

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Кафедра химии, технологии электрохимических производств и  
материалов электронной техники**

**В. А. Ашуйко**

# **НЕОРГАНИЧЕСКИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА**

*Курс лекций для студентов специальностей  
1-48 01 05 «Химическая технология переработки древесины»,  
1-48 02 01 «Биотехнология», 1-48 02 01 «Биоэкология»*

Минск 2022

# ЛЕКЦИИ 1–3

## БИОГЕННАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

### 1. Распространенность элементов в природе. Биосфера. Биогенпроизводные элементы. Элементный состав человека

Часть земной оболочки, занятой растительными и животными организмами и переработанная ими и космическими излучениями и приспособленная к жизни, называют биосферой (по Вернадскому). Организм представляет сложным образом организованную систему, функционирование компонентов которой осуществляется в тесной взаимосвязи. Основное место в живых объектах занимают сложные органические молекулы, однако их предназначение не может быть реализовано без определенного содействия ряда низкомолекулярных веществ, среди которых особо выделяются вода (как среда, составляющая около 70 % массы человеческого тела) и неорганические катионы и анионы. Тело любого существующего на Земле организма, растительного или животного, состоит из вполне определенного набора химических элементов, генетически строго контролируемого и передаваемого в тех же соотношениях из поколения в поколение. И вопрос лишь в том, является ли такая передача абсолютно стабильной на протяжении поколений, либо же меняется в процессе геохимической эволюции земной поверхности, но со скоростью, мало доступной человеческому восприятию.

Минеральный состав современных организмов складывался под воздействием двух процессов. С одной стороны, это эволюция состава гидро- и литосферы, характеризующаяся постоянным сдвигом соотношения химических элементов из-за выщелачивания, вулканической деятельности. С другой стороны, это «необходимое» для организма генетическое контролирование уже имеющихся внутри него на том или ином этапе соотношений, ведь, по словам знаменитого К. Бернара, «постоянство внутренней среды – необходимое условие свободной жизни организма».

Л. П. Виноградов считал, что концентрация элементов в живом веществе прямо пропорциональна его содержанию в среде обитания с учетом растворимости их соединений. По мнению А. П. Виноградова

химический состав организма определяется составом окружающей среды. Биосфера содержит 100 млрд. тонн живого вещества. Около 50% массы земной коры приходится на кислород, более 25% на кремний. Восемнадцать элементов (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, H, Ti, S, P, N, S, Cl, F, Mn, Ba) составляют 99,8% массы земной коры. Живые организмы принимают активное участие в перераспределении химических элементов в земной коре. Минералы, природные химические вещества, образуются в биосфере в различных количествах, благодаря деятельности живых веществ (образование железных руд, горных пород, в основе которых соединения кальция). Кроме этого, оказывают влияние техногенные загрязнения окружающей среды. Изменения, происходящие в верхних слоях земной коры, влияют на химический состав живых организмов. В настоящее время допускается, что в живом веществе находятся все известные химические элементы или их нуклиды, поэтому с совершенствованием методик определения наши сведения о наличии в живом веществе химических элементов будут расширяться. На то, что все организмы, их ткани и органы содержат в том или ином количестве все известные и еще неизвестные стабильные химические элементы, указывал еще А.П. Виноградов. В составе живого вещества в настоящее время найдено более 90 элементов. В организме можно обнаружить почти все элементы, которые есть в земной коре и морской воде. Пути поступления элементов в организм разнообразны. Согласно биогеохимической теории Вернадского существует «биогеохимическая миграция атомов» по цепочке воздух-почва-вода-пища-человек, в результате которой практически все элементы, окружающие человека во внешней среде, в большей или меньшей степени проникают внутрь организма.

Содержание некоторых элементов в организме по сравнению с окружающей средой повышенное – это называют биологическим концентрированием элемента. Например, углерода в земной коре 0,35%, а по содержанию в живых организмах занимает второе место (21%). Однако эта закономерность наблюдается не всегда. Так, кремния в земной коре 27,6%, а в живых организмах его мало, алюминия – 7,45%, а в живых организмах –  $1 \cdot 10^{-5}\%$ .

Масса человеческого тела на 96% состоит из четырех элементов: углерода, кислорода, водорода и азота, еще 3% составляют кальций, фосфор, калий, сера. И только 1% массы человеческого тела приходится на иод, железо, натрий, хлор, магний, медь, марганец, кобальт, цинк и другие элементы периодической системы.

Элементы необходимые организму для построения и жизнедеятельности клеток и органов, называют *биогенными элементами*. Для 30 элементов биогенность установлена.

Данные о количестве и биологической роли многих элементов невыяснены до конца. Некоторые из них постоянно содержатся в организме животных и человека: Ga, Ti, F, Al, As, Cr, Ni, Se, Ge, Sn и другие. Биологическая роль их мало выяснена. Их относят к условно биогенным элементам. Другие примесные элементы (Te, Sc, In, W, Re и другие) обнаружены в организме человека и животных, и данные об их количестве и биологической роли не выяснены. Примесные элементы также делят на аккумулирующиеся (Hg, Pb, Cd) и не аккумулирующиеся (Al, Ag, Co, Ti, F). Известны крылатые слова, сказанные в 40-х годах немецкими учеными Вальтером и Идой Ноддак: «В каждом булыжнике на мостовой присутствуют все элементы периодической системы». Если согласиться, что в каждом булыжнике содержатся все элементы, то тем более это должно быть справедливо для живого организма.

Все живые организмы имеют тесный контакт с окружающей средой. Жизнь требует постоянного обмена веществ в организме. Поступлению в организм химических элементов способствует питание и потребляемая вода. Организм состоит из воды на 60%, 34% приходится на органические вещества и 6% на неорганические. Основными компонентами органических веществ являются С, Н, О. В их состав входят также N, P, S. В составе неорганических веществ обязательно присутствуют 22 химических элемента. Например, если вес человека составляет 70 кг, то в нём содержится (в граммах): Ca – 1700, K – 250, Na – 70, Mg – 42, Fe – 5, Zn – 3. На долю металлов приходится 2,1 кг. Содержание в организме элементов IIIA–VIA групп, ковалентно связанных с органической частью молекул, уменьшается с ростом заряда ядра атомов данной группы периодической системы Д. И. Менделеева. Например,  $w(O) > w(S) > w(Se) > w(Fe)$ . Количество элементов, находящихся в организме в виде ионов (*s*-элементы IA, IIA групп, *p*-элементы VIIA группы), с ростом заряда ядра атома в группе увеличивается до элемента с оптимальным ионным радиусом, а затем уменьшается. Например, во IIA группе при переходе от Be к Ca содержание в организме увеличивается, а затем от Ba к Ra снижается. Элементы, аналоги, имеющие близкое строение атомов, имеют много общего в биологическом действии. В соответствии с рекомендацией диетологической комиссии Национальной академии США ежедневное

поступление химических элементов с пищей должно находиться на определенном уровне (таблица 1).

**Таблица 1. Суточное поступление химических элементов в организм человека**

Химический элемент	Суточное потребление, в мг	
	Взрослые	Дети
Калий	2000–5500	530
Натрий	1100–3300	260
Кальций	800–1200	420
Магний	300–400	60
Цинк	15	5
Железо	10–15	7
Марганец	2–5	1,3
Медь	1,5–3,0	1,0
Титан	0,85	0,06
Молибден	0,075–0,250	–
Хром	0,05–0,20	0,04
Кобальт	Около 0,2	0,001
Хлор	3200	470
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	800–1200	210
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10	–
Йод	0,15	0,07
Селен	0,05–0,07	–
Фтор	1,5–4,0	0,6

Столько же химических элементов должно выводиться, поскольку их содержание в организме находится в относительном постоянстве.

Современное состояние знаний о биологической роли элементов можно характеризовать как поверхностное прикосновение к этой проблеме. Накоплено много фактических данных по содержанию элементов в различных компонентах биосферы, ответные реакции организма на их недостаток и избыток. Составлены карты биогеохимического районирования и биогеохимических провинций. Но нет общей теории рассматривающей функции, механизм воздействия и роль микроэлементов в биосфере. Характерным признаком жизненной необходимости элемента является колокообразный характер кривой, построенной в координатах, ответная реакция организма (R) - доза элемента (D).

При недостаточном поступлении элемента в организм (г) наносится существенный ущерб росту и развитию организма. Это

объясняется снижением активности ферментов, в состав которых входит элемент. При повышении дозы этого элемента (в) ответная реакция организма возрастает, достигает нормы (биотическая концентрация элемента). Чем больше ширина плато (а), тем меньше токсичность элемента. Дальнейшее увеличение дозы (с) приводит к снижению функционирования вследствие токсического действия избытка элемента вплоть до летального исхода (г). Дефицит и избыток биогенного элемента наносит вред организму. Все живые организмы реагируют на недостаток и избыток или неблагоприятное соотношение элементов.

Обычные микроэлементы, когда их концентрация в организме превышает биотическую концентрацию, проявляют токсическое действие на организм. Токсичные элементы при очень малых концентрациях не оказывают вредного воздействия на растения и животных. Например, мышьяк при микроконцентрациях оказывает биостимулирующее действие. Следовательно, нет токсичных элементов, а есть токсичные дозы. Таким образом, малые дозы элемента - лекарство, большие дозы – яд. «Все есть яд, и ничто не лишено ядовитости, одна лишь доза делает яд незаметным» – Парацельс. Уместно вспомнить слова таджикского поэта Рудаки: «Что нынче снадобьем слывет, то завтра станет ядом».

Относительно постоянно содержание в организме человека 70 элементов (в пределах порядка). Отмечаются сильные колебания уровня (несколько порядков) примесных элементов и относительно низкий уровень примесных элементов у сельских жителей. Постоянство содержания необходимых элементов вероятнее всего определяется эффективными механизмами гомеостаза. Предположения ученых идут еще дальше. В живом организме не только присутствуют все элементы, но каждый из них выполняет какую-то функцию.

Содержание микроэлементов является характерным признаком вида и зависит от ряда условий: возраста, пола, времени года и суток, условий труда, вида трудовой деятельности человека, а также различных физиологических (беременность, лактация) и патологических состояний. Есть закономерные и упорядоченные этапы их поступления и утилизации. Для нормального функционирования организма микроэлементный состав должен быть постоянным, т.е. должен поддерживаться микроэлементный гомеостаз, что осуществляется с помощью гормонов. Дефицит и избыток микроэлементов отрицательно влияет на здоровье человека.

Установлены биоритмы колебаний их содержания. Отмечены значительные колебания (в 3 часовом интервале до 100%) для микро- и макроэлементов (Na, K, P, Ca, Mg, Zn, Fe, Cu, Mo, Al, Pb, Cr, Mn). Однако в нормально функционирующей системе нет хаоса в элементном составе.

***Токсичные и нетоксичные элементы. Положение их в периодической системе Д.И. Менделеева. Понятие токсичности.***

Условно элементы можно разделить на токсичные и нетоксичные. Токсичные элементы – химические элементы, оказывающие отрицательное влияние на живые организмы, которое проявляется только при достижении некоторой концентрации, определяемой природой организма. Наиболее токсичные элементы расположены в таблице Д.И. Менделеева компактно и представлены в таблице 2.

Таблица 2. Положение токсичных элементов в периодической системе Д.И.Менделеева

Период	Группа							
	I	II	III	IVA	V	VI	A	VIII
2		Be						2
4	Cu	Zn			As	Se Cr	Ni	4
5	Ag	Cd			Sb	Te	Pd	5
6	Au	Ba Hg	Tl	Pb	Bi		Pt	6

За исключением Be и Ba, эти элементы образуют прочные сульфидные соединения. Существует мнение, что основная причина токсического действия этих элементов связана с блокированием определенных функциональных групп (в частности сульфгидрильных протеина) или же вытеснением из некоторых ферментов ионов металлов, например Cu, Zn. Особой токсичностью и распространенностью отличаются Hg, Pb, Be, Cu, Cd, Cr, Ni, которые конкурируют в процессе комплексообразования с биометаллами и могут их вытеснять из биокомплексов.

Токсичность определяют как меру любого аномального изменения функции организма под действием химического агента. Токсичность представляет собой сравнительную характеристику. Эта

величина позволяет сопоставить ядовитые свойства различных веществ. Необходимые элементы обеспечивают поддержание динамического равновесия процессов жизнедеятельности организма. Токсичные элементы, а также избыток необходимых элементов могут вызвать необратимые изменения динамического равновесия биологических систем, приводящие к развитию патологии. Повреждающее действие вещества проявляется на различных структурных уровнях: молекулярном, клеточном и на уровне организма. Наиболее важные аномальные эффекты происходят на молекулярном уровне: ингибирование ферментов, необратимые конформационные изменения макромолекул и как следствие изменение скорости метаболизма и синтеза, возникновение мутаций. Токсические проявления зависят от концентрации и дозы вещества. Дозы могут быть качественно подразделены на категории по степени возрастания эффекта: 1) без заметных эффектов, 2) стимуляция, 3) терапевтический эффект, 4) токсический или повреждающий эффект; 5) летальный исход. Стимуляцию и терапевтические эффекты могут вызывать не все вещества.

Максимальную токсичность проявляют наиболее химически активные частицы, координационно ненасыщенные ионы, к числу которых следует отнести ионы свободных металлов. Снижение электрофильных свойств иона соответственно приводит к снижению его токсического действия на организм. Хелатирование свободных ионов металла полидентатными лигандами превращает их в устойчивые, более координационно насыщенные частицы не способные разрушить бикомплексы, а следовательно малотоксичные. Они мембранопроницаемы, способны к транспортировке, и выведению из организма. Итак, токсичность элемента определяется его природой, дозой и молекулярной формой в составе которой находится элемент.

## **2. Классификация биогенных элементов**

Существует несколько классификаций биогенных элементов:

*А) По их функциональной роли:*

- 1) органогены, в организме их 97,4% (С, Н, О, N, Р, S),
- 2) элементы электролитного фона (Na, К, Са, Mg, Cl). Данные ионы металлов составляют 99% общего содержания металлов в организме;



3) Микроэлементы – это биологически активные атомы центров ферментов, гормонов (переходные металлы).

*Б) По количественному содержанию элементов в организме биогенные элементы делят:*

1) макроэлементы ( $10^{-2}\%$  и больше) – это С, Н, О, N, P, S, Na, Ca, K, Mg, Cl;

2) микроэлементы (от  $10^{-3}$  –  $10^{-5}\%$  и меньше);

3) ультрамикроэлементы (в количествах менее  $10^{-5}\%$ ).

Биогенные элементы, содержание которых превышает 0,01% от массы тела, относят к макроэлементам. К ним отнесены 12 элементов: органогены, ионы электролитного фона и железа. Они составляют 99,99% живого субстрата. Еще более поразительно, что 99% живых тканей содержат только шесть элементов: С, Н, О, N, P, Ca. Элементы К, Na, Mg, Fe, Cl, S относят к олигобиогенным элементам. Содержание их колеблется от 0,1 до 1%.

Биогенные элементы, суммарное содержание которых составляет величину порядка 0,01%, относят к микроэлементам. Содержание каждого из них около 0,001% ( $10^{-3}$  –  $10^{-5}\%$ ). Большинство микроэлементов содержится в основном в тканях печени. Это депо микроэлементов. Некоторые микроэлементы проявляют сродство к определенным тканям (йод – к щитовидной железе, фтор – к эмали зубов, цинк – к поджелудочной железе, молибден – к почкам и т.д.). Микроэлементология выделяет две группы микроэлементов (МЭ): во первых, это биогенные элементы, являющиеся незаменимыми нутриентами, значение которых сравнимо со значением витаминов, во-первых, они не синтезируются в организме, во-вторых, среди них есть токсичные элементы, которые сейчас являются одними из основных загрязнителей окружающей среды. При гипомикроэлементозах – заболеваниях вызванных дефицитом МЭ, возникают болезни недостаточности. При разнообразных формах контакта организмов с данными элементами возникают болезни и синдромы интоксикации – токсикопатии. Сложность проблемы состоит не только в том, что проявления недостаточности и интоксикации крайне разнообразны, но и в том, что сами эссенциальные МЭ при определенных условиях вызывают токсические реакции, а при других (определенной дозе и экспозиции) обнаруживают свойства эссенциальных МЭ, т.е. оказываются полезными. Это тесно сопрягается с их взаимовлиянием, которые могут быть как синергическими, так и антагонистическими. Многие в

микроэлементологии, особенно в проблеме дисбаланса МЭ в организме, еще недостаточно исследовано.

Элементы, содержание которых меньше чем 10–5%, относят к ультрамикроэлементам.

А. П. Виноградов предложил принципиально новую классификацию: рассматривать роль элементов в зависимости от электронного строения их атомов, т. е. от их положения в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Он считает, что биологическая активность и количественное содержание химических элементов в живом организме находятся в связи с их атомным строением.

В. В. Ковальский по изученности и значению делит химические элементы на три группы.

– первая группа: O, C, H, N, Ca, P, K, S, Cl, Na, Mg, Zn, Fe, Cu, I, Mn, V, Mo, Co, Se. Эти элементы постоянно находятся в живых организмах, участвуют в обмене веществ и являются незаменимыми;

– вторая группа: Sr, Cd, Br, F, B, Si, Cr, Be, Ni, Li, Cs, Sn, Al, Ba, Rb, Ti, Ag, Ga, Ge, As, Hg, Pb, Bi, Sb, Th, Ra. Они также постоянно содержатся в живых организмах, но их биологическая роль либо мало изучена, либо неизвестна;

– третья группа: Se, Tl, Nb, Te, La, W, Au, In, Nd, Srn и др. Постоянно находятся в живых организмах, но их биологическая роль не выяснена.

Е. Андервуд делит химические элементы также на три группы:

– элементы I группы (Fe, I, Cu, Zn, Mn, Co, Mo, Se, Cr, Sn) – незаменимы в питании высших организмов;

– элементы II группы (Ni, F, Br, As, V и др.) – возможно необходимые;

– III группа – остальные элементы, жизненно важное значение которых не установлено.

А. И. Венчиков считает, что при классификации химических элементов естественнее всего исходить из их роли в физиологических процессах. Согласно этой классификации, всем элементам, независимо от их количественного содержания, но физиологическая роль которых доказана, можно дать название *биотических элементов*, или *биотиков*. По А. И. Венчикову, **биотики** – это химические вещества экзогенного происхождения, обладающие свойством, входя в состав биохимических структур и систем организма, не только участвовать в качестве жизненно необходимого агента в ходе физиологических процессов, но и нормализовать их, а также

повышать сопротивляемость организма действию на него вредных факторов. Из определения следует, что к биотикам могут быть отнесены макро- и микроэлементы, а также витамины, ферменты и другие вещества, обязательно участвующие в обменных процессах. По этой классификации в отдельную группу выделяют элементы, играющие в организме роль пластического материала, а также создающие физико-химические условия для протекания физиологических процессов (рН среды, осмотическое давление и т.д.). К этой группе кроме С, N, O, H можно отнести макроэлементы Na, Ca, K, Mg, Cl, P. К следующей группе относят элементы, принимающие непосредственное участие в самом ходе жизненных процессов, т. е. в обмене веществ. Это биокаталитические элементы (Fe, Cu, Mn и др.), участвующие в ферментативных процессах организма. Они активируют эти процессы либо входят в структуру ферментов (Zn), витаминов (Co), гормонов (I). Такие элементы, как As, Hg, Sb и другие, по этой классификации относят к ретикулоэндотелиальным. Они способствуют образованию в ретикулоэндотелиальной системе веществ, подавляющих жизнедеятельность микроорганизмов. При пользовании указанной классификацией химических элементов необходимо учитывать, что роль и свойства тех или иных элементов могут быть промежуточными. Кроме того, вследствие недостаточной изученности физиологической роли многих элементов бывает трудно определить, к какой группе их следует отнести.

Исходя из этой классификации, можно привести основные критерии биотичности элемента:

а) постоянное содержание его в организме на определенном уровне;

б) установление значения дефицита элемента для нормальной функции организма; в) вхождение элемента в структуру биологически активных веществ (ферментов, витаминов, гормонов и др.) или участие в их деятельности;

г) физиологическая активность тех количеств элемента, в каких он находится в естественных условиях жизнедеятельности организма.

#### **Естественная классификация (по А.В. Бгатову).**

Несмотря на огромное количество исследований, посвященных функциям отдельных химических элементов в животном организме, вопрос о том, какие из 81 обнаруживаемых в нем элемента (согласно данным пламенной фотометрии) действительно жизненно необходимы, а какие присутствуют случайно, за счет попадания с

пищей, водой и воздухом или по крайней мере могут без ущерба для организма замещаться в метаболических цепях, остается открытым.

Общее число элементов, определяемых как жизненно важные, варьирует у разных авторов в весьма широких пределах. Например, один из классиков биохимии А. Ленинджер полагает, что таковых лишь 22 (таблица 3), да и то, с его точки зрения, только 16 из них (выделенные в таблице курсивом) встречаются во всех классах организмов.

**Таблица 3 - Жизненно важные элементы, входящие в состав организмов (по А. Ленинджеру)**

Элементы, входящие в состав органических веществ	Одноатомные ионы	Элементы, обнаруживаемые в следовых количествах	
<i>Кислород</i>	<i>Натрий</i>	<i>Марганец</i>	Алюминий
<i>Углерод</i>	<i>Калий</i>	<i>Железо</i>	Ванадий
<i>Азот</i>	<i>Магний</i>	<i>Кобальт</i>	Молибден
<i>Водород</i>	<i>Кальций</i>	<i>Медь</i>	Йод
<i>Фосфор</i>	<i>Хлор</i>	<i>Цинк</i>	Кремний
<i>Сера</i>	–	Бор	–

Согласно классификации П. Аггетта, к четырем органогенам (кислород, углерод, водород и азот) и семи макроэлементам (фосфор, сера, натрий, калий, магний, кальций, хлор) как важнейшим эссенциальным элементам следует добавить еще девять: *железо, медь, цинк, марганец, хром, селен, молибден, йод, кобальт*. Всего жизненно важных элементов – 20.

Один из выдающихся специалистов по микроэлементам В. Мерц, предлагает к 11 органогенам и макроэлементам (о количественном и качественном составе этой группы, по сути, никто не спорит) добавить следующие элементы, избыток или дефицит которых имеет значение для здоровья человека: *железо, медь, цинк, хром, селен, молибден, йод, кадмий, свинец и ртуть*. Таким образом, всего получается 21, но состав группы другой.

Согласно более широкой трактовке, предлагаемой Анке, к эссенциальным микроэлементам наряду с «классическими» эссенциальными элементами Аггетта (см. выше) следует отнести «новые» эссенциальные: *фтор, кремний, олово, ванадий, никель, мышьяк, кадмий, литий, свинец*. Всего их будет 29.

Все эти разночтения относительно количества, свойств и участия различных химических элементов в метаболизме животных

организмов связаны, в первую очередь с отсутствием системного подхода.

### Элементы первичной жизни на заре эволюции

К органогенам традиционно причисляют, учитывая их общее содержание в живом веществе (98,72 ат%), четыре элемента: *кислород, углерод, водород и азот*, – именно в данной последовательности исходя из их весовых отношений (т.е. г/т). Более правильным будет, однако, их расположение в такой последовательности: водород, кислород, углерод, азот, – поскольку биология оперирует *соотношениями атомов* в живом веществе.

В таблице 4, основанной на данных Боун и Фортескью, показано содержание некоторых химических элементов в растительных и животных организмах, но это содержание приведено в перерасчете на количество молей на тонну сухого органического вещества.

**Таблица 4. Содержание некоторых химических элементов в растительных и животных организмах, моль/т**

Элемент	Наземные растения	Наземные животные
Водород	55000	70000
Углерод	37833	38750
Кислород	25625	11625
Азот	2143	7143
Кальций	450	5–212,5
Калий	360	190
Магний	132	41
Сера	106	156
Фосфор	74	548–1420
Хлор	57	79
Натрий	52	174
Кремний	7–179	4–214
Алюминий	19	0,15–3,70
Марганец	11,45	0,004
Бор	4,63	0,046
Железо	2,5	2,9
Цинк	1,53	2,45
Стронций	0,3	0,16
Рубидий	0,23	0,20
Медь	0,22	0,04
Барий	0,1	0,005
Никель	0,051	0,014
Ванадий	0,03	0,003
Фтор	0,026–2,105	7,9–26,3
Титан	0,02	0,004
Литий	0,014	0,003
Свинец	0,013	0,01

Кобальт	0,008	0,0005
Цирконий	0,007	0,003
Хром	0,0044	0,0014
Галлий	0,0008	0,00008

Действительно, из первых четырех элементов можно построить целый ряд органических молекул, таких как простые углеводороды, альдегиды, спирты, и некоторые аминокислоты. Академик А.И. Опарин показал это в модельных экспериментах, воспроизводящих природные условия, предположительно существовавшие около 3 млрд. лет назад. Эти же элементы являются каркасом *любой* органической молекулы.

Причина того, что эти четыре элемента так идеально подходят к выполнению биологических функций, заключается в том, что *все они легко образуют ковалентные связи посредством спаривания электронов*. Для того чтобы полностью укомплектовать свои внешние электронные оболочки и образовать таким образом стабильные ковалентные связи, водороду требуется один электрон, кислороду - два, азоту - три, и углероду - четыре электрона. Эти четыре элемента могут легко реагировать друг с другом, заполняя свои внешние электронные оболочки. Помимо этого, три из них - углерод, азот и кислород - образуют и одинарные и двойные связи, благодаря чему *могут образовывать самые разнообразные химические соединения*. Наконец, среди элементов, способных образовывать ковалентные связи, они *самые легкие*, и, так как прочность ковалентной связи обратно пропорциональна атомным весам связанных с ее помощью атомов, возможно, что живые организмы "выбрали" именно эти элементы из-за их способности формировать прочные ковалентные связи.

Очень важна способность атомов углерода взаимодействовать друг с другом, образуя стабильные углерод-углеродные связи, что и обеспечивает углеводородные каркасы разнообразных молекул. Соединениям углерода свойственна еще одна отличительная особенность, которая состоит в способности спаренных электронов образовывать вокруг каждого атома углерода тетраэдрическую конфигурацию, благодаря чему различные типы органических молекул обладают различной трехмерной структурой. Никакой другой химический элемент, кроме углерода, не может создавать стабильные молекулы со столь разнообразными конфигурациями и размерами и с таким многообразием функциональных групп. Из

других элементов только атомы кремния могут соединяться друг с другом ковалентными связями. Но, несмотря на то, что кремний значительно более распространен в литосфере, чем углерод, он оказался менее пригоден для живых организмов, – по всей видимости, потому, что, во-первых, соединения кремния труднорастворимы и, во-вторых, в присутствии кислорода связи кремний – кремний нестабильны. Впрочем, о роли кремния, этого интереснейшего "элемента-изгоя" речь пойдет ниже.

