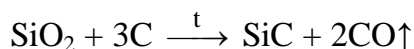


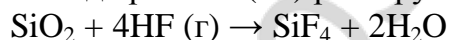
Рис. 12.5. Схема строения SiO_2

SiO_2 не подвергается воздействию хлора, брома, водорода, инертен по отношению к большинству кислот и металлов даже при повышенной температуре. Как и любой высший оксид, SiO_2 формально является окислителем, но исключительно слабым. Он может быть восстановлен только при высоких температурах сильным восстановителем, например, углеродом, алюминием, магнием, кальцием. В условиях избытка восстановителя образуется карбид кремния или силициды магния (алюминия, кальция):

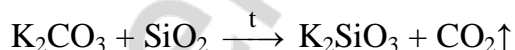
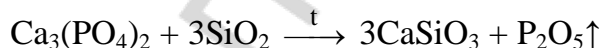


Диоксид кремния реагирует при обычных условиях только с фтором ($\text{SiO}_2 + 2\text{F}_2 \rightarrow \text{SiF}_4 + \text{O}_2$) и фтороводородной кислотой: $\text{SiO}_2 + 6\text{HF}(\text{ж.}) \rightarrow \text{H}_2[\text{SiF}_6] + 2\text{H}_2\text{O}$. Поскольку SiO_2 является составной частью стекла, эта реакция называется «травлением стекла». Если требуется получить матовый рисунок на стекле, то его обрабатывают (травят) плавиковой кислотой, предварительно покрыв парафином те места, которые должны остаться прозрачными.

Оксид кремния (IV) реагирует также с газообразным фтороводородом:



Благодаря высокой температуре плавления ($\approx 3000^\circ\text{C}$) оксид кремния (IV) вытесняет при нагревании из твердых солей более летучие кислотные оксиды:



Оксиду кремния (IV) соответствует ряд кислот с общей формулой $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где m и n — целые числа. Например,

H_2SiO_3 — метакремниевая кислота ($m = n = 1$)

H_4SiO_4 — ортокремниевая кислота ($m = 1, n = 2$)

$\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ — двуметакремниевая кислота ($m = 2, n = 1$).

Непосредственно при взаимодействии SiO_2 с водой эти кислоты ввиду практической нерастворимости SiO_2 в воде не образуются. При подкислении

водных растворов силикатов в осадок выпадает гидратированный диоксид кремния $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:



Над осадком в растворе находится часть молекул ортокремниевой кислоты H_4SiO_4 , которая очень неустойчива и со временем обезвоживается, соединяясь в цепи (рис. 12.6).

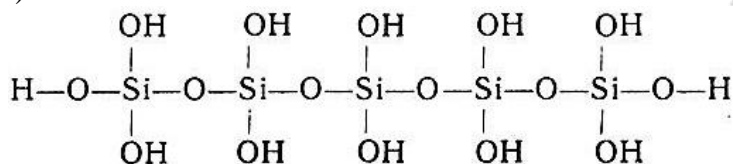
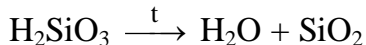


Рис. 12.6. Схема строения кремниевой кислоты

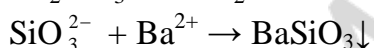
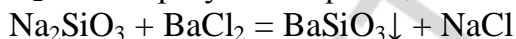
Состав цепи кремниевой кислоты можно выразить формулой $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_n$, соответствующей метакремниевой (или просто кремниевой) кислоте, которую обычно упрощенно изображают как H_2SiO_3 .

Свежеполученный осадок гидратированного диоксида кремния отличается вязкостью, но довольно быстро твердеет, переходя в бесцветный гель. При дальнейшем хранении на воздухе происходит постепенное обезвоживание геля и образование непрозрачного, белого, чрезвычайно пористого продукта — силикагеля $(\text{SiO}_2)_n$. Как и активный уголь, силикагель используется в качестве адсорбента. Путем сильного прокаливания получают мелкодисперсный аморфный белый порошок диоксида кремния SiO_2 (белая сажа).

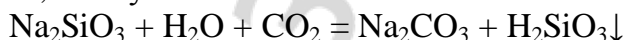
Кремниевая кислота слабая, при незначительном нагревании разлагается:



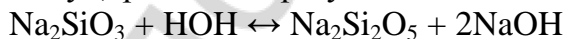
Соли этой кислоты называются силикатами. Их получают с использованием SiO_2 либо в результате реакций обмена:



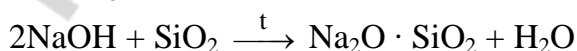
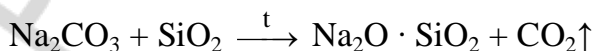
Из своих солей кремниевая кислота вытесняется не только сильными кислотами, но и угольной:



Растворимые в воде силикаты имеют щелочную реакцию из-за гидролиза по аниону (при этом образуются соли поликремниевых кислот):



Состав солей кремниевой кислоты часто изображают в виде соединения двух или более оксидов, например, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Силикаты состава $\text{Э}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ называют **растворимым стеклом** (здесь Э — натрий или калий), а их водные растворы — **жидким стеклом**. Натриевое растворимое стекло получают двумя способами:



Все силикаты термически устойчивы, плавятся без разложения.

Кремнийорганическими соединениями признают лишь те соединения, у которых есть связь углерод-кремний. Характерный отличительный признак истин-

ных кремнийорганических соединений (со связями Si–C) заключается в том, что связанные непосредственно с кремнием углеводородные группы не отщепляются на воздухе и в водных растворах. Устойчивость этой связи и обуславливает свойства кремнийорганических полимеров (силиконов).

Силоксаны — кремнийорганические соединения, которые содержат два или более атомов кремния, связанных через кислород.

На основе полимерных кремнийорганических соединений (силиконов) в настоящее время получено большое число материалов с разнообразными свойствами — силиконовых смол, масел, эластомеров.

Полиметилсилоксан, например, благодаря своей структуре используется как гидрофобизирующее покрытие.

12.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕРМАНИЯ, ОЛОВА И СВИНЦА

Все металлы — германий, олово, свинец — белые, блестящие вещества (за исключением α -Sn) с плотностью выше 5 г/см^3 . Олово и свинец — мягкие, низкоплавкие и хорошо проводящие электрический ток металлы.

Германий, имея кристаллическую решетку как у алмаза, обладает необычно высокой для металлов твёрдостью (6,3 по шкале Мооса), высокой температурой плавления ($958 \text{ }^\circ\text{C}$) и проявляет полупроводниковые свойства.

Олово существует в виде трёх аллотропных модификаций — *серого олова* (α -Sn), *белого олова* (β -Sn) и γ -Sn. *Белое олово* устойчиво при температурах выше $13,2 \text{ }^\circ\text{C}$, оно имеет тетрагональную структуру, невысокую твёрдость и, наоборот, высокую пластичность. Прокаткой удаётся получать очень тонкую фольгу (толщиной до $2,5 \text{ мкм}$), которую называют станиолью. Электропроводность белого олова составляет 14 % от электропроводности серебра. *Серое олово* — серый порошок без металлического блеска устойчивый при температурах ниже $13,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Эта модификация имеет кристаллическую структуру, подобную алмазу, и является полупроводником, как кремний и германий. Серое олово переходит в белое олово только при переплавке металла и, наоборот, при низких температурах белое олово превращается в серое (процесс называется «оловянной чумой»). Скорость перехода зависит от чистоты белого олова и наличия в нём частиц-зародышей серого олова. При температурах выше $161 \text{ }^\circ\text{C}$ из белого олова образуется модификация γ -Sn. Эта модификация внешне похожа на белое олово, но отличается кристаллической структурой, а, следовательно, и механическими свойствами (менее пластичная и более хрупкая).

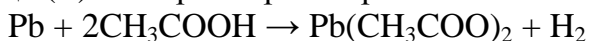
Свинец имеет голубовато-серый цвет, блестит, однако на воздухе быстро тускнеет. Это самый мягкий среди тяжёлых металлов — он оставляет след на бумаге и режется ножом. Теплопроводность и электропроводность свинца невелики. Металлический свинец хорошо поглощает α -, β - и жёсткое электромагнитное излучение.

При комнатной температуре все три металла устойчивы к кислороду (свинец покрывается тонкой оксидной плёнкой и теряет блеск). При нагревании они окисляются кислородом (образуя GeO_2 , SnO_2 и PbO), галогенами ($\text{Ge}\Gamma_4$, $\text{Sn}\Gamma_4$, $\text{Pb}\Gamma_2$) и серой (GeS или GeS_2 , SnS или SnS_2 и PbS).

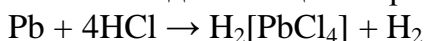
Водород, углерод и азот на германий, олово и свинец не действуют.

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы переходов $\text{Me}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Me}^0$ у олова и свинца немного отрицательнее потенциала водорода, а у германия — больше потенциала водорода.

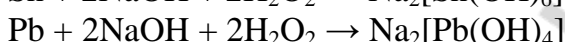
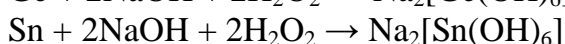
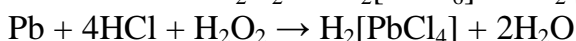
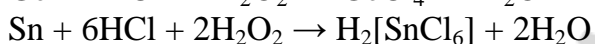
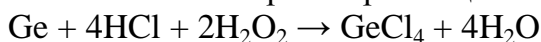
Олово и свинец могут растворяться в таких кислотах как HCl и разбавленная H_2SO_4 , а германий — нет. Олово медленно растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах. Свинец в этих кислотах пассивируется из-за образования на его поверхности плёнок: малорастворимых PbCl_2 и PbSO_4 . В уксусной кислоте свинец медленно растворяется, т. к. продукт растворения — ацетат свинца (II) — хорошо растворимая соль.



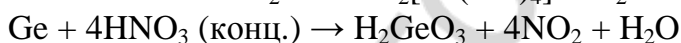
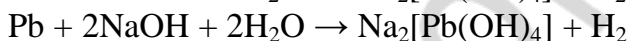
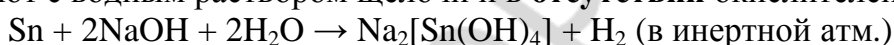
Концентрированные галогенводородные кислоты растворяют малорастворимые галогениды свинца с образованием комплексов:



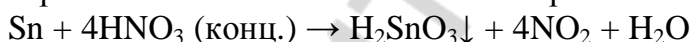
В присутствии окислителей (Cl_2 , Br_2 , H_2O_2 , NaClO , O_2) все три металла реагируют с кислотами и растворами щелочей:



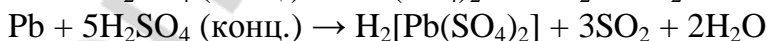
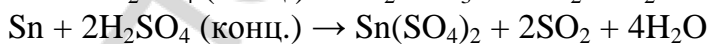
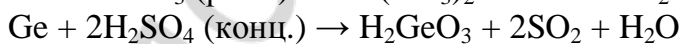
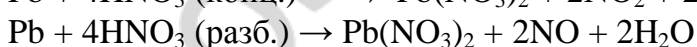
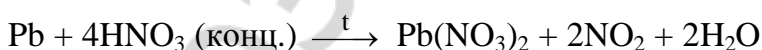
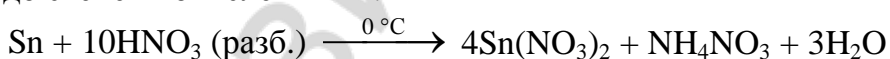
Следует отметить, что, в отличие от германия, олово и свинец взаимодействуют с водным раствором щелочи и в **отсутствии** окислителей:



С разбавленной азотной кислотой германий не реагирует.

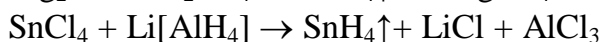
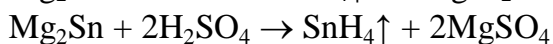
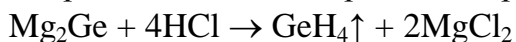


На холоду в разбавленной азотной кислоте олово подобно свинцу окисляется до степени окисления +2:

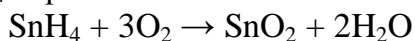


Подобно углероду и кремнию германий способен образовывать с водородом германоводороды $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$ (где $n = 1-9$), аналогичные насыщенным углеводородам. Простейший **германоводород** GeH_4 — устойчивый на воздухе газ с температурой кипения $-88,5^\circ\text{C}$. На свету или при нагревании он разлагается на германий и водород. Для олова и свинца известны неустойчивые **тетрагидриды** SnH_4 ($t_{\text{кип.}} = -51,8^\circ\text{C}$) и PbH_4 ($t_{\text{кип.}} = -13^\circ\text{C}$), которые разлагаются на металл и водород (при комнатной температуре гидрид олова разлагается в течение нескольких часов, а гидрид свинца — сразу же после получения). Тетрагидриды

германия и олова можно получить действием на германиды или станниды магния разбавленными кислотами, а также восстановлением алюмогидридом лития тетрахлоридов олова или германия в среде безводного эфира:

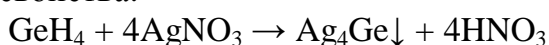


Тетрагидрид свинца PbH_4 в незначительных количествах получается при действии соляной кислоты на смесь металлического свинца с цинком или магнием. Все гидриды обладают восстановительными свойствами и горят на воздухе. SnH_4 горит пламенем василькового цвета:



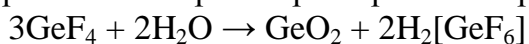
Эту реакцию применяют для качественного обнаружения олова.

Тетрагидрид германия, в отличие от CH_4 и SiH_4 , проявляет слабые кислотные свойства:

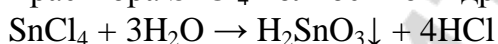


SnH_4 , в отличие от GeH_4 , более сильный восстановитель и из раствора AgNO_3 осаждает металлическое серебро.

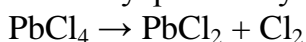
Высшие галогениды MG_4 представляют собой газы (например, GeF_4), жидкости (например, GeCl_4 , SnCl_4 , PbCl_4) или твердые вещества (SnF_4 , SnBr_4 , GeI_4). Все эти соединения являются галогенангидридами, легко растворяются в воде. При разбавлении растворов протекают реакции гидролиза:



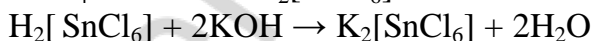
Тетрахлорид олова в умеренном количестве воды образует комплексный гидрат, который в виде кристаллогидрата $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (часто записывается формулой $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) может быть выделен из раствора. При сильном разбавлении раствора SnCl_4 полностью гидролизуеться:



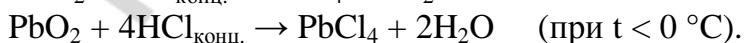
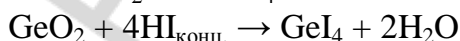
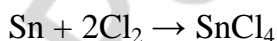
Тетрахлорид свинца чрезвычайно неустойчив и в присутствии воды претерпевает внутримолекулярное окисление-восстановление:



При растворении тетрагалогенидов германия и олова в концентрированных галогенводородных кислотах образуются комплексные кислоты, из которых обменными реакциями можно получить комплексные соли:

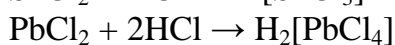
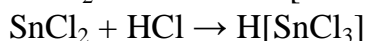
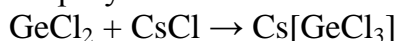


Получают тетрагалогениды, как правило, из простых веществ или из диоксидов:



Галогениды германия(II), олова(II) и свинца(II) являются типичными солями. Из них только галогениды свинца (II) малорастворимы в воде. Растворимые соли германия и олова в воде сильно гидролизуются. Все соли MG_2 с га-

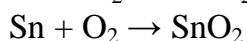
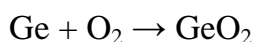
логенводородными кислотами и в растворах галогенидов щелочных металлов легко образуют комплексы:



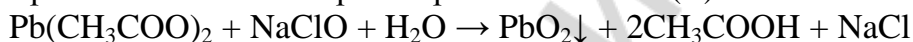
Все три элемента (германий, олово и свинец) образуют характерные для них оксиды состава MeO и MeO_2 .

Для олова и свинца существует ряд смешанных оксидов, включающих одновременно атомы Me^{+2} и Me^{+4} (например, Pb_3O_4 , Pb_2O_3 , Sn_3O_4). Все оксиды имеют **амфотерный** характер, однако у GeO_2 преобладают кислотные свойства, а у PbO — основные свойства. PbO_2 , Pb_2O_3 и Pb_3O_4 являются сильными окислителями, а GeO и SnO проявляют сильные восстановительные свойства.

Диоксиды германия и олова получают окислением кислородом простых веществ:



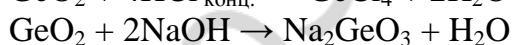
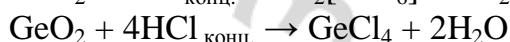
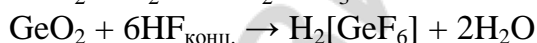
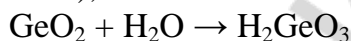
Диоксид свинца PbO_2 термически неустойчив, поэтому не может быть получен реакцией окисления свинца кислородом, которая является экзотермической. Его получают анодным окислением металлического свинца в сернокислых растворах или окислением растворимых солей Pb(II) сильными окислителями:



Все диоксиды восстанавливаются углеродом до металла:



Диоксид германия GeO_2 — белое кристаллическое вещество. Его структура и химические свойства напоминают SiO_2 . Диоксид германия так же, как и SiO_2 , существует в гексагональной, тетрагональной, стекловидной и других модификациях. Модификации GeO_2 сильно различаются по химическим свойствам. Гексагональная модификация сравнительно хорошо растворима в воде (4,53 г/л при 25 °С), в плавиковой и соляной кислотах, а также в растворах щелочей:

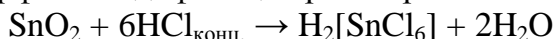


Водные растворы H_2GeO_3 имеют слабокислую реакцию.

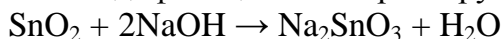
Тетрагональная модификация GeO_2 практически не растворима в воде, в плавиковой и соляной кислотах, очень медленно растворяется в щелочах. Стекловидная модификация по растворимости сравнима с гексагональной модификацией, однако скорость её растворения примерно в 100 раз выше. Диоксид германия применяют для получения сильно преломляющих стёкол, прозрачных в видимом и инфракрасном диапазоне электромагнитных волн.

Диоксид олова SnO_2 — белый аморфный порошок или бесцветные кристаллы со структурой рутила (каждый атом Sn октаэдрически окружён шестью атомами кислорода, а каждый атом кислорода окружён тремя атомами олова в виде треугольника). Это плотное (6,95 г/см³), твёрдое (7 единиц по Моосу) и тугоплавкое ($t_{\text{пл.}} = 1625$ °С) вещество, очень устойчивое в обычных условиях.

С водой, разбавленными кислотами и щелочами SnO₂ реагирует с трудом. При нагревании аморфный диоксид переходит в кристаллическую модификацию. Аморфная модификация растворима в концентрированной соляной кислоте:

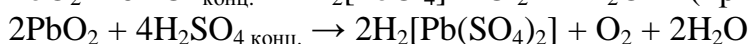
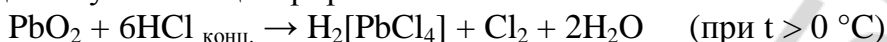


Обе модификации легко реагируют с расплавами щелочей:

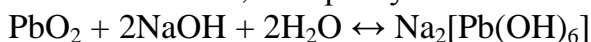


Диоксид олова применяют в производстве стекла, керамики, эмалей, электропроводящих плёнок для газовых сенсоров.

Диоксид свинца PbO₂ — коричневато-чёрное кристаллическое вещество со структурой типа рутила. В воде, разбавленных кислотах и щелочах не растворяется. Очень сильный окислитель ($E^0 \text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+} = +1,46 \text{ В}$), диоксид свинца взаимодействует с концентрированными кислотами:

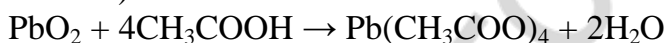


Концентрированные растворы щелочей реагируют с PbO₂ с образованием гидроксокомплексов, которые устойчивы только в сильно-щелочных средах:

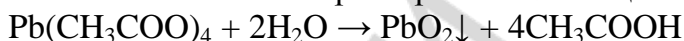


При обработке диоксида свинца концентрированной соляной кислотой, охлаждаемой льдом, образуется неустойчивый в обычных условиях тетрахлорид свинца: $\text{PbO}_2 + 4\text{HCl}_{\text{конц.}} \rightleftharpoons \text{PbCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (при $t \leq 0 \text{ }^\circ\text{C}$).

Эту реакцию нельзя считать подтверждением наличия у оксида основных свойств, т. к. PbCl₄ является типичным галогенангидридом ($t_{\text{пл.}} = -15 \text{ }^\circ\text{C}$). Однако в безводной уксусной кислоте из диоксида свинца получается тетраацетат свинца, который при охлаждении раствора кристаллизуется в виде бесцветных игл ($t_{\text{пл.}} = 175 \text{ }^\circ\text{C}$):

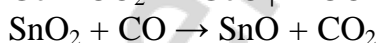
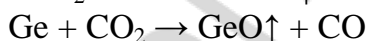
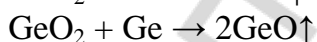
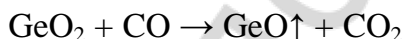


В воде это вещество полностью гидролизует, что указывает на преимущественно ковалентный характер связей свинца с ацетатными группами:

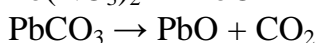
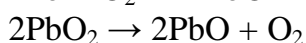
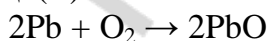


PbO₂ используется в химии как сильный окислитель, а в промышленности — в качестве активного вещества положительного электрода в свинцовых аккумуляторах.

Моноксиды GeO и SnO получают термическим восстановлением диоксидов или «мягким» окислением металлов:



Моноксид свинца можно получить, пропуская воздух через расплавленный свинец, или термическим разложением высших оксидов, а также солей свинца(II):



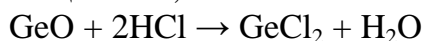
Для получения оксида олова (II) самым удобным способом является разложение оксалата олова (II) при слабом нагревании безводной соли:



Оксиды GeO и SnO, в отличие от PbO, при сильном нагревании подвергаются реакции диспропорционирования:

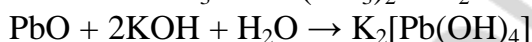
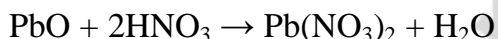


Монооксид германия GeO — твёрдое серое вещество, возгоняющееся при 700 °С. Он является сильным восстановителем — в присутствии влаги легко окисляется кислородом воздуха. Оксид хорошо растворяется в кислотах и плохо — в щелочах, т. к. кислотные свойства у него выражены слабее:

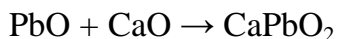


Монооксид олова SnO существует в нескольких кристаллических модификациях — сине-чёрной, красно-коричневой и желтовато-зелёной. Наиболее распространена сине-чёрная модификация.

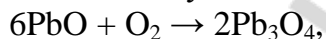
Монооксид свинца PbO существует в виде красной модификации (глет) с тетрагональными кристаллами и в виде жёлтой модификации (массикот) с ромбическими кристаллами. При температуре выше 490 °С красная модификация переходит в менее плотную и более растворимую в воде жёлтую модификацию (растворимость при 25 °С составляет 0,11 г/л). У PbO основные свойства преобладают; он реагирует с кислотами и с концентрированными растворами щелочей:



Сплавлением PbO со щелочами или оксидами других металлов можно получить п्लомбиты:

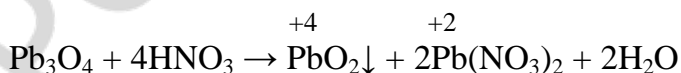


При нагревании с кислородом (400–500 °С) PbO превращается в свинцовый сурик, а водная суспензия PbO окисляется хлором и бромом до PbO₂:



Монооксид свинца в расплавленном состоянии взаимодействует со стеклом, образуя силикаты свинца.

Свинцовый сурик Pb₃O₄ — оксид, в котором свинец имеет степени окисления +2 и +4. Это твёрдое вещество красного цвета. Присутствие в оксиде атомов свинца в различных степенях окисления подтверждается реакциями с ледяной уксусной или азотной кислотами:



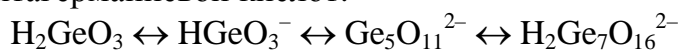
Получают свинцовый сурик окислением свинца кислородом воздуха при 500 °С или прокаливанием при этой же температуре диоксида свинца:



Pb_3O_4 применяется в качестве окислителя и красного пигмента для масляных красок. Такая краска окисляет железо и тем самым дополнительно защищает стальные изделия от коррозии. Она токсична и препятствует росту живых организмов на окрашенных поверхностях (защищает от обрастания днища морских судов).

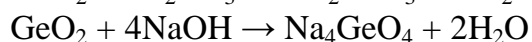
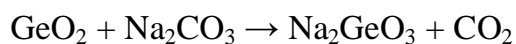
Гидроксиды германия (IV), олова (IV) и свинца (IV) имеют амфотерный характер и представляют собой гидратированные диоксиды $x\text{MeO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

Германиевые кислоты, в отличие от кремниевых кислот, более растворимы в воде, но подобно $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, образуют коллоидные растворы. В водном растворе GeO_2 присутствуют молекулы и ионы метагерманиевой кислоты H_2GeO_3 ($K_{a1} = 10^{-9}$) и продукты полимеризации — ионы пентагерманиевой и гептагерманиевой кислот:

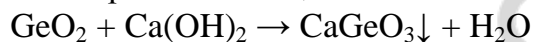


С увеличением концентрации германия и с повышением pH раствора равновесие сдвигается в сторону высокополимеризованных форм. При $\text{pH} > 11$ в растворах существуют ионы гидроксокомплексов $[\text{Ge}(\text{OH})_6]^{2-}$, а при $\text{pH} = 0-2$ и катионы германия (IV).

Соли германиевых кислот — германаты — можно получить как «сухим», так и «мокрым» способом. Например, сплавлением диоксида германия с содой получают метагерманат натрия, а плавлением со щёлочью — ортогерманат натрия:



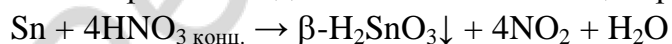
При смешении водных растворов GeO_2 и гидроксида кальция можно получить метагерманат кальция:



Растворимые германаты в воде сильно гидролизуются.

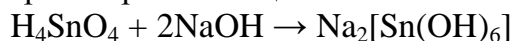
В солях Ge^{4+} характер связей преимущественно ковалентный. Поэтому немногочисленные растворимые соединения германия (IV) — $\text{Ge}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Ge}(\text{ClO}_4)_4$, $\text{Ge}(\text{CH}_3\text{COO})_4$, $\text{Ge}(\text{CN})_4$ — разлагаются водой. При растворении GeO_2 в H_3PO_4 выделяется осадок $\text{Ge}(\text{HPO}_4)_2$, прокаливанием которого получают нерастворимый в кислотах и щелочах $\text{Ge}_3(\text{PO}_4)_4$.

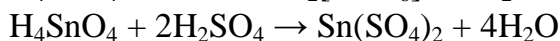
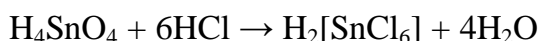
При взаимодействии тетрахлорида олова с растворами щелочей, аммиака или при действии кислот на растворы станнатов щелочных металлов образуется α -оловянная кислота — $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ — «белый гель», которому обычно приписывают формулу H_4SnO_4 (ортооловянной кислоты). При нагревании или длительном стоянии раствора протекает реакция поликонденсации, приводящая к образованию полимерной β -оловянной кислоты $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_n$. β -оловянная кислота получается при взаимодействии олова с концентрированной азотной кислотой:



β -Оловянная кислота — белое коллоидное вещество полимерной структуры. Она практически нерастворима в воде, незначительно растворяется в кислотах (HCl , HNO_3), заметно лучше — в концентрированных щелочах.

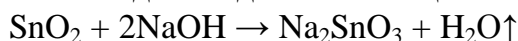
α -Оловянная кислота отличается высокой реакционной способностью, она легко растворяется в щелочах и кислотах:



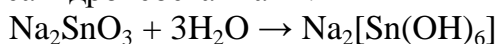


Образующаяся в последней реакции соль $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ полностью разлагается водой, но устойчива в разбавленных растворах серной кислоты.

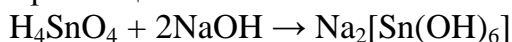
Соли оловянных кислот состава Me_2SnO_3 — метастаннаты — получают сплавлением диоксида олова со щелочами:



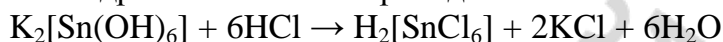
В воде растворимые метастаннаты полностью гидролизуются и переходят в гексагидроксостаннаты:



Гексагидроксостаннаты образуются при нейтрализации оловянных кислот растворами щелочей:

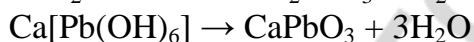
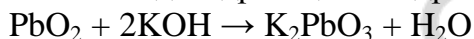


Гексагидроксостаннаты щелочных металлов хорошо растворимы в воде, но плохо растворяются в щелочах. В избытке растворов галогенводородных кислот все гексагидроксостаннаты переходят в гексагалогенидные комплексы:

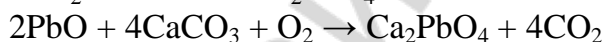


Кроме метастаннатов и гексагидроксостаннатов известны и ортостаннаты, например, Mg_2SnO_4 или Zn_2SnO_4 .

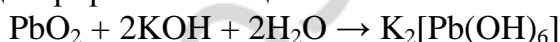
Свинцовые кислоты $x\text{PbO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ неизвестны. Однако существуют многочисленные соли свинца (IV): метаплюмбаты, ортоплюмбаты и гексагидроксоплюмбаты. Метаплюмбаты, $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{PbO}_3$ и $\text{Me}^{\text{II}}\text{PbO}_3$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ag}^+$, $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ и т. д.) получают сплавлением диоксида свинца со щелочами или дегидратацией гидроксокомплексов свинца (IV) при 250–300 °С:



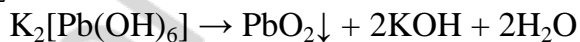
Ортоплюмбаты, Me_2PbO_4 (где $\text{Me} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$) получают сплавлением PbO_2 с оксидами или карбонатами других металлов или окислением PbO :



Гексагидроксоплюмбаты обычно получают растворением PbO_2 в горячих концентрированных щелочах:



Гидроксоплюмбаты при нагревании теряют воду и переходят в метаплюмбаты. Все плюмбаты в разбавленных растворах гидролизуются с выделением PbO_2 :

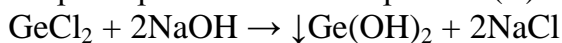


Гидролиз усиливается в присутствии кислот, даже таких слабых как угольная.

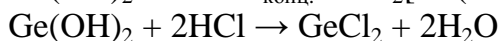
Число устойчивых соединений Pb^{4+} невелико. Известна белая соль — дигидрофосфат свинца (IV) $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$. Её получают обменной реакцией тетраацетата свинца (IV) с ортофосфорной кислотой или анодным растворением металлического свинца в концентрированной ортофосфорной кислоте. Действием концентрированной серной кислотой на $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ или анодным окислением металлического свинца в 80–85 % растворе серной кислоты можно получить $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$. Пропуская хлор через нагретую взвесь Pb_3O_4 в ледяной уксусной кис-

лоте, получают $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$. И сульфат, и ацетат свинца (IV) в воде гидролизуются с выделением PbO_2 . Все соединения свинца (IV) сильные окислители.

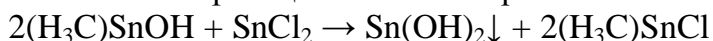
Гидроксид германия (II) $\text{Ge}(\text{OH})_2$ образуется в виде красно-оранжевого осадка при обработке солей германия(II) щелочами:



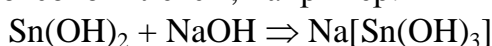
Гидроксид имеет амфотерные свойства и является сильным восстановителем:



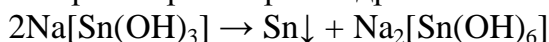
Гидроксид олова (II) $\text{Sn}(\text{OH})_2$ можно получить только в неводных растворителях обменной реакцией из оловоорганических соединений:



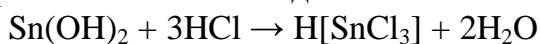
Гидроксид олова (II) амфотерный. При растворении в щелочах образует гидроксокомплексы, например:



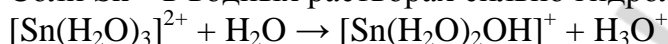
В горячих растворах гидроксокомплексы олова (II) диспропорционируют:



Растворение гидроксида олова (II) в галогенводородных кислотах приводит к образованию галогенидных комплексов:



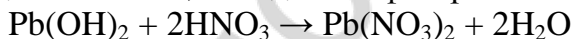
Соли Sn^{2+} в водных растворах сильно гидролизуются:



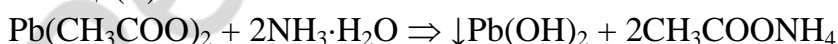
Следует отметить, что гидроксокатионы олова (II) легко окисляются кислородом воздуха с образованием малорастворимой β -оловянной кислоты. Поэтому для подавления гидролиза растворы солей олова (II) готовят растворением соли не в воде, а в разбавленной кислоте. Для предотвращения окисления растворы солей олова (II) рекомендуется хранить над гранулами металлического олова.

Соли олова (II) являются хорошими восстановителями, как в кислой, так и щелочной среде: $E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = +0,15\text{В}$, $E^0(\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}/\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}) = -0,93\text{В}$. Они восстанавливают соединения золота (I), золота (III), мышьяка, ртути, железа (III), дихроматы, ванадаты, концентрированную азотную кислоту, молибденовую кислоту и др.

Гидроксид свинца (II) $\text{Pb}(\text{OH})_2$ — белое вещество, плохо растворимое в воде и аммиаке, обладает амфотерными свойствами:

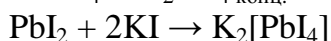
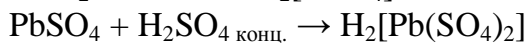
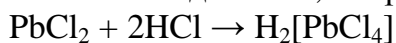


Получают гидроксид действием избытка раствора аммиака на растворимые соли свинца(II):



Большинство солей Pb^{2+} малорастворимы. Из них наиболее значимы PbSO_4 (белый кристаллический порошок, растворимый в горячей воде), PbI_2 (жёлтые кристаллы, растворимые в горячей воде), PbCO_3 , $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ (основной карбонат свинца или свинцовые белила). Реакция образования жёлтого осадка PbI_2 при действии на растворы, содержащие ионы Pb^{2+} , иодида калия используется как аналитическая реакция. Растворение осадка PbI_2 в горячей воде с последую-

щим охлаждением раствора сопровождается выделением красивых золотисто-жёлтых кристаллов (реакция «золотого дождя»). Малорастворимые соли растворяются в концентрированных растворах кислот, щелочей и солей с образованием комплексных соединений, например:



Из растворимых солей свинца(II) следует отметить нитрат $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и ацетат $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (свинцовый сахар).

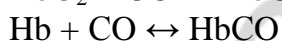
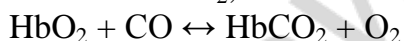
12.5. БИОЛОГИЧЕСКАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ ЭЛЕМЕНТОВ IVА ГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Углерод. По содержанию в организме человека (21,5 %) углерод относится к макроэлементам. Он входит в состав всех тканей и клеток в форме белков, жиров, углеводов, витаминов, гормонов. С биологической точки зрения углерод является органогеном номер один.

Монооксид углерода CO. Из соединений элементов IVА группы, в которых они проявляют степень окисления +2, интерес для экологов и биологов представляет оксид углерода (II) CO. Это соединение ядовито и чрезвычайно опасно, потому что не имеет запаха.

Оксид углерода (II) (угарный газ) — продукт неполного окисления углерода. Как это ни парадоксально, одним из источников CO является сам человек, организм которого производит и выделяет во внешнюю среду (с выдыхаемым воздухом) за сутки около 10 мл CO. Это так называемый эндогенный оксид углерода (II), который образуется в процессе кроветворения.

Проникая с кислородом в легкие оксид углерода (II) быстро проходит через альвеолярно-капиллярную мембрану, растворяется в плазме крови, диффундирует в эритроциты и вступает в обратимое химическое взаимодействие как с окисленным HbO_2 , так и с восстановленным гемоглобином Hb:



Образующийся карбонилгемоглобин (HbCO) не способен присоединить к себе кислород. Вследствие этого становится невозможным перенос кислорода из легких к тканям.

Высокое химическое сродство оксида углерода (II) к двухвалентному железу является основной причиной взаимодействия CO с гемоглобином. Можно полагать, что и другие бионеорганические соединения, содержащие ионы Fe^{2+} , должны реагировать с этим ядом.

Так как реакция взаимодействия оксигемоглобина с угарным газом обратима, то повышение в дыхательной среде парциального давления O_2 будет ускорять диссоциацию карбонилгемоглобина и выделение CO из организма.

В настоящее время имеются лечебные препараты, которые используют в качестве антидотов при отравлении организма оксидом углерода (II). Например, введение восстановленного железа резко ускоряет удаление CO из организ-

ма в виде, очевидно, карбонила железа. Действие этого препарата основано на способности СО выступать в качестве лиганда в различных комплексах.

Кремний. По содержанию в организме человека (10^{-3} %) кремний относится к примесным микроэлементам. Больше всего кремния в печени, надпочечниках, волосах, хрусталике. Так как природный диоксид кремния плохо растворим в воде, то в организм человека он попадает не столько через пищеварительный тракт, сколько воздушным путем через легкие в виде пылеобразного SiO_2 .

С нарушением обмена кремния связывают возникновение гипертонии, ревматизма, язвы, малокровия.

Недавно было установлено, что кремний содержится в коже, хрящах, связках млекопитающих и входит в состав полисахаридов, где прочно связан эфирными связями, возникающими при взаимодействии ортокремневой кислоты с гидроксильными группами углеводов.

В отличие от углерода в составе биомолекул кремний связан только с атомами кислорода (связь Si-O), так как энергия этой связи существенно выше энергии связей Si-H , Si-C и Si-S .

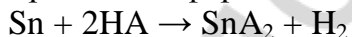
Необходимо отметить, что пыль, состоящая из частиц диоксида кремния (SiO_2) и алюминия, при систематическом воздействии на легкие вызывает заболевание — пневмокониозы. При действии угольной пыли развивается антракоз — профессиональное заболевание шахтеров. При вдыхании пыли, содержащей SiO_2 , возникает силикоз, при действии алюминиевой пыли — амииноз.

Механизм развития пневмокониозов недостаточно изучен. Предполагается, что при длительном контакте силикатных песчинок с биологическими жидкостями образуется гелеобразная поликремниевая кислота, отложение которой в клетках ведет к их гибели.

Германий. По содержанию в организме человека (10^{-4} – 10^{-6} %) германий относится к микроэлементам. Биологическая роль окончательно не выяснена. Соединения германия усиливают процессы кроветворения в костном мозге. Соединения германия малотоксичны.

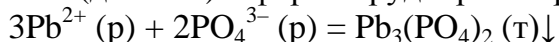
Олово. По содержанию в организме человека (10^{-4} %) олово относится к микроэлементам. Сведения о биологической роли противоречивы.

Олово может попасть в организм человека с кислыми продуктами, законсервированными в жестяных банках, покрытых слоем олова. В кислой среде олово растворяется и в форме соли поступает в кровь, проявляя токсическое действие.



Свинец. Свинец и его соединения, особенно органические, весьма токсичны. Соединения свинца влияют на синтез белка, энергетический баланс клетки и её генетический аппарат.

Существуют многочисленные доказательства постепенного накопления свинца в растениях и тканях животных и человека в результате повседневного загрязнения окружающей среды свинцом. С пищей, водой, атмосферным воздухом человек поглощает до 100 мкг свинца. Свинец депонируется, в основном, в скелете (до 90 %) в форме труднорастворимого фосфата:

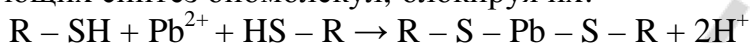


Массовая доля свинца в организме человека 10^{-6} %. Безопасным для человека считают суточное поступление 0,2–2 мг свинца.

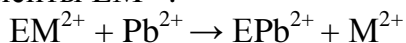
Биологическая активность свинца определяется его способностью проникать в организм и накапливаться в нем.

Свинец и его соединения относятся к ядам, действующим преимущественно на нервную, сердечно-сосудистую систему и непосредственно на кровь. Химизм токсического действия свинца весьма сложен. Ионы Pb^{2+} являются более сильными комплексообразователями по сравнению с катионами остальных р-элементов IVA-группы. Они образуют прочные комплексы с биополимерами.

Ионы Pb^{2+} способны взаимодействовать с сульфгидрильными группами (-SH) белков в молекулах ферментов, участвующих в синтезе порфиринов, регулирующих синтез биомолекул, блокируя их:



Часто ионы Pb^{2+} вытесняют естественные ионы M^{2+} , ингибируя металлоферменты EM^{2+} :



Значительное повышение содержания свинца в окружающей среде (в т. ч. и в поверхностных водах) связано со сжиганием углей, с применением тетраэтилсвинца в качестве антидетонатора в моторном топливе, с выносом в водные объекты со сточными водами рудообогатительных фабрик, некоторых металлургических заводов, химических производств, шахт и т. д. Существенными факторами понижения концентрации свинца в воде является адсорбция его взвешенными веществами и осадения с ними в донные отложения. В числе других металлов свинец извлекается и накапливается гидробионтами.

Свинец находится в природных водах в растворенном и взвешенном (сорбированном) состоянии. В растворенной форме встречается в виде минеральных органоминеральных комплексов, а также простых ионов в нерастворимой форме (сульфиды, сульфаты и карбонаты).

Свинец — промышленный яд, способный при неблагоприятных условиях оказаться причиной отравления. В организм человека проникает главным образом через органы дыхания и пищеварения. Удаляется из организма очень медленно, вследствие чего накапливается в костях, печени и почках.

ПДК_в свинца составляет 0,03 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности — токсикологический).

Тетраэтилсвинец поступал в природные воды в связи с использованием в качестве антидетонатора в моторном топливе водных транспортных средств, а также с поверхностным стоком с городских территорий.

Данное вещество характеризуется высокой токсичностью, обладает кумулятивными свойствами.

Содержание тетраэтилсвинца в воде водоемов хозяйственно-питьевого, культурно-бытового и рыбохозяйственного назначения не допускается.

р-Элементы IVA группы резко различаются как по содержанию в организме человека, так и по биологической роли. Макроэлемент углерод играет основополагающую роль в жизнедеятельности организмов; микроэлемент кремний, вероятно, является жизненно необходимым; микроэлемент германий, возможно,

выполняет некоторую физиологическую роль в организме, в то время как олово и, в особенности, свинец токсичны и являются примесными элементами. Следует отметить закономерность — токсичность соединений металлов IVА группы с ростом атомной массы элемента возрастает.

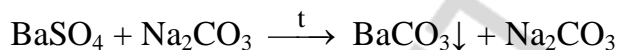
12.6. ПРИМЕНЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ IVА ГРУППЫ В МЕДИЦИНЕ И ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Активированный уголь — лекарственное средство, относящееся к энтеросорбентам, осуществляющих детоксикацию путем адсорбции. 1 грамм активированного угля в зависимости от технологии изготовления имеет удельную поверхность от 500 до 1500 м². Одна из важных характеристик активированного угля — это размер пор, а точнее, количественное соотношение между порами различного размера в адсорбенте. Активированный уголь применяют для всасывания ядов и токсинов, попавших в желудок.

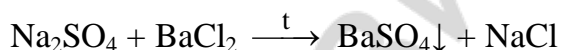
Фуллерены. В современных обзорах по фармации предлагают использование фуллеренов для направленного транспорта лекарственных веществ в определённый тип клеток.

Соли угольной кислоты Na₂CO₃, NaHCO₃ применяются в медицинской практике как антацидные средства. Например, лекарственный препарат «Бикарбон» содержит в своем составе гидрокарбонат натрия, применяется для лечения гастритов с повышенной кислотностью.

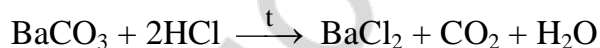
В фармацевтическом анализе Na₂CO₃ применяется для проведения анализа на подлинность BaSO₄, используемого в рентгенокопии. Чтобы проверить этот препарат на подлинность, необходимо получить ионы Ba²⁺ и SO₄²⁻. BaSO₄ практически нерастворим. Поэтому препарат BaSO₄ кипятят в насыщенном растворе Na₂CO₃:



Нерастворимый BaCO₃ отфильтровывают и в фильтрате определяют содержание SO₄²⁻-ионов:



Осадок на фильтре растворяют в кислоте и в фильтрате определяют ионы Ba²⁺:



Высокодисперсный SiO₂ — основной компонент лекарственного препарата «Полисорб». Применяется при лечении интоксикаций различного генеза, обладает ранозаживляющим эффектом. Другой препарат — «Энтеросгель» — содержит полиметилсилоксан, обладает высокими адсорбционными свойствами. Эти сорбенты обладают более высокой гидрофильностью, чем угольные сорбенты, могут вызывать атонию кишечника (нарушение перистальтики). Силикагель применяется как адсорбент в хроматографии и как осушитель.

В медицине кремний применяется в составе силиконов — высокомолекулярных инертных соединений, которые используются в качестве покрытий для

медицинской техники. В ортопедической стоматологии находит применение силиконовый оттискной материал «сиэласт».

В последние годы появились БАДП (биологически активные добавки к пище) и лекарственные препараты, обогащенные кремнием, использующиеся для профилактики и лечения остеопороза, атеросклероза, заболеваний ногтей, волос и кожи. Особенно важна роль кремния как структурного элемента соединительной ткани. Например, лекарственный препарат «делагил» содержит кремниевую кислоту и показан при лечении ревматоидного артрита.

В медицине применяются некоторые соли свинца. $Pb(OH)NO_3$ в виде взвеси известен как свинцовая примочка, ограниченно применяющаяся в качестве наружного вяжущего средства. PbO входит в состав «Диахильной мази», оказывает антисептическое, противовоспалительное действие. В составе указанных препаратов свинец образует на раневых поверхностях нерастворимые альбуминаты, покрывая раны тонкой пленкой и вызывая сужение близлежащих сосудов. При этом угнетается жизнедеятельность бактерий. Внутрь соединения свинца не назначают. Все соединения свинца токсичны. Механизм их токсического действия заключается в геометрическом искажении активных центров ферментов (свинец замещает в них ионы других металлов). Для выведения свинца используют комплексообразующие агенты, но, к сожалению, они не являются свинец-специфическими, а это приводит к удалению и других металлов. Производство стекла, аккумуляторов, пигментов красок и другая хозяйственная деятельность человека способствуют загрязнению свинцом окружающей среды.

Свойство свинца гасить радиоактивное излучение используют при создании защитных устройств — свинцовый фартук в рентгенкабинетах.

Соединения олова в медицинской практике не используются. Однако есть оловосодержащие качественные реагенты на некоторые соединения. Например, соединения олова (II) при взаимодействии с молибдатом аммония образуют так называемую молибденовую синь (раствор окрашивается в синий цвет); с Na_2HPO_4 дают белый осадок $Sn_3(PO_4)_2$ (растворяется в кислотах и щелочах); при реакции с $FeCl_3$ восстанавливают железо (III) до железа (II), причем в присутствии гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ раствор сразу же окрашивается в синий цвет вследствие образования турбуллевой сини.

Основные вопросы темы:

1. Общая характеристика IVA подгруппы. Особенности семейства углерода и семейства германия.
2. Углерод и его соединения: физические и химические свойства, биологическая роль, применение в медицине и фармацевтическом анализе.
3. Кремний и его соединения: физические и химические свойства, биологическая роль, применение в медицине и фармацевтическом анализе.
4. Причины многообразия и высокой устойчивости водородных соединений углерода по сравнению с подобными соединениями кремния.
5. Германий, олово и свинец, их соединения: физические и химические свойства, биологическая роль, применение в медицине и фармацевтическом анализе.

Тестовый самоконтроль I

- Выберите правильные утверждения для элементов IV A группы:**
 - а) максимальная валентность всех элементов соответствует номеру группы;
 - б) Si — самый распространенный элемент в земной коре;
 - в) у Ge атомная алмазоподобная кристаллическая решетка;
 - г) ОЭО элементов монотонно уменьшается по группе от Si к Pb.
- Со многими металлами CO образует комплексные соединения (карбонилы металлов). Выберите правильные утверждения, характеризующие эти соединения:**
 - а) это вещества молекулярного строения;
 - б) в результате их термического разложения получают металлы высокой чистоты;
 - в) не образуются прямым взаимодействием металла с CO, а только косвенно;
 - г) это нейтральные комплексные соединения.
- Укажите вещества, которые подвергаются гидролизу:**
 - а) CCl_4 ;
 - б) SiCl_4 ;
 - в) GeCl_4 ;
 - г) SnCl_4 .
- Из предложенных способов получения кремния выберите тот, который используют для получения Si невысокой чистоты:**
 - а) $\text{SiO}_2 + \text{Mg} \rightarrow$
 - б) $\text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow$
 - в) $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2 \rightarrow$
 - г) $\text{SiH}_4 \rightarrow$
- Из перечисленных соединений укажите ионные карбиды:**
 - а) CS_2 ;
 - б) CaC_2 ;
 - в) SiC ;
 - г) Na_2C_2 .
- Установите соответствие между карбидом и типом его кристаллической структуры:**

1) атомная;	а) Fe_3C ;
2) ионная;	б) WC ;
3) металлоподобная;	в) SiC ;
	г) B_4C ;
	д) Al_4C_3 ;
	е) Mg_2C_3 .
- Кремний растворяется в азотной кислоте в присутствии HF с образованием:**
 - а) силана;
 - б) кремния тетрафторида;
 - в) кремниевых кислот;
 - г) кремнефтористоводородной кислоты.
- Наибольшее количество H_2 (моль) выделяется при взаимодействии:**
 - а) 1 моль $\text{Si} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t}$;
 - б) 1 моль $\text{Si} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$;
 - в) 1 моль $\text{Si} + 1$ моль $\text{HF} \rightarrow$;
 - г) 1 моль $\text{Si} + 1$ моль $\text{SiH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} \rightarrow$.
- Выберите утверждения, которые правильно характеризуют гексафторокремниевую кислоту:**
 - а) в свободном виде не выделена;
 - б) слабая кислота;
 - г) это продукт реакции «травления стекла»;
 - д) применяется для фторирования воды.

10. Выберите неравенства, которые правильно отражают соотношения в энергиях одинарных связей:

- а) $E_{\text{связи}}(\text{C-C}) > E_{\text{связи}}(\text{Si-Si})$;
- б) $E_{\text{связи}}(\text{C-H}) < E_{\text{связи}}(\text{Si-H})$;
- в) $E_{\text{связи}}(\text{C-Cl}) > E_{\text{связи}}(\text{Si-Cl})$;
- г) $E_{\text{связи}}(\text{C-O}) > E_{\text{связи}}(\text{Si-O})$.

11. Установите соответствие между названием кислоты и ее формулой:

- 1) тиоугольная; а) HCN;
- 2) синильная; б) H_2CS_3 ;
- 3) циановая; в) HCNO;
- 4) тиоциановая; г) HSCN.

12. Закончите правильно утверждение: «Цианистоводородная кислота ...

- а) сильнее угольной кислоты;
- б) имеет линейное строение;
- в) неограниченно смешивается с водой;
- г) образует межмолекулярные водородные связи.

13. Установите соответствие между исходными веществами и продуктами их взаимодействия. Реакции протекают в растворе:

- 1) $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$; а) $\text{CaCO}_3 + \text{NaCl}$;
- 2) $\text{ZnCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$; б) $\text{ZnCO}_3 + \text{NaCl}$;
- 3) $\text{AlCl}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$; в) $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3 + \text{NaCl}$;
- 4) $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$; г) $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3 + \text{NaCl}$;
- д) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaCl} + \text{CO}_2$;
- е) $(\text{CaOH})_2\text{CO}_3 + \text{NaCl}$;
- ж) $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3 + \text{NaCl}$;
- з) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{NaCl} + \text{CO}_2$;
- и) $\text{MgCO}_3 + \text{NaCl}$;
- к) $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{NaCl} + \text{CO}_2$;
- л) $(\text{Al}(\text{OH})_2)_2\text{CO}_3 + \text{NaCl}$.

14. Выберите правильные последовательности в изменениях свойств веществ:

- а) в последовательности GeO, SnO, PbO увеличиваются основные свойства;
- б) в последовательности GeO, SnO, PbO уменьшаются восстановительные свойства;
- в) в последовательности GeO_2 , SnO_2 , PbO_2 увеличиваются кислотные свойства;
- г) в последовательности GeO_2 , SnO_2 , PbO_2 увеличиваются окислительные свойства.

15. Укажите смешанный(ные) оксид(ы):

- а) PbO; б) Pb_3O_4 ; в) SnO_2 ; г) Pb_2O_3 .

16. В зависимости от расположения в пространстве $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров различают полиморфные модификации SiO_2 :

- а) кварц; б) тридимит; в) ортоклаз; г) кристобалит.

17. Из перечисленных лекарственных средств выберите кремнийсодержащие:

- а) смектит; б) диметикон; в) альмагель; г) фосфалюгель.

- 18. В качестве энтеросорбентов в медицинской практике используют:**
- активированный уголь;
 - карбонат натрия;
 - высокодисперсный кремнезем;
 - аспирин.
- 19. В качестве антацидного лекарственного средства применяют:**
- альмагель;
 - гидрокарбонат натрия (бекарбон);
 - активированный уголь;
 - глюконат кальция.
- 20. Фермент, снижающий концентрацию CN-ионов в организме человека:**
- карбонгидраза;
 - цитохромоксидаза;
 - каталаза;
 - роданаза.

Ответы: 1 — в; 2 — а, б, г; 3 — б, в, г; 4 — а, б; 5 — б, г; 6 — 1-в, г; 2-д, е; 3-а, б; 7 — г; 8 — г; 9 — а, в, г; 10 — а, в; 11 — 1-б, 2-а, 3-в, 4-г; 12 — б, в, г; 13 — 1-а, 2-г, 3-д, 4-ж; 14 — а, б, г; 15 — б, г; 16 — а, б, г; 17 — а, б; 18 — а, в; 19 — а, б; 20 — г.

Тестовый самоконтроль II

- 1. Установите соответствие между веществом (элементом) и его характеристикой:**
- | | |
|---|--------|
| 1) проявляет полупроводниковые свойства; | а) Ge; |
| 2) хорошо поглощает α -, β -, γ -лучи и жесткое электромагнитное излучение; | б) Sn; |
| 3) характерно явление аллотропии. | в) Pb. |
- 2. Из предложенных галогенидов выберите соли:**
- | | | | |
|---------------|---------------|---------------|---------------|
| а) $PbCl_4$; | б) $PbCl_2$; | в) $GeCl_4$; | г) $SnCl_2$. |
|---------------|---------------|---------------|---------------|
- 3. Для последовательности $GeO_2 \rightarrow SnO_2 \rightarrow PbO_2$ характерно:**
- уменьшение устойчивости соединений;
 - увеличение окислительных свойств;
 - увеличение кислотности.
- 4. Смешанные оксиды — это:**
- | | | | |
|----------------|----------------|----------------|--------------|
| а) Pb_3O_4 ; | б) Pb_2O_3 ; | в) Sn_3O_4 ; | г) PbO_2 . |
|----------------|----------------|----------------|--------------|
- 5. Типичные окислители — это:**
- | | | | |
|---------------|--------------|------------|----------------|
| а) $SnCl_2$; | б) PbO_2 ; | в) GeO ; | г) Pb_3O_4 . |
|---------------|--------------|------------|----------------|
- 6. С раствором щелочи только в присутствии окислителя реагирует:**
- | | | | |
|--------|--------|--------|--------|
| а) Si; | б) Ge; | в) Sn; | г) Pb. |
|--------|--------|--------|--------|
- 7. α -оловянная кислота образуется:**
- при длительном хранении β -оловянной кислоты;
 - $Sn + HNO_3$ (конц.) \rightarrow
 - $Sn + HNO_3$ (разб.) \rightarrow
 - $SnCl_4 + NH_4OH \rightarrow$

- 8. Растворимые соли свинца — это:**
 а) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; б) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$; в) PbCl_2 ; г) PbSO_4 .
- 9. Какие из приведенных реакций иллюстрируют амфотерный характер PbO_2 ?**
 а) $\text{PbO}_2 + \text{NaOH}_{(\text{конц.})} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$
 б) $\text{PbO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4 + \text{H}_2\text{O}$
 в) $\text{PbO}_2 + \text{HCl}_{(\text{конц.})} \rightarrow \text{H}_2[\text{PbCl}_4] + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 г) $\text{PbO}_2 + \text{CaO} \xrightarrow{t} \text{Ca}_2\text{PbO}_4$
- 10. Белая жесть — листовая сталь, покрытая слоем олова. Первой стадией в процессе регенерации олова может быть взаимодействие:**
 а) белая жесть + Cl_2 (водн.) \rightarrow
 б) белая жесть + Cl_2 (сухой ток) \rightarrow
 в) белая жесть + $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ \rightarrow
 г) белая жесть + HNO_3 \rightarrow
- 11. Краска, имитирующая позолоту, содержит:**
 а) Pb_3O_4 ; б) PbO_2 ; в) SnS_2 ; г) PbS .
- 12. При низких температурах белое олово превращается в серое олово. Это явление называется ...**
- 13. Укажите формулу плюмбата натрия ...**
- 14. Методом полуреакций расставьте коэффициенты (в ответе укажите сумму всех коэффициентов):**

$$\text{PbO}_2 + \text{NaCrO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
- 15. На восстановление 20 мл подкисленного 0,2 н раствора бихромата калия было затрачено 40 мл раствора SnCl_2 . Рассчитать молярную (C_M) концентрацию раствора SnCl_2 .**

Ответы: 1 — 1-а, 2-в, 3-б; 2 — б, г; 3 — а, б; 4 — а, б, в; 5 — б, г; 6 — б; 7 — г; 8 — а, б; 9 — а, б, г; 10 — б; 11 — в; 12 — «оловянная чума»; 13 — Na_2PbO_3 ; 14 — 22; 15 — 0,05.

Задачи

1. В 1300 г воды растворено 180 г кристаллической соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Плотность полученного раствора — $1,16 \text{ г/см}^3$. Определить массовую долю (%) вещества в растворе в расчете на безводную соль; молярную и нормальную концентрации определить исходя из кристаллогидрата.

Ответ: 4,5 %; 0,5 моль/ дм^3 ; 1 моль/ дм^3 .

2. Определить количественный состав смеси кремния, алюминия и карбоната кальция, если известно, что при обработке этой смеси раствором щелочи выделяется $8,96 \text{ дм}^3$ (н.у.) газа, а при обработке такой же навески исходной смеси раствором HCl также выделяется $8,96 \text{ дм}^3$ газа, пропускание которого через раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ приводит к образованию 8,1 г $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Ответ: Si — 0,05 моль; Al — 0,2 моль; CaCO_3 — 0,1 моль.

3. Какой объем (мл) 2 н. раствора NaOH требуется прибавить к 200 г 5%-ного раствора SnCl_2 , чтобы перевести его полностью в тетрагидроксикомплекс?

Ответ: 106.

4. Цианид калия при 18 °С гидролизован на 1,2 % в растворе концентрацией 0,1 моль/дм³. Вычислите константу гидролиза (K_r) этой соли.

Ответ: $1,44 \cdot 10^{-5}$.

5. Вычислите константу диссоциации цианистоводородной кислоты, учитывая, что при 18 °С в растворе концентрации 1 моль/дм³ она диссоциирует на 0,002 %. Рассмотрите, как влияет углекислый газ воздуха на водные растворы щелочных цианидов. Почему цианиды нужно хранить в плотно закрытых сосудах?

Ответ: $4 \cdot 10^{-10}$.

6. При сплавлении свинца с магнием образуется интерметаллическое соединение, содержащее 19 % по массе магния. Определите формулу этого соединения.