К четырем указанным выше элементам, описанные свойства которых и их несомненное преобладание в атмосфере и гидросфере древней Земли явились гарантией включения еще в доклеточные формы жизни, необходимо добавить в качестве первичных элементов жизни еще два – *фосфор и серу*.

В самом деле, жизнь невозможно представить без двух вещей - передачи наследственной информации и энергии. *Фосфор входит в состав основы молекул наследственности* – ДНК и РНК, а также молекулы, поставляющей энергию, – АТФ. Считающееся классическим определение Ф. Энгельса: «Жизнь есть способ существования белковых тел...» – по сути своей неверно, поскольку некоторые несомненно «живые» вирусы обходятся без белка, представляя собой лишь цепочку ДНК или РНК, способную к автономному существованию.

Что касается серы, то этот элемент *входит в состав двух из 20 основных аминокислот* – метионина и цистеина, единиц, образующих белки всех высших организмов, причем в их составе сера, образуя дисульфидные мостики, формирует третичную, глобулярную структуру белка.

И фосфор, и сера – продукты вулканических выбросов. Среди элементов такого происхождения они одни из самых легких и реакционноспособных. Концентрация их в древнем океане, по всей видимости, довольно рано (в эволюционном смысле) достигла уровня, необходимого для создания первичных форм жизни.

Для всех рассмотренных выше химических элементов общим является то, что они благодаря отмеченным свойствам *распространены во всех клетках, органах и тканях* как растительных, так и животных организмов, т.е. они эволюционно «сквозные», хотя последние два и занимают в весовом отношении, по сравнению с четырьмя первыми, сравнительно скромное место.

С усложнением живых организмов функции их расширились и специализировались. Так, с появлением опорно-двигательного

аппарата два последних элемента вошли в состав скелетных структур, а с появлением кровеносной системы – в состав сульфатного и фосфатного буферов крови.

Эти шесть элементов, с точки зрения биогенной классификации, следует отнести к элементам первой группы, или к первоэлементам.

### **Клеточный уровень жизни и макроэлементы**

Сочетание шести элементов, рассмотренных в предыдущем разделе, могло поддерживать доклеточный уровень жизни. Одноклеточные организмы, судя по всему, возникли на Земле в литорали древнего океана около 3 млрд. лет назад. Их появление знаменовало собой развитие первой системы внутреннего минерального гомеостаза: живое вещество получило возможность отгородиться от внешней среды с помощью созданной клеточной мембраны, отвоевав свою внутреннюю самостоятельность. Для этого потребовалось создание тургорной, буферной системы, которая могла быть обеспечена посредством катионов, концентрация которых в процессе выщелачивания на ранних этапах минеральной эволюции гидросферы достигла оптимальной – *калия, натрия, кальция и магния*, а также анионов вулканической деятельности, кроме уже используемых фосфора и серы, – *хлора*.

Следует обратить внимание вот на какой аспект. Большинство исследователей, занимающихся химизмом человеческого тела, сравнивают его минеральный состав с минеральным составом современной суши, тогда как 90% эволюции живых организмов прошло в океане. В таблице 5 сравнивается минеральный состав современного океана с минеральным составом крови некоторых животных. В этой таблице приводятся данные, полученные разными исследователями. Очевидно, на основании этих данных можно судить о том, как происходило формирование системы натрий-калиевого насоса в живых клетках.

**Таблица 5. Концентрация катионов в морской воде и жидкостях организмов некоторых млекопитающих и птиц, ммоль/кг**

Животное	Ткань	Концентрация элемента				Отношение Na : K
		Na	K	Ca	Mg	
–	Морская вода	460	10	11	55	46 : 1



Человек	Сыворотка	143,0	5,0	5,0	2,2	28,6 : 1
Крыса	Плазма	145,0	5,3	3,1	1,6	27,3 : 1
Собака	Сыворотка	150,5	5,3	5,3	3,7	28,4 : 1
Марал	Сыворотка	142,8	4,8	2,0	0,6	29,7 : 1
Курица	Сыворотка	154	6,0	5,6	2,3	25,7 : 1

Судя по всему, если учесть химические свойства элементов, в древнем океане на начальных этапах выщелачивания концентрация калия была выше, чем концентрация натрия. Впоследствии, однако, это соотношение изменилось на противоположное. Оберегающие свой внутренний минеральный гомеостаз клетки «изобрели» фермент, закачивающий внутрь катионы калия и выбрасывающий во внешнюю среду катионы натрия – натрий-калий АТФ-азу. Обратим внимание (см. табл. 3), что в сыворотке крови животных соотношение натрия и калия достаточно стабильно и составляет приблизительно 26–28 : 1. В современном же океане это соотношение равняется примерно 46:1.

Отсюда можно сделать вывод, что соотношение 26–28 : 1 *было в океане в момент возникновения многоклеточных форм жизни.*

Второй оригинальный вывод касается того, почему в животном мире возник феномен солеедения (потребления хлористого натрия). Дело в том, что в момент дивергенции гетеротрофных клеток на растительные и животные у растительных клеток натрий-калиевый насос сменяется водородной помпой. Другими словами, система натрий - калий, обеспечивающая наряду с прочим проводимость клеточной мембраны, сменяется системой водород – калий. Как следствие (обратимся к табл. 1, в которой приводятся данные о содержании, в частности, этих двух элементов у растительных и животных форм) соотношение калия и натрия равняется 1 : 1 у животных организмов и 7 : 1 у организмов растительных (!). Вот почему самыми убежденными солеедами являются травоядные (коровы, овцы, лоси, олени), умеренными солеедами – всеядные животные, употребляющие как растительную, так и животную пищу (медведи, свиньи, обезьяны, человек), а хищники соль в пищу не употребляют, поскольку добывают эти два элемента в оптимальном соотношении (приблизительно 1 : 1) из тела жертвы.

В природе современные травоядные и некоторые всеядные животные, лишенные источников хлористого натрия (поваренной

соли), посещают так называемые зверовые солонцы, являющиеся, по сути, природными ионообменниками, содержащими натрий в достаточных количествах, чтобы удовлетворить их потребности. При исследовании популяций диких и домашних животных, нами были получены данные, подтверждающие эту идею.

Особенно хочется остановиться на роли такого элемента, как *кремний*, который также следует включить в рассматриваемую группу элементов. Нет никаких сомнений в том, что этот химический элемент (близкий по своим свойствам к углероду, главным образом с точки зрения способности образовывать аналогичные ковалентные связи) в тот исторический период, когда концентрация кальция в древнем океане не достигла необходимого уровня, выполнял многочисленные функции, в том числе функцию создания первых в истории опорных, скелетных структур у примитивных организмов, пока его не вытеснил более легкий и реакционноспособный кальций.

Можно проследить смену кремния на кальций на нескольких примерах. Как известно, наиболее древние в эволюционном плане губки (примитивнейшие из современных организмов) имеют кремниевый скелет, более продвинутые – кремнеороговой, а самые эволюционно продвинутые – кальциевый.

Другой пример – из исторически более поздних времен. Самые древние рыбы – хрящевые и ганоидные (в переводе на современный язык – акулы, скаты, и осетровые). Они эволюционно более древние, и их скелетные структуры обогащены кремнием. У более эволюционно продвинутых рыб – костистых – в основе скелета кальций.

Наконец, о человеке. Биогенетический закон Геккеля гласит, что *онтогенез есть краткое повторение филогенеза*. Другими словами, каждый живой организм повторяет изменениями своих черт все эволюционные изменения своих предков. Так вот, в многочисленных исследованиях показано, что наибольшая концентрация кремния имеет место в зародышах человеческого организма, а к моменту рождения она постепенно снижается. И от рождения до старости у человека соотношение кремния и кальция во всех тканях организма, особенно в соединительных, изменяется в пользу кальция. Высокая же концентрация кальция является причиной многих «болезней цивилизации», – хрупкость костей, разрыв связок и т.д.

Таким образом, под общим названием «макроэлементы» можно объединить рассматриваемые в этой главе шесть – *калий, натрий, кальций, магний, хлор, кремний*. Они составляют вторую группу.

**Микроэлементы: эволюционный аспект**

Микроэлементы как таковые – наиболее сложный и гетерогенный класс химических элементов. Само их количество, как следует из представленных выше классификаций Ленинджера, Аггетта, Авцына, Анке и других авторов, до сих пор точно не определено. Прежде всего, что представляют собой микроэлементы с эволюционной точки зрения?

Изменение минерального состава океана (в геологическом плане) происходило в целом относительно плавно. Продолжайся так в течение всех сотен миллионов лет эволюции, не было бы, по всей видимости, эволюционных скачков, ведущих к вымиранию тысяч видов и резкому развитию их единиц. Мы знаем, однако, периоды едва ли не внезапной смены флоры и фауны на лике Земли. Приуроченность их к периодам глобальной регрессии и трансгрессии морей сомнений не вызывает. Исчезновение одних таксонов и замена их другими происходят в моменты глобальных морских регрессий (наиболее впечатляющие из них – силуро-девонская, пермо-триассовая и мел-третичная, и особенно первая, в результате которой произошла гибель 90% океанических видов и около 70% семейств позвоночных) и здесь выделяется несколько этапов:

- 1) глобальная регрессия моря, приводящая к осушению шельфа, сокращению ареалов обитания видов и возрастанию климатических колебаний;

- 2) резкое возрастание регрессии с освобождением водных газов, эрозией горных пород и окислением выделенного океаном углерода, усугублением климатической нестабильности и аноксией;

- 3) наступление быстрой (по геологическим меркам) трансгрессии, приводящей к разрушению и затоплению вновь сформированных прибрежных мест обитания организмов.

Все это справедливо, однако здесь практически полностью не учитывается тот факт, что при такого рода катаклизмах наряду с прочим резко активируются процессы вулканической деятельности и выщелачивания, что приводит к резкому, залповому выбросу разнообразных химических элементов в водную толщу и атмосферу. При этом те организмы, которые не смогли приспособиться к резкому (в геологическом отношении) повышению концентрации отдельных химических элементов во внешней среде, вымерли. Отдельные же представители таксонов, сумевшие приспособиться к данной ситуации, включив в свой метаболизм новые элементы, хотя бы в качестве коферментов, бурно прогрессировали.

Особенно быстро пошел процесс дивергенции видов после выхода организмов на сушу, где главным фактором отбора явился резко различающийся в минеральном отношении состав разных геохимических провинций. Ведь в различных геохимических регионах концентрация отдельных микроэлементов может различаться на несколько порядков. В связи с этим у сухопутных организмов, проживающих в альтернативных геохимических условиях, в течение эволюции произошел и альтернативный отбор семейств генов, контролирующих уровень различных эссенциальных микроэлементов в крови.

Любопытно высказывание Дж. Гласс (1990 г.): «...По некоторым причинам случается так, что Мать-Природа подводит нас. Обнаруживается дефицит каких-либо минеральных веществ в том или ином регионе... В некоторых регионах Австралии в почве недостаточное количество кобальта. В результате содержащиеся на подножном корму коровы и овцы заболевают анемией и погибают, если этот дефицит не восполняется. В почве некоторых частей Танзании обнаружен дефицит бора, и если не добавить в почву бор, яблони в этих местах начинают болеть...». Это типичный пример «логики наоборот», весьма широко, однако, распространенной. Ведь ни коровы и овцы в Австралии, ни яблони в Танзании не являются аборигенными видами. Природа никого не обманывает: местные австралийские и африканские виды в течение многих поколений прекрасно приспособились к существующей в геохимической среде их обитания низкой концентрации кобальта и бора. Иное дело – привозные виды, минеральный гомеостаз которых складывался в геохимических провинциях, обогащенных этими элементами.

Логика подсказывает: чтобы надежно вычленили эссенциальные микроэлементы для высших животных, и в первую очередь для человека, необходимо обратить внимание на те случаи, когда дефицит в организме того или иного элемента достоверно определяет какое-либо патологическое нарушение в организме. Именно такой подход, оказавшийся крайне плодотворным, был предложен Э. Андервудом, и с его помощью была установлена микроэлементная этиология ряда заболеваний сельскохозяйственных животных. Это направление было развито с использованием лабораторных животных, содержащихся на искусственных диетах, обедненных или обогащенных тем или иным микроэлементом. Наконец, богатый материал был получен при изучении заболеваний различной этиологии у человека.

Из-за недостатка места, обсуждение массива литературных и наших данных, полученных с помощью названных выше подходов, придется оставить «за бортом». Ограничимся констатацией факта, что к эссенциальным элементам, удовлетворяющим условию: *и дефицит, и избыток данного элемента приводят к патологическим отклонениям в организме* – можно отнести *железо, медь, цинк, марганец, хром, селен, молибден, йод, кобальт, фтор*. Эти десять элементов, биологическая значимость которых в организме высших млекопитающих, и в том числе человека, на сегодняшний день твердо установлена, следует объединить в третью группу – эссенциальных микроэлементов.

Существует еще ряд микроэлементов, которые в микроколичествах, но стабильно присутствуют в человеческом организме. Дефицитные их состояния обнаружены лишь у некоторых сельскохозяйственных и лабораторных животных (но ведь, к примеру, и кремнийдефицитные состояния у человека неизвестны, поскольку кремний – третий по распространенности элемент земной коры). К этой группе биогенных элементов относятся следующие: *мышьяк, бор, бром, литий, никель, ванадий, кадмий, свинец*. В геологическом плане большинство из них вулканического происхождения. Появились они на относительно поздних этапах развития Земли, и можно предполагать, что в метаболизм организмов с эволюционной точки зрения они включились сравнительно поздно. Их можно объединить в четвертую группу под общим названием «условно эссенциальные микроэлементы».

### **Брэйи-элементы**

Имеется целая группа элементов с неизведанными функциями. С достаточно большой степенью осторожности можно говорить об их взаимосвязи с интеллектуальными возможностями человека.

Прежде всего, обращает на себя внимание их относительно высокая концентрация в головном мозге человека, органе, который является одним из наиболее оберегаемых в организме. Так, необъяснимо относительно высокое содержание в головном мозге золота (2,54 мкмоль/кг сухой массы), таллия (2,44 мкмоль/кг, тогда как в других органах – не более 1,96 мкмоль/кг), олова (16 мкмоль/кг, что на порядок превышает его содержание в других органах) и некоторых других элементов. Вообще, в микроэлементном отношении мозг человека в чем-то сродни компьютеру.

Полученные рядом исследователей данные указывают на то, что химический состав волос у людей, резко отличающихся друг от друга

по интеллектуальному потенциалу, достоверно различен по содержанию некоторых микроэлементов. В частности, при исследовании детей одного из районов Новосибирской области с общим диагнозом «умственная отсталость», нами было установлено, что у больных детей в волосах достоверно повышена концентрация марганца, ванадия и никеля и понижена концентрация галлия. Геохимический район проживания всех детей один и тот же, так что в этом смысле ошибка исключена.

Интересны данные В.А. Щербакова, который, изучая особенности геохимии Атлантического океана, пришел к выводу, что составной частью «амброзии» богов Олимпа, обеспечивающей их мудрость и бессмертие, был такой элемент, как теллур, встречающийся в высокой концентрации в некоторых водорослях Атлантики. Однако еще до олимпийских богов и высокоразвитой древнегреческой цивилизации здесь обитали предки этрусков – кроманьонцы, раса с высокоразвитой культурой и эйдетическим, художественным мышлением.

Все эти элементы можно объединить в пятую группу элементов под общим названием «брэйн-элементы».

#### **Элементы нейтральные и агрессивные**

Само понятие «токсичные элементы» несколько архаично. Действительно, избыток *любого* химического элемента (будь то сера, железо, цинк или золото) в человеческом организме приводит к патологии. Это касается элементов всех групп, даже первоэлементов. Печально известная синильная кислота имеет формулу HCN, т.е. представляет собой соединение трех органоенов. Следовательно, речь можно вести только *о токсичной концентрации либо о токсичных соединениях того или иного элемента.*

Разумеется, все остальные элементы таблицы Менделеева, участие которых в метаболизме животного организма не доказано, в организм этот, тем не менее, попадают с пищей, питьем, воздухом, и ведут себя отнюдь не индифферентно.

Все абиогенные элементы можно без всякого насилия над эволюционными процессами и здравым смыслом поделить на три группы. К первой из них можно отнести так называемые элементы-нейтралы типа алюминия, титана и рубидия, относительно высокие концентрации которых организм переносит достаточно безболезненно. Логично предположить, что, поскольку уже на ранних этапах эволюции органического мира организмы имели возможность столкнуться с их высокой концентрацией во внешней среде (шельф

древнего океана и литосфера в высокой степени обогащены этими элементами), в течение сотен миллионов лет они выработали механизмы толерантности.

Другое дело – эволюционно более «молодые» элементы, имеющие в основном вулканическое происхождение, а также появившиеся в самые последние годы техногенные, к которым относятся в первую очередь тяжелые металлы, такие, как ртуть, висмут, осмий и т.п., к высоким концентрациям которых во внешней среде организмы не в состоянии были приспособиться на протяжении жизни ограниченного числа поколений. Такие элементы можно отнести ко второй группе абиогенных элементов, определив их как агрессивные.

Наконец, существует третья подгруппа элементов из числа абиогенных. Это так называемые элементы-конкуренты – барий, стронций и др. Они были уже довольно широко представлены в древнем океане, составляя скелетную основу некоторых форм жизни, каковую и сохранили до наших дней некоторые реликтовые виды, а после выхода организмов на сушу и замены этих элементов более легким и реакционноспособным кальцием они стали конкурировать с ним за место в метаболизме организмов. Отсюда вызывающая хрупкость кости и недоразвитие скелета болезнь Урова (замещение кальция на стронций в скелетах людей) в некоторых эндемичных районах Сибири и, по всей видимости, возникновение ряда минеральных новообразований в человеческом организме типа уролитиаза и атеросклероза.

Таким образом, все остальные, абиогенные элементы можно подразделить на три группы: агрессивные, нейтральные и элементы-конкуренты.

#### **Таблица Биогенная классификация химических элементов**

Тип	Группа	Название	Примечание
	Первоэлементы	Водород, углерод, кислород, азот	Каркасные элементы органических молекул, возникших еще в докембрии. Составляющие большинства аминокислот
		Фосфор, сера	Непременные участники белковых молекул, ДНК и РНК. Создатели первичной, доклеточной жизни
<b>Биогенные</b>	Макроэлементы	Калий, натрий, кальций, магний, хлор, кремний.	Элементы буферной системы первых одноклеточных организмов

			и клеточного потенциала. Первые элементы скелетного аппарата простейших организмов
	Эссенциальные микроэлементы	Железо, медь, цинк, марганец, хром, селен, молибден, йод, кобальт, фтор.	Включились в метаболизм с возникновением кровеносной системы. Участвуют в окислительно-восстановительных реакциях. Составляющие коферментов организма
	Условно эссенциальные микроэлементы	Мышьяк, бром, литий, никель, ванадий, кадмий, свинец.	Узкоспециализированная группа элементов, «работающая» не у всех видов организмов. Некоторые входят в состав коферментов
	Брэйн-элементы	(Золото, олово, таллий, теллур, германий, галлий)	Предположительно, участвуют в проводимости импульсов головного мозга млекопитающих. Очевидно, включились в метаболизм в четвертичном периоде
<b>Абиогенные</b>	Нейтральные	Алюминий, титан, рубидий	Не заняли своего места в метаболизме животных из-за слабой реакционной способности, несмотря на широкую распространенность в литосфере
	Конкуренты	Барий, стронций, цезий	Участвовали в метаболизме морских форм организмов, что и определило их дальнейшую конкуренцию в метаболизме сухопутных видов (ведущую к патологии)
	Агрессивные	Ртуть, бериллий, осмий, висмут	Элементы поздней вулканической деятельности. В связи с тем, что не нашли места в метаболизме организмов, вредны в малых дозах



В таблице 4 приводятся обобщенные данные относительно эволюционно-генетического подхода к изучению спектра химических элементов, участвующих в метаболизме человека и высших млекопитающих, в частности, данные о том, на каких этапах развития живого вещества те или иные элементы в него включались и занимали главенствующее или второстепенное положение.

Классификацию элементов, представленную в этой таблице, можно с полным правом считать естественной, поскольку в ее основе лежит достаточно логичный и последовательный эволюционный принцип. Все элементы Периодической таблицы Менделеева подразделены на два типа: биогенные, т.е. участвующие в метаболизме живых форм, и абиогенные, т.е. все остальные. Биогенные элементы, в свою очередь, подразделены на пять групп, причем их иерархия от момента включения в метаболизм организмов на ранних этапах развития живой материи до четвертичного периода в целом соответствует распространенности в живых организмах. Ясно, например, что

- первоэлементы являются сквозными для *всех форм жизни* на Земле, т.е. *присущи* всем формам жизни;

- макроэлементы – сквозными для *всех животных* организмов;

- эссенциальные микроэлементы – сквозными для *всех млекопитающих*;

- условно эссенциальные – сквозными для *отдельных семейств* млекопитающих.

- брэйн-элементы – сквозными для *высших млекопитающих и человека*.

Абиогенные элементы подразделены на три группы, по отношению к живым организмам.

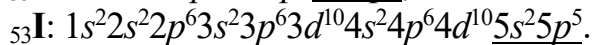
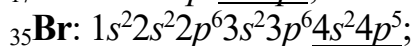
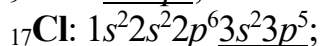
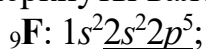
# ЛЕКЦИИ 4-5

## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ P-ЭЛЕМЕНТОВ VII ГРУППЫ (ГАЛОГЕНЫ) И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

### 1. Общая характеристика элементов

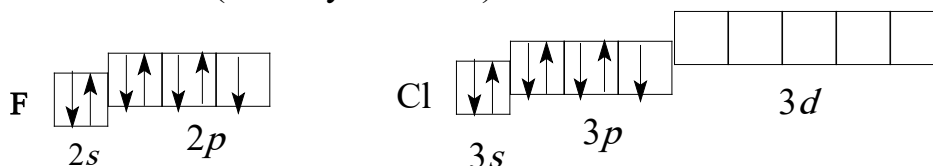
VIIA группа: **F** (фтор), **Cl** (хлор), **Br** (бром), **I** (иод) и **At** (астат - радиоактивный элемент). Групповое название - **галогены**.

Полные электронные формулы атомов элементов VIIA группа (подчеркнуты валентные электроны):



Сокращенная электронная конфигурация  $ns^2 np^5$ .

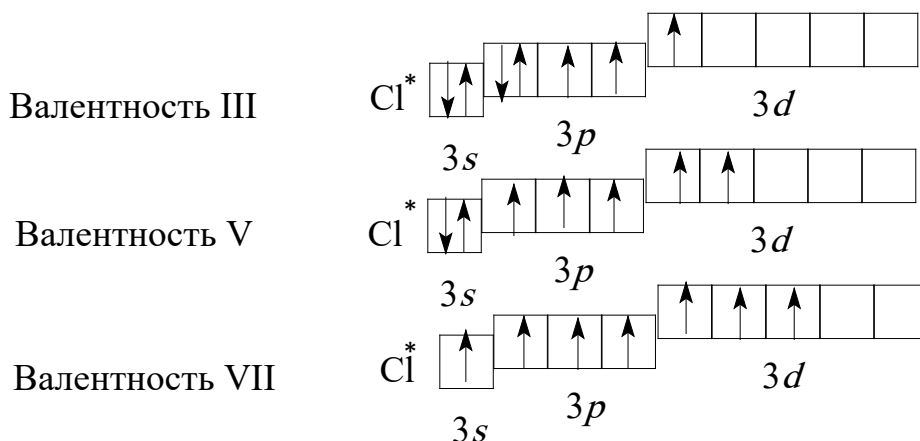
Электронно-графические схемы валентных электронов фтора и хлора в основном (невозбужденном) состоянии:



На внешнем электронном уровне атомов 7 электронов: три электронные пары и один неспаренный электрон.

У фтора, элемента 2-го периода, нет  $d$ -подуровня. Поэтому отсутствует возможность распаривания электронных пар, находящихся на втором уровне. Характерная валентность для фтора: **I**. Так как фтор – самый электроотрицательный элемент, его степень окисления в соединениях с другими элементами может быть только **-1**.

У хлора и других галогенов возможно возбуждение электронов и переход их на  $d$ -подуровни соответствующих энергетических уровней. Характерны нечетные валентности: **I** (в невозбужденном состоянии), **III**, **V**, **VII** (при распаривании электронных пар):



Основные характеристики галогенов представлены в таблицах 1, 2.

Таблица 1 Основные характеристики атомов галогенов

Характеристика	F	Cl	Br	I
Электронная конфигурация	$\dots 2s^2 2p^5$	$\dots 3s^2 3p^5$	$\dots 4s^2 4p^5$	$\dots 5s^2 5p^5$
Ковалентный радиус атома, нм	0,064	0,099	0,114	0,133
	увеличивается $\rightarrow$			
Первая энергия ионизации, кДж/моль	1681	1251	1142	1008
	уменьшается $\rightarrow$			
Сродство к электрону, кДж/моль	-339,13	-355,88	-330,76	-301,67
Относительная электроотрицательность	4,0	3,1	2,9	2,6
	уменьшается, неметаллические свойства ослабевают $\rightarrow$			

При переходе от фтора к иоду значения радиусов увеличиваются, т.к. с увеличением числа электронных слоев увеличивается расстояние между электронами внешнего слоя и ядром атома.

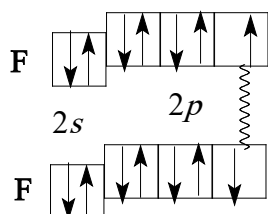
Атомы галогенов расположены в периодической системе в конце каждого периода, являются самыми активными неметаллами в периоде, поэтому имеют большие значения энергии ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности. Для фтора сродство к электрону меньше, чем для хлора. Это объясняется меньшими размерами атома фтора и большим межэлектронным расталкиванием в нем. При переходе сверху вниз неметаллические свойства галогенов ослабевают.

Наиболее резко увеличивается радиус и уменьшается энергия ионизации при переходе от фтора к хлору. Это связано с появлением на третьем энергетическом уровне  $d$ -подуровня.