Ответ: Mg_2Pb .

7. Найдите объем раствора азотной кислоты с $\omega(HNO_3) = 20\%$, который потребуется для растворения: а) олова, б) свинца, в) «припоя», в котором массовые доли Sn и Pb соответственно равны 70 и 30 %. Каждый из образцов взят массой 100 г, а восстановление азотной кислоты приводит к выделению NO.

Ответ: а) 633 мл; б) 364 мл; в) 552 мл.

8. Определите направление протекания реакции $Sn + Pb^{2+} \leftrightarrow Sn^{2+} + Pb$ при следующих значениях концентраций ионов:

а) $C(Pb^{2+}) = 1$ моль/л; $C(Sn^{2+}) = 1$ моль/л;

б) $C(Pb^{2+}) = 0,15$ моль/л; $C(Sn^{2+}) = 1,5$ моль/л.

9. $CO_2 \rightarrow COCl_2 \rightarrow CO_2 \rightarrow C \rightarrow Al_4C_3 \rightarrow CH_4$.

10. $Si \rightarrow Na_2SiO_3 \rightarrow H_4SiO_4 \rightarrow SiO_2 \rightarrow SiCl_4 \rightarrow K_2SiO_3$.

11. $CO_2 \rightarrow NH_4HCO_3 \rightarrow BaCO_3 \rightarrow CO_2 \rightarrow CO \rightarrow COBr_2$.

12. $Pb \rightarrow Pb(OH)_2 \rightarrow PbO_2 \rightarrow Pb_3O_4 \rightarrow PbCl_2 \rightarrow H_2[PbCl_6]$.

13. Уравняйте ОВР:

$SnCl_2 + NaOH + Bi(NO_3)_3 \rightarrow Na_2[Sn(OH)_6] + Bi + NaNO_3 + NaCl$

$SnCl_2 + KClO_3 + KOH + H_2O \rightarrow K_2[Sn(OH)_6] + KCl$

$SnS + HNO_{3(конц.)} \rightarrow H_2SnO_3 (SnO_2 \cdot nH_2O) + H_2SO_4 + NO_2 + H_2O$

$CO(NH_2)_2 + KNO_3 \rightarrow N_2 + KNO_2 + CO_2 + H_2O$

$Pb(NO_3)_2 + NaClO + NaOH \rightarrow PbO_2 + NaCl + NaNO_3 + H_2O$

Экспериментальная работа

«Изучение химических свойств соединений элементов IVA группы»

Цель работы: экспериментально изучить химические свойства углерода, соединений кремния и свинца.

Оборудование и реактивы: спиртовка, раствор фуксина, активированный уголь, растворы солей: Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, Na_2SiO_3 , NH_4Cl , $Pb(CH_3COO)_2$, KI, р-р HCl ($\rho = 1,19$ г/см³), р-р фенолфталеина, стакан с холодной водой.

Опыт 1. Адсорбция углем красящих веществ из раствора.

В пробирку на 1/2 наливают раствор фуксина. Насыпают в эту же пробирку 1 г (2 ложечки) активированного угля. Взбалтывают, дают раствору отстояться 20 минут. Описывают и объясняют наблюдения.

Делают вывод об адсорбционных свойствах угля.

Опыт 2. Гидролиз солей угольной и кремниевой кислот.

В три пробирки, содержащие растворы солей NaHCO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , добавляют по 2 капли раствора фенолфталеина. Описывают наблюдения. Отвечают на вопрос: какая соль в большей степени подвергается гидролизу, NaHCO_3 или Na_2CO_3 , Na_2CO_3 или Na_2SiO_3 ? Дают объяснения. Записывают реакции гидролиза солей.

В пробирку с раствором Na_2SiO_3 (3–5 капель) добавляют такой же объем раствора NH_4Cl . Описывают наблюдаемое явление и дают объяснение с подтверждающими его уравнениями реакций.

Делают вывод о способности к гидролизу солей угольной и кремниевой кислот.

Опыт 3. Получение кремниевой кислоты.

В пробирку на 1/2 наливают раствор силиката натрия Na_2SiO_3 . Добавляют 6–7 капель концентрированного ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$) раствора соляной кислоты. Закрыв пальцем пробирку, встряхивают. Описывают наблюдения. Записывают уравнение получения кремниевой кислоты. Объясняют условность формулы H_2SiO_3 .

Опыт 4. Изучение амфотерных свойств $\text{Pb}(\text{OH})_2$

В 2 микропробирки наливают раствор соли ацетата свинца (II). В обе пробирки по каплям прибавляют раствор NaOH до выпадения осадка. Записывают уравнение соответствующей реакции. В первую пробирку с осадком добавляют избыток раствора NaOH , а во вторую — раствор HNO_3 . Описывают наблюдения. Записывают уравнения соответствующих химических реакций.

Опыт 5. Получение малорастворимой соли PbI_2 . Выполняется демонстрационно.

В пробирку на 2/3 ее объема наливают раствор ацетата свинца (II). Добавляют несколько капель раствора иодида калия, до выпадения осадка. Отмечают цвет осадка. Записывают уравнение протекающей реакции. Нагревают пробирку (добавив немного раствора CH_3COOH) над спиртовкой до растворения выпавшего осадка. Затем пробирку опускают в стакан с холодной водой. Описывают наблюдаемое явление и дают ему объяснение.

Экспериментальная работа

«Химические свойства олова, свинца и их соединений»

Цель работы: закрепление теоретических знаний по химическим свойствам олова, свинца и их соединений.

Оборудование и реактивы: стружка Zn , $\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})$; растворы солей: SnCl_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; растворы кислот: HCl (2н), H_2SO_4 (2н), HNO_3 (2н), H_2SO_4 (пл. $1,84 \text{ г/см}^3$) HNO_3 (пл. $1,4 \text{ г/см}^3$).

Опыт 1. Получение металлического олова.

В раствор хлорида олова (II) опускают маленький кусочек цинка. Что наблюдается? Записывают уравнение протекающей реакции. Возможна ли аналогичная реакция, если цинк заменить железом?

Опыт 2. Взаимодействие олова с кислотами.

В отдельных пробирках на металлическое олово воздействуют:

- а) 2н HCl; г) разб. HNO₃;
б) 2н H₂SO₄; д) конц. HNO₃ (пл. 1,4 г/см³).
в) конц. H₂SO₄ (пл. 1,84 г/см³);

Отмечают наблюдения в каждом случае. Записывают уравнения реакций.

Опыт 3. Восстановительные свойства иона Sn²⁺.

В пробирку вносят раствор SnCl₂ и по каплям приливают бромную воду. Описывают наблюдения и записывают уравнения химических реакций.

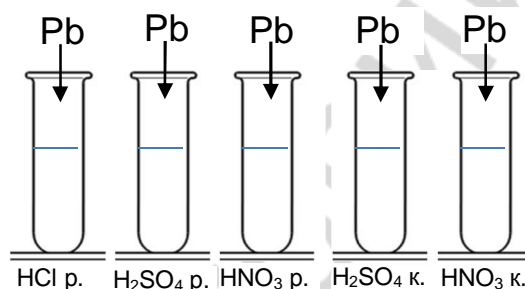
Раствор SnCl₂ подкисляют раствором HCl и по каплям добавляют раствор K₂Cr₂O₇. Объясняют наблюдения. Приводят уравнение химической реакции.

Опыт 4. Получение металлического свинца.

В раствор (CH₃COO)₂Pb опускают цинковую пластинку. Описывают наблюдения и объясняют результат опыта.

Опыт 5. Отношение свинца к кислотам.

Проводят следующий эксперимент:



Пробирки подогревают. Во всех ли пробирках идет реакция? Почему в некоторых пробирках свинец не растворяется? Записывают уравнения реакций.

Опыт 6. Получение малорастворимых солей свинца(II).

В отдельных пробирках получают хлорид, хромат, сульфид и основной карбонат свинца (II) обменной реакцией между Pb(NO₃)₂ и соответствующей растворимой солью. Отмечают цвет полученных осадков. Записывают уравнения соответствующих реакций.

Задание 7. Доказать разную степень окисления свинца в сурике (Pb₃O₄ или 2PbO·PbO₂).

Чтобы убедиться в том, что Pb₃O₄ содержит Pb²⁺ и Pb⁴⁺, растворяют Pb₃O₄ в азотной кислоте. Выпадает коричневый осадок. Какое это вещество? Записывают уравнение реакции. После подогревания осадок становится красным. Какое это вещество? Затем надосадочный раствор переливают в другую пробирку и добавляют к нему хромат калия (K₂CrO₄). Что наблюдают? О чем это свидетельствует? Приводят уравнения протекающих реакций.

ГЛАВА 13 ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ VA ГРУППЫ

13.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ VA ГРУППЫ

В VA группу периодической системы Д. И. Менделеева входят азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут. Электронная формула валентной оболочки элементов VA-группы: ns^2np^3 . При возбуждении атомов происходит распаривание s-электронов и переход одного из них на d-подуровень (за исключением атома азота, внешние электроны которого не имеют 2d-подуровня). Например, у атома фосфора в возбужденном состоянии электроны внешнего энергетического уровня приобретают конфигурацию: $3s^13p^33d^1$.

Соответственно, атомы элементов этой группы способны образовывать три и максимально пять ковалентных связей. Исключение составляет атом азота, который не может образовывать больше четырех ковалентных связей (три за счет неспаренных p-электронов и одну по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной пары электронов на 2s-подуровне). У мышьяка, сурьмы и висмута к вакантному nd-уровню добавляется еще, в отличие от фосфора, полностью заверченный внутренний (n-1)d-уровень, а у висмута, следующего за лантаноидами, кроме того и $4f^{14}$ -уровень.

Основные свойства элементов VA группы приведены в табл. 13.1.

Таблица 13.1

Свойства элементов VA группы

Свойства	N	P	As	Sb	Bi
Содержание в земной коре, %	$1 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Молярная масса, г/моль	14,0	31,0	74,9	121,8	209,0
Атомный радиус, нм	0,070	0,110	0,121	0,141	0,146
Относительная электроотрицательность	3	2,1	2,0	1,9	1,8
Характерные степени окисления	-3, -2, -1 +1, +2, +3, +4, +5	-3, +3, +5	-3, +3, +5	-3, +3, +5	+3, +5
Температура кипения, °С	-195,8	429	615	1634	1552
Плотность, г/см ³	0,808(ж)	2	5,72	6,7	9,8
Стандартный электродный потенциал (E^{3+} p-p/Э), В	-	-	0,3	0,24	0,2
Координационное число	4	4, 5, 6	4, 5, 6	4, 5, 6	4, 5, 6

В ряду N–P–As–Sb–Bi происходит монотонное возрастание радиусов и уменьшение электроотрицательности.

В соединениях элементы этой группы проявляют степени окисления +1, +2, +3, +4, +5, -3. Для азота наиболее характерны степени окисления +3, +5, -3, а также +2 и +4. Для фосфора наиболее характерна степень окисления +5, реже имеет он в соединениях степень окисления +3 и -3.

Как и в других группах p-элементов с ростом порядкового номера все большую роль в образовании химических связей начинают играть d- и даже f-орбитали, поэтому значения устойчивых координационных чисел в ряду N–P–As–Sb–Bi возрастают. Так, если для азота максимальное координационное

число равно 4 (sp^3 -гибридизация в ионе аммония NH_4^+), то для фосфора наряду с координационным числом 4 (sp^3 -гибридизация) характерны и координационные числа 5 (sp^3d -гибридизация) и 6 (sp^3d^2 -гибридизация). Для мышьяка, сурьмы и висмута более характерны координационные числа 5 и 6. Устойчивость высших координационных чисел растет в ряду: N–P–As–Sb–Bi.

С увеличением радиусов атомов от азота к висмуту закономерно уменьшается энергия ионизации и относительная электроотрицательность. Этим обусловлено ослабление неметаллических свойств в ряду N–P–As–Sb–Bi. Азот и фосфор — типичные неметаллы. Мышьяк амфотерен, хотя неметаллические свойства сильнее выражены, чем металлические. Сурьма амфотерна, неметаллические и металлические свойства выражены примерно одинаково. Для висмута характерно преобладание металлических свойств. В состоянии простых веществ азот — бесцветный газ, фосфор — твердое вещество, мышьяк — металлоподобное твердое вещество серого цвета, сурьма — металлоподобное твердое вещество серебристо-белого цвета, висмут — серебристо-белый, мягкий.

В кислородных соединениях все элементы VA-группы проявляют степени окисления +3 и +5 (для азота характерны кроме того степени окисления +1, +2, +4). Оксиды азота N_2O_3 и фосфора P_2O_3 являются кислотными и им соответствуют кислоты — азотистая HNO_2 и фосфористая H_3PO_3 . Оксиды мышьяка As_2O_3 и сурьмы Sb_2O_3 проявляют амфотерные свойства, причем у мышьяка (III) оксида преобладают кислотные свойства. Соответствующие им гидроксиды $As(OH)_3$ и $Sb(OH)_3$ амфотерны; у первого преобладают кислотные свойства, у второго — основные. Оксид висмута (III) Bi_2O_3 и соответствующий ему гидроксид $Bi(OH)_3$ проявляют основные свойства.

Оксиды типа $Э_2O_5$ элементов VA группы и соответствующие им гидроксиды $HЭO_3$ и $H_3ЭO_4$ проявляют кислотные свойства.

Таблица 13.2

Кислотно-основной характер некоторых оксидов и гидроксидов элементов VA группы

Оксиды $Э_2O_3$	Свойства	Формула гидроксида и его характеристика	Оксиды $Э_2O_5$	Свойства	Формула гидроксида и его характеристика
N_2O_3	Кислотный	HNO_2 , кислота средней силы	N_2O_5	Кислотный	HNO_3 , сильная кислота
P_2O_3	Кислотный	H_3PO_3 , слабая кислота	P_2O_5	Кислотный	H_3PO_4 , кислота средней силы
As_2O_3	Амфотер., преобладают кислотные свойства	H_3AsO_3	As_2O_5	Кислотный	H_3AsO_4 , слабее ортофосфорной
Sb_2O_3	Амфотер., преобладают основные свойства	Неопределенный состав $xSb_2O_3 \cdot yH_2O$	Sb_2O_5	Кислотный	Неопределенный состав $xSb_2O_5 \cdot yH_2O$
Bi_2O_3	Основной	$Bi(OH)_3$, слабое основание	Bi_2O_5	Кислотный	Гидроксид не выделен в свободном состоянии

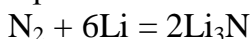
В гидридах типа ЭН₃ элементы этой группы проявляют степени окисления –3. Это газообразные водородные соединения. В водных растворах они не проявляют кислотные свойства, как, например, гидриды Н₂S и HCl VIA и VIIA групп. Последнее связано с тем, что вследствие меньшей электроотрицательности по сравнению с р-элементами VIA и VIIA групп их связь с водородом менее полярна.

13.2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЗОТА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Азот — бесцветный газ, не имеющий вкуса и запаха. Азот плохо растворим в воде и в органических растворителях. Химическая связь в молекуле азота характеризуется исключительной прочностью (энергия связи равна 941 кДж/моль), несравнима ни с какими другими двухатомными молекулами.

Особая устойчивость молекулярного азота определяет химию этого элемента. Азот не горит и не поддерживает горения других веществ. Напротив, он сам в молекулярном виде является конечным продуктом окисления многих азотосодержащих веществ.

При комнатной температуре азот реагирует лишь с литием:

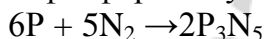


При повышенных температурах он взаимодействует с другими активными металлами с образованием нитридов.

Молекула азота имеет две неподеленные пары электронов и склонна поэтому к образованию комплексов. Но азот — плохой лиганд при комплексообразовании, что объясняется высокой электроотрицательностью азота в сочетании с малой длиной связи азот-азот (0,1094 нм), а также отсутствием в его атоме вакантных орбиталей. Однако поиски соединений, способных связывать азот в комплексы, интенсивно проводятся в связи с общей проблемой фиксации атмосферного азота.

Образующийся при электрических разрядах при ($t = 2000$ °C) атомарный азот уже при обычных условиях взаимодействует с серой, фосфором, ртутью. Химическая активность азота резко повышается в условиях высоких температур (азот соединяется с водородом, кислородом, углеродом и другими элементами).

С фосфором в условиях электроразряда образуется нитрид фосфора:

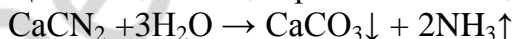


Если чистый азот пропустить над раскаленным углем, то образуется газ дициан: $\text{N}_2 + 2\text{C} \rightarrow (\text{CN})_2$.

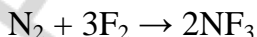
При взаимодействии азота с карбидом кальция CaC_2 получают цианамид кальция CaCN_2 :



Цианамид кальция разлагается водой с выделением аммиака:



Из галогенов с заметным выходом азот реагирует только со фтором:



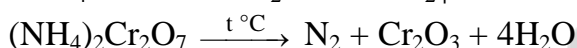
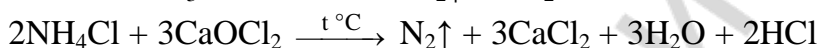
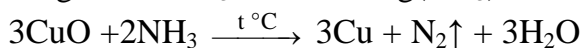
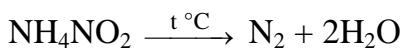
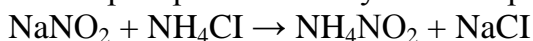
Основная масса азота сосредоточена в атмосфере: (воздух состоит из 78,09 % N₂; 20,95 % O₂; 0,932 % Ar). Содержание азота в земной коре $4 \cdot 10^{-2}$ %. Связанный азот образует минералы в форме нитратов: чилийская NaNO₃, индийская KNO₃ и норвежская Ca(NO₃)₂ селитры.

В связи с необходимостью вносить в почву азотные удобрения уже в начале XX в. были предприняты усилия по использованию атмосферного азота для получения азотистых соединений, так называемая азотфиксация. Синтез аммиака был предложен немецким химиком Ф. Габером, за что ему была присвоена Нобелевская премия.

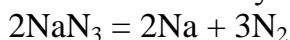
В настоящее время синтез аммиака из водорода и азота — основной способ связывания атмосферного азота. Однако такой способ азотфиксации очень энергозатратен и дорог. В последнее время ученые заняты исследованиями по связыванию атмосферного азота с помощью комплексных соединений.

В промышленности азот получают ректификационной перегонкой жидкого воздуха. Для этого воздух действием низкой температуры и высокого давления сначала переводят в жидкое состояние, а затем нагревают. Вначале испаряется более летучий азот ($t_{\text{кип.}} = -196\text{ }^\circ\text{C}$), а оставшаяся жидкость представляет собой в основном кислород ($t_{\text{кип.}} = -183\text{ }^\circ\text{C}$).

В лаборатории азот получают нагреванием NH_4Cl и NaNO_2 :



Чистый азот получается термическим разложением азидов металлов:



Аммиак — бесцветный газ с резким запахом, очень хорошо растворим в воде: в 1 объеме H_2O при 293 К растворяется около 700 объемов аммиака (растворимость 31 моль/л). В концентрированном водном растворе массовая доля аммиака составляет 25 %.

В молекуле аммиака атом азота находится в состоянии sp^3 -гибридизации: атом азота образует три δ -связи с тремя атомами водорода, которые занимают три (валентные электроны $2s^2 2p^3$) вершины чуть искаженного тетраэдра. Четвертая вершина тетраэдра занята неподеленной электронной парой азота, что обеспечивает химическую активность, ненасыщенность и реакционную способность молекул аммиака (рис. 13.1).

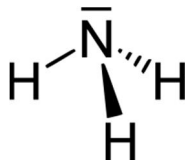
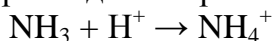


Рис. 13.1. Строение молекулы аммиака

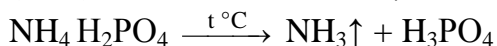
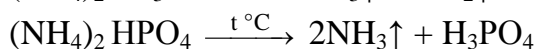
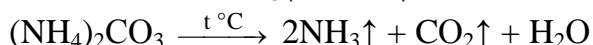
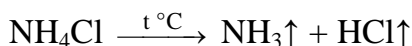
Присутствие на одной из гибридных орбиталей неподеленной пары электронов определяет способность атома азота в аммиаке к образованию связей с другими атомами или ионами по донорно-акцепторному механизму. Этим объясняется характерное свойство аммиака вступать в реакции присоединения с водой, кислотами, катионами металлов.

Наиболее простой является реакция аммиака с протонами водорода. Аммиак, присоединяя протон, образует ион аммония NH_4^+ :

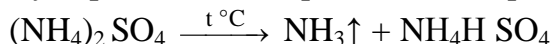


В этой реакции аммиак служит акцептором протонов и с точки зрения протонной теории проявляет свойства основания ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л). В результате связывания протонов понижается их концентрация в растворе, поэтому аммиак, реагируя с кислотами, нейтрализует их. При этом образуются соли аммония, например: $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$.

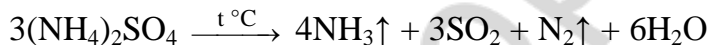
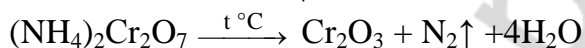
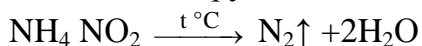
Соли аммония термически неустойчивы. Если анион не обладает окислительными свойствами (CO_3^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-}), то нагревание приводит к выделению аммиака и кислоты:



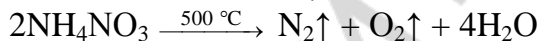
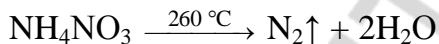
Сульфат аммония при слабом нагревании:



Если же анион кислоты обладает окислительными свойствами (NO_2^- , NO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, SO_4^{2-} при сильном нагревании), то аммиак образуется в малых количествах и в смеси с другими азотсодержащими продуктами.

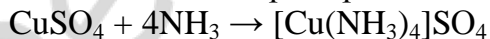


Характер термического разложения нитрата аммония зависит от температуры:

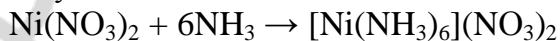


Электронодонорные свойства аммиака и его производных проявляются в их способности образовывать комплексные соединения с ионами металлов. Наиболее прочны комплексы с ионами переходных металлов, предоставляющих, в соответствии с методом валентных связей, свои вакантные d-орбитали для неподеленных пар электронов азота. К числу таких соединений относятся, например, комплексы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

При введении в избытке NH_3 в растворы солей d-элементов, как правило, образуются их амминокомплексы или аммиакаты — продукты взаимодействия солей с аммиаком, например:

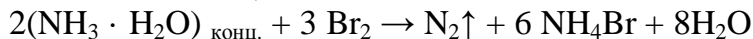
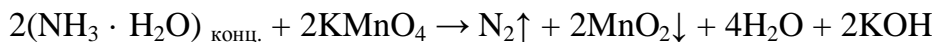


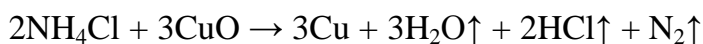
голубой темно-синий



зеленый фиолетовый

В концентрированных растворах за счет иона N^{3-} гидрат аммиака проявляет восстановительные свойства:

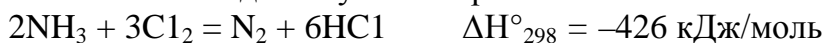




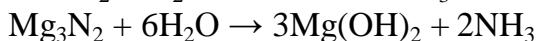
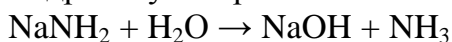
В кислороде и хлоре аммиак горит:



Аммиак взаимодействует с хлором:



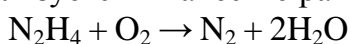
В амидах замещен один атом водорода (NaNH_2); в имидах — два (Li_2NH), а в нитридах — все три (AlN). Эти соединения — твердые вещества, подвергаются гидролизу с образованием аммиака и гидроксидов металлов:



Среди других соединений азота с отрицательными степенями окисления наиболее важными являются гидразин (N_2H_4) и гидроксилламин (NH_2OH).



Гидразин (N_2H_4) — это бесцветная, легко испаряемая жидкость с высокой диэлектрической проницаемостью, ядовит, взрывается в присутствии кислорода, используется в качестве ракетного топлива.



Гидразин как восстановитель более сильный по сравнению с NH_3 .

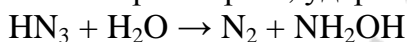
При восстановлении азотной кислоты атомарным водородом получается гидроксилламин:



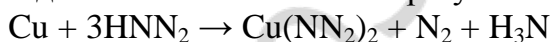
Гидроксилламин (NH_2OH) — бесцветные кристаллы ($T_{\text{пл.}} = 33 \text{ }^\circ\text{C}$), термически неустойчив, выше $100 \text{ }^\circ\text{C}$ взрывается. Водные растворы гидроксилламина более устойчивы, так как возникают межмолекулярные водородные связи. Гидроксилламин проявляет свойства восстановителя:



Азотистоводородная кислота $\text{HN}_3^{-1/3}$ — бесцветная, летучая, взрывоопасная (взрывается при нагреве, ударе или трении) жидкость с резким запахом, токсична.



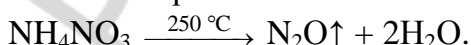
В водном растворе HN_3 проявляет свойства слабой кислоты ($\text{pK}_a = 4,59$). По силе она близка к уксусной кислоте. Кислота HN_3 является окислителем. При взаимодействии с металлами образует соль металла, азот и аммиак:



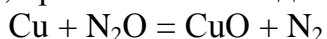
Соли этой кислоты называются азидами. Азотистоводородную кислоту получают действием ортофосфорной кислоты на азид натрия NaN_3 , который синтезируют из амида натрия:



Оксид азота (I) N_2O — несолеобразующий. Его получают разложением аммонийной селитры:



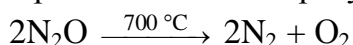
При нагревании его активность растет. Он окисляет водород, серу, уголь, медь, органические соединения:



Кислородсодержащие соединения азота

Степени окисления	Оксиды			Гидроксиды		Соли
	формула	название	характер	формула	название кислоты	название
+1	N ₂ O	Оксид азота (I)	Несолеобразующий	–	–	–
+2	NO	Оксид азота (II)	Несолеобразующий	–	–	–
+3	N ₂ O ₃	Оксид азота (III)	Кислотный	HNO ₂	Азотистая	Нитриты
+4	NO ₂	Оксид азота (IV) (диоксид)	Кислотный	HNO ₂ HNO ₃	Азотистая Азотная	Нитриты Нитраты
+5	N ₂ O ₅	Оксид азота (V)	Кислотный	HNO ₃	Азотная	Нитраты

При высоких температурах оксид азота (I) разлагается:

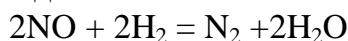


Оксид азота (II) NO также является несолеобразующим. Для NO характерна окислительно-восстановительная двойственность.

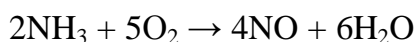
Азот (II) оксид легко окисляется кислородом воздуха до оксида азота (IV):



Однако он восстанавливается водородом до элементарного азота:

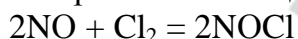


Оксид азота (II) получают в больших количествах при производстве HNO₃ каталитическим окислением аммиака:

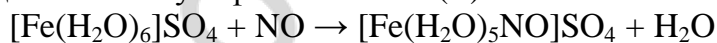


Катализатором в этой реакции служит тонкая платинородиевая проволока. На воздухе оксид азота (II) мгновенно окисляется до NO₂.

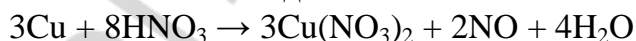
Водные растворы NO нейтральны. Этот оксид окисляется галогенами, образуя нитрозилгалогениды:



Известно много комплексов, содержащих в качестве лигандов группу NO. Качественной реакцией на NO является образование бурого комплекса при взаимодействии с сульфатом железа (II):

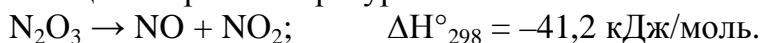


NO — бесцветный газ, в лаборатории его получают, действуя 30%-ной азотной кислотой на медь:



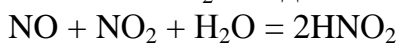
Образующийся в небольших количествах NO₂ удаляют, пропуская газ через воду, в которой NO₂, в отличие от NO, растворим. При нагревании NO окисляет многие вещества (C, P, S, SO₂, H₂ и некоторые металлы).

Оксид азота (III) N₂O₃ при низких температурах — темно-синяя жидкость, разлагающаяся при температуре выше 0 °C:

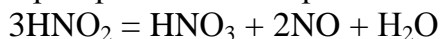


Его получают взаимодействием 50%-ной азотной кислоты с оксидом мышьяка (+3): 2HNO₃ + As₂O₃ = 2HAsO₃ + NO + NO₂.

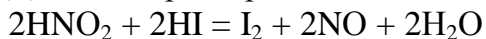
Оксиду азота (+3) отвечает известная лишь в растворе неустойчивая азотистая кислота HNO_2 . Это слабая кислота ($K_a = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л) существует только в разбавленных водных растворах. Её можно получить растворением равных объемов NO и NO_2 в воде:



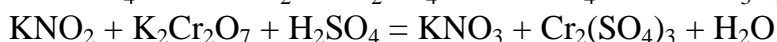
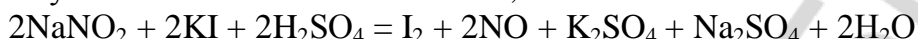
При хранении и нагревании HNO_2 диспропорционирует:



Для нее характерны окислительные свойства:



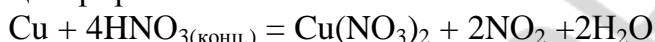
Соли азотистой кислоты — нитриты — при обычных температурах не разлагаются. Поскольку степень окисления азота в нитритах промежуточная (+3), они могут вести себя и как окислители, и как восстановители:



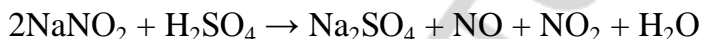
Нитриты щелочных, щелочноземельных металлов и аммония — бесцветные или желтоватые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Нитриты переходных металлов в воде малорастворимы, при нагревании они легко разлагаются (диспропорционируют):



Оксид азота (IV) NO_2 — бурый газ, обладающий характерным запахом, раздражает дыхательные пути, очень ядовит, получают его растворением меди в концентрированной азотной кислоте:



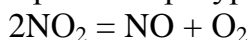
NO_2 в лаборатории можно получить и действием серной кислоты на нитрит натрия:



NO_2 является хорошим окислителем, в нем горят фосфор, сера, уголь и некоторые органические вещества.



При температуре выше 150°C оксид азота (IV) начинает разлагаться:

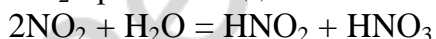


NO_2 легко димеризуется:



При температурах ниже 25°C этот оксид полностью переходит в димер N_2O_4 — бесцветное кристаллическое вещество. Димер N_2O_4 бесцветен и диамагнетен в отличие от окрашенного в красно-бурый цвет и парамагнитного NO_2 .

NO_2 при взаимодействии с водой диспропорционирует:



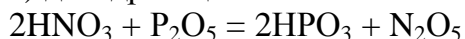
Соответственно при взаимодействии NO_2 со щелочами образуются соли нитриты и нитраты:



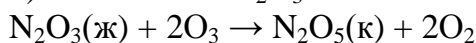
Оксид азота (V) N_2O_5 имеет молекулярную структуру только в газовой фазе. В твердом состоянии это кристаллическое вещество (бесцветные взрывчатые кристаллы).

Оксид азота (V) получают:

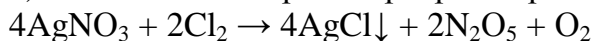
а) дегидратацией азотной кислоты фосфорным ангидридом:



б) окислением N_2O_3 озоном:



в) окислением нитрата серебра хлором:



N_2O_5 — энергичный окислитель, при растворении в воде образует азотную кислоту: $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3$.

Азотная кислота (HNO_3) — одна из сильных кислот, ее строение установлено с большой точностью. Значения валентных углов, порядок соединения атомов и длины связи даны на рис. 13.2.

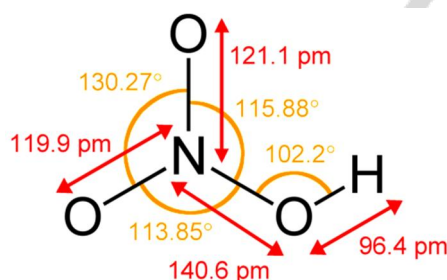
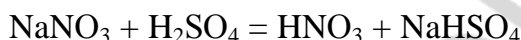
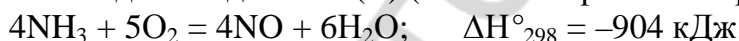


Рис. 13.2. Строение молекулы азотной кислоты

В лаборатории HNO_3 получают нагреванием натриевой селитры с серной кислотой:



В промышленности азотную кислоту получают из аммиака, каталитически его окисляя до оксида азота (II) (катализатор — платинородиевые сетки):



Полученный оксид азота окисляют до NO_2 : $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$.

Растворяя NO_2 в горячей воде в присутствии избытка кислорода, получают азотную кислоту:



Концентрированная HNO_3 — сильный окислитель. Из металлов к ней устойчивы Au, Pt, Rh, Ir, Ti, Ta; металлы Al, Cr, Fe, Ni, Co она «пассивирует» (при низкой температуре) за счет образования малорастворимых оксидных пленок. При окислении веществ азотной кислотой получаются ее соли — нитраты и продукты восстановления азота (NH_3 , N_2 , NO , N_2O , NO_2), состав которых зависит от природы восстановителя, температуры и концентрации кислоты. Запись окислительно-восстановительных реакций с участием HNO_3 условна, указывают только один продукт восстановления, который образуется в наибольшем количестве. Чем разбавленнее кислота, тем больше в смеси продуктов более глубокого восстановления.

Азотная кислота является сильным окислителем, окисляет почти все металлы:



Нитраты получают действием HNO_3 на металлы, оксиды, гидроксиды, карбонаты. Все нитраты хорошо растворимы в воде.

13.3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОСФОРА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Второй типический элемент VA группы — фосфор — является неметаллом. Подобно азоту, фосфор — жизненно важный элемент. Академик А. Е. Ферсман назвал его «элементом жизни и мысли». В переводе с греческого название этого элемента означает «светоносный».

Фосфор в отличие от азота встречается в природе только в виде соединений. Наиболее распространены минералы: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — фосфорит и разновидность апатита $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{CaF}_2$ — фторapatит. Фосфор не входит в состав протеиногенных аминокислот, но попадает в состав белков в результате посттрансляционной модификации — фосфорилирования — боковых цепей серина, треонина и тирозина. Содержание фосфора в ткани мозга — 0,38 %, в мышцах — 0,2 %.

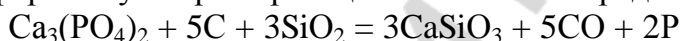
То, что в природе фосфор встречается только в формах, содержащих фосфат-анион PO_4^{3-} , обусловлено тем, что для фосфора характерно образование прочных связей с кислородом. В табл. 13.4 приведены экспериментальные данные, из которых следует, что энергии связей P–H и P–C гораздо ниже энергии связи P–O. Это свойство фосфора отличает его от азота, для которого, наоборот, энергии связей N–H и N–C значительно выше энергии связи N–O.

Таблица 13.4

Характеристика связей азота и фосфора

Связь	Энергия, кДж/моль	Связь	Энергия, кДж/моль
N – H	389	P – H	322
N – O	230	P – O	360
N – C	334	P – C	272

Свободный фосфор получают из природного сырья высокотемпературным восстановлением (1500 °C) кокса в присутствии песка. В случае восстановления фосфорита суммарная реакция может быть представлена уравнением:



Фосфор, в отличие от азота, имеет три аллотропные модификации (табл. 13.5).

Таблица 13.5

Аллотропные модификации фосфора

Р белый (P ₄)	Р красный	Р чёрный
Воскообразное вещество молекулярного строения	Аморфное вещество атомного строения	Атомная кристаллическая решетка, похож на графит
Чесночный запах	Без запаха	Без запаха
t _{пл.} = 44 °C	t _{пл.} = 593 °C под давлением	t _{пл.} ≈ 1000 °C
t _{воспламенения} 50 °C	t _{воспламенения} > 250 °C	t _{воспламенения} > 400 °C
Не растворяется в воде, растворяется в сероуглероде	Не растворяется в воде и сероуглероде	Не растворяется в воде и сероуглероде
Светится в темноте (хемилюминесценция)	Не светится	Не светится
Очень ядовит (смертельная доза 50–150 мг), ожоги кожи	Не ядовит, на кожу не действует	Не ядовит

Белый фосфор имеет молекулярную кристаллическую решетку, в узлах которой находятся молекулы P_4 . Из-за слабости межмолекулярных сил белый фосфор летуч, легкоплавок, режется ножом, растворяется в неполярных растворителях, например, в сероуглероде CS_2 . Белый фосфор весьма реакционноспособен. Окисление фосфора на воздухе сопровождается нагреванием и свечением. Белый фосфор хранят под водой, с которой он не реагирует. Белый фосфор очень ядовит, смертельная доза составляет 50–500 мг. Отравление белым фосфором может происходить и через кожу, так как фосфор растворим в жировой ткани. При постоянном воздействии малых количеств фосфора происходит хроническое отравление организма, сопровождающееся исхуданием и разрушением костей.

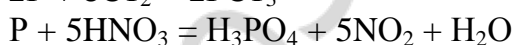
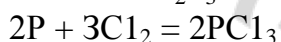
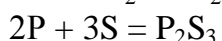
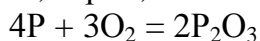
При длительном, слабом нагревании белый фосфор переходит в красный фосфор. Красный фосфор представляет собой полимерное вещество, нерастворимое в сероуглероде. Он не ядовит и менее опасен, чем белый фосфор. С окислителями образует сильные взрывчатые смеси, работа с ним требует большой осторожности.

Черный фосфор получают при длительном нагревании белого фосфора при $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии катализатора (капельки ртути). По внешнему виду он напоминает графит; жирный на ощупь, легко разделяется на куски. Черный фосфор — полупроводник. Данная аллотропная модификация фосфора химически мало активна, воспламеняется только при нагревании свыше $400\text{ }^\circ\text{C}$.

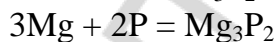
Химические свойства всех аллотропных модификаций фосфора одинаковы, различия касаются только их химической активности. Поскольку реакции с белым фосфором протекают очень бурно и он ядовит, на практике предпочитают работать с красным фосфором.

В жидком состоянии, а также в парах при температуре ниже $800\text{ }^\circ\text{C}$ фосфор состоит из молекул P_4 . При температурах свыше $800\text{ }^\circ\text{C}$ молекулы диссоциируют: $P_4 = 2P_2$.

Фосфор реагирует со многими простыми веществами — кислородом, галогенами, серой, кислотами, играя роль восстановителя:



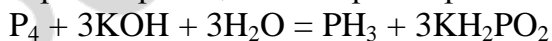
В качестве окислителя фосфор выступает при взаимодействии с металлами:



Фосфиды s-элементов солеподобны, легко разлагаются водой:



В растворах щелочей при нагревании белый фосфор диспропорционирует:



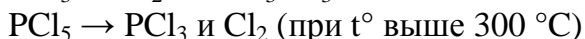
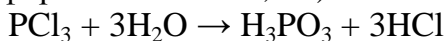
гипофосфит калия

Фосфин (PH_3) — ядовитый газ с неприятным чесночным запахом, это сильнейший восстановитель. Энергия связи P–H (322 кДж/моль) меньше, чем связи N–H (389 кДж/моль), поэтому фосфин менее устойчив, чем аммиак, на воздухе самовоспламеняется: $PH_3 + 4O_2 \rightarrow P_2O_5 + 3H_2O$.

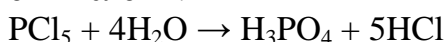
Основные свойства фосфина слабее, чем у аммиака. Поэтому фосфин не реагирует с водой с образованием иона фосфония PH_4^+ — аналога иона аммония NH_4^+ . Только при действии на него сильных доноров протонов — HClO_4 , HI — образуются малоустойчивые кристаллические вещества — соли фосфония:



В хлориде фосфора (III) более электроотрицательным элементом является хлор, поэтому при гидролизе образуются соединения, содержащие хлор в отрицательной степени окисления (хлороводород, -1), а фосфор — в положительной (фосфористая кислота, $+3$):



В горячей воде гидролиз протекает полностью, до образования ортофосфорной кислоты:



Фосфор образует кислородсодержащие соединения, в которых имеет степени окисления $+1$, $+3$, $+5$.

В фосфорноватистой кислоте (фосфиновой) H_3PO_2 только один атом водорода из трех связан с кислородом (рис. 13.3) и поэтому способен к диссоциации (поэтому кислота одноосновная).

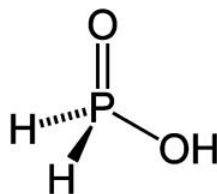
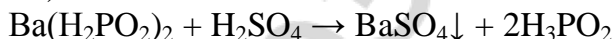


Рис. 13.3. Строение молекулы фосфорноватистой кислоты (H_3PO_2)

Фосфорноватистую кислоту получают в две стадии. На первой стадии белый фосфор обрабатывается раствором щелочи:



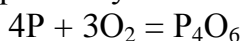
Затем выделяют кислоту, обрабатывая ее соль более сильной кислотой (серной):



Соли фосфорноватистой кислоты называются гипофосфитами. Они хорошо растворимы в воде. Гипофосфиты и фосфорноватистая кислота являются энергичными восстановителями, особенно в кислой среде. Наибольшее практическое значение имеет их способность восстанавливать растворенные соли некоторых металлов (Ni , Cu и др.) до свободного металла.

Соли фосфорноватистой кислоты также используются для приготовления лекарственных препаратов.

Фосфор образует несколько оксидов, важнейшими из которых являются P_4O_6 и P_4O_{10} . Часто их записывают в упрощенном виде как P_2O_3 и P_2O_5 . Оксид фосфора (III) P_4O_6 — воскообразное вещество с температурой плавления $22,5^\circ \text{C}$, которое получается при сжигании фосфора при недостатке кислорода:



Данный оксид имеет кристаллическую решетку, образованную молекулами P_4O_6 . Кристаллическая структура P_4O_6 (или $(P_2O_3)_2$) определяется тетраэдрическим расположением четырех атомов фосфора в P_4O_6 . Оксид фосфора (III) очень ядовит, это сильнейший восстановитель; как кислотный оксид при растворении в воде образует фосфористую кислоту (рис. 13.4):

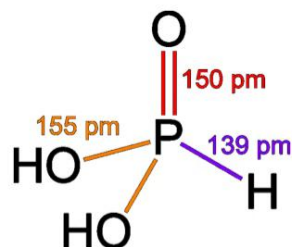
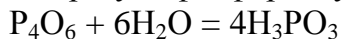
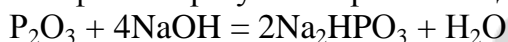


Рис. 13.4. Строение молекулы фосфористой кислоты (H_3PO_3)

Фосфористая кислота H_3PO_3 — бесцветное, легкоплавкое, хорошо растворимое в воде и спирте кристаллическое вещество. В фосфористой кислоте два атома водорода из трех связаны с кислородом, поэтому она является двухосновной и образует два вида солей: средние (фосфит натрия Na_2HPO_3) и кислые (гидрофосфит натрия NaH_2PO_3).

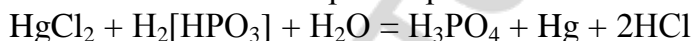
Фосфиты образуются при взаимодействии оксида фосфора (III) со щелочью:



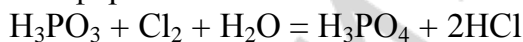
При нагревании фосфористая кислота диспропорционирует:



Соединения фосфора (III) — сильные восстановители, они восстанавливают малоактивные металлы из растворов их солей:



Фосфористая кислота окисляется галогенами до ортофосфорной кислоты:



Оксид фосфора (V) P_4O_{10} (простейшая формула — P_2O_5) — белый гигроскопичный порошок. P_2O_5 — наиболее стабильный оксид фосфора. В газообразном состоянии фосфор (V) оксид имеет состав P_4O_{10} . Молекулы P_4O_{10} состоят из четырех тетраэдров PO_4^{3-} , каждый из которых связан с тремя соседними через общие атомы кислорода (рис. 13.5).

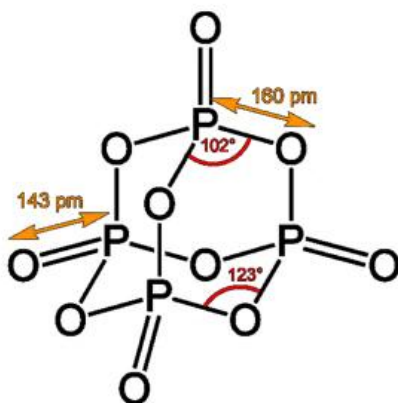
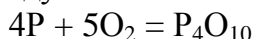
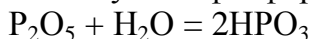


Рис. 13.5. Строение молекулы оксида фосфора (V) P_4O_{10}

Оксид фосфора (V) получается при горении фосфора в избытке кислорода: на воздухе или в чистом кислороде.



P_4O_{10} очень энергично соединяется с водой, а также отнимает воду от других соединений, в связи с чем применяется как осушитель газов и жидкостей. На воздухе оксид фосфора (V) притягивает влагу и превращается в расплывающуюся массу метафосфорной кислоты HPO_3 .



Оксиду фосфора (V) соответствуют несколько кислот. Важнейшая из них — ортофосфорная кислота H_3PO_4 . Другие фосфорные кислоты представляют собой полимерные соединения. В анионе всех фосфорных кислот атом фосфора находится в состоянии sp^3 -гибридизации.

Молекула ортофосфорной кислоты (рис. 13.6) представляет собой искаженный тетраэдр, в трех вершинах которого находятся гидроксо-группы, а в четвертой — атом кислорода, с которым фосфор связан одной π и одной δ -связью; это трехосновная кислота. Если ортофосфорная кислота H_3PO_4 построена из изолированных тетраэдров, то в полимерных фосфорных кислотах тетраэдры PO_4^{3-} объединены через атомы кислорода в агрегаты, содержащие от двух до 10^5 атомов фосфора.

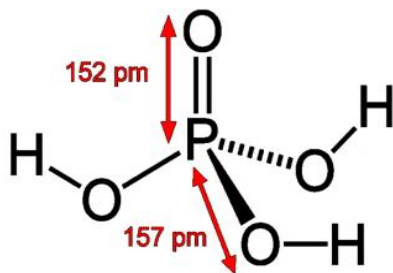
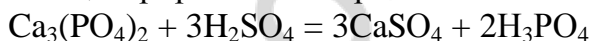
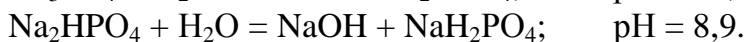


Рис. 13.6. Строение молекулы ортофосфорной кислоты

Ортофосфорная кислота — это белое кристаллическое вещество, которое смешивается с водой в любых соотношениях. Ортофосфорную кислоту в виде сиропообразного 85%-ного раствора получают взаимодействием фосфата кальция с концентрированной серной кислотой:



Ортофосфорная кислота не принадлежит к числу сильных кислот. Её константы кислотности равны: $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 10^{-12}$. Будучи трехосновной, она образует три ряда солей: средние и кислые с одним или двумя атомами водорода в кислотном остатке. Na_3PO_4 — фосфат натрия; Na_2HPO_4 — гидрофосфат натрия; NaH_2PO_4 — дигидрофосфат натрия. Соли фосфорной кислоты — ортофосфаты — в водных растворах подвергаются гидролизу. При переходе от средней соли к кислой pH растворов снижается за счёт диссоциации кислотного остатка:



Все фосфаты щелочных металлов и аммония растворимы в воде, растворим дигидрофосфат кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Гидрофосфат кальция CaHPO_4 и фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в воде нерастворимы.

Все полимерные фосфорные кислоты представляют собой продукты поликонденсации кислотных остатков фосфорной кислоты. В большинстве своем эти кислоты не выделены в свободном состоянии, а известны в виде смесей в водных растворах. Выделены соли этих кислот. В зависимости от соединения групп PO_4^{3-} в фосфатные комплексы эти кислоты разделяются на полифосфорные и метафосфорные кислоты. Полифосфорные кислоты представляют собой линейные молекулы. В метафосфорных кислотах тетраэдры PO_4^{3-} образуют кольца. За счёт этого метафосфорные кислоты имеют на одну молекулу воды меньше, чем соответствующие полифосфорные кислоты. Общая формула полифосфорных кислот — $\text{H}_{(n+2)}\text{P}_n\text{O}_{(3n+1)}$, а общая формула метафосфорных кислот — $\text{H}_n\text{P}_n\text{O}_{3n}$, где n может принимать значение от 3 до 8. Часто состав метафосфорных кислот выражают простейшей формулой $(\text{HPO}_3)_n$. Эти кислоты представляют собой стеклообразные вещества. Метафосфорные кислоты ядовиты. Известны соли метафосфорных кислот — метафосфаты.

Из полифосфатных кислот в кристаллическом состоянии выделена только простейшая дифосфорная (или пиродифосфорная) кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, образующая бесцветные кристаллы, плавящиеся при температуре 61°C . Ион $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ построен из двух тетраэдров PO_4^{3-} с общим атомом кислорода. Дифосфорная кислота хорошо растворяется в воде и является более сильной кислотой, чем H_3PO_4 . Её соли называются дифосфатами или пиродифосфатами.

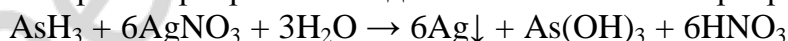
Фосфорная кислота образует сложные эфиры со спиртами и с другими веществами, имеющими в своём составе гидроксильную группу (например, с аминокислотой серином).

13.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ МЫШЬЯКА, СУРЬМЫ, ВИСМУТА

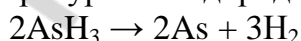
В отличие от азота (в биомолекулах наиболее характерны связи с водородом и углеродом) и фосфора (характерны связи с кислородом) более тяжелые элементы группы VA As, Sb, Bi склонны образовывать связи как с кислородом, так и с серой. В частности, в природе As, Sb и Bi, как правило, встречаются в виде сульфидов: As_2S_3 , Sb_2S_3 , Bi_2S_3 .

Среди соединений мышьяка, сурьмы и висмута со степенью окисления -3 интерес представляют газообразные водородные соединения: арсин AsH_3 , стибин SbH_3 и висмутин BiH_3 . Все они очень токсичны.

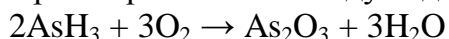
Арсин проявляет сильные восстановительные свойства, например, из раствора нитрата серебра он осаждает металлическое серебро:



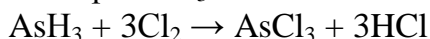
Арсин сравнительно неустоек и медленно разлагается даже при комнатной температуре на водород и элементарный мышьяк:



При нагревании на воздухе до 200°C арсин сгорает:

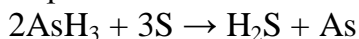


В хлоре AsH_3 самовоспламеняется даже при $-196\text{ }^\circ\text{C}$:



С бромом и йодом арсин реагирует таким же образом, давая соответствующие галогениды.

Сера вытесняет мышьяк из соответствующего водородного соединения:



Стибин (SbH_3) — сильный восстановитель, ядовит.

Химические свойства SbH_3 схожи с арсином.

Определение мышьяка в биологическом материале проводят по реакции Марша (рис. 13.7): к биообъекту добавляют цинк и соляную кислоту. Выделяющийся при реакции водород восстанавливает любое соединение мышьяка до арсина AsH_3 , например:

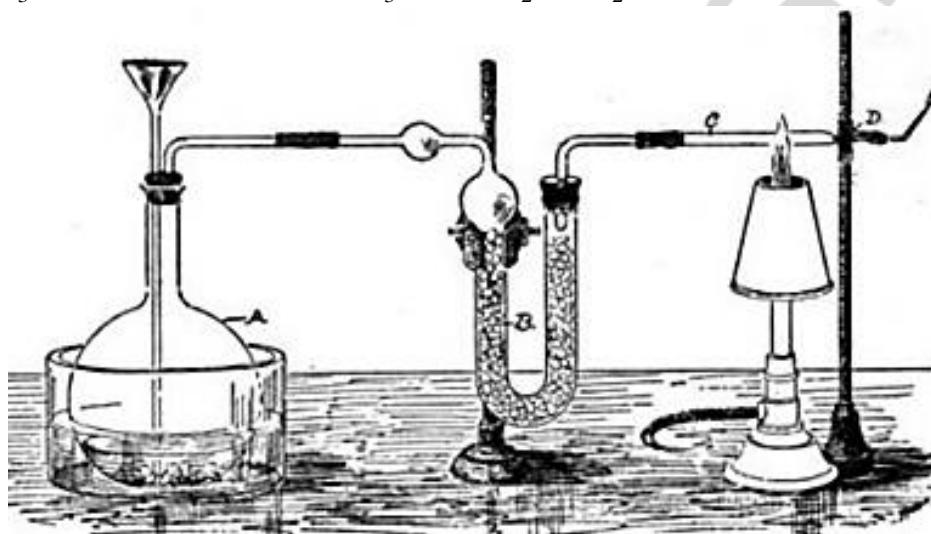
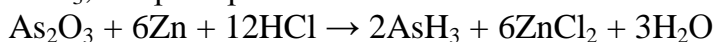
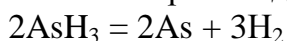


Рис. 13.7. Прибор для проведения пробы Марша

Если выделяющийся водород содержит примесь арсина, то при нагревании газовой смеси происходит разложение AsH_3 :



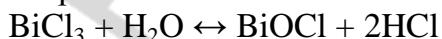
В результате на стенках трубки для газовой выделения образуется черный блестящий налет мышьяка — «мышьяковое зеркало».

Степень окисления +3 мышьяк, сурьма и висмут проявляют в галогенидах ЭГ_3 , оксидах $\text{Э}_2\text{O}_3$ и сульфидах $\text{Э}_2\text{S}_3$.

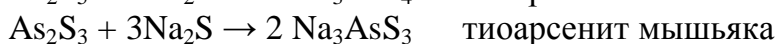
Хлорид мышьяка (III) подвергается обратимому гидролизу:



Гидролиз хлорида сурьмы (III) и особенно хлорида висмута (III) протекает не до конца, при этом образуются не анионные формы элемента, а катионные, например:



При взаимодействии сульфида мышьяка и сульфида металла образуются тиосоли:

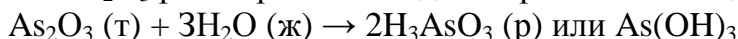


Образование тиосолей сурьмы происходит аналогичным образом.

Тиосоли висмута образуются при сплавлении только Bi_2S_3 с сульфидом натрия или калия:



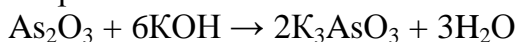
Оксид мышьяка (III) As_2O_3 — амфотерный, с преобладанием кислотных свойств. As_2O_3 растворяется в воде с образованием гидроксида:



Гидроксид мышьяка (III) амфотерен, но так же, как у As_2O_3 , у него преобладают кислотные свойства. В свободном состоянии $\text{As}(\text{OH})_3$ не выделен, в водном растворе ведет себя как слабая кислота H_3AsO_3 , называемая ортомышьяковистой (мышьяковистой). В водных растворах она находится в равновесии с метамышьяковистой кислотой HAsO_2 :



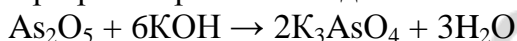
Соли этих кислот соответственно называются ортоарсенитами и метаарсенитами. При взаимодействии As_2O_3 со щелочами образуются ортоарсениты, например:



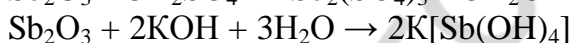
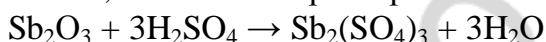
Оксиду мышьяка (V) As_2O_5 соответствует ортомышьяковая кислота, которая слабее ортофосфорной:



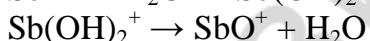
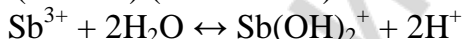
При растворении оксида мышьяка (V) в щелочах образуются арсенаты:



Оксид сурьмы (III) Sb_2O_3 в воде не растворяется. Обладая амфотерными свойствами, он способен реагировать как с кислотами, так и со щелочами:

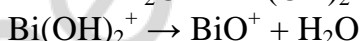
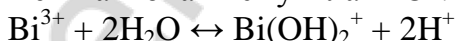


При гидролизе соединений сурьмы (III) образуется неустойчивый катион $\text{Sb}(\text{OH})_2^+$, отщепляющий воду с образованием кислородсодержащего катиона SbO^+ (стибил) (антимонил):



Гидроксид, соответствующий оксиду сурьмы (III), представляет собой полигидрат без определенного состава $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Оксид висмута (III) Bi_2O_3 в воде нерастворим. Bi_2O_3 имеет основной характер. Соответствующий ему гидроксид $\text{Bi}(\text{OH})_3$, получаемый косвенно, является слабым основанием. Соли висмута (III) в растворе сильно гидролизуются с образованием катиона висмутила BiO^+ :



Bi_2O_3 входит в состав препарата *ксероформ*, который применяют наружно как вяжущее, подсушивающее и антисептическое средство. Препарат *висмута нитрат основной* состоит из смеси продуктов гидролиза $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$: $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, BiONO_3 и дегидратированного висмута гидроксида BiOOH . Препарат применяют в качестве вяжущего и отчасти антисептического средства при желудочно-кишечных заболеваниях.

Оксиды Sb_2O_5 и Bi_2O_5 в воде не растворяются. Попытки получения сурьмяной кислоты косвенным путем (через соли) заканчиваются образованием осадка полигидрата $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$.

Соли гипотетической висмутовой кислоты — висмутаты, например, висмутат натрия $NaBiO_3$, получают только косвенным путем окисления соединений висмута (III).

13.5. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ Р-ЭЛЕМЕНТОВ VA ГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Азот по содержанию в организме человека (3,1 %) относится к макроэлементам. Это один из важнейших биогенных элементов. Азот входит в состав аминокислот, белков, нуклеотидов, нуклеиновых кислот, биогенных аминов и т. д. Можно сказать, что в нашей атмосфере азот выступает в качестве растворителя (объемная доля азота в воздухе составляет 78 %). Молекулярный азот участия в обмене веществ у эукариотических и большинства прокариотических организмов не принимает.

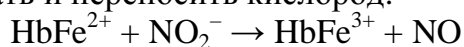
Только немногие организмы (азотфиксирующие бактерии) способны усваивать газообразный азот. Растения могут использовать в качестве источника азота растворимые нитраты. Животные получают азот в виде аминокислот и нуклеиновых кислот, причём, среди аминокислот выделяют незаменимые (те, которые не могут быть синтезированы в организме данного животного из продуктов метаболизма других аминокислот). В биосфере происходит глобальный цикл азота.

Аммиак (NH_3) в организме человека является одним из продуктов метаболизма аминокислот и белков как поступивших с пищей, так и присутствующих в самой клетке. Аминогруппа (NH_2) входит в состав различных биолигандов, играющих важную роль в процессах жизнедеятельности: аминокислот, нуклеотидов, нуклеиновых кислот и т. д. В процессах распада этих веществ в организме образуется аммиак.

Водный (10 %) раствор аммиака NH_4OH (нашатырный спирт) используется для возбуждения дыхания и выведения больных из обморочного состояния.

Оксид азота (I) N_2O или «веселящий газ» в смеси с кислородом используют в хирургической практике, оперативной гинекологии и др.

Нитриты добавляют в качестве консервантов в колбасу, сосиски и другие мясные продукты. Хотя консерванты добавляют в очень незначительных количествах, существует мнение, что они опасны для человека. Одна из причин ядовитых свойств азотистой кислоты и нитритов в том, что они являются дезаминирующими агентами, способствуют окислению аминогрупп нуклеиновых оснований. При этом изменяется структура нуклеиновых оснований ДНК и их способность к образованию водородных связей, т. е. происходят точечные мутации ДНК. Токсическое действие нитритов проявляется и в том, что под их воздействием гемоглобин превращается в метгемоглобин, который не способен связывать и переносить кислород:



Таким образом, попадая в кровь, нитриты вызывают кислородную недостаточность.