Таблица 2 Сравнительная характеристика простых веществ

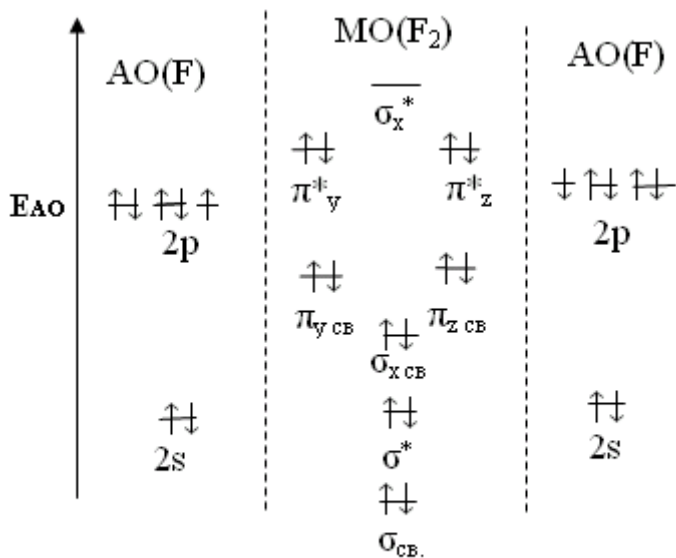
Характеристика	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
Тип связи	ковалентная неполярная			
Тип кристаллической решетки	молекулярная			
Агрегатное состояние	газы		жидкость	твердое
Длина связи в Г <sub>2</sub> , нм	0,142	0,199	0,228	0,267
	увеличивается, т.к. увеличивается радиус галогена →			
Температура плавления, °С	-220,6	-100,9	-7,2	113,5
	увеличивается →			
Температура кипения, °С	-187,7	-34,2	58,8	184,5
	увеличивается →			

Атомы галогенов расположены в периодической системе в конце каждого периода и являются самыми активными неметаллами в периоде. Галогены имеют большие значения электроотрицательности. По группе с увеличением заряда ядра неметаллические свойства галогенов ослабевают.



**Свойства простых веществ.** Галогены – простые вещества состоят из двухатомных молекул (Г<sub>2</sub>). В невозбужденном состоянии на внешнем электронном уровне атомов присутствует по одному неспаренному электрону. Между атомами в молекуле фтора оба атома предоставляют для образования ковалентной связи

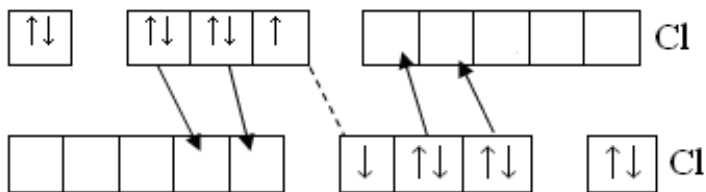
по одному неспаренному электрону (обменный механизм образования связи), и эти электроны становятся общими для двух атомов фтора. Электронная пара, связывающая в молекуле два одинаковых атома, в равной мере принадлежит обоим атомам. В молекуле фтора образуется одна *ковалентная неполярная* связь. В соответствии с методом МО в молекуле фтора кратность связи также =1:



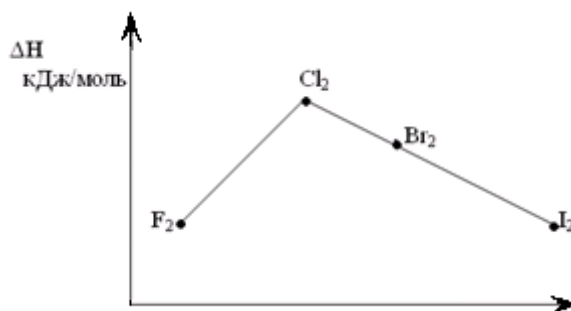
$$PC = \frac{N_{cb} - N_p}{2} = \frac{8 - 6}{2} = 1$$

Строение молекулы F<sub>2</sub> по ММО

В молекулах Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub> – образуется дополнительная дативная связь, за счёт спаренных p-электронов одного атома и вакантных d-орбиталей другого:



Самой прочной молекулой является молекула Cl<sub>2</sub>. Уменьшение энергии связи от Cl<sub>2</sub> к I<sub>2</sub> объясняется увеличением расстояний между атомами:



При обычных условиях  $F_2$  – зеленовато – жёлтый, трудно сжижаемый газ с резким запахом. Фтор крайне токсичен, при попадании в организм человека вызывает отёк лёгких, разрушение зубов, ногтей, ломкость кровеносных сосудов, повышает хрупкость костей.

$Cl_2$  – также газ желто – зеленого цвета, но сжижается легко;  $Br_2$  – красно-коричневая густая жидкость со зловонным запахом, ядовит (единственный жидкий при обычных условиях неметалл).  $I_2$  – фиолетовые кристаллы. Для человека смертельная доза 2-3 г йода, но в форме иодид-ионов безвреден.

Увеличение  $t_{\text{плавл.}}$  связано с тем, что с увеличением размера атома возрастает поляризуемость молекул и усиливается способность к межмолекулярному взаимодействию, а чем более прочная связь между молекулами, тем более высокая  $t_{\text{плавл.}}$ .

Между молекулами галогенов осуществляется слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие, поэтому у простых веществ низкие температуры плавления и кипения. Внешние электронные оболочки атомов фтора и хлора находятся на более коротком расстоянии от ядра, чем внешние электронные оболочки атомов брома и йода. Чем ближе к ядру находится внешняя электронная оболочка, тем она более жесткая и менее склонна к деформации. Молекулы более тяжелых галогенов имеют более рыхлые электронные оболочки, которые в меньшей степени взаимодействуют с ядром. По этой причине между молекулами брома и йода межмолекулярное взаимодействие более сильное, чем между молекулами фтора и хлора.

Для твердого состояния галогенов характерна молекулярная кристаллическая решетка.

При переходе от фтора к йоду значения радиусов атомов увеличиваются, т.к. увеличивается число электронных слоев. Наиболее резкое увеличение радиусов наблюдается при переходе от фтора к хлору. Это связано с появлением на третьем энергетическом уровне  $d$ -подуровня.

**Особые свойства фтора.** Из всех галогенов у него наименьший радиус. Относительная электроотрицательность равна 4, это самый электроотрицательный элемент, во всех соединениях имеет степень окисления – 1, остальные галогены от – 1 до +7.

Исключительная химическая активность фтора обусловлена с одной стороны, большой прочностью образуемых им связей, так, например, энергия связи  $H - F$  566 кДж/моль, с другой стороны - низкой энергией связи в молекуле  $F_2$  – 151кДж/моль.

Большая энергия связей Э – F является следствием значительной электроотрицательности фтора и малого размера его атома.

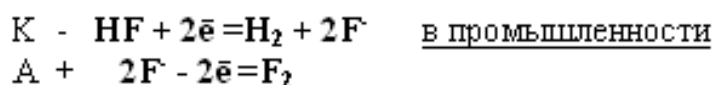
Низкое значение энергии связи в молекуле F<sub>2</sub>, объясняется сильным отталкиванием электронных пар, находящихся на *p*-орбиталях, обусловленным малой длиной связи F – F. Благодаря малой энергии связи молекулы фтора легко диссоциируют на атомы, и энергия активации реакций с элементарным фтором обычно невелика, поэтому процессы с участием F<sub>2</sub> протекают очень быстро.

### Нахождение в природе

<b>F</b>	CaF <sub>2</sub> – плавиковый шпат Na <sub>3</sub> [AlF <sub>6</sub> ] – криолит Ca <sup>+2</sup> <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sup>-3</sup> <sub>3</sub> F – фторапатит
<b>Cl</b>	NaCl – поваренная (каменная соль) KCl·NaCl – сильвинит KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O – карналит
<b>Br</b>	в нефтяных скважинах
<b>I</b>	в морской воде

### Способы получения

**В промышленности F<sub>2</sub>** получают только электролизом расплавов солей (в смеси с HF) KF·HF

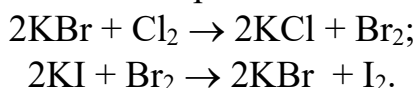


Электроды из Ni, либо сплавов Ni с Fe, Mn, Cu, т. к. F<sub>2</sub> очень активен и реагирует почти со всеми элементами. Ni устойчив в атмосфере фтора за счёт образования плёнки NiF<sub>2</sub>. Поэтому F<sub>2</sub> хранят в баллонах, выполненных на основе сплавов никеля.

**В лаборатории** разложением фторидов:



Окислительная способность галогенов с увеличением заряда ядра уменьшается. Галогены, расположенные выше в подгруппе, вытесняют из галогенидов расположенные ниже галогены. Бром и иод получают из бромидов и иодидов вытеснением хлором:



### Получение хлора

Способы получения	Реакции
-------------------	---------

<p><b>В промышленности</b></p> <p>1) Электролиз раствора хлорида натрия</p> <p>2) Электролиз расплава хлорида натрия</p>	$2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow + \text{Cl}_2\uparrow$ $2\text{NaCl} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Na} + \text{Cl}_2\uparrow$
<p><b>В лаборатории</b></p> <p>Действие концентрированной соляной кислоты на окислители (KMnO<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>)</p>	$16\text{HCl} + 2\text{KMnO}_4 \rightarrow 5\text{Cl}_2 + 2\text{MnCl}_2 + 2\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ $4\text{HCl} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{PbO}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{AuCl}_3 \rightarrow 2\text{Au} + 3\text{Cl}_2$

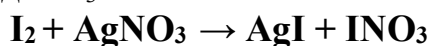
### Химические свойства хлора

Реагенты. Характерные реакции	Примеры реакций
<p><b>С простыми веществами</b></p> <p>Cl<sub>2</sub> – сильный окислитель. Окисляет металлы и неметаллы, превращаясь в устойчивый анион Cl<sup>-</sup>.</p> <p>1) С <i>металлами</i></p> <p>2) С <i>неметаллами</i>. Хлор непосредственно не реагирует только с O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, C</p> <p>3) С <i>водородом</i> реакция протекает на свету</p>	$2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{t} 2\text{FeCl}_3$ $2\text{P} + 3\text{Cl}_{2(\text{недост.})} \xrightarrow{t} 2\text{PCl}_3$ $2\text{P} + 5\text{Cl}_{2(\text{изб.})} \xrightarrow{t} 2\text{PCl}_5$ $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{HCl}$
<p><b>Со сложными веществами</b></p> <p>1. С водой (реакция диспропорционирования)</p> <p>2. Со щелочами (реакция диспропорционирования)</p> <p>3. С бромидами, иодидами</p>	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{HCl}$ $3\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{t} \text{HClO}_3 + 5\text{HCl}$ $\text{Cl}_2 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{KClO} + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ $3\text{Cl}_2 + 6\text{KOH} \xrightarrow{t} \text{KClO}_3 + 5\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cl}_2 + 2\text{KBr} \rightarrow 2\text{KCl} + \text{Br}_2$ $\text{Cl}_2 + 2\text{KI} \rightarrow 2\text{KCl} + \text{I}_2$

При взаимодействии щелочи с I<sub>2</sub> не образуется NaIO, образуется NaIO<sub>3</sub>:



В ряду Cl<sub>2</sub> – Br<sub>2</sub> – I<sub>2</sub> – металлические свойства усиливаются, что связано с увеличением размера атома. Поэтому I<sub>2</sub>, реагируя с концентрированной HNO<sub>3</sub>, образует катион I<sup>+</sup>, или присутствует в кислотном остатке в виде IO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

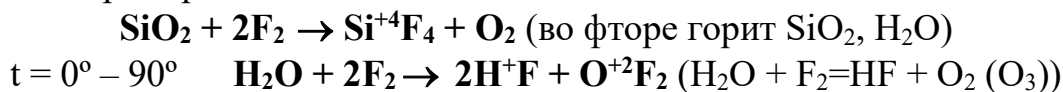


**Фтор** в реакциях проявляет только окислительные свойства. **Фтор** реагирует со взрывом со всеми металлами и неметаллами,

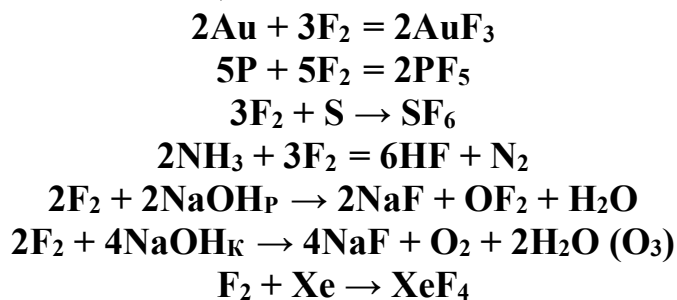


кроме O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, при этом во всех соединениях с фтором элементы находятся в высшей степени окисления.

Например:

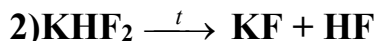
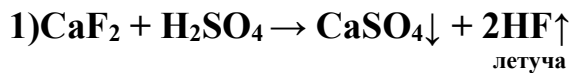


**Фтор** реагирует с металлами, неметаллами, щелочами, некоторыми сложными веществами:



### Галогеноводороды

**Получение галогеноводородов. HF** H<sub>2</sub> + F<sub>2</sub> – не проводится, т.к. протекает со взрывом. Получают реакцией замещения из фторидов

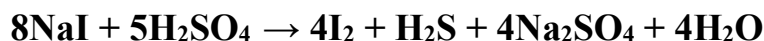
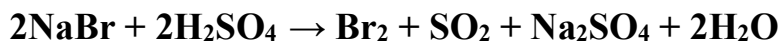


### Получение хлороводорода

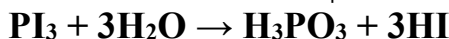
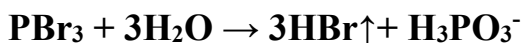
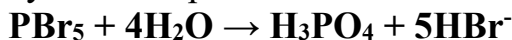
Способы получения	Реакции
<b>В промышленности</b> 1) Синтез из простых веществ 2) Хлорирование углеводородов. HCl образуется как побочный продукт	$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{HCl}$ $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$
<b>В лаборатории</b> 1) Действие концентрированной серной кислоты на твердые хлориды при нагревании 2) Гидролиз кислотных галогенидов	$\text{NaCl}_{(\text{тверд.})} + \text{H}_2\text{SO}_4_{(\text{конц.})} \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$ $\text{BCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{HCl} \uparrow$

В отличие от получения хлороводорода, HI и HBr нельзя получить реакциями обменного взаимодействия с концентрированной серной кислотой, поскольку восстановительные свойства бромоводорода и иодоводорода более ярко выражены, протекает окислительно-восстановительная реакция. Окислительно-

восстановительная реакция (ОВР) приводит к образованию различных продуктов:



Поэтому HBr и HI получают гидролизом галогенидов фосфора.



При стандартных условиях галогеноводороды - газообразные вещества с резким запахом, хорошо растворимые в воде. Водные растворы галогеноводородов являются кислотами.

HF	HCl	HBr	HI
————— увеличивается длина связи —————>			
————— уменьшается энергия связи —————>			
————— возрастает сила кислот —————>			

В молекулах галогеноводородов образуется ковалентная полярная связь. Общая электронная пара, за счет которой осуществляется связь, сильно смещена в сторону галогена. Особенно сильно происходит поляризация связи в HF, что обусловлено самой высокой электроотрицательностью фтора.

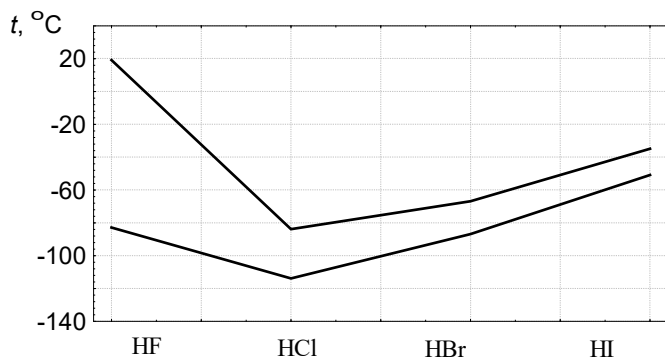
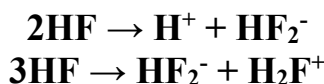


Рис. 2. Температуры плавления и кипения галогеноводородов

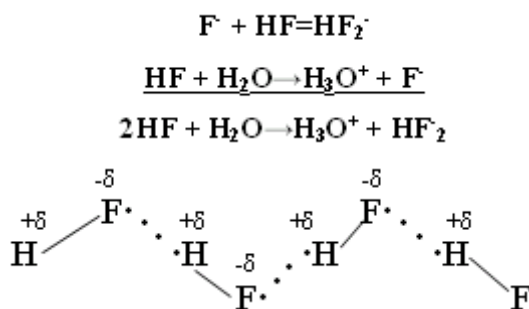
Наличие водородных связей объясняет anomalно высокие температуры плавления и кипения фтороводорода (рис. 2). От HCl к HBr и HI температуры плавления и кипения монотонно увеличиваются, так как с ростом массы и размеров молекул усиливается межмолекулярное взаимодействие.

Безводный HF неэлектролит, а в жидком HF возможны процессы ионизации.

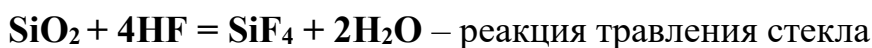


Жидкий HF образует целые цепочки, состоящие из молекул HF: (HF)<sub>4</sub>, (HF)<sub>6</sub>, (HF)<sub>8</sub>, только при t = 3500°C возможен разрыв связи Н – F.

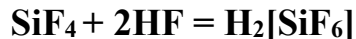
Вследствие наличия сильной водородной связи даже в парах молекулы HF ассоциированы. HF может смешиваться с H<sub>2</sub>O в неограниченном количестве, образуя слабую плавиковую кислоту, при этом между молекулами HF и H<sub>2</sub>O также возникают водородные связи.



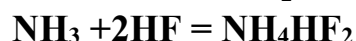
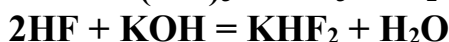
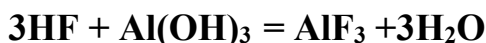
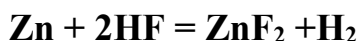
HF хранят в сосудах из платины или полиэтилена. В стеклянном сосуде хранить нельзя т. к. в стекле есть SiO<sub>2</sub>, а плавиковая кислота разрушает стекло.



В избытке плавиковой кислоты образуется гексафторкремниевая кислота.



Для HF характерны обычные свойства кислот



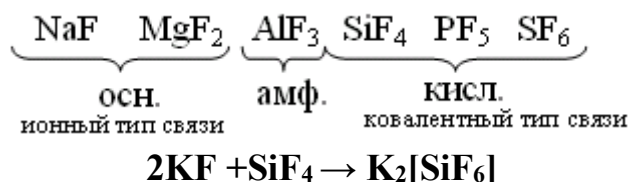
Фториды – в основном нерастворимые соединения. Как и другие бинарные соединения они бывают различной природы.

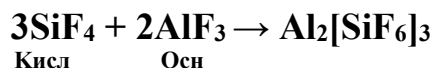
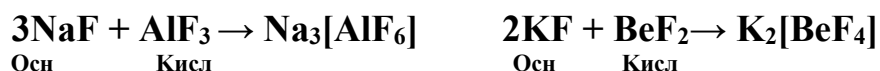
**Основные** - галогениды металлов.

**Амфотерные** - с амфотерными элементами.

**Кислотные** - с неметаллами.

Галогениды могут реагировать между собой по кислотно-основному типу взаимодействия.

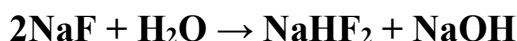




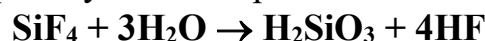
Для элементов 2-го периода К.ч. = 4

3-го периода К.ч. = 6

Основные фториды гидролизуются, если они растворимы в воде:



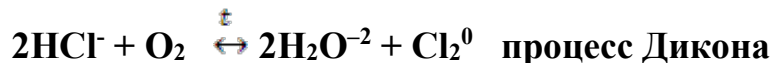
Кислотные гидролизуются с образованием 2-х кислот:



+

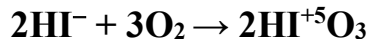


Водные растворы HCl, HBr, HI – сильные кислоты, галогениды – сильные восстановители:

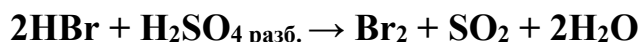
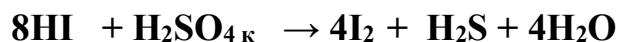
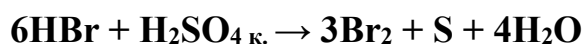
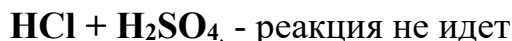


при  $t < 600^\circ\text{C}$  окислитель - кислород, при высоких – хлор, поэтому процесс может протекать в прямом и обратном направлениях.

Иодоводород окисляется до иодноватой кислоты



Восстановительные свойства HI проявляются в реакциях с кислотами:

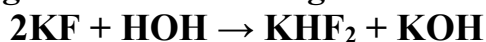
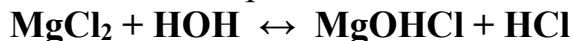


Для всех этих кислот характерны реакции с Me, с основными оксидами, с основаниями и некоторыми солями. HCl при взаимодействии с сильными окислителями окисляется до свободного хлора.

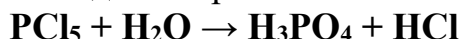


Гидролиз галогенидов протекает по различным схемам.

Основной галогенид – с образованием сильного электролита:



Кислотный галогенид – с образованием 2-х кислот

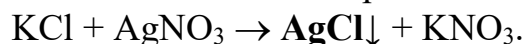


**Соляная кислота** представляет собой бесцветную, дымящую на воздухе жидкость.

### Химические свойства соляной кислоты

Реагенты. Характерные реакции	Примеры реакций
<b>С простыми веществами</b> Реагирует с <i>металлами</i> , расположенными в электрохимическом ряду до водорода	$2\text{HCl} + \text{Mg} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ $2\text{HCl} + \text{Fe} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$
<b>Со сложными веществами</b> 1) С <i>основными и амфотерными оксидами</i> 2) С <i>основаниями и амфотерными гидроксидами</i> 3) С <i>аммиаком</i> 4) С <i>солями</i> , если образуется газ, осадок или слабый электролит	$2\text{HCl} + \text{CuO} \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{HCl} + \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $3\text{HCl} + \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$ $\text{HCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl}\downarrow + \text{HNO}_3$ $2\text{HCl} + \text{K}_2\text{SiO}_3 \rightarrow 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{SiO}_3\downarrow$

Галогениды практически всех металлов хорошо растворимы в воде. Исключение - соли серебра и свинца. **Качественная реакция на галогенид-ионы** - выпадение осадок *белого* цвета **AgCl** в реакциях нитрата серебра с соляной кислотой и хлоридами:



С бромоводородной кислотой и ее солями образуется *светло-желтый* осадок **AgBr**, с иодоводородной кислотой и ее солями - образуется *желтый* осадок **AgI**. Осадки не растворимы в воде и азотной кислоте. **AgF** – растворимая соль.

### Кислородсодержащие соединения галогенов

Галогены непосредственно с кислородом не взаимодействуют. Это обусловлено небольшой энергией связи Г-О и невозможностью использовать высокие температуры для осуществления реакций окисления, т.к. для них  $\Delta S^0 < 0$ ,  $\Delta H^0 > 0$  оксиды получают косвенным путём.

Оксиды и кислоты являются малоустойчивыми соединениями. Соли более устойчивы. Из соединений кислорода с фтором наиболее устойчив **фторид кислорода OF<sub>2</sub>**.

Больше всего устойчивых соединений образует хлор. Хлор образует четыре оксида в степенях окисления +1, +4, +6, +7. Оксиды

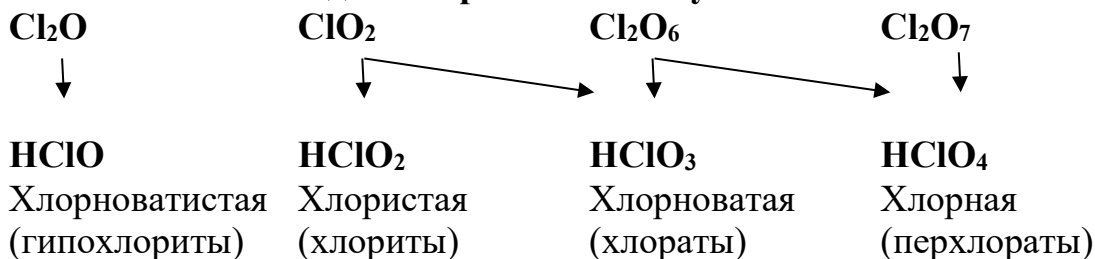
брома менее устойчивы, существуют лишь при  $t < 0^\circ\text{C}$ . Иод имеет относительно устойчивый оксид в степени окисления йода +5.

**Физические свойства и способы получения некоторых оксидов галогенов и фторида кислорода:**

Соединение	Агрегатное состояние	Температура плавления, $^\circ\text{C}$	Температура кипения, $^\circ\text{C}$	Получение
$\text{OF}_2$	Бесцветный газ	-224	-145	$2\text{F}_2 + 2\text{NaOH} = \text{OF}_2 + 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$
$\text{Cl}_2\text{O}$	Желто-коричневый газ с резким запахом	-116	2	$2\text{HgO} + 2\text{Cl}_2 = \text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2 + \text{Cl}_2\text{O}$
$\text{ClO}_2$	Желтый газ	-60	10	$2\text{NaClO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{NaHSO}_4 + 2\text{ClO}_2$
$\text{Cl}_2\text{O}_6$	Красная жидкость	3,5	203	$\text{ClO}_2 + \text{O}_3 = \text{Cl}_2\text{O}_6 + \text{O}_2$
$\text{Cl}_2\text{O}_7$	Маслянистая бесцветная жидкость	-90	82	$2\text{HClO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5 = \text{Cl}_2\text{O}_7 + 2\text{HPO}_3$
$\text{I}_2\text{O}_5$	Бесцветные кристаллы	Разлагается при нагревании		$2\text{HIO}_3 = \text{I}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ (при $t^\circ$ )

Все оксиды хлора – кислотные оксиды. Как кислотные оксиды реагируют с водой (образуются кислоты); основными оксидами, основаниями (образуются соответствующие соли).

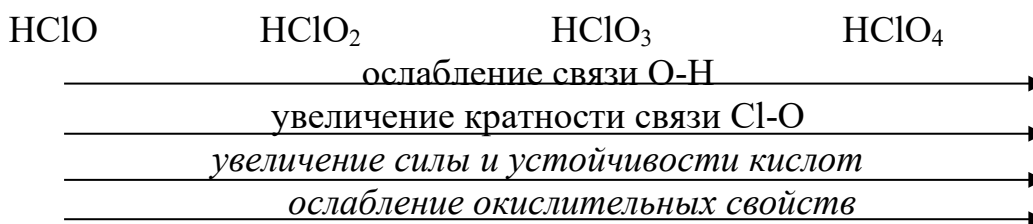
**Оксидам хлора соответствуют кислоты**



Растворяясь в воде, оксиды дают соответствующие кислоты. Будучи кислотными оксидами, реагируют с основаниями и основными оксидами с образованием соответствующих солей



### Сравнение свойств кислот



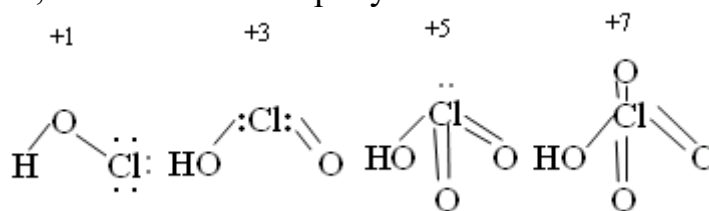
Кислородсодержащие кислоты, за исключением HClO<sub>4</sub>, в свободном виде не выделены, существуют только в растворе. Кислоты неустойчивы, проявляют окислительные свойства. Самым сильным окислителем является HClO, самой устойчивой кислотой является HClO<sub>4</sub>.

Возрастание силы кислот связано с увеличением количества атомов кислорода, которые оттягивают на себя электронную плотность и прочность связи Н – О ослабевает.

Возрастание устойчивости связано с увеличением степени окисления хлора и большим количеством электронов, принимающих участие в образовании связи, увеличивается прочность связи кислорода с хлором.

Во всех соединениях Cl – находится в состоянии sp<sup>3</sup> гибридизации. Пространственная конфигурация соответствующих кислот различна, хотя атомные орбитали хлора находятся в состоянии sp<sup>3</sup>-гибридизации во всех этих соединениях. Структура ионов

меняется от линейной, уголковой до пирамидальной и тетраэдрической, как показано на рисунке.



Если сопоставить свойства кислот со структурой молекул, то можно отметить следующее: с ростом степени окисления хлора уменьшается число несвязывающих электронных пар и происходит постепенное достраивание кислородного окружения хлора до тетраэдрического.

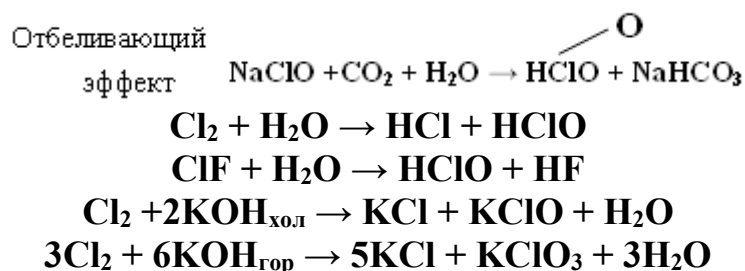
Самая высокая окислительная способность у хлорноватистой кислоты, за счет атомарного кислорода, который достаточно быстро выделяется в результате разложения хлорноватистой кислоты.



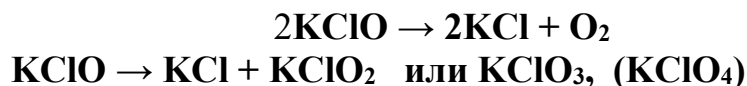
Схемы разложения HClO зависят от условий протекания процесса. В присутствии водоотнимающих средств (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> конц.):



Сама кислота, а также ее соли могут образоваться в результате реакции обменного взаимодействия, а также окислительно-восстановительных реакций. Соли обладают отбеливающим эффектом в результате образования атомарного кислорода при разложении гипохлоритов



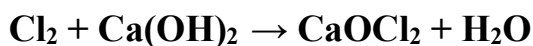
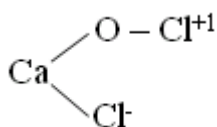
Гипохлорит калия термически разлагается по различным схемам:



#### Получение белильной извести

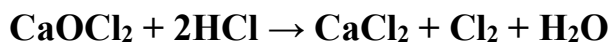
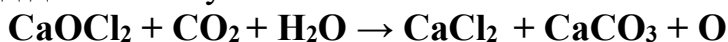
Белильная (хлорная) известь – смешанная соль (хлорид-гипохлорит кальция). Хлор имеет различную степень окисления, получают реакцией взаимодействия хлора с гидроксидом кальция





– очень сильный окислитель даже на воздухе  
разлагается

под действием углекислого газа

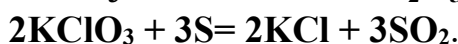
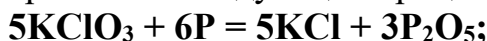


$\text{HClO}_2$  – хлористая кислота, слабая, разлагается в водных растворах. Более устойчива хлорноватая кислота, по силе  $\text{HClO}_3$  напоминает  $\text{HNO}_3$ . Получают реакцией диспропорционирования ( $\text{ClO}_2$  – газ жёлтого цвета) в воде. Наиболее распространены соли – хлораты.  $\text{KClO}_3$  – бертолетова соль, разлагается при нагревании по различным схемам

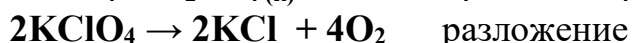
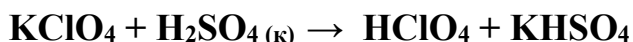
$2\text{KClO}_3 \rightarrow 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$  - термическое разложение в присутствии катализатора оксида марганца (IV)

$4\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + 3\text{KClO}_4$  – реакция диспропорционирования

Окислительные свойства хлората калия и его способность разлагаться при нагревании используются. Например, при применении спичек протекают следующие процессы:



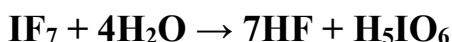
Хлорная кислота  $\text{HClO}_4$  – самая сильная кислота в ряду кислородсодержащих кислот хлора, окислительные свойства практически не проявляет, сама кислота и ее соли – перхлораты – достаточно устойчивые. Кислоту можно получить реакцией обменного взаимодействия с концентрированной серной кислотой. При нагревании перхлораты могут разлагаться по типу реакции внутримолекулярного окисления-восстановления.



### Кислородсодержащие кислоты брома и йода

По аналогии с соответствующими соединениями хлора, бром и йоду соответствуют целый ряд кислородсодержащих соединений

$\text{H}_5\text{IO}_6$  – ортоиодная кислота, которую можно получить гидролизом



Для брома степень окисления (+5) неустойчива в отличие от йода. Сравнение соответствующих соединений с кислотами хлора показывает, что сила кислот уменьшается, окислительные свойства падают. Устойчивость возрастает, ортоиодная кислота выделена в свободном кристаллическом виде. Кислота средней силы,

многоосновная дает целую серию кислых солей. Нижеприведенная схема характеризует общие свойства.

	$\text{HCl}^{+1}\text{O}$	$\text{HBrO}$	$\text{HO}$
	$\xrightarrow{\text{сила кислот уменьшается}}$		
$K_d$	$3 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-11}$	$3,5 \cdot 10^{-13}$
	$\xrightarrow{\text{устойчивость увеличивается}}$		
	$\xrightarrow{\text{окислительные свойства падают}}$		
	$\xrightarrow{\text{степень окисления +3 не характерна}}$		
+5	$\text{HClO}_3$	$\text{HBrO}_3$	$\text{HO}_3$
	$\xrightarrow{\text{сила кислот уменьшается}}$		
	$\xrightarrow{\text{окислительные свойства падают}}$		
	$\xrightarrow{\text{устойчивость возрастает}}$		
+7	$\text{HClO}_4$ <small>сильная</small>	-	$\text{H}_5\text{IO}_6$ <small>слабая кислота</small> кристаллическое вещество

---

### Биогенная роль и применение соединений

В организме человека содержится  $1 \cdot 10^{-5}\%$  (масс.) фтора, с пищей в организм поступает около 1 мг в сутки. Наиболее богаты им лук и чечевица. Он входит в состав всех органов и тканей организма, 9,9,4% его находится у человека в твердых тканях (кости, ногти, зубы, волосы). Содержание фтора в питьевой воде влияет на состояние зубов у человека и животных. Нормой считается содержание 1 мг фтора в 1 л воды; при содержании меньше 0,5 мг/л развивается кариес, а свыше 1,2 мг/л наблюдается крапчатость эмали, то есть в обоих случаях зубы быстро разрушаются. Для прогнозирования степени опасности эндемического флюороза следует определять среднюю концентрацию фтора в моче. Фтор в организме образует комплексные соединения с кальцием, магнием и другими элементами активаторами ферментных систем. Он угнетающе действует на многие ферменты, влияет на обмен витаминов, тормозит деятельность щитовидной железы.

Почки играют особую роль в поддержании равновесия фтора: они реагируют на повышение концентрации этого элемента в крови усиленным его выделением. Он входит в состав нейролептических препаратов. Например, фторфеназин эффективен при шизофрении с длительным течением заболевания. Фторацизин оказывает антидепрессивное действие; фторурацил, фторафур, фтор-бензотэф

используется при злокачественных новообразованиях; фторотан - средство для снятия ингаляционного наркоза; фторокорт - мазь, применяемая наружно при воспалительных и аллергических кожных заболеваниях.

Смесью хлорида и фторида кальция в суспензии желатина фторируют воду. В небольших количествах  $\text{CaF}_2$  используется как бактерицид и инсектицид.

Работать со фтором надо крайне осторожно. Малейшая неосторожность приводит к разрушению зубов, обезображиванию ногтей, повышению хрупкости костей, потере кровеносными сосудами эластичности.

Хлор – газ желто-зеленого цвета с резким удушливым запахом. Он вызывает раздражение слизистых оболочек дыхательных путей жжение во рту и кашель, а вдыхание больших его количеств может привести к смерти от удушья, так как этот элемент, вдыхаемый вместе с воздухом, даже в малых количествах разъедает слизистую оболочку легких (она становится, проницаемой для воды и плазма крови проникает через нее в альвеолы. Наступает отёк легких). Поэтому предельно допустимая концентрация хлора в воздухе – 0,001 мг/л.

Хлорная вода – сильный окислитель, ввиду выделения активной формы кислорода, и широко используется для отбеливания в текстильной и бумажной промышленности. В организме человека содержится  $1 \cdot 10^{-2}\%$  (масс.) хлора. Преимущественно он сосредоточен во внеклеточной жидкости, участвует в образовании соляной кислоты, которая составляет 0,4 – 0,5% желудочного сока и ускоряет гидролиз белков, обеспечивает высокую активность протолитических ферментов и обладает бактерицидными свойствами. В организме человека содержится примерно 0,25% аниона хлора. Он необходим для поддержания нормальной жизнедеятельности, так как создаёт благоприятную среду для действия протолитических ферментов желудочного сока, влияет на электропроводность клеточных мембран, принимает участие в образовании буферной системы крови, водно-солевом обмене. Содержание соляной кислоты в желудочном соке отклоняется от нормы при различных заболеваниях, поэтому с диагностической целью следует определять её количество в желудочном соке.

Хлорид натрия наряду с другими солями обеспечивает поддержание осмотического давления в клетках организма на нужном уровне. В сутки человек потребляет до 10 г NaCl. Водный баланс организма поддерживается благодаря солевому обмену. При

повышенном содержании NaCl в организме вода удерживается в тканях, что может привести к развитию гипертонии и ускорению процесса склероза. В медицине хлор применяется в виде соединений с другими элементами.

NaCl применяют при недостаточной кислотности желудочного сока в каплях или в виде микстуры внутрь. NaCl в виде 0,9 % водного раствора (изотонический) вводится в организм для выравнивания и нормализации осмотического давления крови. KCl применяется при нарушении сердечного ритма, особенно в связи с интоксикацией сердечными гликозидами, когда происходит обеднение клеток миокарда ионами калия.

Хлор также входит в состав ряда препаратов алифатического ряда (снотворные средства). В ничтожных концентрациях он может служить противоядием: отравившемуся сероводородом дают нюхать хлорную известь. При этом происходит реакция окисления сероводорода до серы.

Токсичность хлора для микроорганизмов позволяет использовать его для уничтожения болезнетворных бактерий в питьевой водопроводной воде. С этой целью в 1 м<sup>3</sup> воды добавляют примерно 1,5 г хлора.

Бром при комнатной температуре – подвижная темно-бурая жидкость, которая, легко испаряясь, образует красно-белые пары с резким удушливым запахом, которые вызывают сильные ожоги кожи и раздражают глаза, слизистые оболочки дыхательных путей. Вдыхание его паров опасно. Органические соединения брома (бромацетон, бромбензилцианид), вызывающие сильное слезотечение (лакриматоры), применяются как отравляющие вещества раздражающего действия. В организм бром попадает с пищей (7,5 мг в сутки) и концентрируется в мягких тканях и крови. Главный источник брома в пище – поваренная соль (до 0,1% бромидов). В организме человека содержится  $1 \cdot 10^{-4}$ % (масс.) брома. Он принимает участие в биосинтезе половых гормонов и регулировании функции половых желез. Бром целительно действует на центральную нервную систему, усиливая процессы торможения, поэтому в медицине находят применение многие соли и органические соединения брома (карбромал, бромизовал, бромурал, бромитал, бромкамфора), оказывающие успокаивающее и снотворное действие.

NaBr или KBr усиливают процессы торможения в коре головного мозга и оказывают регулирующее влияние на функции центральной нервной системы. NH<sub>4</sub>Br также применяется при

нервных расстройствах как успокаивающее средство. По токсическому действию паров бром похож на хлор. Красно - бурый раствор брома в воде называется бромной водой.

В организме человека содержится  $1 \cdot 10^{-6}$  % (масс.) йода. Он играет важную роль в регулировании обмена веществ. В организме йод, главным образом, накапливается в щитовидной железе (15 мг общего количества – 25 мг). Йодом богаты лук и морская рыба. Он – обязательный компонент тироксина трийодтиронина- гормонов, вырабатываемых щитовидной железой. Длительное избыточное поступление йода в организм сначала тормозит функцию щитовидной железы и она резко сокращает продукцию гормонов, но затем активность её чрезмерно возрастает, что может привести к развитию тиреотоксикоза. Обычно этим заболеванием страдает население тех Местностей, в которых воздух, вода и пища содержит мало йода.

Йод оказывает противомикробное действие, его растворы используются для обработки ран, подготовки операционного поля и т.д. Всасываясь, он активно влияет на обмен веществ (в частности липидный и белковый), усиливает процесс диссимиляции, влияет на функцию щитовидной железы, участвуя в синтезе тироксина. Суточная потребность организма в йоде составляет около 200–220 мкг. Препараты йода применяются и в качестве отхаркивающих средств, наружно, как антисептические, раздражающие и отвлекающие средства при воспалительных и других заболеваниях кожи и слизистых оболочек; внутрь – при хронических воспалительных процессах дыхательных путей, для профилактики и лечения эндемического зоба, при фоническом отравлении ртутью и свинцом. Спиртовые растворы йода (5%, 10%) или йодную настойку используют наружно как антисептическое, раздражающее и отвлекающее средство при заболеваниях кожи и слизистых оболочек, внутрь для профилактики атеросклероза, лечения сифилиса. В полевых условиях йодом пользуются для обеззараживания воды. Растворимость в воде составляет всего 0,3 г/л, поэтому для получения йодной воды обычно в воде растворяется небольшое количество KI.

KI применяют при гипертиреозе, эндемическом зобе воспалительных заболеваниях дыхательных путей, глазных заболеваниях, бронхиальной астме, как вспомогательное средство при сифилисе. Таблетки на основе этого соединения используются для предупреждения эндемического зоба. KI часто назначается при отравлении солями ртути.

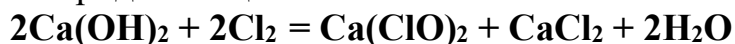
NaI применяют в тех случаях, что и KI. Кроме того, NaI (10% раствор) вводится внутривенно при поздних сифилитических изменениях зрительного нерва. Многие органические соединения йода (йодоформ, йодиол, сайодин) и его соли назначают при ревматизме, атеросклерозе, а также болезнях, вызванных нарушением обмена веществ. Изотоп  $^{132}\text{I}$  используется для диагностики функционального состояния щитовидной железы.

Соли AgBr и PbI<sub>2</sub> в качестве аэрозолей распыляются в облаках и искусственно вызывают дождь. AgI, как и AgBr, из-за своей светочувствительности применяется в кино, фото промышленности

Астат - твердое вещество металлического вида, самый тяжелый галоген. Он несколько менее летуч, чем йод, и проявляет металлические свойства. Биологическая его роль не выяснена. Известно только, что он избирательно накапливается в щитовидной железе, селезенке, легких и оказывает действия, аналогичные йоду.

Безводный перхлорат магния Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> жадно поглощает воду, образуя кристаллогидраты. Это один из наиболее сильных осушителей. Техническое название ангидрон. Он удобен тем, что после поглощения воды может быть вновь обезвожен нагреванием.

Действуя хлором на сухой гидроксид кальция получают смесь, называемую хлорной или белильной известью, которая состоит из гипохлорита и хлорида кальция.



Гипохлорит кальция используется как дезинфицирующее вещество (хлорная известь). Белильная известь – это белый порошок с резким запахом. Применяется для отбеливания тканей и бумаги, дезинфекции в медицине и дегазации в противохимической обороне. Окисляет хлорная известь потому, что входящий в её состав гипохлорит кальция взаимодействует во влажном воздухе с оксидом углерода.

+1 активный хлор обеспечивает дезинфицирующее свойство



хлорноватистая кислота далее разлагается с выделением активного кислорода (атомного). Активный кислород обесцвечивает краски (пигменты) и убивает микробы.



KCl –удобрение (калийная соль).

Раствор I<sub>2</sub> в водном растворе KI, I<sub>2</sub> + KI – раствор Люголя в медицине.

AgBr, AgCl, AgI – в фотографии.

**BaCl<sub>2</sub>** – ядовитое вещество для борьбы с вредителями с/х.

**CaCl<sub>2</sub>** – для осушения газов (образуется CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O), в медицине

**HgCl<sub>2</sub>** – сулема сильный яд разбавленные растворы используются для протравливания семян.

**AgBr** – в медицине для успокоения нервной системы.

Хлораты **NaClO<sub>3</sub>**, **Mg(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**, **Ca(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** – гербициды сильного действия, т. е. уничтожают все растения. В меньших дозах действуют как дефолианты.

**NaI**, **KI** отхаркивающие средства при заболеваниях дыхательных путей.

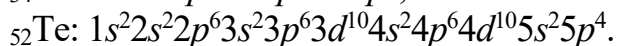
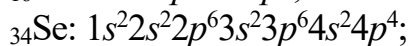
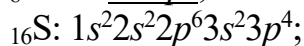
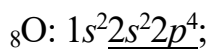
## ЛЕКЦИИ 5-6

### p-ЭЛЕМЕНТЫ VI А ГРУППЫ

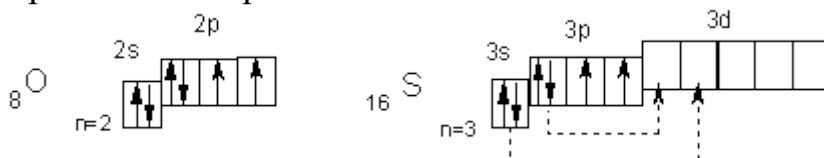
#### 2.1. Общая характеристика элементов

VI А группа: **O** (кислород), **S** (сера), **Se** (селен), **Te** (теллур) и **Po** (полоний – радиоактивный элемент). Общее название – **халькогены**.

Полные электронные формулы атомов халькогенов:

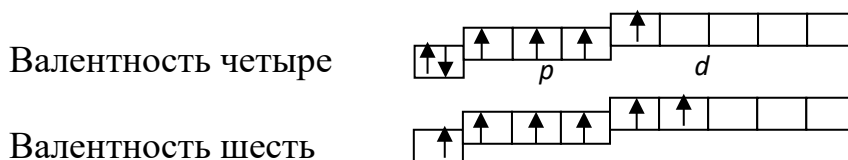


Сокращенная электронная конфигурация  $ns^2np^4$ . На внешнем электронном уровне атомов 6 электронов: две электронные пары и два неспаренных электрона:



До завершения внешней электронной оболочки атомам не хватает по два электрона, поэтому они проявляют в своих соединениях минимальную степень окисления **-2**. Кислород по электроотрицательности уступает только фтору. В соединениях с фтором он проявляет положительные степени окисления:  $\text{O}_2^{+1}\text{F}_2$ ,  $\text{O}^{+2}\text{F}_2$ . В пероксидах степень окисления кислорода равна -1:  $\text{H}_2\text{O}_2^{-1}$ ,  $\text{K}_2\text{O}_2^{-1}$ . Атомы серы, селена и теллура в соединениях с более электроотрицательными элементами проявляют положительные степени окисления **+2**, **+4**, **+6**.

Для кислорода, элемента 2-го периода, максимальная валентность равна четырем. Однако в соединениях чаще проявляется *валентность (II)*, в некоторых соединениях (*III*):  $\text{C}\equiv\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Начиная с серы в атомах халькогенов появляются *d*-подуровни, что повышает валентные возможности элементов:



Кислород – самый распространенный элемент на Земле. В виде простого вещества ( $\text{O}_2$ ) кислород входит в состав атмосферы (**~21%**)



по объему). В связанном виде кислород – составная часть воды, многих минералов и образуемых ими руд. Сера в природе встречается в самородном состоянии, в виде соединений с металлами – сульфидов: FeS<sub>2</sub>, PbS, HgS, ZnS.

Основные характеристики атомов халькогенов представлены в таблице 3.

Таблица 3 Основные характеристики атомов халькогенов

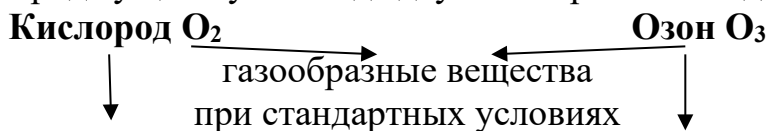
Характеристика	O	S	Se	Te
Электронная конфигурация	2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>
Ковалентный радиус атома, нм	0,066	0,104	0,114	0,132
	Увеличение →			
Радиус иона Э <sup>2-</sup> , нм	0,136	0,182	0,193	0,211
	Увеличение →			
Энергия ионизации I, эВ	13,62	10,36	9,75	9,01
	Уменьшение →			
Сродство к электрону, эВ	1,47	2,08	2,02	2
	← «уменьшение» →			
Относительная электроотрицательность	3,5	2,6	2,48	2,01
	Уменьшение →			
Содержание в земной коре W, %	47	0,05		

По мере роста заряда ядра атомов увеличивается радиус атомов и соответственно уменьшается энергия ионизации. Следовательно, сверху вниз по группе неметаллические свойства элементов халькогенов ослабевают, а металлические нарастают. Для халькогенов значения ковалентных радиусов больше, а энергии ионизации – меньше, чем для галогенов, расположенных в том же периоде. Сродство к электрону у атомов халькогенов достаточно высокое, что указывает на выраженные неметаллические свойства. Однако, сродство к электрону меньше, чем для галогенов того же периода. Для кислорода сродство к электрону меньше, чем для серы, что объясняется меньшими размерами атома кислорода и большим межэлектронным расталкиванием в нем.

Так как у халькогенов электроотрицательность ниже, чем у галогенов, ионный характер связей в бинарных соединениях выражен слабее. Ионный тип связи характерен для соединений со щелочными и щелочноземельными металлами: Na<sub>2</sub>S, CaO, BaS.

### Кислород

Кислород существует в виде двух аллотропных модификаций:



Без цвета и запаха, окислитель. Молекулярная кристаллическая решетка. Связь в молекуле ковалентная неполярная.

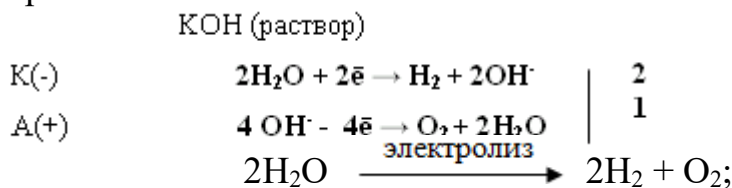
Синий, с резким запахом, ядовит, обладает большей окислительной способностью.

Озон O<sub>3</sub> – более сильный окислитель, чем O<sub>2</sub>, так как в процессе реакции молекулы O<sub>3</sub> распадаются с образованием атомарного кислорода.

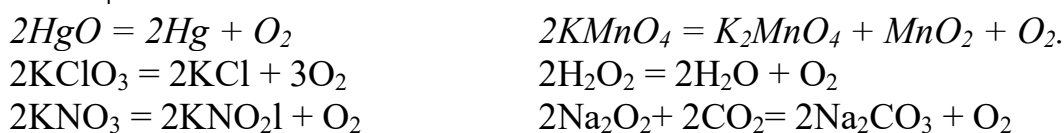
### Получение кислорода

а) **в промышленности** – 1) фракционная перегонка жидкого воздуха ( $t_{\text{кип}}(\text{O}_2) = -183^\circ\text{C}$ ),  $t_{\text{кип}}(\text{N}_2) = -196^\circ\text{C}$ );

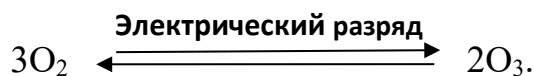
2) Электролизом водных растворов щелочей, который сводится к электролизу H<sub>2</sub>O. Щелочь необходима для электропроводности раствора.



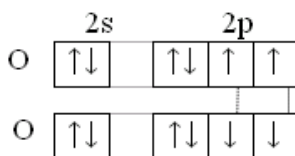
б) **в лаборатории** - прокалывание легко разлагающихся кислородсодержащих веществ, таких как H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KClO<sub>3</sub>, HgO, KNO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>:



Озон получают из кислорода под действием электрического разряда:

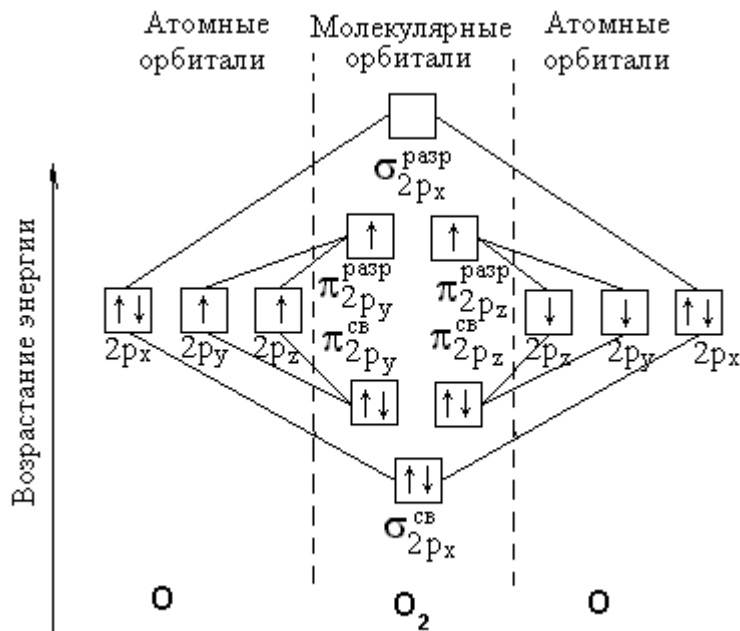


В соответствии с методом ВС порядок связи в молекуле O<sub>2</sub> = 2:



Неспаренные электроны отсутствуют. Однако жидкий кислород – обладает парамагнитными свойствами, втягивается в магнитное поле, значит, у него есть неспаренные электроны.