Аналогично действуют неорганические нитраты. Вместе с тем, в очень незначительных количествах некоторые неорганические нитриты (соединения типа $R-O-N=O$) и органические нитраты ($R-O-NO_2$) улучшают коронарное кровообращение и применяются для профилактики при ишемической болезни сердца и снятия приступов стенокардии. Представителями лекарственных нитритов и нитратов являются нитрит натрия $NaNO_2$ и нитроглицерин (органическое соединение). В организме такие соединения подвергаются ферментативному разложению с образованием оксида азота (II), который является вторичным мессенджером, обуславливающим, в том числе, и расширение гладкой мускулатуры сосудов.

Однако в настоящее время $NaNO_2$ почти не используют, так как он может вызвать осложнения из-за метгемоглобиновой гипоксии в организме.

В настоящее время доказано, что нитраты малотоксичны. Естественными продуктами обмена веществ в растениях являются нитраты, которые затем поступают в наш организм с пищей и водой. Для взрослого человека смертельная доза нитратов составляет 8–14 г при однократном приеме. Съесть такое количество нитратов — дело почти невозможное. Кроме того, раньше предполагали, что в организме человека нитраты превращаются в нитриты, которые с аминами образуют в кислой среде нитрозамины — известные канцерогены. В действительности эти реакции у человека не происходят в желудочно-кишечном тракте. Во фруктах и овощах присутствуют антиоксиданты, блокирующие такие реакции. Уже в полости рта под действием бактерий нитраты превращаются в нитриты и со слюной попадают в желудок.

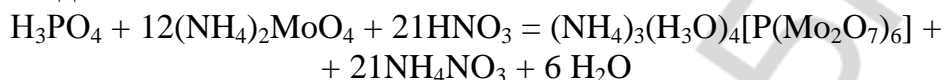
Фосфор (0,95 %) является пятым (после углерода, водорода, кислорода и азота) из важнейших органоенов и играет исключительно важную роль в обмене веществ. Остатки фосфорной кислоты представляют собой необходимый компонент внутриклеточной АТФ. Фосфаты входят в состав белков (за счёт посттрансляционного фосфорилирования), нуклеиновых кислот, нуклеотидов и других биологически активных соединений. Фосфор является основой скелета животных и человека (кальций ортофосфат, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ — гидроксиапатит), зубов (как гидроксиапатит, так и $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ — фторапатит). Фосфатная буферная система является одной из основных буферных систем крови. Значение фосфора состоит и в том, что сахара и жирные кислоты не могут быть использованы клетками в качестве источников энергии без предварительного фосфорилирования. Что же определяет специфическую роль фосфора в организме как агента переноса энергии? Во-первых, фосфор образует более слабые связи, чем кислород и азот. Во-вторых, благодаря наличию 3d-орбиталей атомы фосфора могут образовывать более четырех ковалентных связей. В третьих, среди элементов третьего периода только фосфор и сера сохраняют способность образовывать кратные связи. Суточная потребность человека в фосфоре составляет 1,3 г. Целый ряд соединений фосфора используют в качестве лекарственных препаратов. Следует отметить, что фосфорорганические соединения, содержащие связь С–Р являются сильными нервнопаралитическими ядами, входят в состав боевых отравляющих веществ.

13.6. ПРИМЕНЕНИЕ В МЕДИЦИНЕ И ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ VA ГРУППЫ

Для обнаружения нитрат-ионов NO_3^- в растворе используют реакцию с раствором дифениламина $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ в концентрированной серной кислоте. В результате реакции появляется интенсивно-синее окрашивание раствора вследствие окисления дифениламина образующейся азотной кислотой.

В отличие от нитрат-ионов нитрит-ионы взаимодействуют в среде с менее концентрированной серной кислотой с образованием такого же внешнего эффекта, как в случае нитрат-иона.

Наиболее селективным реагентом на фосфат-ионы является молибдат аммония в среде азотной кислоты. В результате реакции выпадает желтый осадок фосфомолибдата аммония:



Мышьяк — микроэлемент ($1 \cdot 10^{-6} \%$), биогенная роль и формы содержания которого в организме неизвестны. Недостаток мышьяка приводит к понижению рождаемости и угнетению роста, а добавление в пищу арсенита натрия приводит к увеличению скорости роста у человека. Мышьяк концентрируется в печени, почках, селезенке, легких, костях, волосах, но больше всего — в мозговой ткани и в мышцах. Даже в течение нескольких лет избыток мышьяка не выводится полностью из организма. Эта особенность используется в судебной экспертизе. Известно, что мышьяк соединяется с сульфгидрильными группами $-\text{SH}$. В малых дозах соединения обладают терапевтическим эффектом. Механизм воздействия мышьяка на клетку до конца не ясен.

В медицинской практике используют раствор калия арсенита K_3AsO_3 (Фaulеров раствор мышьяка). Препарат применяют в микродозах при малокровии, истощении и нервозности. Соединения мышьяка (V) и в особенности мышьяка (III) очень токсичны.

Основные вопросы темы:

1. Общая характеристика группы. Азот, фосфор, мышьяк в организме, их биологическая роль.
2. Азот. Общая характеристика. Многообразие соединений с различными степенями окисления азота.
3. Соединения азота с отрицательными степенями окисления. Нитриды. Аммиак, кислотнo-основные и окислительно-восстановительные характеристики. Амиды. Аммиакаты. Свойства аминокислот как производных аммиака. Ион аммония и его соли, кислотные свойства, термическое разложение. Гидразин и гидросиламин. Азотистоводородная кислота и азиды.
4. Соединения азота с положительными степенями окисления. Оксиды. Стереохимия и природа связей. Способы получения. Кислотнo-основные и окислительно-восстановительные свойства. Азотистая кислота и нитриты. Азотная кислота и нитраты.
5. Фосфор. Общая характеристика. Аллотропические модификации фосфора, их химическая активность.

6. Фосфи́ды. Фосфин. Сравнение с соответствующими соединениями азота.
7. Соединения фосфора с положительными степенями окисления.
8. Галиды, их гидролиз. Оксиды. Фосфорноватистая (гипофосфористая) и фосфористая кислоты. Ортофосфорная и дифосфорная (пирофосфорная) кислоты. Изополи- и гетерополифосфорные кислоты. Метафосфорные кислоты, сравнение с азотной кислотой. Производные фосфорной кислоты в живых организмах.
9. Водородные соединения мышьяка, сурьмы, висмута. Определение мышьяка по методу Марша.
10. Соединения мышьяка, сурьмы, висмута с положительными степенями окисления. Сульфиды, тиосоли. Галиды и изменение их свойств в группе (азот-висмут). Оксиды и гидроксиды Э(III) и Э(V). Арсениты и арсенаты. Соли катионов сурьмы (III) и висмута (III) их свойства и гидролиз. Сурьмяная кислота и ее соли. Висмутаты. Неустойчивость соединений висмута (V).
11. Использование соединений р-элементов V группы в фармацевтическом анализе.

Тестовый самоконтроль

1. **Химические элементы VA группы различаются:**
 - а) числом валентных атомных орбиталей;
 - б) минимальной валентностью;
 - в) максимальной валентностью;
 - г) максимальной степенью окисления.
2. **Для всех элементов VA группы верны утверждения:**
 - а) формула высшего оксида $\text{Э}_2\text{O}_5$;
 - б) формула *летучего* водородного соединения ЭH_3 ;
 - в) в основном состоянии на внешнем уровне три неспаренных электрона;
 - г) формула кислотного гидроксида в высшей степени окисления $\text{H}_3\text{ЭO}_4$.
3. **Укажите утверждения, верные для азота, как химического элемента:**
 - а) азот в природе находится как в свободном, так и в связанном состоянии;
 - б) высшая валентность азота равна четырем;
 - в) у азота химическая активность ниже, чем у белого фосфора;
 - г) азот входит в состав воздуха.
4. **Укажите пару веществ, взаимодействие между которыми при обычных условиях будет окислительно-восстановительным процессом:**
 - а) NO и H_2O ; б) N_2O_3 и H_2O ; в) NO_2 и H_2O ; г) N_2O_5 и H_2O .
5. **Атом азота только со степенью окисления +5 входит в состав:**
 - а) NH_4NO_3 ; б) N_2O_4 ; в) NH_4NO_2 ; г) $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.
6. **На сплав железа и меди действовали концентрированной азотной кислотой при комнатной температуре. Формулы основных продуктов реакции указаны в ряду:**
 - а) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, NO_2 , H_2O ;
 - б) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, NO_2 , H_2O ;
 - в) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, NO_2 , H_2O ;
 - г) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, NO , H_2O .

7. Азот (IV) оксид массой 4,6 г пропустили через горячий раствор калий гидроксида. При этом образовалось калий нитрата химическим количеством:
- а) 0,05 моль; б) 0,0667 моль; в) 0,1 моль; г) 0,4 моль.
8. При взаимодействии азотной кислоты с металлом в зависимости от концентрации кислоты и активности металла продуктами реакции, кроме соли и воды, могут быть:
- а) N_2 ; б) NO ; в) NO_2 ; г) N_2O .
9. Реагируя с каким числом веществ, формулы которых Cl_2 , H_3PO_4 , CH_3COOH , $H_2SO_{4(конц.)}$, H_2O , CuO , H_2S , аммиак проявляет восстановительные свойства?
- а) 3; б) 4; в) 5; г) 2.
10. Сколько моль электронов переходит от восстановителя к окислителю при полном термическом разложении железо (II) нитрата массой 72 г?
- а) 0,8; б) 0,4; в) 1,6; г) 1,0.
11. Красный фосфор в отличие от белого фосфора:
- а) химически менее активен;
б) имеет молекулярную кристаллическую решетку;
в) при нагревании до $250\text{ }^\circ\text{C}$ возгоняется;
г) имеет характерный чесночный запах.
12. Укажите соединения, в которых степень окисления атома фосфора равна -3 :
- а) PBr_3 ; б) Ca_3P_2 ; в) HPO_3 ; г) PH_3 .
13. Укажите число соединений из указанных: Cl_2 , S , O_2 , H_2 , Li , HNO_3 , $H_2SO_{4(разб.)}$, $KClO_3$, реагируя с которыми фосфор проявляет восстановительные свойства:
- а) 4; б) 5; в) 6; г) 7.
14. Оксиды фосфора (III) и (IV) различаются:
- а) агрегатным состоянием;
б) типом кристаллической решетки;
в) числом σ -связей в своих молекулах;
г) числом π -связей в своих молекулах.
15. Фосфорная кислота:
- а) при температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$ является твердым веществом;
б) образует два вида солей;
в) может вступать в реакции этерификации со спиртами;
г) не проявляет окислительных свойств за счет аниона PO_4^{3-} .
16. С какими веществами может реагировать дигидрофосфат аммония?
- а) гидроксидом калия;
б) аммиаком;
в) серной кислотой;
г) гидроксидом бария.
17. С какими из перечисленных веществ будет взаимодействовать фосфор (V) оксид?
- а) CO_2 ; б) Li_2O ; в) $CsOH$; г) $BaCO_3$.

18. Выберите правильные утверждения. Отличительные свойства арсина:

- а) является сильным окислителем;
- б) является сильным восстановителем
- в) термически неустойчив;
- г) токсичен.

19. Характерные степени окисления мышьяка и сурьмы в химических соединениях:

- а) -3 ; б) $+1$; в) $+3$; г) $+5$.

20. В результате гидролиза хлорида висмута (III) образуются:

- а) HCl , $\text{Bi}(\text{OH})_3$;
- б) HClO , $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$;
- в) HClO_2 , BiOHCl_2 ;
- г) HCl , BiOCl .

Ответы: 1 — а, в; 2 — а, б, в; 3 — а, б; 4 — в; 5 — г; 6 — б; 7 — б; 8 — а, б, в, г; 9 — а; 10 — а; 11 — а, в; 12 — б, г; 13 — б; 14 — в, г; 15 — а, в, г; 16 — а, б, в, г; 17 — б, в; 18 — б, в, г; 19 — а, в, г; 20 — г.

Задачи и упражнения

1. Все оксиды азота реагируют с раскаленной медью, образуя CuO и N_2 . Какова формула прореагировавшего оксида азота, если масса полученного при этом CuO равна 0,8 г, а объем выделившегося азота составил 224 см^3 (н.у.).

Ответ: N_2O .

2. Для окисления $8,96 \text{ дм}^3$ (н.у.) аммиака в присутствии платины использовали кислород, полученный разложением хлората калия. Продукт далее окислили кислородом воздуха и растворили в $78,4 \text{ см}^3$ воды в присутствии избытка воздуха. Какая потребовалась масса хлората калия и чему равна массовая доля конечного продукта?

Ответ: 40,8 г KClO_3 , 25,2 % HNO_3 .

3. При нагревании смеси $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CaCO_3 и KNO_3 получено 51,34 г. смеси твердых оксидов и выделилось $17,92 \text{ дм}^3$ (н.у.) смеси газов, в которой объемная доля CO_2 равна 25 %. Найти массу исходной смеси.

Ответ: 109,9 г.

4. При взаимодействии 12,8 г металла с раствором азотной кислоты с массовой долей ее 60 % ($\rho = 1,375 \text{ г/см}^3$) выделяется $8,96 \text{ дм}^3$ (н.у.) бурого газа и образуется соль металла (II). Установите металл и объем израсходованного раствора кислоты.

Ответ: Cu , $61,1 \text{ см}^3$.

5. Рассчитайте массовую долю фосфорной кислоты в растворе, полученном растворением при кипячении 71 г оксида фосфора (V) в 600 см^3 раствора с массовой долей H_3PO_4 равной 85 % (пл. $1,70 \text{ г/см}^3$).

Ответ: 88,5 %.

6. К 400 г раствора ортофосфорной кислоты с массовой долей H_3PO_4 24,5 % прибавили оксид фосфора, полученный сжиганием 62 г фосфора, и раствор прокипятили. Вычислите объем раствора гидроксида натрия с массовой долей NaOH 5 % (пл. 1,05 г/см³), который потребуется для превращения всей содержащейся в растворе кислоты в гидроортофосфат натрия.

Ответ: 4,57 дм³.

7. При нагревании водного раствора дифосфорной кислоты $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ последняя превращается в ортофосфорную кислоту. Какой должна быть $\omega(\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7)$ в растворе, при кипячении которого можно получить раствор с $\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = 9,8$ %.

Ответ: 8,9 %.

8. Фосфор, количественно выделенный из 31,0 г ортофосфата кальция, окислили в избытке кислорода и полученный продукт растворили в 200 см³ раствора KOH с молярной концентрацией щелочи 1,5 моль/дм³. Какие соли и в каких химических количествах содержатся в полученном растворе?

Ответ: 0,1 моль KH_2PO_4 , 0,1 моль K_2HPO_4 .

9. $\text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$

10. $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{NaNO}_3 \rightarrow \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}$

11. $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}$

12. $\text{P} \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2$

13. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$

Экспериментальная работа «Азот и его соединения»

Цель работы: получение и изучение химических свойств соединений азота.

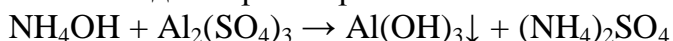
Реактивы: р-р NH_4OH , фенолфталеин, р-р $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NH_4Cl , 2 н. р-р NaOH , нейтральный р-р лакмуса, NH_4NO_3 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, р-р CuSO_4 , NaNO_2 , 2 н. р-р H_2SO_4 , 25%-ный раствор аммиака, KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KI , дифениламин.

Опыт 1. Равновесие в водном растворе аммиака.

В две пробирки наливают по 6 капель раствора NH_4OH . В одну из них добавляют одну каплю фенолфталеина. Отмечают окраску раствора. На присутствие каких ионов она указывает? Добавляют в этот раствор 3 микрошпателя хлорида аммония и размешивают раствор. Как изменяется интенсивность окраски? Почему? К раствору NH_4OH во второй пробирке добавляют 5–6 капель раствора сульфата алюминия. Отмечают исчезновение запаха аммиака. Записывают:

а) схему равновесия в водном растворе аммиака;

б) молекулярное и ионное уравнения реакции взаимодействия сульфата алюминия с водным раствором аммиака:



Указывают, в каком направлении смещается равновесие в водном растворе аммиака при добавлении к нему хлорида аммония? Сульфата алюминия?

Опыт 2. Качественная реакция на NH_4^+ -ион.

В пробирку вносят 2–3 капли раствора NH_4Cl и добавляют 2–3 капли 2 н. раствора гидроксида натрия (или калия). Над отверстием пробирки выдержива-

ют влажную красную лакмусовую бумажку. По запаху и по изменению цвета лакмусовой бумажки убеждаются в выделении аммиака и образовании OH^- -иона. Записывают в молекулярной и ионной форме уравнение реакции.

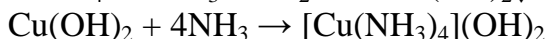
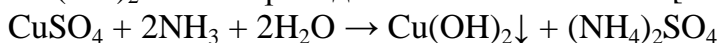
Опыт 3. Гидролиз солей аммония.

В две пробирки наливают по 5–6 капель нейтрального раствора лакмуса. В каждую из пробирок отдельно добавляют по 2–3 микрошпателя кристаллов нитрата и ацетата аммония. Каждый раствор перемешивают чистой стеклянной палочкой. Отмечают изменение окраски лакмуса в каждом случае. Записывают в молекулярном и ионном виде соответствующие уравнения реакций гидролиза:



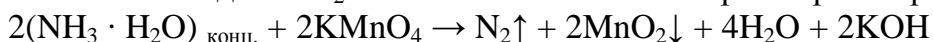
Опыт 4. Свойства аммиака и ионов аммония (под вытяжкой!).

В пробирку наливают 5 капель раствора CuSO_4 . Добавляют 1–2 капли концентрированного раствора аммиака. Выпадает осадок. Затем продолжают добавлять по каплям концентрированный раствор аммиака до растворения осадка. Отмечают наблюдения. Записывают уравнения реакций образования гидроксида меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и его перехода в комплексный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.



Опыт 5. Восстановительные свойства аммиака.

В пробирку вносят 3–4 капли раствора перманганата калия (KMnO_4). Добавляют 3–5 капель концентрированного раствора аммиака. Раствор слегка подогревают до изменения окраски. Записывают уравнение реакции, учитывая, что в этом случае аммиак в основном окисляется до молекулярного азота, а KMnO_4 восстанавливается до MnO_2 . Отмечают изменение окраски раствора.



Опыт 6. Оксид азота (III) и соли азотистой кислоты.

а) *Получение оксида азота (III) и его разложение.*

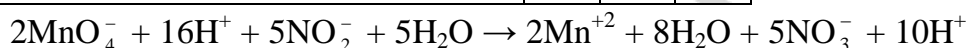
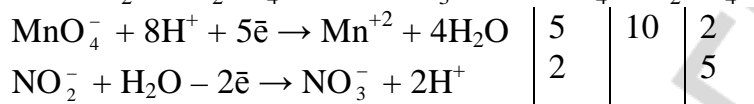
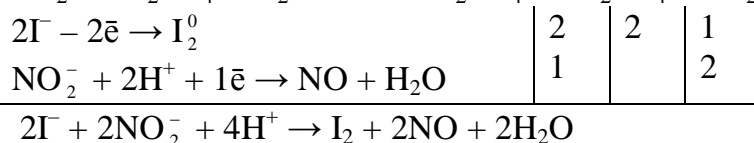
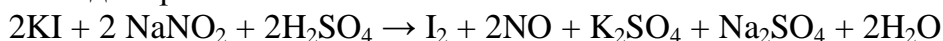
Вносят в пробирку 3–4 капли насыщенного раствора нитрита натрия (NaNO_2), добавляют две капли 2 н. раствора серной кислоты. Отмечают появление в растворе голубой окраски N_2O_3 , который является ангидридом неустойчивой азотистой кислоты. Объясняют образование над раствором бурого газа. Записывают уравнение реакции взаимодействия нитрита калия с серной кислотой, протекающей с образованием N_2O_3 и распада образовавшегося оксида N_2O_3 на NO и NO_2 (реакция диспропорционирования).



б) *Восстановительные и окислительные свойства нитритов*

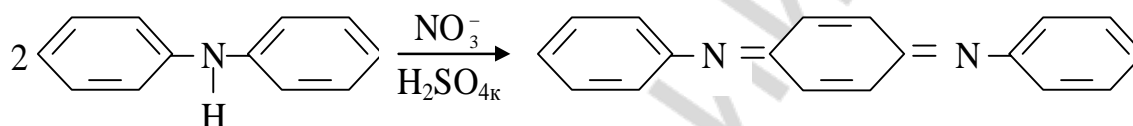
В две пробирки вносят по 3–4 капли: в первую — иодида калия, во вторую — перманганата калия. В пробирки добавляют по 2–4 капли 2 н. раствора серной кислоты и 4–5 капель раствора нитрита натрия. Отмечают изменение окраски растворов в каждом случае. В какое соединение переходит при этом

нитрит калия? Указывают, в каком случае он является окислителем, в каком восстановителем. Почему нитриты проявляют окислительные и восстановительные свойства одновременно?



Опыт 7. Реакция обнаружения нитрат-ионов NO_3^-

Раствор дифениламина $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ в концентрированной серной кислоте дает с нитрат-ионом интенсивно-синее окрашивание вследствие окисления дифениламина образующейся азотной кислотой.



Экспериментальная работа «Фосфор и его соединения»

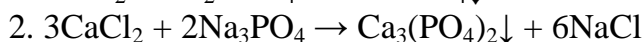
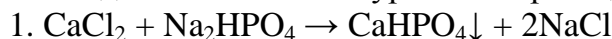
Цель работы: получение и изучение химических свойств соединений фосфора.

Реактивы: растворы: CaCl_2 , Na_2HPO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CH_3COONa , нейтральный лакмус, кристаллы Na_3PO_4 , кристаллы NaH_2PO_4 , красный фосфор, HNO_3 (конц.), насыщенный раствор молибдата аммония, подкисленный азотной кислотой (молибденовой жидкости) $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, BaCl_2 , AgNO_3 .

Опыт 1. Получение фосфатов и гидрофосфатов некоторых металлов.

а) Получение фосфата и гидрофосфата кальция

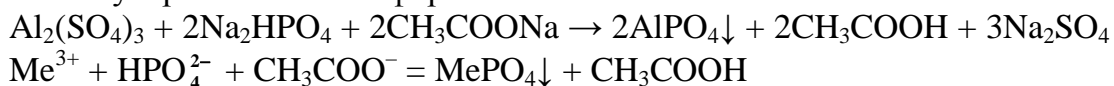
Вносят в две пробирки по 4–5 капель растворов хлорида кальция CaCl_2 . В одну из них добавляют 4–5 капель раствора гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 , а в другую — 4–5 капель раствора фосфата натрия Na_3PO_4 . Отмечают цвет выпавших осадков. Записывают уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.



б) Осаждение фосфата алюминия (AlPO_4) в присутствии ацетата натрия CH_3COONa .

В пробирку вносят 3–4 капли раствора соли сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Добавляют в пробирку по 2–3 капли растворов ацетата натрия CH_3COONa и гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 . Отмечают цвет выпавшего осадка. В растворе соли алюминия в присутствии ацетатного буфера образуется ортофосфат алю-

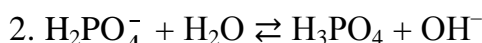
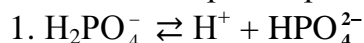
миния AlPO_4 , нерастворимый в уксусной кислоте. Записывают уравнение реакции в молекулярной и ионной форме.



Опыт 2. Гидролиз ортофосфата и дигидрофосфата натрия

В три пробирки вносят по 5–6 капель растворов нейтрального лакмуса. Одну пробирку оставляют как контрольную, во вторую добавляют на кончике микрошпателя кристаллы фосфата натрия Na_3PO_4 , в третью — столько же кристаллов дигидрофосфата натрия NaH_2PO_4 . Содержимое второй и третьей пробирок тщательно размешивают чистыми стеклянными палочками до полного растворения солей. Отмечают изменение окраски лакмуса по сравнению с окраской в контрольной пробирке. На увеличение концентрации каких ионов указывает изменение окраски лакмуса при растворении фосфата натрия и дигидрофосфата натрия? Записывают уравнение первой ступени гидролиза фосфата натрия в молекулярной и ионной форме.

Кислотность раствора NaH_2PO_4 обусловлена тем, что из двух реакций:

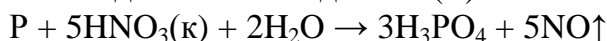


Первая — диссоциация H_2PO_4^- -иона — протекает более интенсивно, чем гидролиз этого иона, так как сопровождается образованием более слабого электролита HPO_4^{2-} по сравнению с H_3PO_4 ($K_{\text{дис.}} \text{HPO}_4^{2-} = 4,5 \cdot 10^{-12}$; $K_{\text{дис.}} \text{H}_3\text{PO}_4 = 7,9 \cdot 10^{-3}$).

Опыт 3. Получение ортофосфорной кислоты.

Вносят в пробирку небольшое количество красного фосфора (не больше одного микрошпателя) и добавляют 3–5 капли концентрированной азотной кислоты (плотность $1,4 \text{ г/см}^3$). Нагревают до начала выделения газа. После охлаждения пробирки проводят характерную реакцию на ион PO_4^{3-} с молибдатом аммония. Для этого в цилиндрическую пробирку вносят 5–6 капель насыщенного раствора молибдата аммония, подкисленного азотной кислотой, (молибденовой жидкости) и добавляют к нему каплю полученного в опыте раствора. Пробирку с раствором нагревают. Образование ярко-жёлтого осадка молибденофосфата аммония является качественной реакцией открытия иона PO_4^{3-} . Записывают:

а) уравнение реакции получения ортофосфорной кислоты, учитывая, что при этом выделяется оксид азота (II)

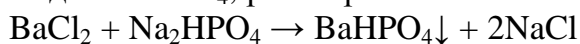


б) уравнение реакции обнаружения иона PO_4^{3-} действием молибдата аммония

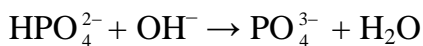


Опыт 4. Реакции обнаружения фосфат-ионов PO_4^{3-}

1. Действие BaCl_2 : хлорид бария BaCl_2 образует с раствором Na_2HPO_4 белый осадок BaHPO_4 , растворимый в кислотах (кроме H_2SO_4):



Если проводят реакцию в присутствии щелочей или аммиака, то ионы HPO_4^{2-} превращаются в PO_4^{3-} :



В этом случае осаждается средняя соль.

2. Действие нитрата серебра AgNO_3 : раствор нитрата серебра AgNO_3 образует с растворами солей фосфорной кислоты желтый осадок фосфата серебра, растворимый в азотной кислоте:



ГЛАВА 14 ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ VIA ГРУППЫ

14.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ VIA ГРУППЫ

Подгруппа кислорода включает пять р-элементов: O, S, Se, Te и Po. Их называют халькогенами, что означает «образующие руды». Атомные характеристики халькогенов приведены в табл. 14.1.

Таблица 14.1

Атомные характеристики элементов VIA группы

Свойства	O	S	Se	Te
Содержание в земной коре, %	47,2	$5 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Атомный радиус, нм	0,066	0,102	0,116	0,135
Ионный радиус, Э^{2-} , нм	0,140	0,184	0,198	0,221
Потенциал ионизации, В	13,6	10,4	9,8	9,0
Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	-218,75	118,9	220,4	452,0
Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$	-182,97	444,6	84,8	1087,0
Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	1,27 (тв.)	2,06 (ромб)	4,82 (гекс)	6,25 (гекс)
Электроотрицательность	3,5	2,4	2,5	2,1
Стандартный ОВ потенциал, $E^0(\text{Э}/\text{Э}^{2-})$, В		-0,48	-0,92	1,143

Атомы элементов VIA группы имеют электронную формулу ns^2np^4 , что объясняет сходство их химических свойств. Все халькогены в соединениях с водородом проявляют степень окисления, равную -2, а в соединениях с кислородом и другими активными неметаллами, как правило, +4, +6. Для кислорода характерна степень окисления -2, но в соединениях O_2F_2 и OF_2 степень окисления кислорода равна соответственно +1 и +2.

У атома кислорода на внешнем электронном слое два подуровня, орбитали которых заполнены электронами, поэтому его спаренные электроны не могут разъединиться. У атома серы на внешнем электронном слое имеется свободный d-подуровень, на который могут переходить электроны с s- и p-подуровня при возбуждении атома. Число неспаренных электронов соответственно равно 4 и 6. Чётные валентности 2, 4, 6 свойственны аналогам серы Se, Te, Po, и соответственно их возможные степени окисления равны -2, +2, +4, +6.

Водородные соединения элементов подгруппы кислорода соответствуют формуле H_2R . Они называются халькогеноводородами. При растворении их в воде образуются кислоты. Сила кислот возрастает по подгруппе сверху вниз, что объясняется увеличением длины и уменьшением энергии связи $H-E$ в ряду соединений H_2R . При нагревании H_2Te легко распадается, а H_2Po разлагается уже при получении. Вода является амфотерным электролитом.

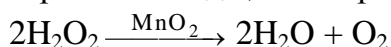
С кислородом халькогены образуют два типа оксидов RO_2 и RO_3 , которым соответствуют кислоты H_2RO_3 и H_2RO_4 . Кислоты состава H_2RO_3 (H_2SO_3 , H_2SeO_3 , H_2TeO_3) неустойчивы, проявляют и окислительные, и восстановительные свойства. Кислоты типа H_2RO_4 (H_2SO_4 , H_2SeO_4 , H_2TeO_4) — безусловные окислители, окислительная способность их возрастает от серной кислоты к теллуровой.

Закономерно изменяются свойства простых веществ: с увеличением заряда ядра ослабевают неметаллические и возрастают металлические свойства. Теллур — неметалл, но уже обладает металлическим блеском и проводит электрический ток, полоний — металл, который относится к радиоактивным элементам.

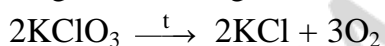
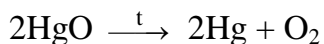
14.2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КИСЛОРОДА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Кислород — самый распространенный элемент в земной коре (его содержание 47 %). Этот элемент входит в состав воды, кварца, карбонатов, силикатов, алюмосиликатов. В свободном состоянии кислород находится в воздухе в количестве 20,99 %.