Более правильно объясняет строение молекулы O<sub>2</sub> метод молекулярных орбиталей (ММО):



Порядок связи (ПС) в молекуле кислорода и соответствующих ионов рассчитывается с учетом электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях.

$$ПС_{O_2} = \frac{6 - 2}{2} = 2$$

Два неспаренных электрона на π-разрыхляющих орбиталях обуславливают парамагнетизм молекулы кислорода.

Для молекулярных ионов:

	O <sub>2</sub> <sup>+</sup> ,	O <sub>2</sub> <sup>0</sup> ,	O <sub>2</sub> <sup>-</sup> ,	O <sub>2</sub> <sup>-2</sup>
ПС (кратность связи)	2,5	2	1,5	1

т.е. положительный молекулярный ион O<sub>2</sub><sup>+</sup> - самый прочный.

**Химические свойства кислорода.** Так как в молекуле кислорода довольно прочная двойная связь O=O, при обычных условиях кислород относительно неактивен. Активность его резко возрастает при повышении температуры. При нагревании кислород реагирует с большинством простых веществ. Исключение – инертные газы, галогены, благородные металлы (Ag, Au, Pt).

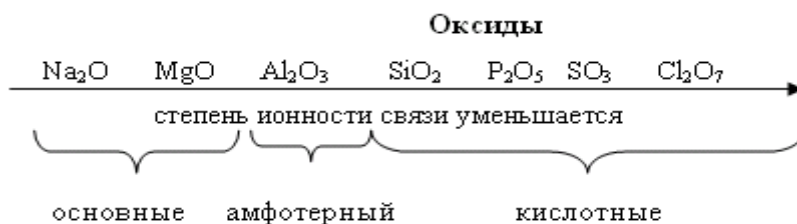
Реакции с кислородом обычно сопровождаются выделением большого количества тепла и света. Кислород во всех реакциях

выполняет функцию *окислителя*. *Горение* – быстро протекающая химическая реакция, при которой происходит окисление веществ с выделением тепла и света. Вещества могут гореть не только в атмосфере кислорода, но и в хлоре, фторе и др.

В природе протекают также процессы медленного окисления веществ кислородом. К таким процессам относятся *ржавление металлов, гниение, дыхание*.

#### Наиболее характерные реакции для кислорода:

Тип реакции	Пример
Окисление всех <b>металлов</b> , кроме Ag, Au, Pt. Наиболее активные металлы образуют пероксиды (Na), смесь пероксидов и надпероксидов (K, Rb, Cs)	$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3;$ $3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4;$ $2Na + O_2 = Na_2O_2;$ $K + O_2 = KO_2$
Окисление <b>неметаллов</b> , кроме галогенов и благородных газов	$S + O_2 = SO_2;$ $4P + 5O_2 = 2P_2O_5;$ $C + O_2 = CO_2;$ $2H_2 + O_2 = 2H_2O.$
Окисление <b>водородных соединений</b> металлов и неметаллов	$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O;$ $2H_2S + 3O_2 = 2SO_2 + 2H_2O$ $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O.$
Окисление <b>низших оксидов</b> и гидроксидов поливалентных металлов и неметаллов	$4FeO + O_2 = 2Fe_2O_3;$ $4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$ $4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$
Окисление <b>сульфидов</b> металлов	$2CuS + 3O_2 = 2CuO + 2SO_2;$ $4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$



#### Биогенная роль кислорода и озона

Кислород – очень распространенный элемент в природе и в силу возможного газообразного состояния таких молекул, как  $O_2$ ,  $O_3$ ,

$H_2O$ ,  $CO_2$ , способен к повсеместному присутствию (океан, атмосфера). Он является компонентом жизненно важной среды – воды, благодаря чему имеет первостепенное значение в процессе возникновения и развития жизни. Кислород окисляет водород, отщепляющийся от молекул пищевых продуктов, и таким образом служит источником жизненной энергии. Атомы кислорода способны образовывать «мостики» между другими атомами. Кислород может присоединяться к углеродному скелету, замещая атомы водорода и создавать тем самым особое многообразие органических соединений, которое зависит от форм замещения: гидроксильные, кетонные, альдегидные, карбоксильные группы, кислородные мостики и т. д. С биохимической точки зрения важно образование карбоксильных группировок в сочетании с группами –  $NH_2$ , которое характерно для молекул аминокислот.

Среди элементов-органогенов (C, O, H, N, P, S) кислород обладает наибольшим сродством к электрону, что приводит к повышению электронной плотности у атома кислорода. Существование одиночных (неспаренных) электронов в молекуле повышает реакционную и каталитическую способность органических молекул.

Общая массовая доля кислорода в организме человека составляет 62,43%. Организм взрослого человека в состоянии покоя потребляет 264 см<sup>3</sup> кислорода в минуту. Кислород имеет исключительно большое биологическое значение. Он является химическим элементом, от которого зависят многие химические и биохимические процессы, протекающие в организме, участвует во всех видах обмена веществ. Кислород необходим для одного из важнейших жизненных процессов – дыхания. Все реакции окисления – восстановления протекают при наличии кислорода. Кислород в количестве 21,5–23,5% входит в состав белков, а также витаминов, гормонов, ферментов и других биологически важных веществ. Фагоцитарные функции организма также связаны с наличием кислорода, так как снижение содержания кислорода в организме понижает его защитные свойства (влияние кислорода на иммуногенез). При совместном применении кислорода с угольной кислотой (карбоген) он возбуждает дыхательный и сосудодвигательный центры. Введенный в желудок, кислород отрицательно влияет на некоторые гельминты (аскариды, власоглав и т. д.). Кислород участвует в процессах разложения погибших животных и растений, при котором сложные органические

соединения превращаются в более простые вещества, поступающие снова в общий круговорот веществ в природе. Современная «кислородная» земная атмосфера пополняется кислородом, который выделяется в результате жизнедеятельности организмов на поверхности Земли, а также вследствие вулканической деятельности земных недр. Однако практически весь свободный кислород атмосферы имеет биологическое происхождение.

Имеются довольно надежные геологические и геохимические данные, свидетельствующие о том, что уже 3,5 млрд лет назад в земной атмосфере содержался кислород. Это значит, что жизнь на Земле должна была возникнуть задолго до того, как атмосфера стала богата кислородом, поскольку он является продуктом жизнедеятельности растений. Растения ежегодно поставляют в атмосферу Земли тонн кислорода.

В связи с широким биологическим спектром действия кислород и его соединения находят применение в медицине при лечении многих сердечно-сосудистых, инфекционных заболеваний, злокачественных опухолей и т. д.

Широкое применение во многих областях медицины нашли оксигено- и оксигенобаротерапия. Большую роль отводят снотворному действию кислорода, его способности восстанавливать активность угнетенных дыхательных ферментов, а также стимулирующему действию на центральную нервную систему. Кроме того, кислород применяется в медицине при заболеваниях, сопровождающихся кислородной недостаточностью (гипоксия), при заболеваниях дыхательных путей (отек легких, пневмония), при отравлениях оксидом углерода (II), синильной кислотой. В анестезиологии кислород применяется с ингаляционными наркотиками.

Радиоактивный кислород (период полураспада 123 с) служит для измерения содержания кислорода в органах, определения изменения его концентрации. С помощью кислорода-15 можно определять фармакологическое действие сосудорасширяющих лекарственных препаратов, уточнять их дозировку, регистрировать признаки «привыкания» к ним при длительном применении.

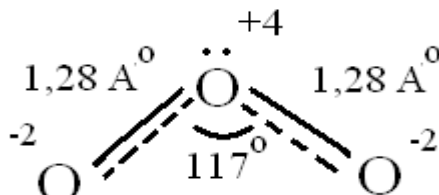
### **Озон**

Озон – сильнейший окислитель, окислительная способность обусловлена нестойкостью его молекул, которые при обычной температуре распадаются с образованием атомарного кислорода,

который активнее молекулы кислорода  $O_2$ , на этом и основано окислительное действие его.

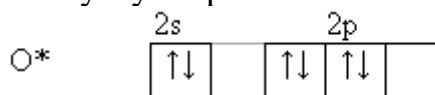


Молекула имеет угловое строение, существует в нескольких таутомерных формах:

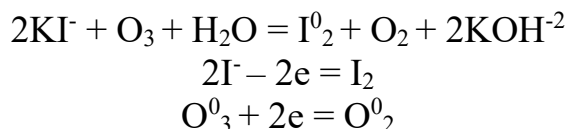


Связь трехцентровая (центральный атом  $O^{+4}$  находится в  $sp^2$ -гибридизации, связи его с двумя крайними атомами кислорода неравноценны, одна двойная, одна одинарная).

Две  $sp^2$ -гибридные орбитали образуют  $\sigma$ -связи, а 3-я гибридная орбиталь расположена перпендикулярно плоскости молекулы, образуя 3х-центровую 2х-электронную связь с крайними атомами кислорода. Предполагается что один из атомов кислорода находится в возбужденном состоянии и по донорно-акцепторному механизму пара электронов помещается на пустую орбиталь.



Качественная реакция на озон, крахмальная бумага, смоченная раствором  $KI$  синее в присутствии озона в результате выделения  $I_2$ , озон более сильный окислитель, чем  $O_2$  с ним эта реакция не протекает.



Земля окружена слоем озона, располагающегося на высоте 25 км от её поверхности. Он образуется за счёт поглощения кислородом ультрафиолетового излучения Солнца. Озоновый слой ограничивает поток ультрафиолетового излучения, падающего на землю. Увеличение интенсивности ультрафиолетового излучения, достигающего Земли, могло бы привести к возрастанию заболеваний раком кожи. Вызывает беспокойство возможное разрушение озонового слоя

выхлопными газами реактивных самолётов. Сейчас этот вопрос актуален и широко освещается в печати.

### Химические свойства O<sub>3</sub>

Как сильнейший растворитель, реагирует с большим количеством веществ достаточно энергично.

1. С металлами  $4Al + 4O_3 \rightarrow 2Al_2O_3 + 3O_2$
2. Со сложными веществами  $PbS + 2O_3 \rightarrow PbSO_4 + O_2$
3. Со щелочами  $2KOH + 7/3O_3 \rightarrow O_2 + 2KO_3 + H_2O$   
озонид калия

Кроме степени окисления +4, кислород может проявлять степень окисления +2 в соединении со фтором O<sup>+2</sup>F<sub>2</sub> и +1 O<sub>2</sub><sup>+1</sup>F<sub>2</sub>



### Биогенная роль озона

Озон является в биологическом отношении важнейшим физиологическим газом. Он обладает сильным бактерицидным действием и поэтому применяется для обеззараживания (озонирования) воды и дезинфекции воздуха. При вдыхании смеси воздуха с озоном (озонотерапия) улучшаются обмен веществ, работа почек, усиливаются защитные функции организма, улучшаются аппетит, сон и общее самочувствие. Поэтому озонотерапия применяется при многих заболеваниях сердца, почек, пищевого канала, кожи, при лечении туберкулеза и т. д.

Практическое применение озона основано на его сильном окисляющем и стерилизующем действии. Под действием озона погибают не только бактерии, но и грибковые образования и вирусы. Озонированным воздухом пользуются также для дезинфекции помещений (холодильных складов), устранения неприятных запахов (в курительных комнатах), кондиционирования воздуха и проведения некоторых других окислительных процессов.

Возможно также употребление озона внутрь в виде водного раствора этого газа в питьевой воде. Однако озон ядовит. Предельно допустимое его содержание в воздухе равно 10<sup>-5</sup>%. При этой концентрации хорошо ощущается его запах. Продолжительное пребывание в атмосфере с содержанием озона порядка 1 : 1000000 вызывает раздражительность, чувство усталости и головную боль. При более высоких концентрациях к этим симптомам добавляется тошнота, кровотечение из носа и воспаление глаз. В производственных условиях озон может образовываться всюду, где



происходят электрические разряды или действует коротковолновое излучение. Повышенное содержание озона обнаруживается, например, в рентгеновских кабинетах. В нижних слоях атмосферы содержание озона обычно находится в пределах  $10^{-7}$ – $10^{-6}\%$ .

Озон задерживает вредное для жизни ультрафиолетовое излучение Солнца и поглощает инфракрасное излучение Земли, препятствуя ее охлаждению. Поэтому озоновый слой играет важную роль в обеспечении жизни на Земле. В настоящее время обращается серьезное внимание на угрозу разрушения озонового слоя Земли некоторыми газообразными промышленными отходами, прежде всего различными сортами фреона, в состав которого входят фтор и хлор. Ежегодно около 10 миллионов тонн испарившегося фреона поступает в атмосферу и заносится на высоту 20–30 км, где он вступает в химическое взаимодействие с молекулами озона. Если в ближайшее время это не прекратится, то, как показывают расчеты, через несколько десятилетий толщина озонового слоя в атмосфере начнет ощутимо уменьшаться.

### Вода

**Вода ( $H_2O$ )** – самое распространенное вещество на Земле. Строение молекулы воды установлено экспериментально с большой точностью. Молекула воды имеет угловое строение в виде равнобедренного треугольника с атомом кислорода в вершине. Угол  $HOH = 104,5^\circ$ . Для объяснения строения воды используют концепцию  $sp^3$ -гибридизации орбиталей атома кислорода (рис.3.1). Электронная конфигурация валентной оболочки атома кислорода  $2s^2 2p^4$ . На внешнем электронном уровне у него находятся две неподделенные электронные пары и два неспаренных электрона. При образовании химических связей гибридизация подвергаются все четыре атомные орбитали кислорода. Атом кислорода расположен в центре неправильного тетраэдра, две неподделенные электронные пары кислорода

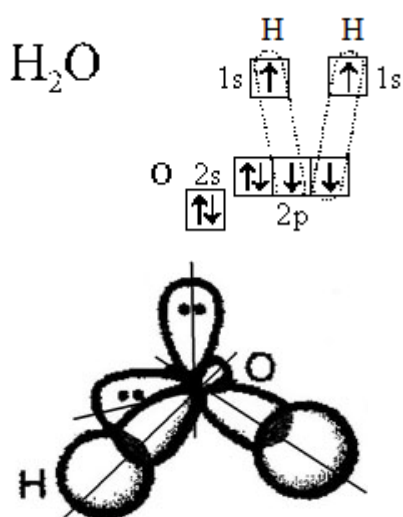


Рис.3.1. Строение воды

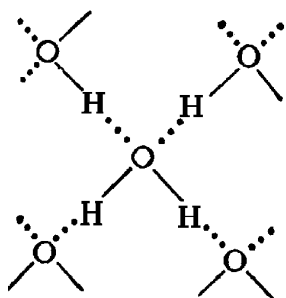


Рис.3. Образование водородных связей (...) в воде

занимают две вершины тетраэдра, а две другие заняты атомами водорода, что приводит к угловому строению молекулы воды. Валентный угол НОН  $104,5^\circ$  близок к теоретическому значению  $109^\circ 28'$ . Меньшее значение валентного угла объясняется расталкиванием между собой неподеленных пар электронов.

Связи Н-О сильно поляризованы, электроны связи Н-О смещены к более электроотрицательному атому кислорода. Поэтому атомы О приобретают избыточный отрицательный заряд, атомы Н – избыточные положительные заряды. Молекула воды полярна, поэтому  $H_2O$  является хорошим растворителем ионных и полярных веществ. Наличие избыточных зарядов на Н и О, а также неподеленных электронных пар у атома кислорода обуславливает образование между молекулами воды водородных связей (Рис.3).

**Физические свойства воды.** При обычных условиях вода - жидкость без вкуса и запаха. В тонком слое она бесцветна. При толщине более 2м вода приобретает голубоватый оттенок.

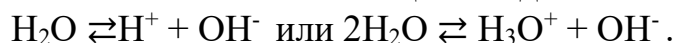
Соединение	$t_{кип}, ^\circ C$
$H_2O$	+100
$H_2S$	-60
$H_2Se$	-41
$H_2Te$	-2

Температура плавления  $0^\circ C$ , температура кипения  $+100^\circ C$ , что значительно выше, чем у  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2Te$ . Аномально высокие температуры плавления и кипения воды объясняются существованием водородных связей между молекулами.

У воды проявляется еще одна аномалия – аномалия плотности. Как правило, вещество в твердом агрегатном состоянии имеет большую плотность, чем в жидком. Вода в твердом агрегатном состоянии (лед) имеет меньшую плотность, чем жидкая вода.

При образовании водородных связей (рис.3) в алмазоподобной структуре льда образуются пустоты. Этим объясняется меньшая плотность льда. Плавление льда сопровождается частичным разрушением водородных связей и заполнением пустот молекулами воды. Плотность жидкой воды при  $P = 1,013 \cdot 10^5$  Па имеет максимальное значение  $1 \text{ г/см}^3$  при  $+4^\circ C$ . Выше этой температуры плотность воды опять начинает уменьшаться. Однако это уменьшение незначительно, при химических расчетах плотность жидкой воды принимается равной  $1 \text{ г/см}^3$ .

Чистая вода имеет незначительную электропроводность, которую можно объяснить самоионизацией воды:



▲  
(Ион гидроксония)

В чистой воде при стандартной температуре концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов:

$$C(H^+) = C(OH^-) = 10^{-7} \text{ моль/л; } pH \text{ чистой воды при } 25^\circ C = 7.$$

### Химические свойства воды

Тип реакции	Пример
Взаимодействие со щелочными и щелочноземельными металлами	$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2;$
При высокой температуре с некоторыми другими металлами (Mg, Fe, Zn)	$Mg + 2H_2O \xrightarrow{t^\circ} Mg(OH)_2 + H_2$ $3Fe + 4H_2O \xrightarrow{t^\circ} Fe_3O_4 + 4H_2$
С Al и Zn в присутствии щелочей	$2Al + 6H_2O + 2NaOH = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2$
С некоторыми неметаллами	$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HClO + HCl;$ $2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2;$ $C + H_2O \xrightarrow{t^\circ} CO + H_2$
С Si в присутствии щелочей	$Si + 2H_2O + 2NaOH = Na_2SiO_3 + 2H_2$
Со сложными веществами	$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$ $P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$ $KH + H_2O = KOH + H_2$ $Na_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons NaHCO_3 + NaOH$ $Ca_3P_2 + H_2O = Ca(OH)_2 + 2PH_3$ $Ca_2Si + H_2O = Ca(OH)_2 + SiH_4$

### Биогенные свойства воды

Организм человека почти на 70% состоит из воды. Вода – прежде всего растворитель, в среде которого протекают все элементарные акты жизнедеятельности. К тому же вода – продукт и субстрат энергетического метаболизма в живой клетке. Образно говоря, вода – это арена, на которой разыгрывается действие жизни и участник основных биохимических превращений.

Известно что вода присутствует во всех частях нашего организма, хотя например в коре мозга её 85%, в коже 72%, в зубной эмали всего лишь 3%. Это свидетельствует о том, что в наиболее интенсивно работающих органах содержится большее число воды.

Некоторая часть воды в организме может более или менее прочно связываться с растворёнными в ней веществами и с поверхностью биополимерных макромолекул с помощью как водородных связей, так и сил ион-дипольного взаимодействия. Это

может приводить к заметному изменению конфигурации, эффективных размеров и весов тех или иных частиц, участвующих в реакции, и в некоторых случаях к существенной модификации их свойств. Например, оказывается, что натриевые каналы нервных клеток, имеющие диаметр около 0,5 нм, практически недоступны для прохождения по ним ионов калия, хотя диаметр самого иона  $K^+$  равен 0,26 нм. В действительности ион  $K^+$  гидратирован и, следовательно, для расчёта его эффективных размеров к диаметру  $K^+$  следует прибавить диаметр молекулы воды 0,28 нм. В итоге комплексный ион  $[K \cdot H_2O]^+$  диаметром почти 0,6 нм сквозь натриевый канал пройти не может, тогда как гидратированный ион  $[Na \cdot H_2O]^+$  диаметром около 0,47 нм свободно диффундирует через этот канал.

Другим примером изменения размеров биологического субстрата может быть молекула ДНК. В частности известно, что на каждый нуклеотид макромолекулы приходится около 50 молекул воды, связанных с ДНК. В общей сложности водная плёнка ДНК увеличивает эффективный диаметр цилиндрической макромолекулы ДНК с 2 нм в безводном состоянии до 2,9 нм в водном растворе, что чрезвычайно важно, например, при считывании с неё информации.

Вода – уникальное вещество и все её аномальные свойства: высокая температура кипения, значительная растворяющая и диссоциирующая способность, малая теплопроводность, высокая теплота испарения и другие обусловлены строением её молекулы и пространственной структурой.

У отдельно взятой молекулы воды есть качество, которое проявляется только в присутствии других молекул: способность образовывать водородные мостики между атомами кислорода двух оказавшихся рядом молекул, так, что атом водорода располагается на отрезке, соединяющем атомы кислорода. Свойство образовывать такие мостики обусловлено наличием особого межмолекулярного взаимодействия, в котором существенную роль играет атом водорода. Это взаимодействие называется водородной связью.

Каждая из присоединённых к данной молекуле воды сама способна к присоединению дальнейших молекул. Этот процесс можно называть «полимеризацией». Если только одна из двух возможных связей участвует в присоединении следующей молекулы, а другая остаётся вакантной, то «полимеризация» приведёт к образованию либо зигзагообразной цепи, либо замкнутого кольца. Наименьшее кольцо, по-видимому, может состоять из четырёх молекул, но величина угла  $90^\circ$  делает водородные связи крайне напряжёнными.

Практически ненапряжёнными должны быть пятизвенные кольца (угол  $108^\circ$ ), а шестизвенные (угол  $120^\circ$ ), также как и семизвенные – напряжённые.

Рассмотрение реальных структур гидратов показывает, что, действительно, наиболее устойчиво шестизвенное кольцо, найденное в структурах льдов. Плоские кольца являются привилегией клатратных гидратов, причём во всех известных структурах чаще всего встречаются плоские пятизвенные кольца из молекул воды. Они, как правило, чередуются во всех структурах клатратных гидратов с шестизвенными кольцами, очень редко с четырёхзвенными, а в одном случае – с плоским семизвенным.

В целом структура воды представляется как смесь всевозможных гидратных структур, которые могут в ней образоваться. В прикладном аспекте это, например, имеет важное значение для понимания действия лекарственных веществ. Как было показано Л. Полингом структурированная клатратная форма воды в межсинаптических образованиях мозга обеспечивает, с одной стороны, передачу импульсов с нейрона на нейрон, а, с другой стороны при попадании в эти участки наркотического вещества такая передача нарушается, то есть наблюдается явление наркоза. Гидратация некоторых структур мозга является одной из основ реализации действия наркотических анальгетиков (морфина).

### **Биологическое значение воды**

Вода как растворитель. Вода – превосходный растворитель для полярных веществ. К ним относятся ионные соединения, такие как соли, у которых заряженные частицы (ионы) диссоциируют в воде, когда вещество растворяется, а также некоторые неионные соединения, например сахара и простые спирты, в молекуле которых присутствуют заряженные (полярные) группы ( $-OH$ ).

Результаты многочисленных исследований строения растворов электролитов свидетельствуют, что при гидратации ионов в водных растворах основную роль играет ближняя гидратация – взаимодействие ионов с ближайшими к ним молекулами воды. Большой интерес представляет выяснение индивидуальных характеристик ближней гидратации различных ионов, как степени связывания молекул воды в гидратных оболочках, так и степени искажения в этих оболочках тетраэдрической льдоподобной структуры чистой воды – связи в молекуле изменяются на неполный угол. Величина угла зависит от иона.

Когда вещество растворяется, его молекулы или ионы получают возможность двигаться более свободно и, соответственно, его реакционная способность возрастает. По этой причине в клетке большая часть химических реакций протекает в водных растворах. Неполярные вещества, например липиды, не смешиваются с водой и потому могут разделять водные растворы на отдельные компартменты, подобно тому, как их разделяют мембраны. Неполярные части молекул отталкиваются водой и в её присутствии притягиваются друг к другу, как это бывает, например, когда капельки масла сливаются в более крупные капли; иначе говоря, неполярные молекулы гидрофобны. Подобные гидрофобные взаимодействия играют важную роль в обеспечении стабильности мембран, а также многих белковых молекул, нуклеиновых кислот и других субклеточных структур. Присущие воде свойства растворителя означают также, что вода служит средой для транспорта различных веществ. Эту роль она выполняет в крови, в лимфатической и экскреторных системах, в пищеварительном тракте и во флоэме и ксилеме растений.

**Большая теплоёмкость.** Удельной теплоёмкостью воды называют количество теплоты в джоулях, которое необходимо, чтобы поднять температуру 1 кг воды на 1°C. Вода обладает большой теплоёмкостью (4,184 Дж/г). Это значит, что существенное увеличение тепловой энергии вызывает лишь сравнительно небольшое повышение её температуры. Объясняется такое явление тем, что значительная часть этой энергии расходуется на разрыв водородных связей, ограничивающих подвижность молекул воды. Большая теплоёмкость воды сводит к минимуму происходящие в ней температурные изменения. Благодаря этому биохимические процессы протекают в меньшем интервале температур, с более постоянной скоростью и опасность нарушения этих процессов от резких отклонений температуры грозит им не столь сильно. Вода служит для многих клеток и организмов средой обитания, для которой характерно довольно значительное постоянство условий.

**Большая теплота испарения.** Скрытая теплота испарения есть мера количества тепловой энергии, которую необходимо сообщить жидкости для её перехода в пар, то есть для преодоления сил молекулярного сцепления в жидкости. Испарение воды требует довольно значительных количеств энергии (2494 Дж/г). Это объясняется существованием водородных связей между молекулами

воды. Именно в силу этого температура кипения воды – вещества со столь малыми молекулами – необычно высока.

Энергия, необходимая молекулам воды для испарения, черпается из их окружения. Таким образом, испарение сопровождается охлаждением. Это явление используется у животных при потоотделении, при тепловой одышке у млекопитающих или у некоторых рептилий (например, у крокодилов), которые на солнцепёке сидят с открытым ртом; возможно, оно играет заметную роль и в охлаждении транспирирующих листьев.

Большая теплота плавления. Скрытая теплота плавления есть мера тепловой энергии, необходимой для расплавления твёрдого вещества (льда). Воде для плавления (таяния) необходимо сравнительно большое количество энергии. Справедливо и обратное: при замерзании вода должна отдать большое количество тепловой энергии. Это уменьшает вероятность замерзания содержимого клеток и окружающей их жидкости. Кристаллы льда особенно губительны для живого, когда они образуются внутри клеток.

Плотность и поведение воды вблизи точки замерзания. Плотность воды (максимальна при  $+4^{\circ}\text{C}$ ) от  $+4$  до  $0^{\circ}\text{C}$  понижается, поэтому лёд легче воды и в воде не тонет. Вода – единственное вещество, обладающее в жидком состоянии большей плотностью, чем в твёрдом, так как структура льда более рыхлая, чем структура жидкой воды. Поскольку лёд плавает в воде, он образуется при замерзании сначала на её поверхности и лишь под конец в придонных слоях. Если бы замерзание прудов шло в обратном порядке, снизу вверх, то в областях с умеренным или холодным климатом жизнь в пресноводных водоёмах вообще не могла бы существовать. То обстоятельство, что слои воды, температура которых упала ниже  $4^{\circ}\text{C}$ , поднимаются вверх, обуславливает перемешивание воды в больших водоёмах. Вместе с водой циркулируют и находящиеся в ней питательные вещества, благодаря чему водоёмы заселяются живыми организмами на большую глубину.

После проведения ряда экспериментов было установлено, что связанная вода при температуре ниже точки замерзания не переходит в кристаллическую решётку льда. Это энергетически невыгодно, так как вода достаточно прочно связана с гидрофильными участками растворённых молекул. Это находит применение в криомедицине.

Большое поверхностное натяжение и когезия. Когезия – это сцепление молекул физического тела друг с другом под действием сил притяжения. На поверхности жидкости существует поверхностное

натяжение – результат действующих между молекулами сил когезии, направленных внутрь. Благодаря поверхностному натяжению жидкость стремится принять такую форму, чтобы площадь её поверхности была минимальной (в идеале – форму шара). Из всех жидкостей самое большое поверхностное натяжение у воды ( $7,6 \cdot 10^{-4}$  Н/м). Значительная когезия, характерная для молекул воды, играет важную роль в живых клетках, а также при движении воды по сосудам ксилемы в растениях. Многие мелкие организмы извлекают для себя пользу из поверхностного натяжения: оно позволяет им удерживаться на воде или скользить по её поверхности.

Вода как реагент. Биологическое значение воды определяется и тем, что она представляет собой один из необходимых метаболитов, то есть участвует в метаболических реакциях. Вода используется, например, в качестве источника водорода в процессе фотосинтеза, а также участвует в реакциях гидролиза.

Особенности талой воды. Уже небольшое нагревание (до 50–60°C) приводит к денатурации белков и прекращает функционирование живых систем. Между тем охлаждение до полного замерзания и даже до абсолютного нуля не приводит к денатурации и не нарушает конфигурацию системы биомолекул, так что жизненная функция после оттаивания сохраняется. Это положение очень важно для консервирования органов и тканей предназначенных для пересадки. Как указывалось выше, вода в твёрдом состоянии имеет другую упорядоченность молекул, чем в жидком и после замерзания и оттаивания приобретает несколько иные биологические свойства, что послужило причиной применения талой воды с лечебной целью. После оттаивания вода имеет более упорядоченную структуру, с зародышами клатратов льда что позволяет ей взаимодействовать с биологическими компонентами и растворёнными веществами, например с другой скоростью. При употреблении талой воды в организм попадают мелкие центры льдоподобной структуры, которые в дальнейшем могут разрастись и перевести воду во льдоподобное состояние и тем самым произвести оздоравливающее действие.

Информационная роль воды. При взаимодействии молекул воды со структурными компонентами клетки могут образовываться не только вышеописанные пяти-, шести- и т. д. компонентные структуры, но и трёхмерные образования могут образовываться додекаэдральные формы, которые могут обладать способностью к образованию цепочечных структур, связанных общими пятиугольными сторонами. Подобные цепочки могут существовать и в виде спиралей, что делает



возможным реализацию механизма протонной проводимости по этому универсальному токопроводу. Следует также учесть данные С. В. Зенина (1997 г.), что молекулы воды в таких образованиях могут взаимодействовать между собой по принципу зарядовой комплементарности, то есть посредством дальнего кулоновского взаимодействия без образования водородных связей между гранями элементов, что позволяет рассматривать структурированное состояние воды в виде исходной информационной матрицы. Такая объёмная структура имеет возможность переориентироваться, в результате чего происходит явление «памяти воды», так как в новом состоянии отражено кодирующее действие введённых веществ или других возмущающих факторов. Известно, что такие структуры существуют непродолжительное время, но в случае нахождения внутри додекаэдра кислорода или радикалов происходит стабилизация таких структур.

В прикладном аспекте возможности «памяти воды» и передачи информации посредством структурированной воды объясняют действие гомеопатических средств и акупунктурных воздействий.

Как уже говорилось, все вещества при растворении в воде образуют гидратные оболочки и поэтому каждой частице растворённого вещества соответствует конкретная структура гидратной оболочки. Встряхивание такого раствора приводит к схлопыванию микропузырьков с диссоциацией молекул воды и образованию протонов, стабилизирующих такую воду, которая приобретает излучательные свойства и свойства памяти, присущие растворённому веществу. При дальнейшем разведении этого раствора и встряхивании образуются всё более длинные цепи – спирали и в 12-сотенном разведении уже нет самого вещества, но сохраняется память о нём. Введение этой воды в организм передаёт эту информацию в структурированные компоненты воды биологических жидкостей, которая передаётся структурным компонентам клеток. Таким образом, гомеопатический препарат действует прежде всего информационно. Добавление спирта в процессе приготовления гомеопатического средства удлиняет устойчивость во времени структурированной воды.

Не исключено, что спиралеобразные цепи структурированной воды являются возможными компонентами переноса информации из биологически активных точек (точек акупунктуры) на структурные компоненты клеток определённых органов.

### **Окислительно-восстановительная двойственность пероксида водорода**

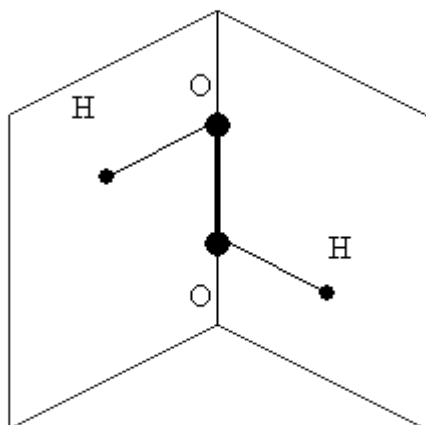


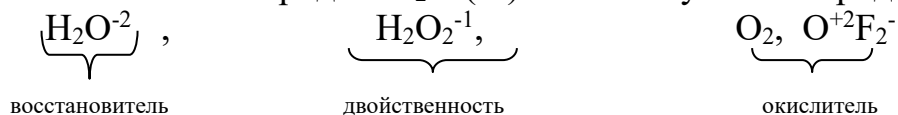
Рис.5. Строение пероксида водорода

Строение перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  показано на рис.5. Молекула  $\text{H}_2\text{O}_2$  неплоская, имеет строение  $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$  с  $\sigma$ -связью  $\text{O}-\text{O}$  на ребре и  $\sigma$ -связями  $\text{H}-\text{O}$  на плоскостях двугранного угла. Степень окисления кислорода равна  $-1$ , валентность атома  $\text{O}$  равна 2. Группу  $-\text{O}-\text{O}-$  называют **пероксогруппой**.

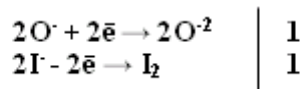
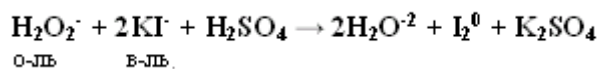
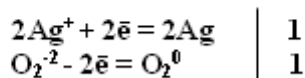
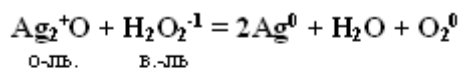
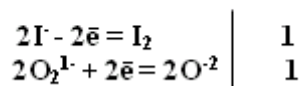
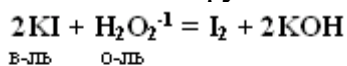
Пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  - бесцветная жидкость, неограниченно смешивается с водой. На свету и под действием катализаторов ( $\text{MnO}_2$ ) легко разлагается (при нагревании - со взрывом):

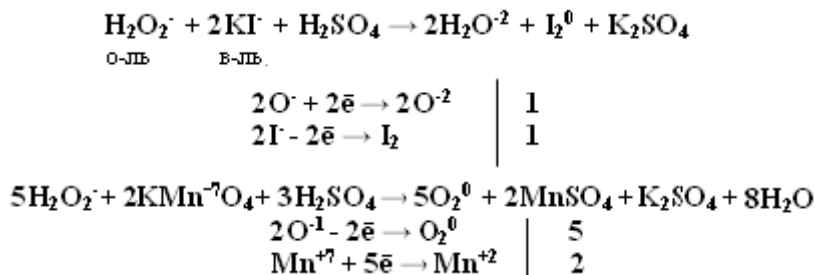


Степень окисления кислорода  $-1$  - промежуточное значение между степенью окисления кислорода в  $\text{H}_2\text{O}$  ( $-2$ ) и в молекуле кислорода ( $0$ )



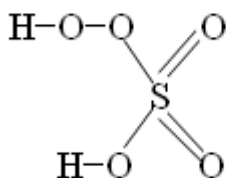
т.е.  $\text{H}_2\text{O}_2$  проявляет свойства **и окислителя и восстановителя**. С сильными восстановителями выступает в роли **окислителя, при этом восстанавливается до воды**. В приведенных ниже реакциях перекись водорода выступает в двойственной функции



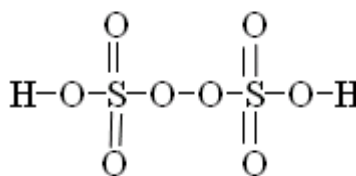


С сильными окислителями перекись водорода – **восстановитель, окисляется до свободного кислорода.**

Производные  $\text{H}_2\text{O}_2$  надкислоты и надоснования (пероксосоединения). Обязательно наличие пероксидной цепочки (–O–O–). Надкислоты получают при замещении водорода в молекуле  $\text{H}_2\text{O}_2$  на кислотные радикалы.



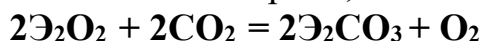
моноадсерная  
 $\text{H}_2\text{SO}_5$   
(пероксомоносерная)



динадсерная  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$   
(пероксодисерная)

При замене одного атома водорода на металл получаем надоснования  $\text{K-O-OH}$ , можно рассматривать как кислые соли пероксида водорода называют гидропероксидами.  $\text{KO}_2\text{H}$ .

Важнейшее применение  $\text{Na}_2\text{O}_2$  и  $\text{K}_2\text{O}_2$  основано на реакции регенерации кислорода, чаще всего в замкнутых помещениях (подводные лодки, летательные аппараты, батискафы):



## Сера

Сера – типичный неметалл, неметаллические свойства серы выражены слабее, чем у кислорода. При стандартных условиях простое вещество сера представляет собой порошок или кристаллы желтого цвета.

**Аллотропные модификации серы.** Существование аллотропных модификаций серы связано с её способностью образовывать устойчивые гомоцепи –S–S–. Устойчивость цепей объясняется тем, что связи –S–S– оказываются прочнее, чем связь S=S в молекуле  $\text{S}_2$ .

Гомоцепи серы имеют зигзагообразную форму, поскольку в их образовании принимают участие электроны взаимно перпендикулярных *p*-орбиталей.

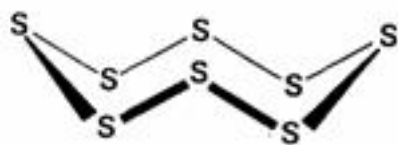


Рис.4. Строение молекулы ромбической серы

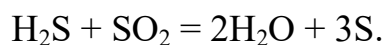
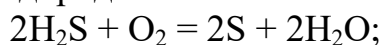
Существует три аллотропные модификации серы: ромбическая, моноклинная и пластическая. Ромбическая и моноклинная модификации построены из циклических молекул S<sub>8</sub>. При комнатной температуре устойчива ромбическая сера. Молекула S<sub>8</sub>

имеет форму короны (рис.4).

### Химические свойства серы

Тип реакции	Пример
<b>Взаимодействие с металлами</b>	$2K + S = K_2S$ $Cu + S = CuS$ $Hg + S = HgS$ (комнатная температура)
<b>С неметаллами</b>	$C + 2S = CS_2$ $2P + 5S = P_2S_5$ $S + 3F_2 = SF_6$
<b>С водородом</b>	$H_2 + S = H_2S$
<b>С кислородом</b>	$S + O_2 = SO_2$
Со сложными веществами	$S + 2HNO_3 = 2NO + H_2SO_4$ $S + 2H_2SO_4(\text{конц.}) = 3SO_2 + 2H_2O$ $S + K_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t^\circ} K_2SO_4 + Cr_2O_3$ $3S + 6KOH = K_2S^{+4}O_3 + 2K_2S^{-2} + 3H_2O$

В промышленности серу в основном получают выплавкой ее из самородных месторождений. Менее используются способы, основанные на окислении промышленных газов, содержащих сероводород:



**Сероводород H<sub>2</sub>S** – ковалентное соединение. В отличие от воды молекулы сероводорода не образуют между собой водородных связей. Атом серы менее электроотрицательный, чем атом кислорода, имеет больший размер и, как следствие, меньшую плотность заряда. Валентный угол HSH составляет 92°, что свидетельствует об отсутствии гибридизации орбиталей атомов серы.

**Физические свойства.** При обычных условиях сероводород – бесцветный газ, с сильным характерным запахом тухлых яиц.  $t_{пл}$

= -86°C,  $t_{\text{кип}} = -60^\circ\text{C}$ , плохо растворим в воде. Очень ядовит. В природе выделяется в составе вулканических газов, образуется при гниении растительных и животных организмов.  $\text{H}_2\text{S}$  хорошо растворим в спирте, несколько хуже в воде, придавая раствору слабокислый характер. При растворении в воде образует слабую двухосновную сероводородную кислоту. Диссоциация сероводородной кислоты протекает обратимо и ступенчато:



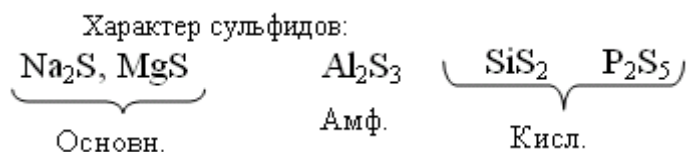
Образует средние (сульфиды) и кислые (гидросульфиды) соли.

Сероводородной кислоте присущи все свойства слабых кислот. Как двухосновная, кислота образует два типа солей – *сульфиды* ( $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{CuS}$ ) и *гидросульфиды* ( $\text{NaHS}$ ). Гидросульфиды, сульфиды щелочных и щелочно-земельных металлов хорошо растворимы в воде, сульфиды тяжелых металлов практически нерастворимы.

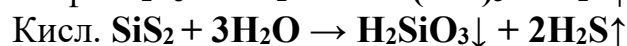
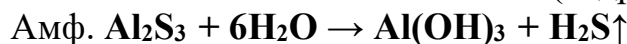
#### Получение $\text{H}_2\text{S}$ и сульфидов

$\text{H}_2\text{S}$ в промышленности прямым синтезом	$\text{H}_2 + \text{S} = \text{H}_2\text{S}$
$\text{H}_2\text{S}$ в лаборатории	$\text{FeS} + 2\text{HCl}(\text{конц.}) = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$ $4\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = 4\text{CaSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}$
<b>Сульфиды:</b> взаимодействие простых веществ	$\text{Fe} + \text{S} = \text{FeS}$
<b>Из растворов солей</b> по реакции ионного обмена	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S} = \text{PbS} \downarrow + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$

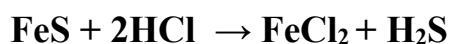
На примере элементов III периода показан характер сульфидов – кислотные, основные, амфотерные.



Различно реагируют с  $\text{H}_2\text{O}$ . Основные соли гидролизуются



1. Большинство сульфидов малорастворимы в воде, растворимы в кислотах:



2. Некоторые нерастворимы в разбавленных кислотах, но реагируют с окислителями:

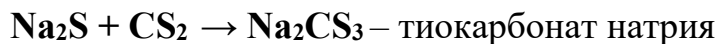


вост. ок.

3. Растворяются в растворах сульфидов щелочных металлов

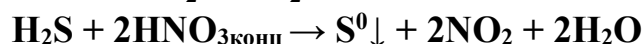
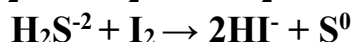
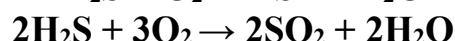
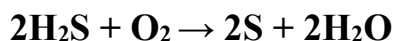
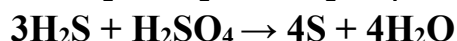


4. Сплавление различных по природе сульфидов также приводит к растворению.



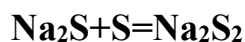
Сероводород

$\text{H}_2\text{S}$  и сульфиды могут окисляться до S,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$

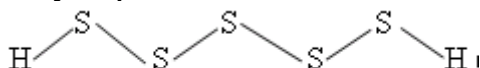


**Сульфаны (полисульфиды водорода)**

Т. к. связь S-S прочна, то существуют полисульфиды водорода (сульфаны):  $\text{H}_2\text{S}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}_4$  и т. д. В воде сульфаны проявляют свойства более сильных кислот, чем  $\text{H}_2\text{S}$ , поэтому гидролизуются меньше. А их соли полисульфиды используются, как пестициды.



Они имеют зигзагообразные цепи. Сульфаны – это жёлтые, вязкие жидкости с резким запахом, растворимые в растворах щелочей с образованием полисульфидов щелочных металлов.



Сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов не окрашены, сульфиды других металлов имеют характерную окраску, например, сульфиды меди (II), никеля и свинца – черные, кадмия, индия, олова – желтые, сурьмы – оранжевый. Осаждение из раствора характерно окрашенных сульфидов металлов с очень малой растворимостью используют как **качественные реакции**.

Сероводород и сульфиды - **типичные восстановители**.

**Химические свойства  $\text{H}_2\text{S}$  и сульфидов:**

Тип реакции	Пример
Разлагается при нагревании	$\text{H}_2\text{S} \xrightarrow{t^\circ} \text{S} + \text{H}_2$

С неметаллами	$H_2S + I_2 = S\downarrow + 2HI$
Со щелочами	$H_2S + 2KOH = K_2S + 2H_2O$ $H_2S + KOH = KHS + H_2O$
С кислородом	$2H_2S + 3O_2 = 2SO_2 + 2H_2O$ $2H_2S + O_2(\text{недостаток}) = 2S + 2H_2O$ $2ZnS + O_2(\text{недостаток}) = 2ZnO + S$
Со сложными веществами	$H_2S + 2HNO_3(\text{конц.}) = S\downarrow + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$ $MnS(\text{т}) + 8HNO_3(\text{конц.}) = MnSO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$ $H_2S + CuSO_4 = CuS\downarrow + H_2SO_4$ $H_2S + 2NH_3 = (NH_4)_2S$

Сероводород используют для получения серы, неорганических и органических серосодержащих соединений.

### Оксид серы (IV)

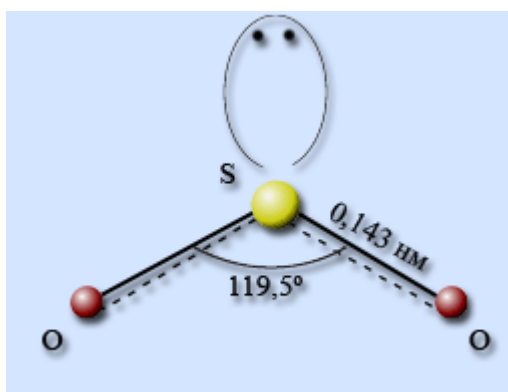
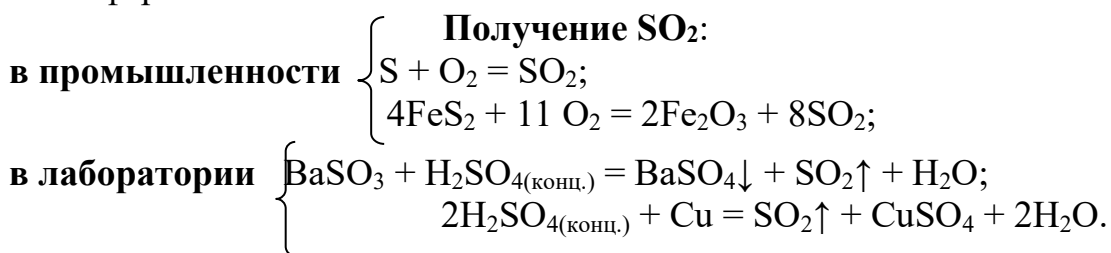


Рис.3.4. Структура  $SO_2$

**Строение молекулы  $SO_2$ .** Атом серы находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, форма расположения орбиталей – правильный треугольник, форма молекулы – угловая. На атоме серы имеется неподеленная электронная пара. Валентный угол составляет  $119,5^\circ$  (рис.3.4).

**Физические свойства.** При обычных условиях оксид серы(IV) или *сернистый газ* – бесцветный газ с резким удушливым запахом, температура плавления  $-75^\circ C$ , температура кипения  $-10^\circ C$ . Хорошо растворим в воде, при  $20^\circ C$  в 1 объеме воды растворяется 40 объемов сернистого газа. Токсичный газ.  $SO_2$  – один из основных промышленных источников загрязнения атмосферы.



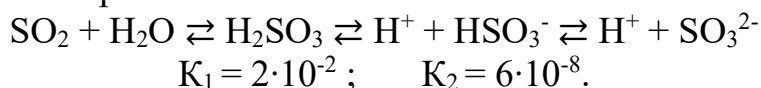
### Химические свойства $SO_2$

Тип реакции	Примеры
$SO_2$ - окислитель	$SO_2 + H_2S = S + H_2O$ $SO_2 + C = S + CO_2$

SO <sub>2</sub> - восстановитель	$\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{кат.}, t^\circ} \text{SO}_3$ $\text{SO}_2 + \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HBr}$ $\text{SO}_2 + 2\text{HNO}_3_{\text{конц}} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}_2 \uparrow$
SO <sub>2</sub> – кислотный оксид	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3$ $\text{SO}_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_2 + \text{CaO} \xrightarrow{t^\circ} \text{CaSO}_3$

При окислении SO<sub>2</sub> в присутствии катализатора образуется оксид серы (VI). Оба оксида серы (SO<sub>2</sub> и SO<sub>3</sub>) – типичные кислотные оксиды. Растворяясь в воде, образуют соответствующие им гидроксиды – кислоты H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Сернистая кислота H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>** не получена в свободном состоянии. Сернистой кислотой называют раствор SO<sub>2</sub> в воде. При растворении устанавливаются равновесия:



H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> – двухосновная слабая кислота, разлагающаяся в момент получения:



При записи уравнений с участием сернистой кислоты ее формулу представляют в виде SO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> образует средние соли (сульфиты) и кислые соли (гидросульфиты):



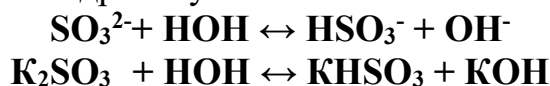
При нагревании сульфиты диспропорционируют:



Сульфиты взаимодействуют с серой:



Подвергаются гидролизу

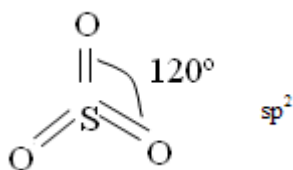


SO<sub>2</sub> – один из основных источников загрязнения атмосферы, менее токсичен, чем H<sub>2</sub>S.

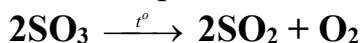
SO<sub>3</sub> – ангидрид H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Бесцветная жидкость в интервале температур

16°C < t < 42°C, затвердевает при t < 16°C, в газовой фазе при t > 42°C, t<sub>кип</sub> = +45°C, ядовит, молекула имеет sp<sup>2</sup>-гибридизацию атомных орбиталей серы, форму плоского треугольника, угол между связями - 120°.