В промышленности кислород получают ректификацией жидкого воздуха и электролизом воды, в лаборатории — разложением пероксида водорода:



В лаборатории для получения кислорода используют также термическое разложение богатых кислородом соединений:

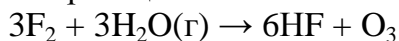


Молекулярный кислород O_2 — бесцветный газ; жидкий кислород обладает голубым цветом. Молекула кислорода неполярна и парамагнитна. Длина связи $O=O$ равна 0,121 нм, энергия этой связи равна 498 кДж/моль. Кислород хорошо растворим в неполярных и плохо в полярных растворителях: в воде растворяется 3,15 мл O_2 в 100 мл H_2O при 20 °С. Кислород растворим в металлах, с которыми не реагирует: при 450 °С 1 см³ золота растворяет 77 см³, а платины — 48 см³ кислорода.

Кислород отличается высокой реакционной способностью и окисляет многие простые и сложные вещества при комнатной температуре. Особенно сильным окислителем является жидкий кислород — пропитанная им вата при поджигании мгновенно сгорает. Некоторые летучие органические вещества способны самопроизвольно воспламениться на расстоянии нескольких метров от открытого сосуда с жидким кислородом.

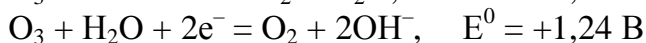
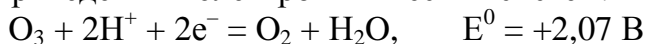
Кислород O_2 непосредственно реагирует со всеми простыми веществами, кроме инертных газов, благородных металлов, галогенов. Кислород окисляется только фтором.

Известна другая аллотропная модификация кислорода — озон (O_3). При обычных условиях озон — газ, кипящий при температуре $-111,9\text{ }^\circ\text{C}$. От кислорода его можно отделить сильным охлаждением. Озон конденсируется в синюю жидкость. Озон ядовит и взрывоопасен. Его получают в озонаторах из кислорода под действием тлеющего электрического разряда. Озон образуется также в результате реакции:

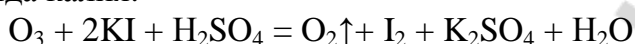


Центральный атом кислорода в молекуле озона находится в sp^2 -типе гибридизации; с двумя соседними атомами образует π -связи. Диамагнитная молекула озона имеет угловую форму.

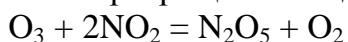
Озон является более сильным окислителем, чем кислород. Об этом свидетельствуют значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов приведенных электрохимических систем:



В отличие от кислорода озон мгновенно окисляет подкисленный раствор иодида калия:

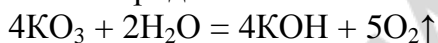


Озон превращает оксид азота (IV) в оксид азота (V):



При пропускании озона над твердой щелочью образуются озониды состава $M^I O_3$ и $M^{II}(O_3)_2$.

Озониды крайне неустойчивы и разлагаются при хранении. Озониды подобно озону являются сильными окислителями. В воде они разлагаются с выделением кислорода:



В химических реакциях молекула кислорода может терять или присоединять электроны с образованием молекулярных ионов типа O_2^{2-} , O_2^- , O_3^- :



В соответствии с этим кислород образует четыре типа соединений:

а) оксиды, содержащие O^{2-} (CuO , Ag_2O , HgO);

б) пероксиды, содержащие O_2^{2-} (H_2O_2 , Na_2O_2);

в) надпероксиды или супероксиды, в структуре которых имеется ион O_2^{1-} (KO_2 , NaO_2);

г) озониды, содержащие группу O_3^- (NaO_3).

Ионы O_2^- и O_3^- можно рассматривать как молекулы, принявшие один электрон.

Большее практическое значение имеют пероксиды и, в частности, пероксид водорода. Рассмотрим его строение и свойства. Пероксид водорода — это вязкая бесцветная жидкость, в толстом слое имеющая бледно-синий цвет. Температура кипения — 150 °С; смешивается с водой в любых соотношениях. В молекуле пероксида водорода связи О–Н находятся в разных плоскостях, пересекающихся с межъядерной линией связи О–О почти перпендикулярно: для твёрдого состояния этот угол равен 90,2°, для газообразного — 111,5° (рис. 14.1).

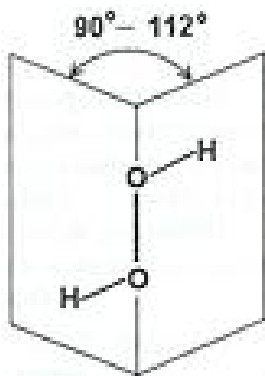


Рис. 14.1. Строение пероксида водорода

Молекула H₂O₂ диамагнитна и полярна ($\mu = 2,26$ Д). Следует отметить, что пероксид водорода довольно неустойчивое соединение. Причиной этого является непрочность связи О–О. По этой же причине пероксид водорода обладает окислительными свойствами. Пероксид водорода может выступать и как восстановитель, но только при взаимодействии с сильными окислителями.



Причём, в кислой среде пероксиду более свойственны окислительные свойства, а в щелочной — восстановительные.

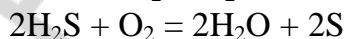
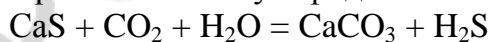
14.3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРЫ И ЕЁ СОЕДИНЕНИЙ

В природе сера встречается в виде соединений: FeS₂ — железный колчедан (пирит), CuFeS₂ — медный колчедан, PbS — свинцовый блеск. Чаще сера встречается в виде сульфатов: CaSO₄·2H₂O — гипс, MgSO₄ — кизерит, Na₂SO₄·10H₂O — глауберова соль. В земной коре содержится 0,03 % S, мировой океан содержит серу в виде сульфатов — 0,09 %.

Серу получают:

– выплавлением из горных пород, в которых она содержится в самородном состоянии;

– разложением сульфидов с последующим окислением сероводорода:



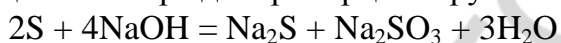
Сера образует несколько аллотропных модификаций. При комнатной температуре устойчива ромбическая α -сера, которая представляет собой хрупкие желтые кристаллы без цвета и запаха, нерастворимые в воде, но хорошо растворимые в сероуглероде. При 95,4 °С сера переходит в моноклинную β -серу

с температурой плавления 119,4 °С, которая представляет собой почти белые кристаллические пластины. Обе модификации состоят из циклических коронобразных молекул S₈. α- и β-модификации серы отличаются взаимным расположением молекул S₈ в кристалле.

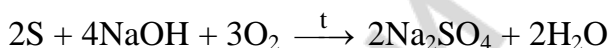
При плавлении ромбическая сера превращается в желтую легкоподвижную жидкость. При температуре выше 160 °С кольцевые молекулы S₈ размыкаются и образуются открытые цепи со свободными связями на концах. При дальнейшем нагревании свободные связи взаимодействуют между собой с образованием длинных макромолекул. Этот процесс сопровождается увеличением вязкости, которая достигает максимума при 250 °С. В процессе дальнейшего нагревания вязкость расплава уменьшается, так как гомоцепная структура макромолекул разрушается. Если расплавленную серу выдержать некоторое время при 250 °С, а затем вылить в холодную воду, получается пластическая или аморфная сера, которая постепенно превращается в α-серу. При 444,6 °С сера закипает. В зависимости от температуры в её парах обнаруживают молекулы S₈, S₆, S₄, S₂. Изменение состава молекул вызывает изменение окраски паров серы от оранжево-желтого до соломенно-желтого цвета. При температуре 1500 °С молекулы S₂ диссоциируют на атомы.

При комнатной температуре сера вступает в реакцию лишь со ртутью. Однако химическая активность серы резко усиливается при нагревании, которое активизирует связи S–S и облегчает их разрыв. Даже при умеренном нагревании она окисляет многие простые вещества с образованием сульфидов и сама окисляется кислородом и галогенами.

При нагревании в кипящей воде и, значительно лучше, в кипящих растворах щелочей сера диспропорционирует:



В расплавах щелочей сера может быть окислена до высшей степени окисления:



Серу не реагирует с водными растворами кислот, но растворяется в концентрированных серной и азотной кислотах:

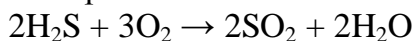


Степень окисления (–2) серы проявляет в сероводороде и его производных — сульфидах.

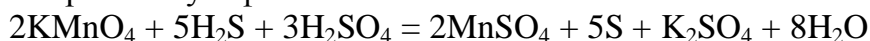
Сероводород часто встречается в природе. Содержится этот газ в так называемых серных минеральных водах. H₂S — бесцветный газ с неприятным запахом. Образуется он при гниении растительных и, в особенности, животных остатков под действием микроорганизмов.

Сероводород — весьма токсичное вещество, так как является ингибитором фермента цитохромоксидазы — переносчика электронов в дыхательной цепи. Он блокирует перенос электронов с цитохромоксидазы на кислород O₂.

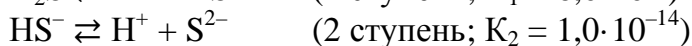
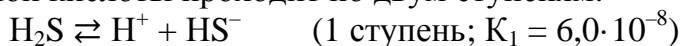
Сероводород является сильным восстановителем ($E^0_{S/S^{-2}} = -0,48 \text{ В}$); на воздухе он горит:



Сероводород реагирует со многими окислителями; при его окислении образуется сера или сульфат анион:



Водные растворы H_2S дают слабокислую реакцию. Диссоциация сероводородной кислоты проходит по двум ступеням:

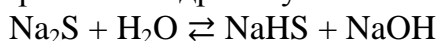


Как свидетельствуют приведенные константы диссоциации, сероводородная кислота очень слабая. Поэтому диссоциация, особенно по второй ступени, протекает только в очень разбавленных растворах.

Соли сероводородной кислоты называются сульфидами. В воде растворимы только сульфиды щелочных, щелочноземельных металлов и аммония. Гидросульфиды известны только для щелочных и щелочноземельных металлов.

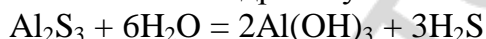
Являясь солями слабой кислоты, сульфиды подвергаются гидролизу. Гидролиз сульфидов многозарядных катионов металлов (Al^{3+} , Cr^{3+} и др.) протекает до конца, он практически необратим.

Сульфиды, также как и оксиды, проявляют основные, кислотные и амфотерные свойства. Основные свойства проявляют сульфиды металлов, кислотные — сульфиды неметаллов. Сульфиды металлов, например сульфид натрия, подвергаются гидролизу по схеме:



Сульфиды неметаллов гидролизуются необратимо с образованием соответствующих кислот: $\text{SiS}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\text{S}$.

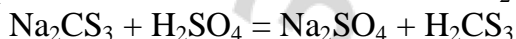
Амфотерные сульфиды, как и оксиды, в воде нерастворимы, но некоторые из них полностью гидролизуются:



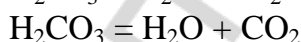
При взаимодействии основных и кислотных сульфидов образуются тиосоли.



Образовавшийся трисульфидокарбонат натрия разлагается серной кислотой с образованием тиокислоты состава H_2CS_3 :



Образующаяся при этом тиокислота H_2CS_3 неустойчива, как и H_2CO_3 . Обе они разлагаются по уравнениям:



Сульфиды имеют характерную окраску и различную растворимость. Например, CuS , NiS , PbS — черного цвета, ZnS — белого, CdS — желтого, что используется в аналитической химии для обнаружения и разделения катионов.

Растворимость сульфидов в воде изменяется в широком диапазоне. Кроме температуры на растворимость влияет pH раствора. На этом основаны некоторые схемы растворения металлов в зависимости от термодинамической константы растворимости K_s^0 , способности растворяться в воде, сульфиде аммония, кислотах. Сульфиды делят на четыре группы (табл. 14.2); в воде растворимы лишь

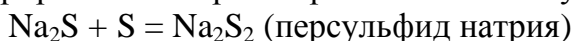
сульфиды щелочных, щелочноземельных металлов, аммония. Их водные растворы вследствие гидролиза имеют щелочную реакцию.

Таблица 14.2

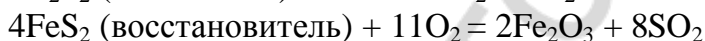
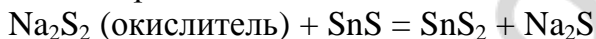
Классификация сульфидов металлов

Сульфиды, растворимые в воде	Сульфиды, растворимые в разб. HCl (K_s^0)	Сульфиды, растворимые в HNO ₃ (K_s^0)	Сульфиды, растворимые в HNO ₃ и (NH ₄) ₂ S (K_s^0)
Сульфиды щелочных, щелочноземельных металлов и аммония	MnS ($2,5 \cdot 10^{-10}$)	Ag ₂ S ($6,3 \cdot 10^{-50}$)	Ag ₂ S ₃ ($2,0 \cdot 10^{-23}$)
	FeS ($5,0 \cdot 10^{-18}$)	CdS ($7,9 \cdot 10^{-27}$)	Sb ₂ S ₃ ($4,0 \cdot 10^{-29}$)
	ZnS ($1,6 \cdot 10^{-24}$)	HgS ($1,6 \cdot 10^{-52}$)	SnS ₂
	CoS ($4,0 \cdot 10^{-21}$)	CuS ($6,3 \cdot 10^{-36}$)	GeS ₂
	NiS ($3,2 \cdot 10^{-19}$)	PbS ($1,0 \cdot 10^{-27}$)	As ₂ S ₅
	Tl ₂ S ($1,2 \cdot 10^{-24}$)	SnS ($2,5 \cdot 10^{-27}$)	Sb ₂ S ₅ ($1,0 \cdot 10^{-30}$)
	La ₂ S ₃ ($2,0 \cdot 10^{-13}$)	Bi ₂ S ₃ (10^{-97})	MoS ₃

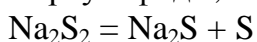
Полисульфиды (персульфиды) образуются при взаимодействии серы с концентрированными растворами основных сульфидов:



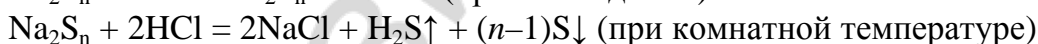
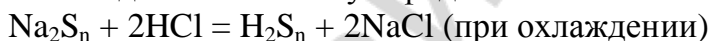
Получены многочисленные персульфиды водорода типа H₂S_n (где n = 2...23), называемые сульфанами. Это желтые маслянистые жидкости. С увеличением содержания серы окраска меняется от желтой до красной. Соединение H₂S₂ называется персульфидом водорода. Следует отметить, что его окислительные свойства выражены слабее аналога — пероксида водорода. Персульфиды подобно пероксидам проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства:



Персульфиды, также как и пероксиды, диспропорционируют:



Взаимодействие полисульфидов с соляной кислотой протекает по схемам:



При кипячении сульфитов с тонкоизмельченной серой каждый анион сульфита присоединяет один атом серы, и в результате сульфиты переходят в тиосульфаты состава Na₂S₂O₃ (рис. 14.2):

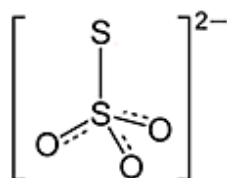
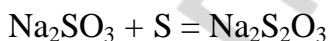
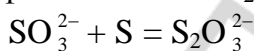
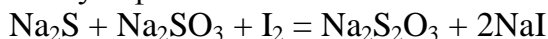


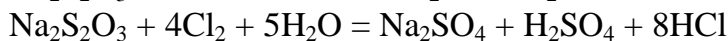
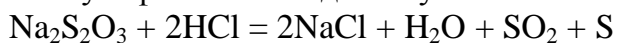
Рис. 14.2. Строение тиосульфат иона

Один из атомов серы в тиосульфат-ионе имеет степень окисления, равную -2, а другой — +6, поэтому может выполнять роль и окислителя, и восстановителя.

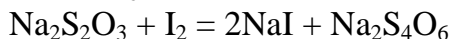
Тиосульфаты щелочных металлов получают действием йода на смесь сульфидов и сульфитов:



Тиосульфаты взаимодействуют с кислотами, окислителями:



При действии на тиосульфат натрия йода получают тетрагидрат натрия состава $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$.



Данная реакция лежит в основе одного из методов титриметрического анализа — йодометрии. Тетрагидрат натрия является солью тетрагидратной кислоты — одной из полигидратных кислот, общая формула которых $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ ($n > 2$); они имеют строение $\text{HO} - \text{SO}_2 - (\text{S})_{n-2} - \text{SO}_2 - \text{OH}$, изображённое на рис. 14.3.

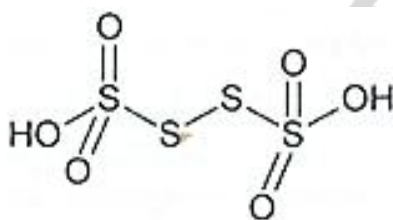


Рис. 14.3. Строение тетрагидратной кислоты

Тиосульфат натрия имеет разнообразное применение: в химическом анализе; при отбеливании его используют как «антихлор» для удаления хлора из отбеливаемых им тканей: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHSO}_4 + 8\text{HCl}$.

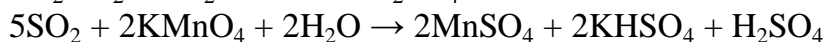
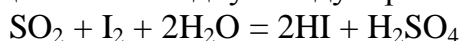
Еще одной особенностью тиосульфат-иона является способность образовывать в качестве лигандов очень прочные комплексы со многими катионами: серебра, меди, ртути, свинца, кадмия и др.

Известно несколько соединений серы с кислородом, но практическое значение имеют два — оксид SO_2 и оксид SO_3 . Оксид серы (IV) получают сжиганием элементарной серы или обжигом пирита FeS_2 . Он образуется в ряде металлургических процессов и при сжигании каменных углей, что загрязняет атмосферу. Оксид SO_2 — бесцветный ядовитый газ с удушливым запахом, вызывающий раздражение слизистой оболочки и тяжелый кашель.

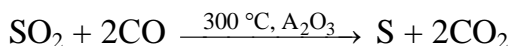
Молекула SO_2 изоэлектронна молекуле озона и имеет угловую форму. Угловое строение SO_2 и локализация электронной пары на атоме серы объясняют полярность молекулы и высокую реакционную способность оксида серы (IV).

Сернистый газ хорошо растворим в воде с образованием сернистой кислоты H_2SO_3 . В индивидуальном виде сернистая кислота не выделена из-за её неустойчивости. При охлаждении ниже 0°C из растворов сернистого газа кристаллизуются твердые клатраты $\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в которых молекулы SO_2 размещаются в пустотах льда.

Для оксида серы (IV) характерна окислительно-восстановительная двойственность, однако восстановительные свойства преобладают. Сернистый газ обесцвечивает йодную воду и раствор перманганата калия:

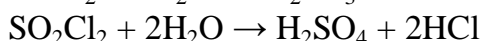
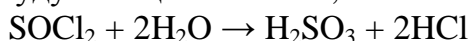


Окислительные свойства SO_2 проявляются при взаимодействии с сильными восстановителями:



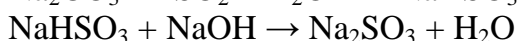
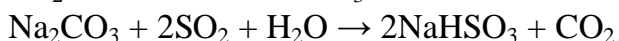
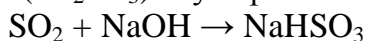
Применяется SO_2 для отбеливания соломы, шерсти, шёлка, для обеззараживания овощехранилищ, производства серной кислоты. Жидкий SO_2 используется в качестве неводного растворителя для проведения различных синтезов. Для такой же цели используется оксодихлорид серы (IV) SOCl_2 .

Для соединений со степенью окисления серы S^{+4} и S^{+6} характерно образование оксогалогенидов: SOCl_2 (хлористый тионил) и SO_2Cl_2 (хлористый сульфурил), которые широко применяют в органическом синтезе. Это ядовитые жидкости с удушающим запахом, полностью гидролизующиеся.

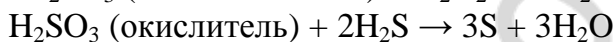
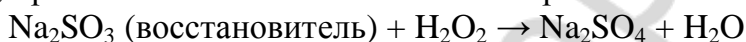


Таким образом, хлористый тионил и хлористый сульфурил являются хлорангидридами сернистой и серной кислот.

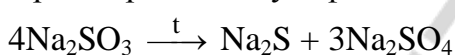
Сернистая кислота — двухосновная кислота средней силы, её соли называются сульфитами. Известны кислые гидросульфиты (NaHSO_3) и средние сульфиты (Na_2SO_3). Сульфиты можно получить по реакциям:



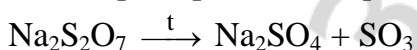
Сульфиты проявляют как восстановительные, так и окислительные свойства, причем окислительные свойства выражены слабее.



При нагревании сульфиты диспропорционируют:

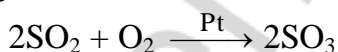


Среди оксидов халькогенов важен серный ангидрид SO_3 , который производится в промышленных масштабах каталитическим окислением SO_2 . Он образуется также при термическом разложении сульфатов и пиросульфатов:

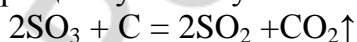


Мономерные молекулы SO_3 , присутствующие в газовой фазе, имеют форму правильного треугольника с дипольным моментом, равным нулю.

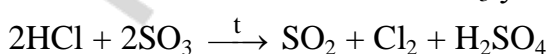
Оксид серы SO_3 получают каталитическим окислением SO_2 кислородом воздуха:



Серный ангидрид проявляет сильные окислительные свойства и способен превращать уголь в углекислый газ.



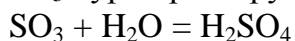
Окислительная способность SO_3 усиливается с ростом температуры:



Эта реакция используется для очистки промышленных газов от следов SO_3 .

Оксид серы (VI) — достаточно реакционноспособное вещество, превращает оксиды металлов в сульфаты: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

SO₃ бурно реагирует с водой, образуя серную кислоту:

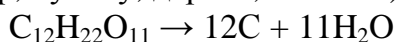


Возможно прямое окисление SO₂ с образованием серной кислоты:



Серная кислота H₂SO₄ — тяжелая маслянистая жидкость, крайне гигроскопична, поглощает влагу с выделением большого количества теплоты.

Концентрированная H₂SO₄ обугливает органические вещества (в том числе сахар, бумагу, дерево, волокна), отнимая от них молекулы воды:

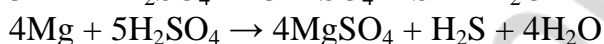
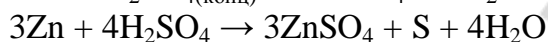
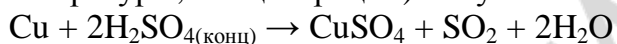


Высокое сродство серной кислоты к воде позволяет использовать её как водоотнимающее средство.

В разбавленных растворах серная кислота проявляет свойства сильного электролита.

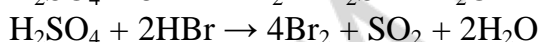
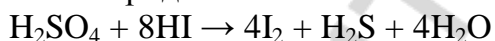
Серная кислота в концентрированном растворе является более сильным окислителем, чем в разбавленном. При нагревании концентрированная серная кислота реагирует со всеми металлами, кроме платины и золота.

Продуктами её восстановления в зависимости от условий (природы металла, температуры, концентрации) могут быть SO₂, H₂S, S, например:



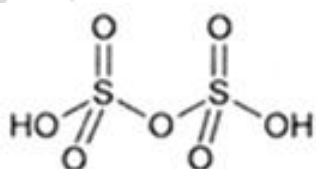
Холодная концентрированная серная кислота пассивирует железо, поэтому её перевозят в железной таре. При нагревании концентрированная серная кислота взаимодействует со всеми металлами, кроме Pt и Au.

Концентрированная серная кислота окисляет бромиды и йодиды, но не окисляет хлориды:

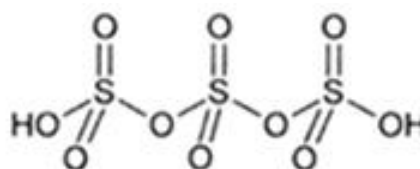


Серная кислота применяется для получения удобрений и других химических продуктов, а также очистки нефти и травления металлов.

Как сера, так и кислород способны образовывать гомоядерные связи Э–Э. Поэтому существует большое число кислородсодержащих кислот серы. Некоторые из них могут существовать в индивидуальном виде, а другие только в виде солей. Существуют семейства полисерных кислот: H₂SO₄ · nSO₃ (рис. 14.4). Так, SO₃, растворяясь в серной кислоте, взаимодействует с ней, образуя дисерную кислоту: H₂SO₄ + SO₃ → H₂S₂O₇.



дисерная кислота



трисерная кислота

Рис. 14.4. Структура полисерных кислот

Олеум, содержащий 45 % SO_3 , является дисерной кислотой. Кристаллы дисерной кислоты весьма гигроскопичны и плавятся при 35°C . При взаимодействии с водой дисерная кислота превращается в серную:



Кислоты, содержащие в своём составе пероксидную цепочку, называют пероксокислотами: H_2SO_5 — пероксомоносерная кислота, содержит пероксидную группировку $\text{HO}-\text{SO}_2-\text{OH}$; $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ — пероксодисерная кислота $\text{HO}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{OH}$ (рис. 14.5).

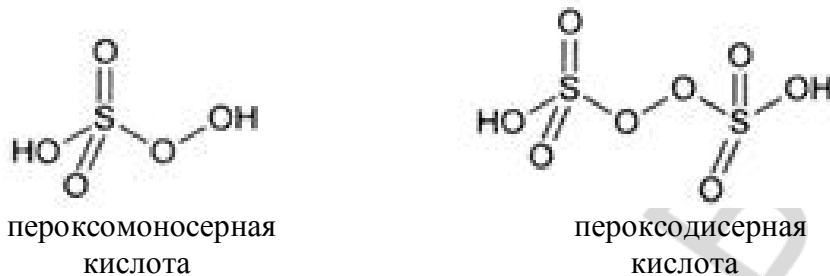
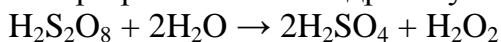


Рис. 14.5. Строение пероксокислот

Пероксосерные кислоты — сильные окислители, которые обугливают не только бумагу, сахар (подобно серной кислоте), но и парафин. Пероксодисерная кислота при разбавлении гидролизует с образованием пероксида водорода:



Заслуживает рассмотрения ещё одно соединение, в котором сера проявляет максимальную степень окисления — гексафторид серы. Это высокосимметричная молекула, которая имеет форму октаэдра с атомом серы в центре (d^2sp^3 -тип гибридизации) и отличается высокой химической стойкостью. На SF_6 не действуют ни вода, ни щёлочи, ни кислоты. Чтобы заставить вступить гексафторид серы в химическое взаимодействие, необходимо протонировать соединение таким образом, чтобы нарушить идеальную структуру. Это способен сделать только йодоводород: $\text{SF}_6 + 6\text{HI} \rightarrow 6\text{HF} + 3\text{I}_2 + \text{S}$.

Вследствие высокой химической стойкости, а также высоких диэлектрических свойств гексафторид серы используют в качестве газообразного изолятора в генераторах высокого напряжения и других электрических приборах.

14.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ СЕЛЕНА, ТЕЛЛУРА И ПОЛОНИЯ

По содержанию в земной коре селен и теллур — рассеянные элементы, а полоний — редкий элемент. Собственные минералы селена и теллура встречаются редко. Чаще всего они сопутствуют самородной сере и в виде селенидов и теллуридов присутствуют в сульфидных рудах. Полоний — продукт распада радиоактивного урана.

В ряду $\text{O} - \text{S} - \text{Se} - \text{Te} - \text{Po}$ тип устойчивых молекул изменяется от O_2 , затем циклических S_8 , Se_8 до цепных селена и теллура и до металлического полония, который по физическим свойствам похож на свинец и висмут.

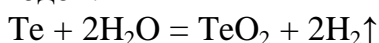
Селен существует в виде восьми аллотропных модификаций, наиболее устойчивой является кристаллическая модификация (серый или металлический селен). Серый селен — полупроводник. Полупроводниковые свойства проявляет

также и жидкий селен. При быстром охлаждении расплавленного селена образуется красно-коричневая модификация. Кристаллические разновидности красного селена состоят из циклических молекул Se_8 , подобных S_8 .

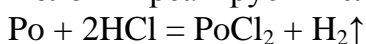
Теллур существует только в одной кристаллической модификации, по внешнему виду напоминающей металл, но очень хрупкий. Теллур обладает полупроводниковыми свойствами. Аморфный теллур менее устойчив и при $25\text{ }^\circ\text{C}$ переходит в кристаллический. Последний элемент группы — полоний — металл, обладающий электрической проводимостью.

Селен, теллур и их соединения ядовиты.

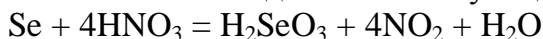
Селен с водой и разбавленными кислотами не реагирует, а теллур окисляется водой:



Полоний реагирует кислотами как металл:



Подобно другим неметаллам селен и теллур окисляются концентрированной азотной кислотой до соответствующих селенистой и теллуристой кислот:



При кипячении в щелочных растворах селен и теллур подобно сере диспропорционируют:

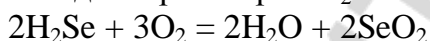


Степень окисления -2 селен и теллур проявляют в соединениях с менее электроотрицательными элементами:

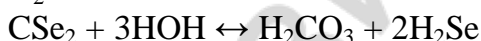
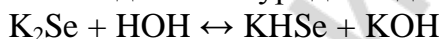
селениды: H_2Se , Na_2Se , CSe_2

теллуриды: H_2Te , Na_2Te , CTe_2

В водных растворах H_2Se и H_2Te быстро окисляются:



Селениды и теллуриды подвергаются гидролизу:

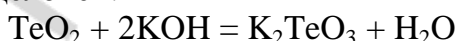


Селенид водорода H_2Se и теллурид водорода H_2Te — газы с неприятным запахом, по структуре и свойствам напоминают H_2S . В водных растворах селено- и теллуридоводород представляют собой кислоты. От селеноводорода к теллуридоводороду сила кислот и их восстановительная активность возрастает.

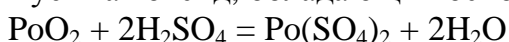
В ряду оксидов $\text{SO}_2 - \text{SeO}_2 - \text{TeO}_2 - \text{PoO}_2$ наблюдается ослабление кислотных свойств; SeO_2 — кислотный оксид, PoO_2 — амфотерный оксид. Оксид селена (IV) легко растворяется в воде с образованием селенистой кислоты:



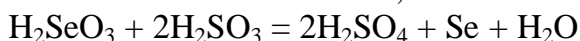
Оксид теллура (IV) в воде не растворяется, но взаимодействует с растворами щелочей:



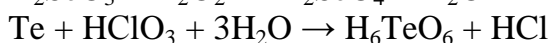
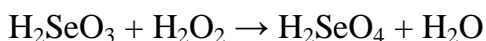
Оксид PoO_2 со щелочами реагирует при сплавлении, а с кислотами взаимодействует как оксид, обладающий основными свойствами:



В отличие от соединений S^{+4} , для соединений Se^{+4} и Te^{+4} наиболее характерны окислительные свойства, чем восстановительные:



Сила кислот в ряду $H_2SO_3 - H_2SeO_3 - H_2TeO_3$ уменьшается. Окисляя эти кислоты более сильными окислителями, получают селеновую и теллутовую кислоты:

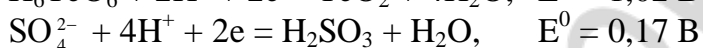


Безводная H_2SeO_4 — бесцветное неустойчивое кристаллическое вещество, которое плавится при $57^\circ C$ с выделением кислорода:



Ортотеллутовая кислота H_6TeO_6 — бесцветное гигроскопичное вещество, хорошо растворимое в воде.

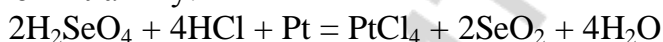
Селеновая кислота H_2SeO_4 по силе близка к H_2SO_4 , смешивается с водой в любых соотношениях. Теллутовая кислота H_6TeO_6 значительно слабее. При нагревании H_2SeO_4 разлагается с выделением кислорода, поэтому H_2SeO_4 является более сильным окислителем, чем H_2SO_4 . Это подтверждается значениями стандартных потенциалов соответствующих окислительно-восстановительных систем:



Поэтому селеновая кислота, в отличие от серной, окисляет соляную кислоту до хлора:



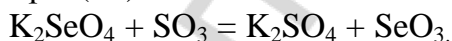
Смесь концентрированных селеновой и соляной кислот растворяет даже золото и платину:



В отличие от теллуридов, свойства селенатов сходны со свойствами сульфатов. Сульфаты и селенаты одновалентных металлов близки друг к другу по растворимости и кристаллохимическому строению. При нагревании ортотеллутовая кислота разлагается с образованием оксида теллура (VI):



Оксид селена (VI) получают из селената калия нагреванием с жидким оксидом серы (VI):



Оксид селена (VI) хорошо растворяется в воде, превращаясь в селеновую кислоту. Оксид SeO_3 — сильный окислитель, окисляет даже охлажденную хлороводородную кислоту.

Применение селена и теллура основано на увеличении их электрической проводимости под воздействием света (фотопроводимость). Селен используется в фотоэлементах и ксероксах. Добавка селена к стеклу и эмали окрашивает их в красный цвет. Многие селениды и теллуриды ($PbSe$, $CdSe$, $HgSe$, $PbTe$) используются как полупроводники (в термоэлементах солнечных батарей и др.).

14.5. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В МЕДИЦИНЕ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ VIA ГРУППЫ

Особое значение для организма имеет кислород, который входит в состав молекулы воды и многих биологически активных соединений. Сера является структурной единицей молекул аминокислот (метионина и цистеина), пептидов, белков и других соединений. По содержанию в организме человека кислород и сера относятся к макроэлементам, селен — к микроэлементам. Из р-элементов VI группы только для теллура и полония вопрос об эссенциальности для каких бы то ни было форм жизни в настоящее время не рассматривается.

В медицине кислород применяют для устранения кислородной недостаточности (смесь воздуха и кислорода 40–60 %). В последнее время стала популярной энтеральная оксигенотерапия, которая заключается во введении в желудок кислородной пены в виде кислородного коктейля, который применяется также для улучшения обменных процессов в комплексной терапии сердечно-сосудистых заболеваний.

Применение кислорода под повышенным давлением называется гипербарической оксигенацией и используется при отравлениях угарным газом, при инфарктах миокарда, интенсивной терапии тяжелых заболеваний, а также для проведения хирургических операций в специальных барокамерах. При гипербарической оксигенации улучшается кислородное насыщение тканей и гемодинамика.

Ингаляции кислорода проводят при заболеваниях органов дыхания (пневмонии, отеке легких), сердечно-сосудистой системы (сердечной недостаточности, коронарной недостаточности). Имеются данные об эффективности ингаляции карбогена в комплексном лечении глаукомы. По-видимому, устранение дыхательной гипоксии улучшает гидродинамику глаза и зрительную функцию.

Для общей анестезии в виде ингаляционного наркоза используют смесь кислорода и малотоксичного циклопропана.

Озон содержится в верхних слоях атмосферы, максимальная его концентрация приходится на высоту 25 км. Озоновый слой образуется из кислорода под действием ультрафиолетового излучения солнца. Озоновый слой имеет очень важное экологическое значение: он задерживает жесткое солнечное излучение, длительное воздействие которого смертельно для всех организмов.

Озон используется для обеззараживания воды (путем озонирования), как окислитель в органической химии, для отбеливания, дезинфекции.

Широкое применение в медицине находит пероксид водорода как антисептическое средство. Кроме этого, H_2O_2 используется для обеззараживания сточных вод и как отбеливающее средство.

Серу осажденную применяют наружно в виде мазей и присыпок при лечении кожных заболеваний: себореи, чесотки, псориаза. Действие серы основано на ее взаимодействии с биогенными органическими соединениями. При этом возможно образование политионовых кислот (преимущественно наиболее устойчивой пентатионовой), проявляющих противомикробную активность.

Сера находит применение в медицинской практике в виде сульфатов в качестве слабительных средств (кристаллогидраты сульфатов натрия и магния — $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Широко применяется в медицине и другое соединение серы — тиосульфат натрия, как эффективный антидот при отравлениях цианидами и катионами тяжелых металлов.

Кроме того, реакция между тиосульфатом натрия и соляной кислотой лежит в основе лечения чесотки.



Сначала в кожу втирают раствор тиосульфата натрия, а затем хлороводородной кислоты. Продукты (SO_2 и S) оказывают противопаразитарное действие.

В настоящее время доказана эссенциальность селена для многих микроорганизмов, а также для всех млекопитающих, включая человека. Недостаток селена в организме губителен для кардиомиоцитов, а это повышает риск сердечно-сосудистых заболеваний. Одновременный дефицит селена и йода является причиной одной из форм кретинизма. Недостаток селена влияет на репродуктивную функцию. Поэтому в медицине используют селеносодержащие препараты и антиоксидантные комплексы для лечения и профилактики ряда заболеваний.

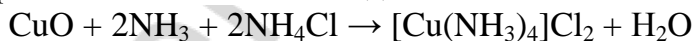
Следует отметить, что при высоких концентрациях (ПДК 2мг/м^3) селен ядовит. Токсичны и его соединения (ПДК $0,1\text{--}0,4\text{ мг/м}^3$).

Теллур и радиоактивный полоний проявляют токсичные свойства, замещая в метаболических превращениях серу и селен в соответствующих идентичных по структуре природных соединениях.

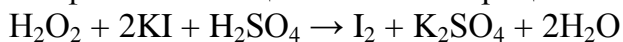
14.6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ VIA ГРУППЫ В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Кислород энергично поддерживает горение, поэтому его подлинность устанавливают по вспышке и яркому горению тлеющей лучинки, внесенной в сосуд, заполненный кислородом.

Все способы количественного определения кислорода основаны на взаимодействии его с легко окисляющимися веществами. Для этого может быть использована, например, медь. Кислород пропускают через раствор, содержащий смесь растворов хлорида аммония и аммиака ($\text{pH} = 9,25 \pm 1$). Туда же помещают кусочки медной проволоки определенного диаметра. Медь окисляется кислородом, и образующийся оксид меди (II) взаимодействует с аммиаком с образованием ярко-синего комплекса меди:

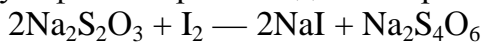


Окислительные свойства пероксида водорода используют как для подтверждения его подлинности, так и для количественного определения. Для подтверждения подлинности к раствору пероксида водорода добавляют разбавленную серную кислоту, йодид калия и хлороформ. Смесь взбалтывают, после расслоения образовавшийся в результате реакции свободный йод окрашивает слой хлороформа в фиолетовый цвет. Химизм процесса отражает следующая реакция:



Установить подлинность серы можно по запаху оксида серы (IV), образующегося при горении, и характерной синей окраске пламени. Кроме того, раствор серы в горячем пиридине при добавлении нескольких капель раствора гидрокарбоната натрия окрашивается в голубой или зеленый цвет при кипячении.

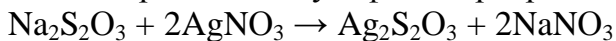
Для испытания подлинности тиосульфата натрия и для количественного определения препарата используют окислительно-восстановительную реакцию тиосульфата натрия с йодом с образованием тетраионата натрия:



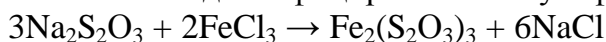
Тиосульфат-ион обнаруживают также по опалесценции (вследствие выделения серы) и появлению запаха оксида серы (IV) при добавлении к раствору препарата соляной кислоты:



Кроме этого с избытком раствора нитрата серебра тиосульфат образует белый осадок тиосульфата серебра, который быстро разлагается. Осадок при этом желтеет, затем приобретает бурую окраску и, наконец, становится черным вследствие образования сульфида серебра:



С раствором же хлорида железа (III) образуется фиолетовый осадок, что также позволяет идентифицировать тиосульфат-ион.



Большое практическое значение в фармацевтическом анализе имеет серная кислота, пероксокислоты и соли этих кислот, которые широко используются в лабораторной практике как сильные окислители.

Основные вопросы темы:

1. Общая характеристика элементов VIA группы.
2. Кислород. Классификация кислородных соединений и их свойства.
3. Сера. Соединения серы и их свойства.
4. Элементы подгруппы селена (селен, теллур, полоний).
5. Биологическая роль и использование в медицине соединений элементов VIA группы.
6. Использование соединений элементов VIA группы в фармацевтическом анализе.

Тестовый самоконтроль

1. Моноклинная сера химическим количеством 0,1 моль, образованная только одним нуклидом, содержит в атомах элементарные частицы количеством 39,2 моль. Укажите символ нуклида:
а) S^{32} ; б) S^{33} ; в) S^{34} ; г) S^{36} .
2. Укажите неполярные молекулы:
а) SF_6 ; б) H_2O_2 ; в) SO_3 ; г) H_2O_2 .
3. Укажите формулу соли пероксодисерной кислоты:
а) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$; б) Na_2SO_5 ; в) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$; г) $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$.
4. Валентность, равную трём, кислород проявляет в:
а) H_2O_2 ; б) H_3O^+ ; в) HNO_3 ; г) O_3 .

5. Укажите верные утверждения:

- а) в ряду $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SeO}_2 \rightarrow \text{TeO}_2$ увеличивается полярность связи;
б) пероксид водорода смешивается с водой в любых соотношениях;
в) в кислой среде пероксиду водорода более свойственны окислительные свойства, а в щелочной — восстановительные;
г) энтальпия образования SO_3 равна -432 кДж/моль , а SO_2 — -297 кДж/моль , поэтому SO_3 является более прочным оксидом по сравнению с SO_2 .

6. При восстановлении серной кислоты химическим количеством 0,04 моль атомы серы присоединили $1,9264 \cdot 10^{23}$ электронов. Укажите продукт восстановления кислоты:

- а) SO_2 ; б) S; в) H_2S ; г) SO_3 .

7. Какую массу раствора с массовой долей H_2SO_4 70 % можно получить из 240 г олеума с массовой долей SO_3 25 %?

8. Какой объём смеси озона и кислорода с относительной плотностью по водороду 20 нужен для полного сжигания 5 дм³ водорода?

9. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза соли Na_2Se по всем ступеням.

10. Составьте уравнение ОВ реакции методом полуреакций и расставьте коэффициенты: $\text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{MnO}_2 +$

Ответы: 1 — б; 2 — а, в; 3 — в; 4 — б; 5 — б, в; 6 — в; 7 — 362 г; 8 — 2 дм³.

Задачи и упражнения

1. Напишите уравнения химических превращений:

- а) $\text{FeS} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$
б) $\text{SO}_2 \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{NaHSO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
в) $\text{Na}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{NaHSO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{S}$

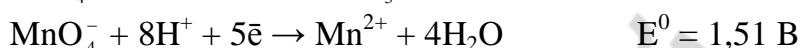
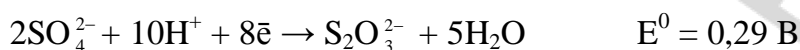
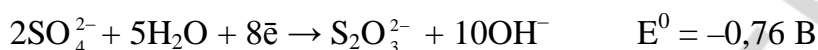
2. Закончите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:

- а) $\text{O}_3 + \text{PbS} \rightarrow$
б) $\text{O}_3 + \text{KI} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
в) $\text{Se} + \text{NaOH} \rightarrow$
г) $\text{Se} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
д) $\text{Po} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) \rightarrow$
е) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{PbS} \rightarrow$
ж) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 \rightarrow$
з) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
и) $\text{K}_2\text{Se} + \text{NaBiO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
к) $\text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow$
л) $\text{SO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
м) $\text{TeO}_2 + \text{KOH} \rightarrow$
н) $\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) + \text{KI} \rightarrow$
о) $\text{H}_2\text{SeO}_4 + \text{HCl} \rightarrow$
п) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} \rightarrow$
р) $\text{Na}_2\text{S}_2 + \text{O}_2 \rightarrow$
с) $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$

- т) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{HCl} \rightarrow$
 у) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 ф) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$

* Для реакций г, е, и подберите коэффициенты методом электронно-ионного баланса

3. Закончите уравнения реакций и определите возможность их протекания, используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов электрохимических систем:



4. Решите задачи:

а) В системе установилось равновесие: $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$. Равновесная молярная концентрация SO_3 равна 0,1 моль/дм³. Определите равновесную молярную концентрацию O_2 , если известно, что к моменту установления равновесия прореагировало 40 % кислорода. (0,075 моль/дм³)

б) Взаимодействие SO_3 с водой протекает по термохимическому уравнению: $\text{SO}_{3(\text{ж})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})} + 130 \text{ кДж}$. Оксид серы (VI) растворили в воде объёмом 50 см³, при этом выделилось 1,95 кДж теплоты. Рассчитайте массовую долю H_2SO_4 в полученном растворе. (2,87 %)

в) После сжигания смеси сероводорода с избытком кислорода объём газовой смеси уменьшился на 67,2 дм³ (н.у.). Какой объём оксида серы (IV) был получен при сжигании? (44,8 дм³)

г) При пропускании чистого кислорода через озонатор плотность газа на выходе в 1,02 раза больше, чем на входе. Определите объёмные доли газов на выходе из озонатора. (96 % O_2 ; 4 % O_3)

д) Какой объём раствора сульфата железа (II) с массовой долей 5 % и плотностью 1 г/см³ и какую массу гептагидрата сульфата железа (II) нужно взять для приготовления раствора сульфата железа (II) объёмом 200 см³ с массовой долей 20 % и плотностью 1,1 г/см³. (153,6 см³; 66,4 г)

е) Какие объёмы олеума с $\omega(\text{SO}_3) = 60 \%$ ($\rho = 1,98 \text{ г/см}^3$) и серной кислоты с $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 70 \%$ ($\rho = 1,6 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 200 г олеума с $\omega(\text{SO}_3) = 15 \%$. (77,5 см³ олеума; 29,1 см³ кислоты)

ж) Какую массу олеума с $\omega(\text{SO}_3) = 50 \%$ добавили к воде массой 100 г, если получен раствор с $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 70 \%$? (169,7 г)

з) Какую массу оксида серы (VI) нужно растворить в 300 г раствора с $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49 \%$, чтобы получить олеум с $\omega(\text{SO}_3) = 20 \%$. (925 г)

Экспериментальная работа
«Изучение химических свойств соединений VI А группы»

Цель работы: изучение химических свойств соединений VIA группы.

Реактивы: кристаллические вещества: KMnO_4 , MnO_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, цинк, медь.

Растворы: 3%-ный раствор H_2O_2 , разбавленные растворы H_2SO_4 и HCl , концентрированный раствор H_2SO_4 , растворы растворимых солей Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , растворы $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Na_2SO_3 , K_2S .

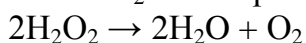
Опыт 1. Получение кислорода.

Помещают в сухую пробирку ~ 0,5 г кристаллического перманганата калия и укрепляют её вертикально в зажиме штатива. Затем нагревают пробирку и испытывают выделяющийся газ тлеющей лучинкой. Записывают уравнение реакции. Указывают окислитель и восстановитель.



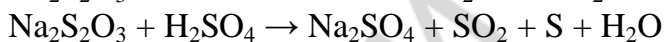
Опыт 2. Каталитическое разложение пероксида водорода.

Наливают в пробирку 1–2 мл 3%-ного раствора H_2O_2 и добавляют небольшое количество (на кончике шпателя) оксида марганца (IV). Выделяющийся газ проверяют тлеющей лучинкой. Записывают уравнение реакции. Какую роль выполняет MnO_2 в этой реакции?



Опыт 3. Получение серы.

В пробирке в небольшом объёме воды растворяют кристаллик $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и приливают разбавленный раствор HCl или H_2SO_4 . Помутнение раствора в пробирке происходит в результате выделения коллоидной серы. Отмечают окраску продукта и записывают уравнения протекающих реакций:



Опыт 4. Получение и свойства сульфидов металлов.

В пять пробирок добавляют примерно по 5 капель растворимых солей цинка, марганца, кадмия, свинца и меди. В каждую из них добавляют такой же объём раствора сульфида аммония. Содержимое пробирок перемешивают. Отмечают цвет образовавшихся осадков. Записывают уравнения реакций в молекулярной и ионной форме. Добавляют в каждую пробирку по 1–1,5 мл раствора соляной кислоты. Отмечают, какие осадки растворились. Объясняют наблюдаемые явления, используя значения констант растворимости этих сульфидов.

Константы растворимости сульфидов

Формула	ZnS	MnS	CdS	PbS	CuS
K_s^0	$1,6 \cdot 10^{-24}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$7,9 \cdot 10^{-27}$	$1,0 \cdot 10^{-27}$	$6,3 \cdot 10^{-36}$

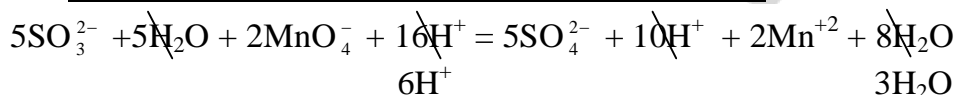
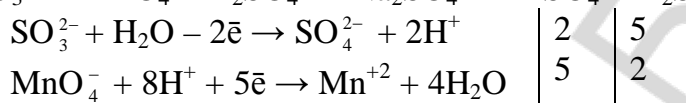
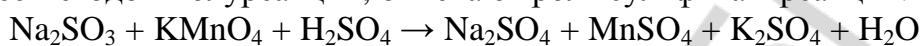
Опыт 5. Окислительные свойства концентрированной серной кислоты.

В две пробирки помещают по 5–10 капель концентрированного раствора серной кислоты. В одну из них помещают кусочек цинка, а в другую — меди.

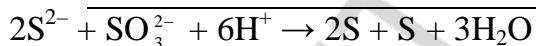
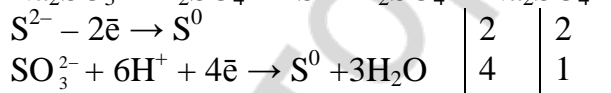
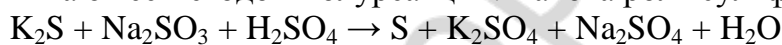
Пробирки нагревают на небольшом пламени горелки. К газу, выделяющемуся из пробирки с медью, подносят влажную синюю лакмусовую бумагу, а к газу, выделяющемуся из пробирки с цинком — фильтровальную бумагу, пропитанную раствором нитрата свинца (II). По запаху газов и изменению окраски бумажек определяют, какой газ выделяется. Составляют уравнения окислительно-восстановительных реакций.

Опыт 6. Химические свойства сульфитов.

В пробирку со смесью перманганата калия и разбавленной серной кислоты добавляют водный раствор сульфита натрия. Отмечают изменение цвета раствора. Записывают уравнение окислительно-восстановительной реакции и уравнивают её методом полуреакций, отмечают роль сульфита в реакции.



Повторяют опыт, взяв раствор сульфида калия и разбавленной серной кислоты, к которому добавляют водный раствор сульфита натрия. Отмечают, что наблюдается. Записывают уравнение окислительно-восстановительной реакции и уравнивают её методом полуреакций. Какова роль сульфита натрия в реакции?



Экспериментальная работа

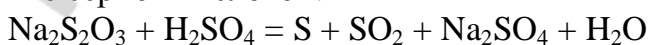
«Изучение химических свойств тиосульфата натрия»

Цель работы: изучение химических свойств тиосульфата натрия.

Реактивы: растворы: тиосульфата натрия, серной кислоты, бромной воды, йодной воды, хлорида железа (III), нитрата серебра (I).

Опыт 1. Действие кислот на тиосульфат натрия.

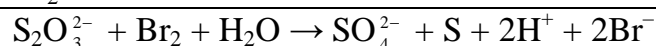
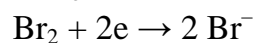
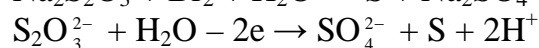
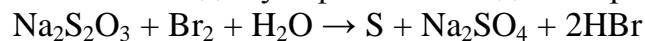
Вносят в пробирку 5–6 капель раствора тиосульфата натрия и 3–4 капли раствора серной кислоты. В результате реакции образуется тиосерная кислота, которая распадается с образованием мелкодисперсной серы (выпадение осадка) и выделением сернистого газа. Уравнение реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой:



Указывают окислитель и восстановитель.

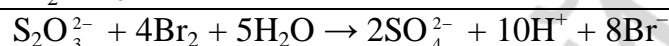
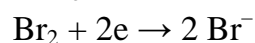
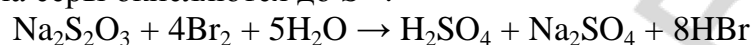
Опыт 2. Взаимодействие тиосульфата натрия с бромом (аналогично с хлором).

В пробирку с раствором тиосульфата натрия (5–6 капель) прибавляют по каплям бромную воду до появления осадка серы. В случае недостатка окислителя тиосульфат окисляется до сульфата и свободной серы по уравнению:



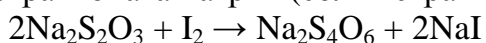
Указывают, какой ион серы выполняет роль восстановителя.

В пробирку с бромной водой (5–6 капель) прибавляют по каплям раствор тиосульфата натрия до обесцвечивания бромной воды. В случае избытка окислителя оба атома серы окисляются до S^{+6} :



Опыт 3. Взаимодействие тиосульфата натрия с йодом.

В пробирку с йодной водой (5–6 капель) прибавляют по каплям раствор тиосульфата натрия до обесцвечивания йодной воды. Йод окисляет тиосульфат до тетрагидратата натрия (соли тетрагидратной кислоты):

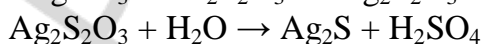
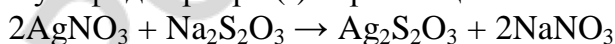


Опыт 4. Взаимодействие тиосульфата натрия с хлоридом железа (III).

В пробирку с 5–6 каплями раствора хлорида железа (III) добавляют такое же количество капель раствора тиосульфата натрия. Отмечают изменение окраски, обусловленное реакцией образования комплексного соединения $\text{Na}[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$. Пробирку ставят в штатив и наблюдают изменение окраски вследствие восстановления железа (III) до железа (II) и окисления лиганда $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в тетрагидратат-ион $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

Опыт 5. Взаимодействие тиосульфата натрия с раствором нитрата серебра (I).

К 4–5 каплям раствора нитрата серебра (I) добавляют по каплям раствор тиосульфата натрия. При избытке ионов серебра образуется белый осадок $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который становится сначала жёлтым, затем бурым и, наконец, переходит в сульфид серебра (I) чёрного цвета.



Если в реакции участвует избыточное количество тиосульфата, то происходит образование растворимого комплексного соединения по уравнению:



ГЛАВА 15. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ VIIA И VIIA ГРУПП

15.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ VIIA ГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

В подгруппу галогенов входят фтор, хлор, бром, йод, астат (радиоактивный элемент, изучен мало).

На валентных орбиталях атомов галогенов находится по семь электронов — два на *s*- и пять на *p*-орбиталях. Электронная формула валентной оболочки: ns^2np^5 . До завершения электронной оболочки (до состояния, характерного для благородных газов) галогенам недостает одного электрона. Поэтому галогены обладают большим сродством к электрону и являются сильными окислителями.

Одинаковое строение внешнего электронного слоя атомов галогенов обуславливает большое сходство в химических свойствах простых и сложных веществ, образуемых галогенами.

Однако сопоставление свойств однотипных соединений галогенов показывает, что между ними имеются существенные различия. Это связано с изменением атомных радиусов и различным строением внутренних электронных оболочек.

С повышением заряда ядра в группе от F к At увеличиваются радиусы атомов. Это находит отражение в уменьшении в ряду F–At энергии ионизации и сродства к электрону, электроотрицательности, стандартного потенциала восстановления элементных галогенов.

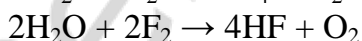
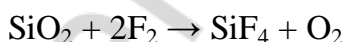
Для галогенов характерно многообразие химических соединений. Элементные галогены (нулевая степень окисления) представляют собой двухатомные неполярные молекулы. Появление нечетных положительных степеней окисления +1, +3, +5, +7 атомов Cl, Br, I, At связано с переходом электронов на *d*-орбитали.

15.2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ VIIA ГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

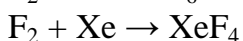
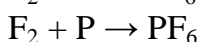
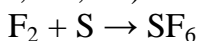
Химия фтора имеет целый ряд особенностей:

- 1) ограничение валентных возможностей и степени окисления фтора (атом фтора не располагает *d*-орбиталями, имеет две степени окисления 0 и –1);
- 2) фтор — безусловный окислитель и восстановителем быть не может;
- 3) невысокая прочность молекулы фтора по сравнению с молекулами остальных галогенов, в которых имеет место дополнительное π -связывание за счет *p*-электронов и *d*-орбиталей.

В атмосфере фтора горят такие стойкие вещества, как стекло (в виде ваты), вода:



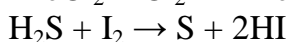
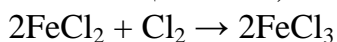
Исключительно активно протекает взаимодействие фтора с большинством простых веществ. С фосфором и серой фтор реагирует уже при температуре жидкого воздуха (–190 °C). Фтор окисляет даже некоторые инертные газы (кроме He, Ne, Ar).



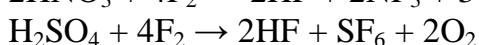
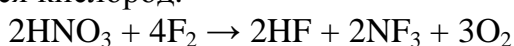
Остальные галогены также окисляют большинство простых веществ, однако по мере увеличения порядкового номера активность заметно уменьшается.

Хлор из простых веществ не реагирует с кислородом (хотя в некоторых учебниках можно встретить данные, что эта реакция возможна при определенных условиях), азотом, углеродом, инертными газами.

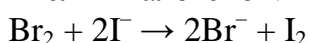
Химическая активность Br_2 и I_2 выражена еще слабее, чем у фтора и хлора. Окислительные свойства галогенов проявляются и при взаимодействии их со сложными веществами, в которых могут окисляться как катионы, так и анионы:



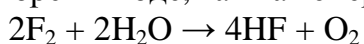
Фтор — один из сильнейших окислителей, вступает в реакцию с азотной и серной кислотами, при этом в одной и другой реакции одним из продуктов является кислород.



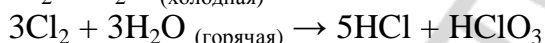
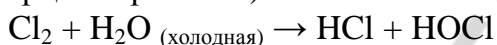
Так как окислительная активность уменьшается от фтора к йоду, то более легкие галогены в виде простых веществ способны окислять галогенид-ионы более тяжелых галогенов:



Галогены сравнительно мало растворяются в воде. Фтор не может быть растворен в воде, так как энергично разлагает её:



При взаимодействии других галогенов с водой, помимо соответствующего водородгалогенида, образуется кислородсодержащая кислота (происходит диспропорционирование).



При растворении в воде хлор, бром и йод образуют хлорную, бромную и йодную воду.

В зависимости от температуры добавляемой к хлору щелочи образуются различные продукты реакции: в холодном растворе щелочи образуются хлориды и гипохлориты; в горячем растворе образуются хлориды и хлораты.



Аналогично хлору со щелочами реагируют бром и йод:



Среди соединений галогенов, в которых они проявляют степень окисления -1 , одними из наиболее важных в практическом и теоретическом отношении являются галогеноводороды. Химическая связь в газообразных водородгалогенидах ковалентная полярная. Электронная пара, осуществляющая связь, сильно смещена к более электроотрицательному элементу — галогену.

Все галогеноводороды — бесцветные газы (при обычных условиях), за исключением фтороводорода, кипящего при $+19^\circ\text{C}$. В прохладном помещении он может находиться в жидком состоянии.

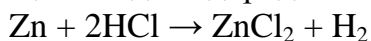
С водородом фтор реагирует в темноте и со взрывом. Хлор с водородом реагирует под действием квантов света или при нагревании. Бром с водородом реагирует только при нагревании, а I_2 — при сильном нагревании.

Растворы галогеноводородов HCl , HBr , HI в воде представляют собой кислоты. В воде они ионизируются и диссоциируют по типу кислот, причем в ряду $HF-HI$ сила кислот увеличивается, что, в основном, определяется уменьшением в этом ряду прочности связи $H-Hal$.