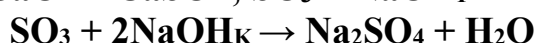
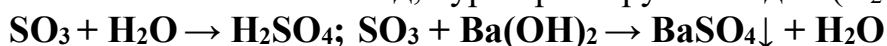




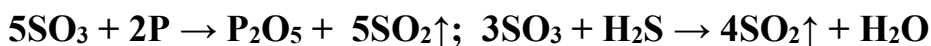
В виде молекул  $\text{SO}_3$  существует только в газовой фазе, хорошо полимеризуется в жидком состоянии – циклический тример  $(\text{SO}_3)_3$ , в кристаллическом состоянии  $(\text{SO}_3)_n$  – зигзагообразные цепи. Атомные орбитали серы в полимерных соединениях находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизация, связи направлены к вершинам тетраэдра. Термически неустоек, при  $t > 700^\circ$  разлагается:



$\text{SO}_3$  – типичный кислотный оксид, бурно реагирует с водой ( $\text{H}_2\text{O}$ )



Степень окисления серы  $\text{S}^{+6}$  (высшая) – поэтому  $\text{SO}_3$  сильнейший окислитель



В технике  $\text{SO}_3$  получают окислением  $\text{SO}_2$  в присутствии катализатора (Pt, оксиды ванадия)

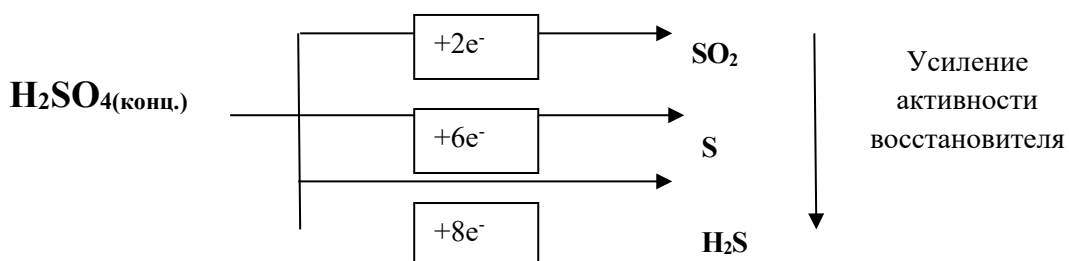


### Серная кислота $\text{H}_2\text{SO}_4$

<p><b>Физические свойства:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Бесцветная маслообразная жидкость</li> <li>- Очень гигроскопичная</li> <li>- Неограниченно смешивается с водой, процесс растворения сильно экзотермичен</li> <li>- При нагревании выше <math>296^\circ\text{C}</math> начинает разлагаться на <math>\text{SO}_3</math> и <math>\text{H}_2\text{O}</math>.</li> </ul>		<p><b>Синтез в промышленности</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Получение <math>\text{SO}_2</math>: <math>\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2</math>; <math>4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2</math></li> <li>2. Окисление <math>\text{SO}_2</math> в <math>\text{SO}_3</math> при <math>500^\circ\text{C}</math> (на катализаторах Pt, <math>\text{V}_2\text{O}_5</math>, <math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math>): <math>2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3 + Q</math></li> <li>3. Поглощение <math>\text{SO}_3</math> концентрированной серной кислотой.</li> </ol>
	<b><math>\text{H}_2\text{SO}_4</math></b>	
<p><b>Разбавленная</b></p> <p><u>Общие</u> для кислот химические свойства:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Сильная кислота</li> </ol> $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб.})} = 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$		<p><b>Концентрированная - сильный окислитель</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{Ag} = \text{SO}_2 \uparrow + \text{Ag}_2\text{SO}_4 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}</math>;</li> <li>2. <math>5\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{Mg} = \text{H}_2\text{S} \uparrow + 4\text{MgSO}_4 \downarrow + 4\text{H}_2\text{O}</math></li> </ol>

2. $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$		3. $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}(\text{графит}) = 2\text{SO}_2\uparrow + \text{CO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ;
3. $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$		4. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{SO}_2\uparrow + \text{S}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$
4. $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$		5. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KCl} = \text{KHSO}_4 + \text{HCl}$
5. $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$		
6. $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NH}_4\text{HSO}_4$		

**Серная концентрированная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$** , является кислотой-окислителем.  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$  реагирует с металлами, расположенными в электрохимическом ряду напряжений после водорода (Cu, Ag, Hg), с неметаллами.  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$  не взаимодействуют с Au, Pt, Os, Ir. Некоторые металлы (Al, Cr, Fe) в  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$  пассивируются на холоду. Продуктами восстановления  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$  могут быть  $\text{S}^{+4}\text{O}_2$ ,  $\text{S}^0$ ,  $\text{H}_2\text{S}^{-2}$ . При увеличении активности восстановителя образуется продукт с более низкой степенью окисления серы:



Безводная серная кислота хорошо растворяет  $\text{SO}_3$  и реагирует с ним, образуя тяжелую маслообразную жидкость – **олеум** ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n \text{SO}_3$ ). При приготовлении водных растворов серной кислоты происходит сильное разогревание смеси, которое может сопровождаться ее разбрызгиванием. Выделение большого количества теплоты является следствием образования связей между  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . *Правило разбавления концентрированной серной кислоты: при непрерывном перемешивании раствора кислоту вливают в воду.*

Способность серной кислоты образовывать гидраты  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  позволяет использовать ее как сильный водоотнимающий агент. Серная кислота применяется также в производстве сульфатов и других соединений серы, минеральных удобрений, красителей и лекарственных препаратов.



BaSO<sub>4</sub>, PbSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>

### Кристаллогидраты

CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O – медный купорос

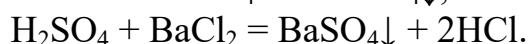
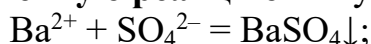
FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O – железный купорос

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O – глауберова соль

MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O – горькая (английская) соль

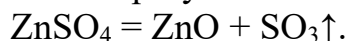
CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O – гипс

Большинство сульфатов и гидросульфатов хорошо растворимы в воде. Исключение составляют сульфаты щелочноземельных металлов. Из всех сульфатов наименьшей растворимостью обладает сульфат бария. Поэтому образование **BaSO<sub>4</sub>** в виде белого осадка используют как **качественную реакцию** на сульфат-ион:

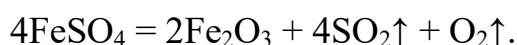


Выпадает белый осадок, не реагирующий с HCl и HNO<sub>3</sub>.

При прокаливании твердые сульфаты ведут себя по-разному. Сульфаты щелочных металлов плавятся без разложения. Сульфаты металлов средней активности образуют соответствующие оксиды:



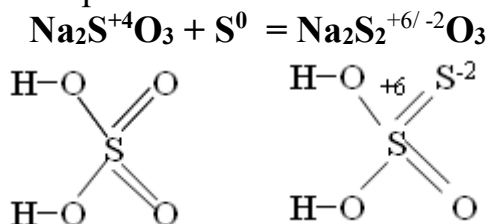
Сульфат железа (II) разлагается по механизму внутримолекулярного окисления-восстановления:



Сульфаты наиболее тяжелых металлов разлагаются до металла:

**Тиосоединения.** При замене в сульфат-ионе одного атома кислорода на атом серы образуются тиосульфат-ионы S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

В лаборатории тиосульфаты получают при кипячении раствора сульфита с порошком серы.



Тиосерная кислота неустойчива из-за протекания внутримолекулярного окислительно-восстановительного процесса. Поэтому при подкислении тиосульфатов они начинают выделять свободную серу и SO<sub>2</sub>.

Сильные кислоты вытесняют из тиосульфатов тиосерную кислоту:



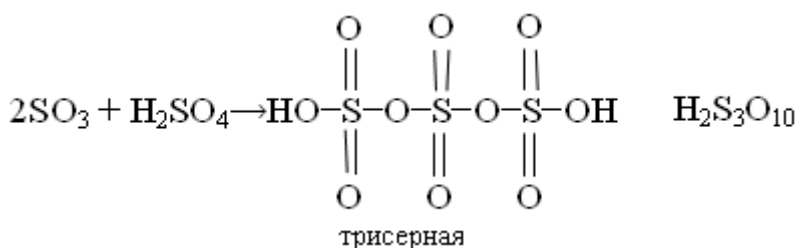
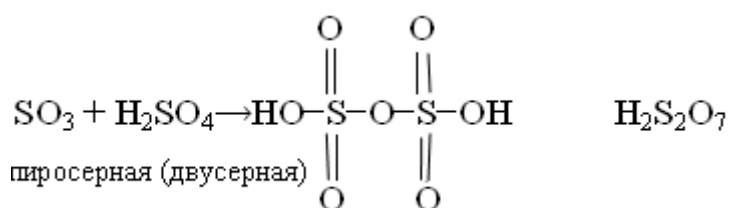


Наличие в тиосульфатах  $\text{S}^{-2}$  придаёт им восстановительные свойства.

В фотографии кристаллогидрат  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (под названием гипосульфит) является основным компонентом для приготовления закрепляющих растворов, т.к. образует с ионами  $\text{Ag}^+$  прочные комплексы  $[\text{Ag}^+(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ , удаляет из фотоэмульсии неизрасходованные галогениды серебра.

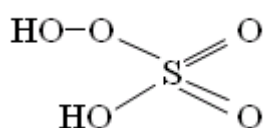
**Пиросульфаты** – соли пиросерной кислоты (двусерной),  $\text{H}_2\text{S}^{+6}_2\text{O}_7$ .

Это смесь  $\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , так называемый олеум (смесь полисерных кислот), состав можно представить  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{SO}_3$ .

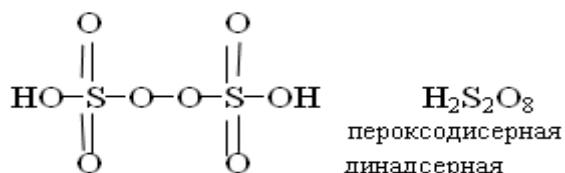


Пероксосерные кислоты характеризуются наличием в структуре перекисной группы ( $-\text{O}-\text{O}-$ )/ **Пероксосульфаты** – соли пероксокислот.

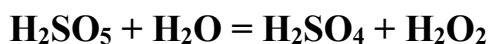
$\text{H}^+\text{SO}^{-2}_5$  (пероксомonosерная)  
(мононадсерная)



одноосновная – водород, связанный с пероксидной группой не отщепляется



Разлагаются водой с выделением перекиси водорода.



### Применение солей

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – глауберова соль (в производстве соды, стекла)

$2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – алебастр (лепка, шины при переломах)

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – (горькая соль) в медицине слабительное.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – для борьбы с вредителями сельского хозяйства.

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – для очистки воды, консервирования (предохранение древесины от гниения)

$\text{BaSO}_4$  – в медицине рентгеноконтрастное вещество.

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – цинковый купорос – протрава при крашении тканей.

$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  } квасцы, при дублении кожи и изготовле-  
 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  } нии красок.

## 4. Биогенная роль *p*-элементов VI группы

**Кислород** – самый распространенный и самый активный и химически подвижный элемент земной коры. Кислород входит в состав свыше 1200 минералов. Господствуют среди них соли кислородных кислот и оксиды. Кислород образует соединения со всеми химическими элементами (кроме благородных газов) и с большинством из них реагирует непосредственно.

Кислород входит практически во все жизненно важные молекулы. Исключительно велика его роль в процессах фотосинтеза. Выделяясь при фотосинтезе, он поступает в атмосферу.

С содержанием кислорода в воздухе, воде и почве связаны многие жизненные процессы. Например «горная болезнь» вызывается недостатком кислорода в высокогорных условиях.

Из рыб наименее требователен к содержанию кислорода карась, который спокойно живёт в заросших прудах, где почти весь кислород расходуется на окисление органических веществ. В то же время карп очень требователен в этом отношении. Ещё больше кислорода требуют форель и другие виды рыб горных рек и водоёмов.

Ежегодно в мире сжигается 7–8 млрд. т. органического топлива, на что расходуется около 10–12 млрд. т. свободного кислорода атмосферы. Только один реактивный лайнер при перелете из Америки в Европу за 8 часов расходует 70–75 т. кислорода. Примерно такое количество кислорода могут произвести за то же время 25–50 тыс. га леса. Но советский географ Давитал подсчитал, что даже при 5% ежегодного прироста сжигаемого топлива уже примерно через 150–

180 лет содержание кислорода в атмосфере может снизиться до критического для человека предела.

Уменьшение парциального давления на  $1/3$  вызывает кислородное голодание, а на  $2/3$  – смертельный исход.

**Сера** – важнейший биофильный элемент, активно захватывается живым веществом, входит в состав белков и других соединений. Сера – относительно распространенный химический элемент. Содержание в земной коре равно  $5 \cdot 10^{-2}\%$ . Общая массовая доля серы в организме человека составляет 0,16%. Суточная потребность взрослого человека в сере около 4–5 г. Сера, как органоген, входит в состав многих органических веществ, в том числе белков и аминокислот (цистина, цистеина, метионина), гормонов (инсулина), витаминов (витамина В<sub>1</sub>), является составной частью сульфгидрильных групп (HS–), много серы в кератине волос, шерсти, костях, нервной ткани и т. д. В различных количествах сера входит в состав всех растительных и животных организмов. Особенно её много в белках. Её можно назвать «связывающим веществом» белка, поскольку главной функцией серы является обеспечение полипептидных связей в молекуле белка. Сера, как и углерод, является структурогеом, она служит как бы «сшивателем» молекул с потенциальной готовностью «расшивать» (разрывать) образуемый шов, в организме сера склонна к образованию цепей, например в цистеине, S–S-глутатионе, она входит в состав аминокислот, тиозфирной группы –O–S–C– и т. д. Сульфидная сера содержится в крови многих позвоночных животных. Она – важный компонент многих биологически активных веществ (например, витаминов), гормонов инсулина и катализатора глутатиона. В животных организмах сера обнаружена в нервных тканях, в хрящах и костях, в желчи. Животные усваивают этот элемент в основном в виде аминокислот, но всасываться из пищеварительного тракта могут и неорганические соединения (сульфаты, сероводород и т. д.)

В организме сера окисляется с образованием серной кислоты, которая участвует в обезвреживании токсичных соединений, образующихся в кишках из аминокислот (фенол, крезол, скатол, индол), а также чужеродных соединений, например лекарственных препаратов и т. д.

В практике лабораторно-клинических исследований количественное определение серной кислоты (в виде минеральных солей и солей эфиросерных кислот) в моче позволяет судить о процессах гниения белков в кишках под влиянием бактерий.

Радиоактивный нуклид серы  $^{35}\text{S}$  находит практическое применение в научно-исследовательских работах. Например, радиоактивной серой «метят» различные вещества, в том числе и лекарственные препараты (витамин В<sub>1</sub> пенициллин, сульфамидные препараты и др.) с последующим введением в организм и изучением их превращений и механизма действия.

В медицине находят применение как сама сера, так и ее соединения. Следует назвать серу очищенную, которая в кишках восстанавливается до сероводорода. Сера угнетает жизнедеятельность остриц и способствует их удалению из кишок. Она оказывает противомикробное и противопаразитарное действие. Наружно ее применяют в дерматологии.

Оксид серы (IV) служит дезинфицирующим средством, убивающим многие микроорганизмы. Им окуривают сырые подвалы и погреба, винные бочки, бродильные чаны и т. д. для того, чтобы уничтожить плесневые грибы. Сульфозин (1%-й раствор серы в персиковом масле) вызывает пирогенную реакцию. Применяется при лечении шизофрении, прогрессивного паралича, алкоголизма. Сера осажденная (фармакопейный препарат) при приеме внутрь с органическими веществами образует сульфиды и пентатионовую кислоту, которые и оказывают противомикробное и противопаразитарное действие. Применяют в дерматологии.

Тиосульфат натрия и 30%-й раствор тиосульфата натрия для инъекций являются фармакопейными препаратами. Применяются как детоксицирующие, противовоспалительные, противоаллергические и противопаразитарные средства. Противопаразитарные свойства тиосульфата натрия основаны на том, что при его взаимодействии с соляной кислотой выделяются оксид серы (IV) и свободная сера. Тиосульфат натрия применяется также как противоядие при отравлениях тяжелыми металлами, синильной кислотой, галогенами, мышьяком, ртутью, с которыми он образует безвредные или менее токсичные соединения, выводящиеся из организма.

Все органические соединения серы – сульфамидные препараты: сульфидин, сульфазол, сульгин, сульфодимизин, стрептоцид и др. подавляют активность многочисленных микробов. Многие антибиотики также содержат в своем составе серу.

$\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_3$  обесцвечивают многие красители, образуя бесцветные соединения, которые могут снова разлагаться при нагревании или на свету, в результате чего окраска восстанавливается. Следовательно, белящее действие их отличается от белящего действия

хлора. Обычно  $\text{SO}_2$  белят шерсть, шёлк, солому.  $\text{SO}_2$  убивает многие микроорганизмы. Поэтому для уничтожения плесневых грибов им окуривают сырые подвалы, погреба, винные бочки и др. Используют при перевозке и хранении фруктов и ягод.

$\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$  – сульфитный щелок – обрабатывают древесину и бумажную массу.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	} купоросы – ценные неорганические ядохимикаты, средства борьбы с насекомыми и возбудителями грибковых заболеваний.
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	

Серный цвет – коллоиднодисперсная сера – используется как инсектицид и фунгицид.

Важнейшее для сельского хозяйства соединение  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в огромных количествах расходуется для производства фосфорных удобрений.

Серу используют в медицине, сельском хозяйстве как в свободном так и связанном виде. Молотую серу используют для опыливания растений против вредителей.  $\text{SO}_2$  окуривают зернохранилища. Растения усваивают её из растворимых в воде сульфатов. В ветеринарии серные мази используют для лечения кожных заболеваний. Идёт на изготовление спичек.

В производстве резины серу (или её соединения) используют для вулканизации каучука, т. е. поперечного «сшивания» его макромолекул. При введении в каучук максимального количества серы в результате вулканизации получается эбонит – жёсткий материал, обладающий электроизоляционными свойствами. Сера используется при изготовлении чёрного пороха, сероуглерода,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Селен. Биологическая роль селена еще окончательно не изучена. Известно, что он принимает активное участие во многих звеньях биологических процессов. Селен концентрируется в тканях и органах с высокой функциональной активностью (печень, почки, сердце, гипофиз, скелетные мышцы). В зубах его содержится от 19 до 457 мкг%, причем с возрастом это число увеличивается. Избыток селена в организме отрицательно влияет на формирование эмали. В то же время недостаток его в продуктах питания может быть причиной развития пародонтоза. Вопрос о накоплении селена растениями (зерно, овощи) остро встал после того, как была установлена его роль в этиологии «щелочной» болезни животных (при избытке селена) и возникновении беломышечной болезни (при недостатке селена).



Значительные количества селена содержатся в сетчатке глаза (около 7 мкг), в связи с чем возникает вопрос о его роли в процессе восприятия света. Имеются сообщения о противоопухолевом действии соединений селена (селенид натрия, аммония, серебра). Однако для окончательных выводов об использовании малых концентраций соединений селена при лечении опухолевых заболеваний необходимы дополнительные исследования. Селен и его соединения ( $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$ ) входят в состав ферментов (в виде селеногидрильной группы  $\text{SeH}^-$ ) и оказывают как активирующее, так и ингибирующее действие.

Селен противодействует токсичности тяжелых металлов, и при недостатке его в организме может обнаружиться токсичность некоторых металлов. Например, селен предохраняет от токсического действия неорганических и органических соединений кадмия и ртути. Селен влияет на функции половых желез, например, он необходим для нормального течения беременности. Разнообразие биологического действия селена объясняется характером электронного строения его атома, в силу чего он имеет различные степени окисления от  $-2$  до  $+6$ .

Соединения селена а токсичны и при приеме внутрь действуют подобно мышьяку. Однако микродозы препаратов селена в последнее время находят все более широкое применение в медицине, например, для предупреждения заболеваний некротического характера, для лечения некоторых заболеваний глаз, печени, поджелудочной железы, дистрофических процессов в различных тканях, а также для электрофореза, особенно в стоматологической практике. Сульфеновое мыло (содержит серу и селен) применяется в дерматологии для лечения кожных заболеваний.

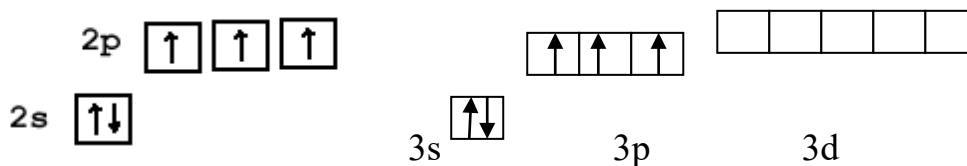
Теллур постоянно содержится в организме человека. Однако биологическая роль его не выяснена. Экспериментальные данные показывают, что теллурид натрия является эффективным средством при лечении острой дистрофии печени. Он ускоряет нормализацию секреции печени, синтез желчных кислот, выведение холестерина. Органические соединения теллура эффективны при лечении экспериментальных токсикозов беременности, острого панкреатита и токсического гепатита. Соединения теллура менее ядовиты, чем селена. Теллуристый агар, содержащий теллурид калия, широко применяется в микробиологической и бактериологической практике.

Селен используют для изготовления выпрямителей и фотоэлементов. Многие селениды и теллуриды применяют как полупроводники. Добавка селена к стеклу и эмали окрашивает их в красный цвет.

## ЛЕКЦИИ 7–10

### СВОЙСТВА *p*-ЭЛЕМЕНТОВ VA ГРУППЫ

V A группа: **N** (азот), **P** (фосфор), **As** (мышьяк), **Sb** (сурьма) и **Bi** (висмут). Сокращенная электронная конфигурация  $ns^2np^3$ . На внешнем электронном уровне атомов 5 электронов: одна электронная пара и три неспаренных электрона. Электронно-графические схемы для азота и фосфора:



Степени окисления азота: -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5.

Степени окисления фосфора: -3, 0, +1, +3, +5.

Азот и фосфор - типичные неметаллы, мышьяк проявляет и металлические свойства, сурьма и висмут - типичные металлы.

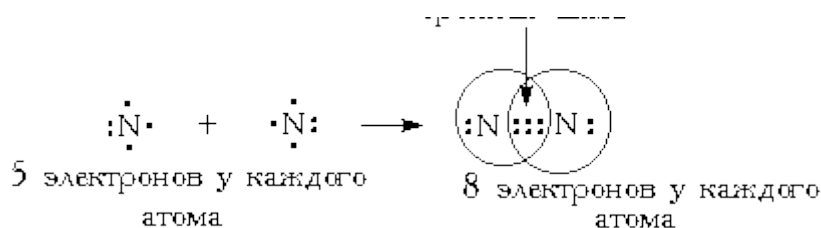
Характеристика	N	P	As	Sb	Bi
Электронная конфигурация	$2s^22p^3$	$3s^23p^3$	$4s^24p^3$	$5s^25p^3$	$6s^26p^3$
Ковалентный радиус атома, нм	0,070	0,110	0,118	0,136	0,146
	увеличение $\longrightarrow$				
Металлический радиус, нм	0,071	0,13	0,148	0,161	0,182
	увеличение $\longrightarrow$				
Энергия ионизации $I$ , эВ	14,53	10,484	9,81	8,639	7,287
	уменьшение $\longrightarrow$				
Агрегатное состояние	газ	твердые вещества			

**Азот.** Термин «азот» укрепился только в русском и французском языках. Латинское название – «нитрогениум» – «рождающий селитры».

#### *Физические свойства азота*

При обычных условиях азот – бесцветный газ, без вкуса и запаха, абсолютно безвреден, немного легче воздуха, мало растворим в воде. Температура плавления  $-210^\circ\text{C}$ , температура кипения  $-196^\circ\text{C}$ .

Газообразный азот состоит из двухатомных молекул  $\text{N}_2$ . Между атомами в молекуле реализуется тройная связь:  $:\text{N} \equiv \text{N}:$ .



Молекула азота чрезвычайно прочная, энергия химической связи составляет 945 кДж/моль. Из-за наличия прочной тройной связи молекулярный азот малоактивен. Структура твердого азота построена из двухатомных молекул, связанных слабыми силами межмолекулярного взаимодействия.

### Получение азота в лаборатории

Тип реакции	Пример
Разложение твердого нитрита аммония	$\text{NH}_4\text{NO}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Реакции окисления аммиака	$4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NH}_3 + 3\text{CuO} = \text{N}_2 + 3\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O}$
Взаимодействие металлов с азотной кислотой	$12\text{HNO}_3$ (разб.) + $5\text{Mg} = \text{N}_2 +$ $+ 5\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
Термическое разложение азидов лития	$2\text{LiN}_3 = 3\text{N}_2 + 2\text{Li}$

### В промышленности

Чистый азот в промышленности наряду с кислородом получают фракционной перегонкой жидкого воздуха. Этот процесс включает три стадии. На первой стадии из воздуха удаляют частицы пыли, пары воды и углекислый газ. Затем воздух сжижают, охлаждая его и сжимая до высоких давлений. На третьей стадии фракционной перегонкой жидкого воздуха разделяют азот, кислород и аргон. Первым отгоняется азот, затем кислород.

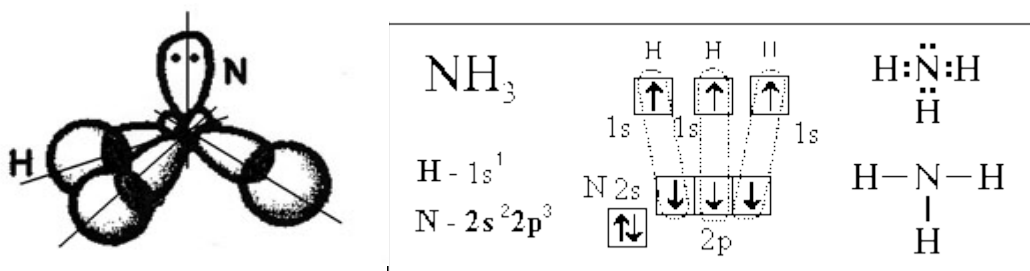
### Химические свойства азота

Тип реакции	Пример
При обычных условиях молекулярный азот реагирует с литием	$6\text{Li} + \text{N}_2 = 2\text{Li}_3\text{N}$
С другими металлами, неметаллами при нагревании	$3\text{Mg} + \text{N}_2 = \text{Mg}_3\text{N}_2$ $2\text{B} + \text{N}_2 = 2\text{BN}$
Под действием электрического разряда азот реагирует с кислородом	$\text{O}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$
С водородом при температуре около 400°C и давлении 200 атм в присутствии катализатора	$3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$

Азот непосредственно не взаимодействует с галогенами и серой, но галогениды и сульфиды могут быть получены косвенным путем. С водой, кислотами и щелочами азот не взаимодействует.

### Аммиак

Азот образует несколько водородных соединений – это гидразин  $N_2H_4$  (степень окисления азота **-2**), гидроксилламин  $NH_2OH$  (степень окисления азота **-1**), и важнейшее водородное соединение азота аммиак  $NH_3$  (степень окисления азота **-3**). Аммиак – ковалентное соединение. Молекула аммиака имеет форму тригональной пирамиды. Согласно теории гибридизации атомных орбиталей, валентные орбитали атома азота находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, из четырех гибридных орбиталей три участвуют в образовании химической связи с атомами водорода, а четвертую занимает неподеленная пара электронов. Поэтому молекула аммиака полярна и имеет ярко выраженный донорный характер. Из-за отталкивания неподеленной пары электронов и электронных пар, образующих



связи, угол в молекуле отличается от тетраэдрического и составляет  $107^\circ$ .

### Физические свойства

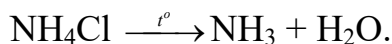
Аммиак – бесцветный газ, с резким удушливым запахом, почти в два раза легче воздуха, при охлаждении до  $-33^\circ C$  переходит в бесцветную жидкость, при  $-78^\circ C$  замерзает, очень хорошо растворим в воде, в 1 объеме воды при  $20^\circ C$  растворяется 700 объемов аммиака, раствор аммиака в воде массовой долей  $NH_3$  25% называется **нашатырным спиртом**. Молекулы аммиака связаны между собой водородными связями, поэтому температура кипения выше ожидаемой.