Особо прочная связь в молекуле HF , поэтому плавиковая кислота значительно слабее других кислот. Замечательным свойством плавиковой кислоты является способность реагировать с оксидом кремния (SiO_2), входящим в состав стекла: $SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$.

Причина этого явления связана не с силой кислоты, а со сходством кислорода и фтора по таким характеристикам, как радиусы атомов и ионов, прочность образуемых связей.

Галогеноводороды проявляют в водных растворах окислительно-восстановительную двойственность. Окислительные свойства $HHal$ проявляют за счет ионов H^+ , которые окисляют металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода.



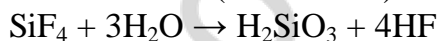
Восстановительные свойства $HHal$ проявляют за счет ионов Hal^- . Причём в ряду F^- , Cl^- , Br^- , I^- восстановительная активность увеличивается.



Фториды и хлориды, бромиды и йодиды в зависимости от природы элемента в положительной степени окисления могут быть ионными (основными) — галиды (галогениды) щелочных и щелочноземельных металлов (NaF , CaF_2 , KI), тогда как галиды неметаллических элементов — преимущественно ковалентные (кислотные) (SiF_4 , BBr_3 , PI_3).

Большинство галидов хорошо растворимо в воде. Растворимость в воде ионных галогенидов изменяется следующим образом: $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$. Понижение растворимости в этом ряду объясняется тем, что фактором, определяющим растворимость, является энергия кристаллической решетки, которая с уменьшением ионного радиуса галогена возрастает.

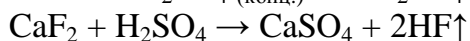
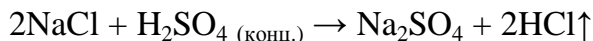
Ковалентные (кислотные) галиды при гидролизе создают кислую среду:

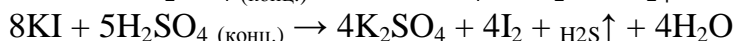


Ионные (основные) хлориды, бромиды и йодиды гидролизу практически не подвергаются.

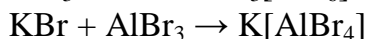
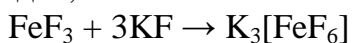
Ионы галогенов, кроме фторид иона (F^-), обладают восстановительными свойствами, усиливающимися в ряду от хлорид иона (Cl^-) к йодид иону (I^-) по мере увеличения радиуса аниона.

Различия в окислительно-восстановительных свойствах галогенидов непосредственно влияют на природу продуктов химической реакции. Это хорошо видно на особенности взаимодействия галогенидов с серной кислотой:



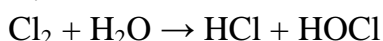


Ионы галогенов часто входят в состав комплексных соединений в качестве лигандов, так как имеют валентные электронные пары.

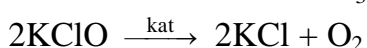


Среди кислородных соединений VIIA группы наибольшее значение для практического применения имеют кислородные кислоты хлора и их соли. Кислородные кислоты хлора значительно менее устойчивы, чем их соли. Кислородсодержащие кислоты галогенов (кроме фтора) могут быть получены в реакциях диспропорционирования хлора, брома и йода с водой и щелочами.

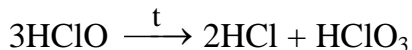
В результате реакции хлора с водой часть растворенного хлора переходит в соляную кислоту и HClO (хлорноватистую кислоту), которая известна только в водном растворе. HClO — слабая кислота, содержащая хлор в степени окисления +1.



Соли хлорноватистой кислоты — гипохлориты — склонны к реакциям диспропорционирования, а в присутствии катализаторов все оксохлораты очень легко разлагаются с выделением кислорода:

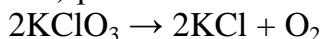


При нагревании раствора хлорноватистой кислоты происходит более глубокое диспропорционирование хлора с переходом в степень окисления +5:

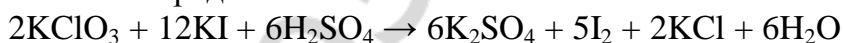


Образующееся кислородсодержащее соединение называется хлорноватой кислотой. Это сильная кислота, которая в свободном состоянии не выделена.

При нагревании в присутствии катализаторов хлораты (соли хлорноватой кислоты) разлагаются с выделением кислорода:



В водных растворах окислительная способность хлоратов проявляется лишь в кислой среде:

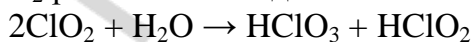


Под действием серной кислоты хлорноватая кислота диспропорционирует, образуя еще два новых соединения хлора:



HClO_4 — хлорная кислота, в которой хлор находится в высшей степени окисления (+7), является одной из наиболее сильных кислот.

Второй продукт реакции (оксид хлора IV) содержит хлор в необычной для него степени окисления +4. ClO_2 — неустойчивое соединение, в водном растворе ClO_2 разлагается на две кислоты — хлорноватую и хлористую:



Хлористая кислота (HClO_2), в которой хлор находится в степени окисления +3, это кислота средней силы, которая не выделена в индивидуальном состоянии и даже в разбавленных растворах быстро разлагается. Соли хлористой кислоты —

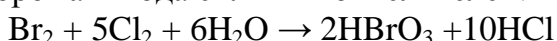
хлориты — более устойчивы, чем сама кислота, при нагревании разлагаются на хлорат и хлорид:



Другие галогены также образуют оксокислоты. Свойства их в целом аналогичны оксокислотам хлора. Так же как и хлорноватая кислота бромноватая кислота (HBrO_3) и йодноватая кислота (HIO_3) являются достаточно сильными окислителями, в свободном состоянии не выделены, существуют в растворе.

В ряду от хлорноватой к йодноватой кислоте кислотные свойства несколько ослабевают, а устойчивость, наоборот, повышается.

Анионы этих кислот (броматы и йодаты) весьма устойчивы, поэтому их производные обычно образуются в водных растворах при действии на соединения брома и йода сильных окислителей:



15.3. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В МЕДИЦИНЕ СОЕДИНЕНИЙ VIIA ГРУППЫ

По содержанию в организме хлор относится к макроэлементам, в то время как остальные элементы этой группы являются микроэлементами. Галогены в виде различных соединений входят в состав тканей человека и животных. Хлор и йод относятся к незаменимым элементам, а остальные являются постоянными составными частями тканей.

В организме все галогены находятся в степени окисления -1 .

Соединения фтора концентрируются в костной ткани, ногтях, зубах. В состав зубов входит около 0,01 % фтора, причем большая часть приходится на эмаль, что связано с присутствием в ней труднорастворимого фторapatита $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$. Недостаток фтора в организме приводит к кариесу зубов.

Обогащение питьевой воды фтором приводит к значительному снижению заболеваемости населения кариесом зубов. Фторирование питьевой воды осуществляется добавлением к ней определенного количества фторида натрия.

В организме человека содержится примерно 100 г хлора. Хлорид-ионы играют важную биологическую роль: активируют некоторые ферменты, участвуют в поддержании осмотического равновесия.

Жизненно необходимые хлорид-ионы не обладают токсичным действием, в то время как элементный хлор — высокотоксичный газ.

Хлорид-ион имеет оптимальный радиус для проникновения через мембрану клеток. Именно этим объясняется его совместное участие с ионами натрия и калия в создании определенного осмотического давления и регуляции водносолевого обмена. Суточная потребность хлорида натрия составляет 5–10 г. Хлорид натрия необходим для выработки соляной кислоты в желудке. Помимо важной роли соляной кислоты в процессе пищеварения она уничтожает различные болезнетворные бактерии (холеры, тифа).

Если в желудок с большим количеством воды попадают бактерии, то вследствие разбавления соляная кислота не оказывает антибактериального действия, и бактерии выживают. Поэтому во время эпидемий особенно опасна некипяченая вода. При недостаточном количестве соляной кислоты в желудке повышает-

ся рН и нарушается нормальное пищеварение, что тяжело отражается на здоровье человека.

Наибольший практический интерес представляет $\text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl}$ — хлорная (белильная) известь, смешанная кальциевая соль. Это белый порошок с резким запахом, являющийся сильным окислителем, применяющийся как дезинфицирующее, отбеливающее средство.

Под действием углекислого газа, содержащегося в воздухе, хлорная известь разлагается, выделяя хлор: $\text{CaOCl}_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{Cl}_2 \uparrow$

Выделяющийся хлор реагирует с органическими веществами, благодаря чему хлорная известь широко применяется в санитарных целях как дезинфицирующее средство.

Наибольшее содержание брома (в организме человека) характерно для гипопифиза. Биологическая роль брома недостаточно выяснена.

Ионы брома легко всасываются в желудочно-кишечном тракте, токсичность этих ионов невысока, но они медленно выводятся из организма и могут накапливаться.

Наиболее чувствительной к бромю является нервная система. Ион брома действует успокаивающе при повышенной возбудимости.

Йод относится к числу незаменимых биогенных элементов, его соединения играют важную роль в процессах обмена веществ. Имеются данные, что йод влияет на синтез некоторых белков, жиров, гормонов. В организме человека содержится около 25 мг йода. Почти весь йод, содержащийся в щитовидной железе, находится в связанном состоянии — в виде гормонов, и только 1 % его находится в виде йодид-иона.

Химизм антисептического и дезинфицирующего действия йода во многом аналогичен хлору. Так, йод, подобно хлору, замещает водородные атомы у атомов азота в молекулах белков микроорганизмов, что приводит к их гибели.

15.4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ VIIA ГРУППЫ В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

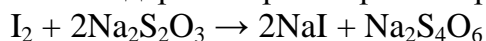
В фармации неорганические лекарственные вещества производные галогенов делятся на 2 группы.

К первой группе принадлежат препараты свободного (в молекулярном состоянии) галогена — йода. Действие таких препаратов, как известь хлорная (действующее вещество — кальция хлорид-гипохлорит) и хлорамин основано на выделении молекулярного галогена — хлора. Препараты свободных галогенов применяют в качестве антисептиков.

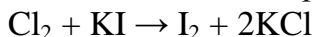
Ко второй группе относятся кислота хлороводородная и лекарственные средства, являющиеся солями галогеноводородных кислот (калия и натрия хлориды, бромиды и йодиды, натрия фторид).

Подлинность йода подтверждают реакцией водных растворов лекарственного вещества с крахмалом, в результате которой образуется синее окрашивание.

Количественное определение йода в препарате проводят титрованием навески стандартным раствором натрия тиосульфата:



Выделяющийся хлор можно обнаружить по реакции с калий йодидом:



Фармакопейной методикой количественного определения кислоты хлороводородной является алкалометрия.

15.5. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ VIIIА ГРУПП И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

В главную подгруппу VIII группы входят гелий, неон, аргон и элементы семейства криптона: криптон, ксенон, радон.

Атомы элементов VIIIА подгруппы имеют завершённую конфигурацию внешнего электронного слоя: $1s^2$ (He) и ns^2np^6 (остальные элементы группы). По этой причине данные элементы в газообразном состоянии одноатомны. Элементы характеризуются низкой химической активностью, что и дало основание назвать их благородными газами.

Все благородные газы присутствуют в атмосфере. Ксенон и радон — наиболее редкие из элементов этой группы. Радон является продуктом радиоактивного распада и сам нестабилен.

Завершённостью электронных оболочек объясняется малая поляризуемость, химическая инертность.

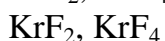
Возможно образование соединений благородных газов за счёт ковалентных связей при переводе их атомов в возбуждённое состояние (кроме гелия и неона, у которых нет свободных d-орбиталей).

При этом возможно образование соединений, в которых атомы благородных газов имеют валентности +2, +4, +6 и максимально +8.

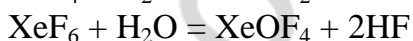
Возбуждение легче всего осуществить для радона и труднее всего для аргона.

В настоящее время в основном изучена химия ксенона, в некоторой степени — криптона и радона.

Ксенон, криптон, радон реагируют со фтором и проявляют степени окисления от +2 до +8 (при этом образуются соответствующие фториды).



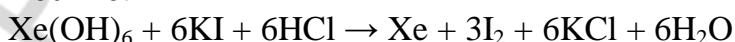
По отношению к воде фториды ксенона проявляют акцепторную активность:



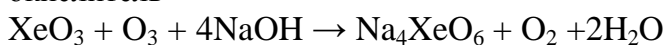
Фториды ксенона склонны к диспропорционированию, что позволяет легко переходить от низших фторидов к высшим:



Соединения ксенона (VI) обладают окислительно-восстановительной двойственностью:



окислитель



восстановитель

ксенат натрия

Гелий, неон, аргон не вступают в химическое взаимодействие даже со фтором.

15.6. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В МЕДИЦИНЕ СОЕДИНЕНИЙ VIIIA ГРУППЫ

Любопытно физиологическое действие тяжелых инертных газов. Было доказано, что смесь инертных газов с кислородом является наркотиком более сильным, чем алкоголь или некоторые широко известные снотворные вещества.

На практике наркотическое действие благородных газов при обычном давлении сильно ограничивается их малой растворимостью в воде. Однако, чем выше парциальное давление и атомная масса инертного газа, тем сильнее его действие.

Радон находит применение в радиотерапии в качестве источника α -частиц при облучении в медицинских целях.

Ксенон оказывает врачам ценную помощь в диагностике ряда заболеваний. Он служит контрастным веществом при энцефалографии. У ксенона как у анестезирующего вещества есть ряд достоинств: он не воспламеняется, нетоксичен, может долго храниться. Радиоактивный ксенон используется для диагностики опухолей спинного мозга. Регистрирующий радиоактивность прибор определяет локализацию радиоактивного газа и, тем самым, расположение опухоли.

Основные вопросы темы:

1. Химические свойства элементов VIIA группы и их соединений.
2. Биологическая роль и применение в медицине соединений VIIA группы.
3. Применение соединений элементов VIIA группы в фармацевтическом анализе.
4. Химические свойства элементов VIIIA группы и их соединений.
5. Биологическая роль и применение в медицине соединений VIIIA группы.

Тестовый самоконтроль

1. В каких группах все вещества, формулы которых приведены ниже, реагируют с соляной кислотой:
 - а) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, ZnSO_4 , AgNO_3 ;
 - б) NaHCO_3 , NaBr , Hg ;
 - в) MnO_2 , CaCO_3 , SiO_2 ;
 - г) $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, Fe .
2. Укажите выражения, в которых идет речь о галогенах — простых веществах:
 - а) галогены имеют характерный резкий запах и являются весьма токсичными;
 - б) без фтора невозможно нормальное развитие костного скелета человека;
 - в) недостаток йода в воде и пище снижает выработку гормона щитовидной железы;
 - г) галогены хорошо растворяются в органических растворителях, хуже — в воде.
3. Значение pH в 0,001 М растворе бромводородной кислоты равно:
 - а) 3; б) 11; в) 12; г) 2.

- 4. Укажите соответствие между реагентами и внешними эффектами их взаимодействий в водном растворе:**
- | | |
|------------------------------------|-------------------------------------|
| 1) $\text{AgNO}_3 + \text{Cl}_2$; | а) выделение газа; |
| 2) $\text{AgNO}_3 + \text{KCl}$; | б) выпадение бурого осадка; |
| 3) $\text{AgNO}_3 + \text{KBr}$; | в) появление зеленой окраски; |
| 4) $\text{AgNO}_3 + \text{NaI}$; | г) выпадение белого осадка; |
| | д) выпадение светло-желтого осадка; |
| | е) выпадение желтого осадка. |
- 5. При прокаливании хлората калия в присутствии катализатора (MnO_2) образуется:**
- хлорид калия и кислород;
 - гипохлорит калия и хлор;
 - хлорид и перхлорат калия;
 - перхлорат калия и озон.
- 6. Ввиду высокой реакционной активности фтора его получают исключительно:**
- окислением фторид-ионов свободным хлором;
 - электролизом растворов фторидов;
 - электролизом расплавов фторидов;
 - электролизом кислород содержащих солей фтора.
- 7. Раствор, полученный растворением хлора в холодной воде, содержит частицы:**
- ClO_3^- , Cl^- , H^+ , H_2O ;
 - ClO^- , Cl^- , Cl_2 , H^+ , H_2O ;
 - ClO_3^- , Cl^- , OH^- , H_2O ;
 - ClO_2^- , Cl^- , Cl_2 , H_2O .
- 8. Укажите схемы реакций, протекание которых в водном растворе невозможно:**
- $\text{KBr} + \text{I}_2 \rightarrow$
 - $\text{KBr} + \text{Cl}_2 \rightarrow$
 - $\text{KCl} + \text{I}_2 \rightarrow$
 - $\text{KCl} + \text{Br}_2 \rightarrow$
- 9. Соляная кислота взаимодействует с каждым веществом в рядах:**
- натрий карбонат, кальций гидрокарбонат, цинк, алюминий оксид;
 - бертолетова соль, медь(II)-оксид, свинец(IV)-оксид, железа(III)-гидроксид;
 - калий гидросульфит, калий бромид, конц. серная кислота, кальций нитрат;
 - марганец(II)-оксид; кальций карбонат, натрий силикат, аммиак;
 - малахит, доломит, бертолетова соль, плавиковая кислота.
- 10. Атомы хлора проявляют свойства и окислителя, и восстановителя при взаимодействиях:**
- $\text{Cl}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow$
 - $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{25^\circ\text{C}}$
 - $\text{Cl}_2 + \text{NaBr} \rightarrow$
 - $\text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$

Ответы: 1 — г; 2 — а, г; 3 — а; 4 — 1-г, 2-г, 3-д, 4-е; 5 — а; 6 — в; 7 — б; 8 — а, в, г; 9 — а, б, г, д; 10 — б, г.

Задачи и упражнения

1. При обработке 15,5 смеси $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 и CaSO_4 соляной кислотой выделилось 1,12 дм³ газа (н.у.) и осталось 6,80 г нерастворившегося остатка. Найдите массовую долю $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в смеси.

Ответ: 23,9 %.

2. Образец железа прореагировал с соляной кислотой, а другой образец железа такой же массы — с хлором. Оказалось, что масса Cl_2 , вступившего в реакцию, больше массы HCl на 3,35 г. Определите массу железа.

Ответ: 5,6 г.

3. Смесь, содержащую KF и KBr , растворили в воде. К одной половине раствора добавили избыток CaCl_2 , получили 15,6 осадка; к другой прилили избыток раствора AgNO_3 , выпало 18,8 осадка. Определите массовую долю KF в исходной смеси.

Ответ: 66,1 %.

4. Избыток хлора пропустили через 200 г горячего раствора KOH . При разложении одной из полученных при этом солей получили 4,00 л (н.у.) кислорода. Какой была массовая доля KOH в растворе?

Ответ: 0,2.

5. По окончании хлорирования водорода объемная доля Cl_2 в смеси с HCl составляет 20 %. Найдите объемные доли газов в исходной смеси.

Ответ: 0,4 H_2 ; 0,6 Cl_2 .

6. $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2$

7. $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} \rightarrow \text{Cl}_2$

8. $\text{NaCl} \rightarrow \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Br}_2 \rightarrow \text{FeBr}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$

Экспериментальная работа

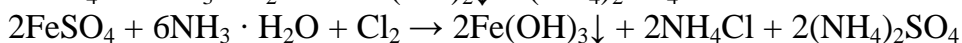
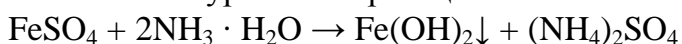
«Изучение свойств элементов VIIA группы»

Цель работы: ознакомиться с реакциями элементов VIIA группы и влиянием различных факторов на эти реакции.

Приборы и реактивы: стаканы (100 мл); пробирки; спиртовка; стеклянные палочки; сульфат железа (II); сульфат хрома; хлорид натрия; бромид калия; иодид калия; дихромат калия. Растворы: аммиака; хлорная вода; гидроксид натрия (0,1 М); нитрата серебра; серная кислота.

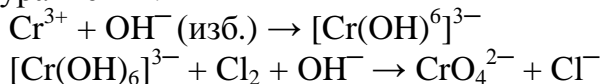
Опыт 1. Окисление иона железа (II) хлором.

В два стакана наливают раствор сульфата железа (II), в первый стакан добавляют дистиллированную воду, во второй — хлорную воду. Затем в оба стакана приливают раствор аммиака. В первом стакане выпадает осадок гидроксида железа (II), а во втором — осадок гидроксида железа (III). Отмечают цвет осадков и записывают уравнения реакций.



Опыт 2. Окисление иона хрома (III) в хромат-ион хлорной водой в щелочной среде.

В пробирку вносят 1–2 капли раствора сульфата хрома (III) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, добавляют крепкий раствор щелочи до растворения образующегося осадка и избыток хлорной воды. Нагревают содержимое пробирки. Наблюдают переход зеленого цвета в желтый. По ионным схемам процессов составляют их молекулярные уравнения.



Опыт 3. Качественные реакции на галогенид-ион.

Вносят в три пробирки по 3–5 капель растворов следующих солей: в первую пробирку — хлорида натрия NaCl , во вторую — бромид натрия KBr , в третью — иодида калия KI . В каждую пробирку добавляют по 1–2 капли раствора нитрата серебра до выпадения характерных творожистых осадков галогенидов серебра. Отмечают цвет осадков.

Опыт 4. Восстановление дихромата калия галогенидами.

В три пробирки вносят по 2–4 капли дихромата калия, подкисленного 2 н. серной кислотой (1–2 капли). Добавляют по 2–3 капли в первую пробирку раствора иодида калия, во вторую — столько же какого-либо бромида и в третью — хлорида натрия. Растворы перемешивают чистой стеклянной палочкой. В каком случае восстановление дихромата не произошло?

Записывают уравнения протекающих реакций, учитывая, что дихромат калия, восстанавливаясь, переходит в сульфат хрома (III). Как изменилась степень окисления соответствующих галогенов? Что при этом наблюдалось? Как изменяется восстановительная способность галогенид-ионов (Cl^- , Br^- , I^-)?

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия : учеб. для вузов / Н. С. Ахметов. Москва : Высшая школа, 2001. 679 с.
2. Балецкая, Л. Г. Курс лекций. Неорганическая химия для инженеров-экологов / Л. Г. Балецкая. Таганрог, 2007. 174 с.
3. Барковский, Е. В. Современный курс химии элементов : учеб.-метод. пособие. В 2 ч. / Е. В. Барковский, А. И. Врублевский. Минск : МГМИ, 2000. Ч. 1. 184 с.
4. Барковский, Е. В. Современный курс химии элементов : учеб.-метод. пособие. В 2 ч. / Е. В. Барковский, А. И. Врублевский. Минск : МГМИ, 2000. Ч. 2. 159 с.
4. Глинка, Н. Л. Общая химия : учеб. пособие для вузов / Н. Л. Глинка ; под ред. А. И. Ермакова. 30-е изд., испр. Москва : Интеграл-Пресс, 2007. 728 с.
5. Гринвуд, Н. Н. Химия элементов. В 2 т. / Н. Н. Гринвуд, А. М. Эрншо. Москва : Бином, 2008. Т. 1. 601 с.
6. Попков, В. А. Общая химия : учеб. / В. А. Попков, С. А. Пузаков. Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2010. 976 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ГЛАВА 1. ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	4
1.1. Геологические оболочки Земли.....	4
1.2. Классификация биогенных элементов	5
1.3. Биогеохимические провинции.....	7
1.4. Расположение биогенных элементов в периодической системе	8
ГЛАВА 2. ХИМИЯ ВОДОРОДА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ	9
2.1. Химические свойства водорода и его соединений.....	9
2.2. Химические свойства воды.....	11
ГЛАВА 3. ХИМИЯ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	17
3.1. Общая характеристика щелочных металлов.....	17
3.2. Химические свойства щелочных металлов и их соединений	18
3.3. Биологическая роль и применение в медицине соединений щелочных металлов	20
3.4. Использование соединений щелочных металлов в фармацевтическом анализе	22
Экспериментальная работа «Изучение химических свойств соединений элементов IA группы»	25
ГЛАВА 4. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ IIA ГРУППЫ	26
4.1. Общая характеристика элементов IIA группы	26
4.2. Химические свойства металлов IIA группы и их соединений.....	26
4.3. Биологическая роль и использование в медицине соединений металлов IIA группы	29
4.4. Использование соединений металлов IIA группы в фармацевтическом анализе	31
Экспериментальная работа «Изучение химических свойств соединений элементов IIA группы».....	34
ГЛАВА 5. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА d-ЭЛЕМЕНТОВ.....	36
5.1. Электронные конфигурации d-элементов.....	36
5.2. Лантаноидное сжатие.....	38
5.3. Валентные возможности d-элементов.....	39
ГЛАВА 6. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ IIIB–VIB ГРУПП	41
6.1. Химические свойства хрома и его соединений	41
6.2. Химические свойства соединений титана, ванадия, молибдена и вольфрама.....	44
6.3. Биологическая роль и использование в медицине соединений металлов IIIB–VIB группы	48

6.4. Использование соединений металлов III–VI группы в фармацевтическом анализе.....	48
Экспериментальная работа «Изучение химических свойств соединений хрома».....	51
ГЛАВА 7. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ VII ГРУППЫ	53
7.1. Общая характеристика элементов VII группы	53
7.2. Химические свойства соединений марганца.....	54
7.3. Биологическая роль марганца и его соединений	55
7.4. Применение соединений марганца в медицине и фармацевтическом анализе.....	56
Экспериментальная работа «Изучение химических свойств соединений марганца»	59
ГЛАВА 8. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ VIII ГРУППЫ.....	61
8.1. Общая характеристика элементов VIII группы	61
8.2. Сравнительная характеристика химических свойств соединений железа, кобальта и никеля	63
8.3. Биологическая роль железа, кобальта, никеля и их соединений.....	65
8.4. Применение соединений элементов VIII группы в медицине и фармацевтическом анализе.....	66
Экспериментальная работа «Железо, кобальт, никель и их соединения»	69
ГЛАВА 9. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ IX ГРУППЫ	72
9.1. Общая характеристика меди, серебра и золота.....	72
9.2. Физические и химические свойства меди, серебра и золота.....	72
9.3. Биологическая роль и медицинское значение соединений элементов IX группы	76
9.4. Применение соединений элементов IX группы в фармацевтическом анализе.....	77
Экспериментальная работа «Химические свойства соединений элементов IX группы».....	80
ГЛАВА 10. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ X ГРУППЫ	84
10.1. Общая характеристика элементов X подгруппы	84
10.2. Физические и химические свойства соединений цинка, кадмия и ртути	84
10.3. Биологическая роль и медицинское значение соединений элементов X группы	87
10.4. Применение соединений X группы в фармацевтическом анализе	88
Экспериментальная работа «Химические свойства соединений элементов X группы»	91

ГЛАВА 11. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ IIIА ГРУППЫ	95
11.1. Общая характеристика элементов IIIА группы	95
11.2. Химические свойства бора и его соединений.....	96
11.3. Химические свойства алюминия и его соединений	98
11.4. Химические свойства галлия, индия и таллия.....	100
11.5. Биологическая роль и использование в медицине соединений элементов IIIА группы.....	100
11.6. Использование соединений элементов IIIА группы в фармацевтическом анализе	102
Экспериментальная работа «Изучение химических свойств элементов IIIА группы».....	104
ГЛАВА 12. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ IVA ГРУППЫ.....	106
12.1. Общая характеристика элементов IVA группы.....	106
12.2. Химические свойства углерода и его соединений.....	107
12.3. Химические свойства кремния и его соединений	121
12.4. Химические свойства германия, олова и свинца.....	128
12.5. Биологическая и экологическая роль элементов IVA-группы и их соединений.....	137
12.6. Применение соединений элементов IVA группы в медицине и фармацевтическом анализе	140
Экспериментальная работа «Изучение химических свойств соединений элементов IVA группы»	146
Экспериментальная работа «Химические свойства олова, свинца и их соединений».....	147
ГЛАВА 13. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ VA ГРУППЫ	149
13.1. Общая характеристика элементов VA группы	149
13.2. Химические свойства азота и его соединений.....	151
13.3. Химические свойства фосфора и его соединений.....	158
13.4. Химические свойства соединений мышьяка, сурьмы, висмута.....	163
13.5. Биологическая роль p-элементов VA группы и их соединений	166
13.6. Применение в медицине и фармацевтическом анализе соединений элементов VA группы.....	168
Экспериментальная работа «Азот и его соединения».....	172
Экспериментальная работа «Фосфор и его соединения»	174
ГЛАВА 14. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ VIA ГРУППЫ.....	176
14.1. Общая характеристика элементов VIA группы.....	176
14.2. Химические свойства кислорода и его соединений	177
14.3. Химические свойства серы и её соединений.....	179
14.4. Химические свойства соединений селена, теллура и полония	186

14.5. Биологическая роль и использование в медицине соединений элементов VIA группы	189
14.6. Использование соединений элементов VIA группы в фармацевтическом анализе.....	190
Экспериментальная работа «Изучение химических свойств соединений VI A группы»	194
Экспериментальная работа «Изучение химических свойств тиосульфата натрия»	195
ГЛАВА 15. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ VIIA И VIIIA ГРУПП	197
15.1. Общая характеристика элементов VIIA группы и их соединений.....	197
15.2. Химические свойства элементов VIIA группы и их соединений.....	197
15.3. Биологическая роль и использование в медицине соединений VII A группы	201
15.4. Использование соединений VIIA группы в фармацевтическом анализе.....	202
15.5. Химические свойства элементов VIIIA групп и их соединений.....	203
15.6. Биологическая роль и использование в медицине соединений VIIIA группы.....	204
Экспериментальная работа «Изучение химических свойств элементов VIIA группы»	206
ЛИТЕРАТУРА	207

Учебное издание

Барковский Евгений Викторович
Хрусталёв Владислав Викторович
Ткачёв Сергей Викторович и др.

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ПРОВИЗОРОВ

Учебно-методическое пособие

4-е издание

Ответственный за выпуск В. В. Хрусталёв
Компьютерный набор О. И. Смирновой
Компьютерная вёрстка Н. М. Федорцовой

Подписано в печать 29.05.20. Формат 60×84/16. Бумага писчая «Снегурочка».

Ризография. Гарнитура «Times».

Усл. печ. л. 12,32. Уч.-изд. л. 11,72. Тираж 232 экз. Заказ 307.

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования
«Белорусский государственный медицинский университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/187 от 18.02.2014.

Ул. Ленинградская, 6, 220006, Минск.