### Химические свойства аммиака

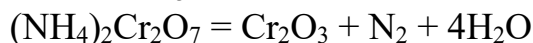
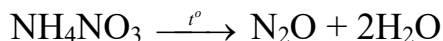
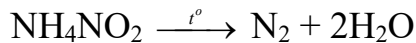
Тип реакции	Пример
Восстановительные свойства	$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$ $4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{кат., t^\circ} 4NO + 6H_2O$
С оксидами малоактивных	$2NH_3 + 3CuO = N_2 + 3Cu + 3H_2O$

металлов при нагревании	
С водой при растворении	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
С кислотами	$\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$
С солями металлов	$3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{AlCl}_3 = \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl}$
С активными металлами	$2\text{NH}_3 + 6\text{Na} = 2\text{Na}_3\text{N} + 3\text{H}_2$ нитрид натрия $\text{NH}_3 + 2\text{Na} = \text{Na}_2\text{HN} + \text{H}_2$ имид натрия $2\text{NH}_3 + 2\text{Na} = 2\text{NaNH}_2\text{N} + 3\text{H}_2$ амид натрия

**Соли аммония.** Все соли аммония – кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. В солях аммония катион  $\text{NH}_4^+$  содержит азот в степени окисления -3. При нагревании соли аммония разлагаются. Если аммонийная соль образована кислотой, не проявляющей окислительные свойства, при нагревании образуются аммиак:



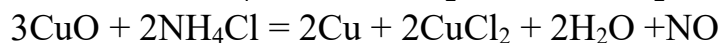
Если аммонийная соль образована кислотой-окислителем, при нагревании происходит внутримолекулярное окислительно-восстановительное разложение:



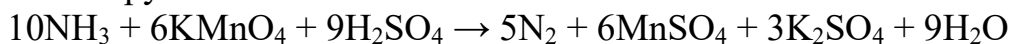
Щелочи вытесняют  $\text{NH}_3$  из солей аммония:



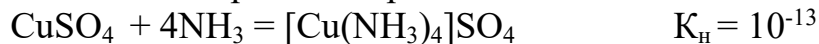
На этом свойстве основано применение  $\text{NH}_3$  и его солей в процессе пайки металлов – снятие оксидной пленки с поверхности.



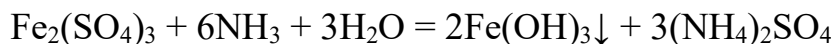
Реагирует с более сильными окислителями



Аммиак участвует в реакциях комплексообразования, где  $\text{NH}_3$  является лигандом – донором электронов.



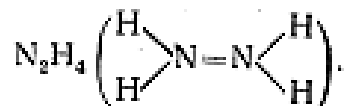
Водные растворы  $\text{NH}_3$  используют для получения гидроксидов металлов.



## Гидразин и гидроксилламин

Строение молекулы и характерные реакции: присоединения, окислительно-восстановительные. Соли гидразиния и гидроксилламмония.

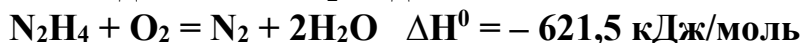
Молекула гидразина  $\text{N}_2\text{H}_4$  достаточно устойчива, несмотря на эндотермичность  $\Delta H^0 = 50,2$  кДж/моль. Гидразин – жидкость.



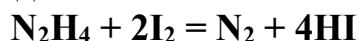
При растворении в воде образует гидраты  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Соли гидразиния –  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$  ( $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ) ;  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$ )

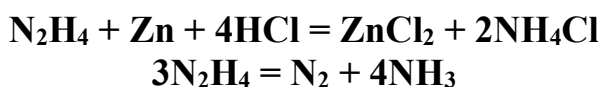
При взаимодействии с  $\text{O}_2$  выделяется большое количество тепла



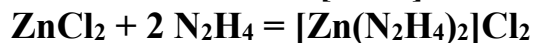
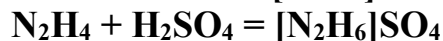
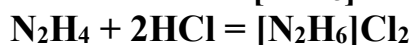
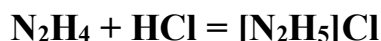
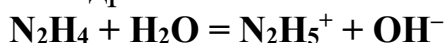
$\text{N}_2\text{H}_4$  и его производные – сильные восстановители



при действии сильных восстановителей может быть окислителем, при нагревании диспропорционирует, проявляет окислительно – восстановительную двойственность.



Для  $\text{N}_2\text{H}_4$  характерны реакции присоединения за счет донорно-акцепторного взаимодействия – входит во многие комплексные соединения в качестве лигандов, реагирует с  $\text{H}_2\text{O}$ , с кислотами, образуя соли аммония и гидразиния.



Гидразин более сильный восстановитель, чем  $\text{NH}_3$  и окисляется чаще всего до  $\text{N}_2$ .



**Гидроксилламин  $\text{NH}_2\text{OH}$** , производное  $\text{NH}_3$  в котором один атом водорода замещается на гидроксогруппу, при взаимодействии с водой дает гидрат гидроксилламина  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

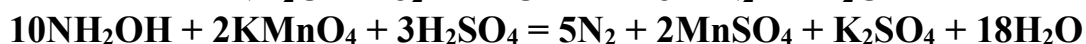
Гидроксиламин  $\text{NH}_2\text{OH}$  – слабое основание за счёт азота, проявляет свойства донора электронной пары, участвует в реакциях присоединения.



Соли гидроксиламина  $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_3\text{OH})\text{HSO}_4$  – восстановители.

Для  $\text{NH}_2\text{OH}$  характерны свойства восстановителя и окислителя он может окисляться до  $\text{N}_2$ , а также может восстанавливаться до  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ .

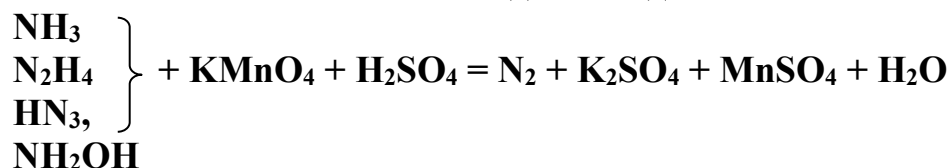
В щелочной среде наиболее характерны свойства восстановителя



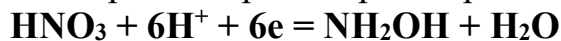
В кислой среде чаще всего он восстановитель, но может быть и окислителем



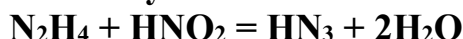
Чаще всего соединения азота с отрицательной степенью окисления как восстановители окисляются до свободного азота



Получение гидроксиламина: восстановление азотной кислоты атомарным водородом при электролизе раствора азотной кислоты.



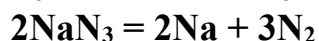
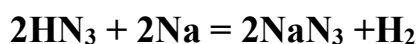
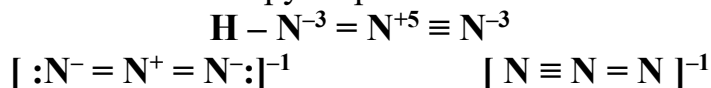
При взаимодействии с  $\text{HNO}_2$  можно получить азотистоводородную кислоту  $\text{HN}_3$



$\text{HN}_3$  – непрочная жидкость; ее соли (азиды) также непрочные соединения

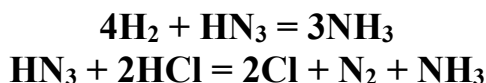
Степень окисления азид-иона равна  $-1$ .

На самом деле у азота различная степень окисления, которая определяется возможными структурами этого иона.

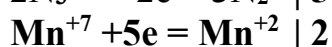
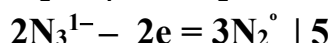
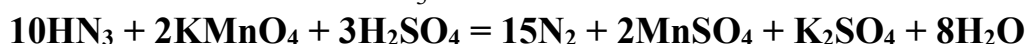


Азотистоводородная кислота слабая ( $K_{HN_3} = 10^{-5}$ ). Соли азиды – растворимы в воде кроме азидов Ag (I), Pb (II) Hg<sup>2+</sup>, взрывчаты, за исключением солей щелочных металлов (взрывчат только LiN<sub>3</sub> (азиды меди и ртути взрываются при комнатной температуре).

HN<sub>3</sub> – окислитель – смесь HN<sub>3</sub> и HCl по окислительным свойствам аналогична царской водке, что обусловлено образованием атомарного хлора

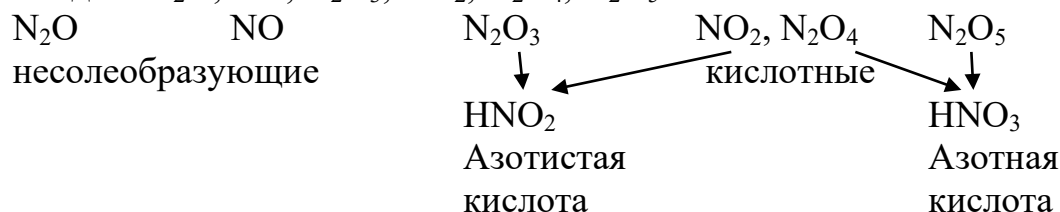


Сильными окислителями HN<sub>3</sub> окисляется.



### Оксиды азота

В отличие от других элементов азот образует большое число оксидов: N<sub>2</sub>O, NO, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



### Рассмотрим свойства оксидов:

N <sub>2</sub> O оксид азота (I)	бесцветный газ, без запаха, сладковатый на вкус, растворим в воде, при 0°C 1 объем газа растворяется в 1 объеме воды. При вдыхании вызывает судорожный смех, поэтому имеет название «веселящий газ».
Химические свойства	Несолеобразующий оксид. Не взаимодействует с водой, щелочами.
	Проявляет <u>окислительные</u> свойства, в нем, как и в кислороде, вспыхивает тлеющая лучина и горит сера, фосфор: $P_4 + 10N_2O \rightarrow P_4O_{10} + N_2$
	При нагревании выше 600°C разлагается со взрывом: $2N_2O = 2N_2 + O_2.$
	Взаимодействует с водородом: $N_2O + H_2 = N_2 + H_2O.$
При поджигании смеси оксида азота (I) и аммиака	



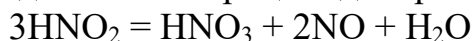
	<p>происходит взрыв:  <math display="block">3\text{N}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 = 4\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}.</math></p> <p>При взаимодействии с сильными окислителями проявляет <u>восстановительные</u> свойства:  <math display="block">5\text{N}_2\text{O} + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 10\text{NO} + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}.</math></p>
Получение	$\text{NH}_4\text{NO}_3 \xrightarrow{t^\circ} \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}.$
<b>NO</b> оксид азота (II)	Бесцветный газ без запаха, малорастворимый в воде, очень токсичный.
Химические свойства	<p>Очень легко окисляется на воздухе, приобретая коричневую окраску из-за образования <math>\text{NO}_2</math>:</p> $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$
	<p>Проявляет <u>окислительные</u> свойства:</p> $2\text{NO} + 2\text{H}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Получение	<p><b>В лаборатории.</b> Действие азотной кислоты на металлы:</p> $8\text{HNO}_3 + 3\text{Cu} = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ <p><b>В промышленности.</b></p> $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow{\text{кат.}, t^\circ} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$
<b>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> Физические свойства	Как индивидуальное вещество существует только в твердом состоянии при низких температурах. $t_{\text{пл.}} = -102^\circ\text{C}$ . При стандартных условиях полученная плавлением $\text{N}_2\text{O}_3$ жидкость зеленого цвета содержит равновесную смесь $\text{NO}$ , $\text{NO}_2$ , $\text{N}_2\text{O}_4$ , $\text{N}_2\text{O}_3$ .
Химические свойства	<p>Кислотный оксид</p> $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_2,$ $\text{N}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ <p>Разлагается с повышением температуры. При понижении температуры протекает обратный процесс</p> $\text{N}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO}$
<b>NO<sub>2</sub></b>	Ядовитый газ бурого цвета с резким запахом, $t_{\text{пл.}} = -11,2^\circ\text{C}$ , $t_{\text{кип.}} = 21^\circ\text{C}$ , даже в парах содержит примесь димера $\text{N}_2\text{O}_4$ . Жидкий и твердый $\text{N}_2\text{O}_4$ бесцветен.
Химические свойства	<p>При охлаждении димеризуется:</p> $2\text{NO}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_{4(\text{ж})}.$ <p>В воде на холоде <math>\text{NO}_2</math> обратимо диспропорционирует:</p> $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$ <p>Со щелочами</p> $2\text{NO}_2 + 2\text{KOH} = \text{KNO}_3 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}.$

	<p>В воде и в щелочи в присутствии кислорода:</p> $4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{HNO}_3$ $4\text{NO}_2 + 4\text{NaOH} + \text{O}_2 = 4\text{NaNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
Получение	<p><b>В лаборатории</b> получают взаимодействием концентрированной азотной кислоты с тяжелыми металлами</p> $4\text{HNO}_3 + \text{Cu} = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{PbO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ <p><b>В промышленности:</b></p> $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$
$\text{N}_2\text{O}_5$	Бесцветные кристаллы, $t_{\text{пл.}} = +30,33^\circ\text{C}$ , выше $30,33^\circ\text{C}$ разлагается.
Химические свойства	<p>Кислотный оксид</p> $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3$
	<p>Сильный окислитель</p> $2\text{N}_2\text{O}_5 + \text{C} = \text{CO}_2 + 4\text{NO}_2$
	<p>Разложение</p> $2\text{N}_2\text{O}_5 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$
Получение	$2\text{HNO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 = \text{N}_2\text{O}_5 + 2\text{HPO}_3$

### Азотистая кислота $\text{HNO}_2$

Физические свойства	$\text{HNO}_2$ в чистом виде не выделена, существует только в разбавленных водных растворах. Является слабой кислотой.
Химические свойства	<p>Взаимодействие с основаниями:</p> $\text{HNO}_2 + \text{NaOH} = \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ <p>Разложение при нагревании:</p> $3\text{HNO}_2 = \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ <p>Слабый окислитель:</p> $2\text{HNO}_2 + 2\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 + 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ <p>Сильный восстановитель:</p> $\text{HNO}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + 2\text{HCl}$ $5\text{NaNO}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{NaNO}_3 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
Получение	<p>На холоде из растворов солей:</p> $\text{AgNO}_2 + \text{HCl} = \text{AgCl} + \text{HNO}_2$ <p>Действие серной разбавленной кислоты на нитриты:</p> $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_2$

Может происходить также процесс диспропорционирования:



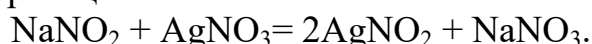
Соли азотистой кислоты – **нитриты** - устойчивы. Нитриты щелочных, щелочноземельных металлов и аммония – бесцветные или желтоватые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде и плавящиеся без разложения. Получаются при пропускании через щелочь смеси оксидов азота (II) и (IV):



а также при разложении нитратов:



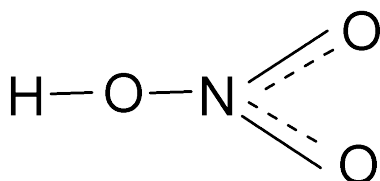
Нитриты переходных металлов в воде малорастворимы, их можно получить реакцией обмена:



Нитриты обладают токсичностью: переводят гемоглобин в метгемоглобин, не способный переносить кислород и они служат причиной образования в продуктах питания нитрозааминов  $\text{R}_2\text{N}-\text{NO}$  – канцерогенных веществ.

### Азотная кислота $\text{HNO}_3$

#### Строение молекулы



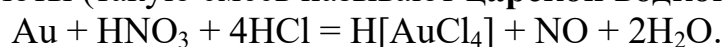
Атом азота в молекуле азотной кислоты находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Азот образует 4 связи. В  $\text{HNO}_3$  валентность азота равна 4, степень окисления +5, оба негидроксидных атома кислорода

связаны с атом азота равноценно. Порядок связи = 1,5.

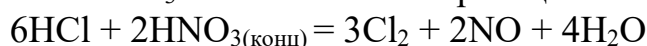
<p><b><math>\text{HNO}_3</math>.</b> Физические свойства</p>	<p>Летучая бесцветная жидкость, неограниченно растворимая в воде, имеет резкий запах, <math>t_{\text{пл}} = -41^\circ\text{C}</math>; <math>t_{\text{кип}} = 82,6^\circ\text{C}</math>, <math>\rho = 1,52 \text{ г/см}^3</math>. При её переливании образуется туман, состоящий из мельчайших частичек азотной кислоты, поэтому чистую азотную кислоту называют дымящей. Часто бывает окрашена в желтый цвет из-за наличия <math>\text{NO}_2</math>. Сильная кислота.</p>
<p>Химические свойства</p>	<p>Реакции, характерные для кислот:  <math display="block">2\text{HNO}_3 + \text{CuO} = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}</math> <math display="block">2\text{HNO}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}</math> <math display="block">2\text{HNO}_3 + \text{CaCO}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}</math></p>

$\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$	
Специфические свойства	<p>При взаимодействии с металлами и неметаллами проявляет свойства кислот-окислителей, при восстановлении с увеличением активности восстановителя образуется продукт восстановления с более низкой степенью окисления:</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p><math>\text{Ag} + 2\text{HNO}_{3(\text{конц.})} = \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O};</math>  <math>4\text{Mg} + 10\text{HNO}_{3(\text{разб.})} = 4\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}</math>  <math>\text{P} + 5\text{HNO}_{3(\text{конц.})} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}</math>  <math>\text{HNO}_{3(\text{конц.})}</math> при обычных условиях <b>пассивирует</b> Al, Cr, Fe.  При хранении на свету, при нагревании <b>разлагается</b>:  <math>4\text{HNO}_3 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}</math></p>
Получение	<p><b>В лаборатории</b>  <math>\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} = \text{NaHSO}_4 + \text{HNO}_3</math></p> <p><b>В промышленности</b> – многостадийный синтез по схеме:  <math>\text{NH}_3 \xrightarrow{+\text{O}_2, \text{кат.}, t^\circ} \text{NO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}} \text{HNO}_3</math></p>

С помощью концентрированной  $\text{HNO}_3$  можно растворить даже золото, платину. Для этого нужно взять смесь из одного объема концентрированной  $\text{HNO}_3$  и трех объемов концентрированной соляной кислоты (такую смесь называют **царской водкой**):



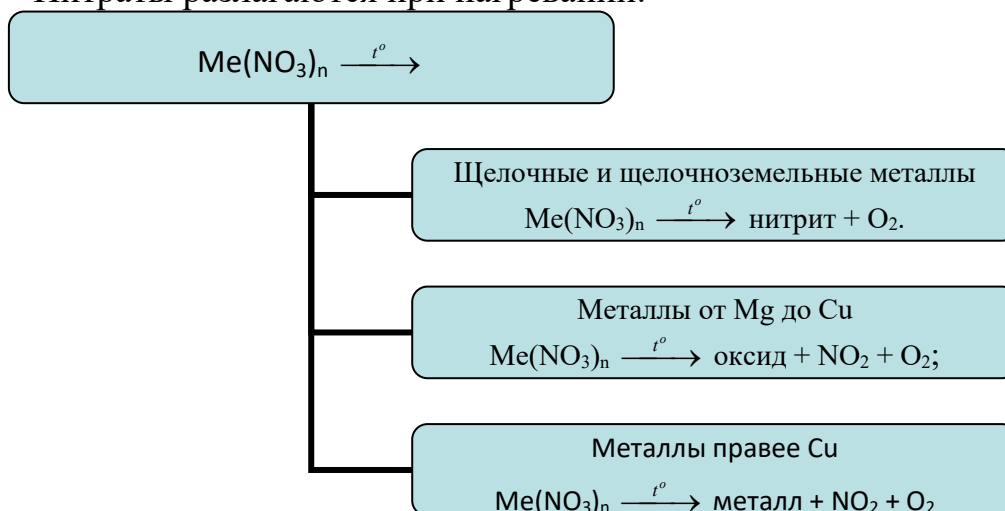
Действие царской водки объясняется тем, что концентрированная  $\text{HNO}_3$  окисляет  $\text{HCl}$  по реакции



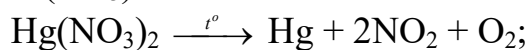
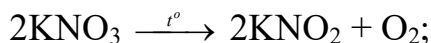
до свободного хлора, который в момент выделения является очень сильным окислителем. Поэтому при растворении металлов в царской водке получаются не соли азотной кислоты, а соответствующие хлориды.

Соли азотной кислоты – **нитраты** - в основном белые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, получаются при взаимодействии азотной кислоты с металлами, их оксидами или солями. Они проявляют все свойства солей.

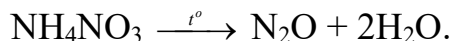
Нитраты разлагаются при нагревании.



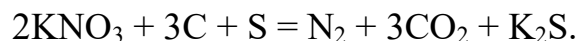
Например:



Нитрат аммония разлагается до  $\text{N}_2\text{O}$ :



В твердом виде все нитраты – сильные окислители, входящие в состав многих пиротехнических смесей, самая известная из них – черный порох:



**Наиболее важные азотные удобрения:**

Нитраты натрия, калия, аммония и кальция применяются главным образом как минеральные азотные удобрения и называются селитрами.

$\left. \begin{array}{l} \text{NH}_4\text{NO}_3 \\ \text{KNO}_3 \\ \text{NaNO}_3 \\ \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \end{array} \right\}$	селитры	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ сульфат аммония
		$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ аммиачная вода
		$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ аммофос
		$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ диаммофос
		$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ мочеви́на, карбамид

### Биогенная роль азота и его соединений

Мы живем в азотной атмосфере, умеренно обогащенной кислородом и в очень малых количествах другими элементами. Термин «азот» означает безжизненный. Это название он получил за свою инертность к реакциям с другими элементами. В то же время известно, что без азота трудно представить себе жизнь на земле и что азот и жизнь - понятия неотделимые.

Азот относится к шести элементам-органогенам (С, Н, О, N, P, S), составляющим основную массу человеческого тела (97,4%) . Общая массовая доля его в организме человека равна 3,1%. Азот играет очень важную роль в обмене веществ. Он является обязательной составной частью белков (от 15 до 17,6%), витаминов, гормонов и других биологически активных соединений. Азот образует довольно прочные ковалентные полярные связи, способные под влиянием биологических катализаторов (ферментов) легко разрываться, создавая условия для биохимических реакций. Вместе с кислородом, фосфором и серой азот скрепляет «скелет» из цепочки углеродных атомов, благодаря чему создаются многочисленные разнообразные органические соединения. Кроме того, азот входит в так называемую триаду элементов (N, P, Fe), которые представляют большой биогенный интерес, поскольку они при одновременном действии выполняют важные биохимические функции.

Низкая реакционная способность азота в молекулярном виде ( $\text{N}_2$ ) – при обычных условиях связана с большой энергией диссоциации и возбуждения молекулы  $\text{N}_2$ , а также с малыми массами и зарядами атомных ядер.

В отношении азота многое еще остается неясным, но его биогенная роль, как органогена, несомненна. В атоме азота наблюдается сдвиг электронных плотностей и появление дшгольных моментов, азот склонен к образованию мостиков: С–N–С.

Атом азота в основном координируется с атомами водорода и образует аммиак, амидо- и имидогруппы, т. е. в живых клетках он проявляет себя не как килотообразователь, а скорее – как носитель основных свойств.

В молекулах аминокислот основные аминогруппы уравнивают кислотные карбоксильные группы, присоединенные к одному и тому же углеродному атому. Взаимодействие  $-\text{NH}_2^-$  и  $\text{COOH}$ -групп приводит к образованию пептидной связи в полипептидах.

По-видимому, главным электронным отличием атома азота от своих соседей (углерода и кислорода) является нечетное число электронов в его атоме.

В организме азот находится в степени окисления  $-3$ , входя в состав самых разнообразных соединений, таких как аминокислоты, имидокислоты, витамины (первичные амины), полипептиды (вторичные амины), аденин, гуанин, витамин  $\text{B}_6$ , витамин РР (третичные амины), холин, ацетилхолин, витамин  $\text{B}_i$  (четвертичные амины). Очень важными (в биологическом плане) являются азотсодержащие макроциклы – порфирины, которые входят в комплексные соединения в качестве биолигандов. До недавнего времени считалось, что только клубеньковые бактерии способны при нормальных условиях связывать и переводить атмосферный азот в такое состояние, чтобы его могли усваивать растения, а затем животные в виде его органических соединений (биологически связанный азот). И хотя в настоящее время проблема связывания азота еще не решена, в лабораторных условиях при невысоких температурах ( $30-50^\circ\text{C}$ ) стало возможным фиксирование азота и включение его в обмен в организме животных (работы А. Е. Шилова, М. Е. Вольского). Следует отметить еще очень важное в биологическом плане свойство азота – почти такую же, как и у кислорода, растворимость его в биологических жидкостях. Так, наличие его в крови может быть причиной развития кессонной болезни. Резкое падение давления (например, при быстром подъеме водолазов) может вызвать выделение из крови пузырьков – молекулярного азота. И если не (принять срочных мер, т. е. не поместить пострадавшего в барокамеру, это может привести к параличу и смерти.

Азот и его соединения находят широкое применение в медицине. Жидкий азот является эффективным средством, для лечения ряда заболеваний кожи и слизистых оболочек (бородавок,

сосудистых родимых пятен, папиллом и т. д.). Оксид азота (II) (фармакопейный препарат) IV смеси с кислородом создает легкий наркоз без стадии возбуждения, не раздражает дыхательные пути.

Пробуждение наступает через 2–3 мин после прекращения вдыхания смеси. Оксид азота применяется при хирургических операциях, для профилактики травматического шока и как лечебный наркоз при инфаркте миокарда (ингаляционный наркоз).

Нашатырный спирт медицинский (содержит 9,5–10,5% аммиака) широко применяется в медицинской практике. Это фармакопейный препарат. При приеме внутрь или вдыхании паров нашатырный спирт раздражает рецепторы верхних дыхательных путей, оказывая возбуждающее действие на центральную нервную систему; при нанесении на кожу оказывает раздражающее и противомикробное действие. Применяется при обморочном состоянии, алкогольном опьянении, а наружно – в хирургии для мытья рук как моющее и дезинфицирующее средство.

Нитрит натрия (фармакопейный препарат) – спазмолитическое (коронарорасширяющее) средство. Сосудорасширяющий эффект развивается постепенно в течение 15 мин и продолжается 1–2 ч. Назначается при хронической коронарной недостаточности для профилактики и лечения стенокардии, а также как антидот при отравлении метгемоглобинообразующими веществами (цианидами, оксидом углерода (II) и т. д.).

Хлорид аммония применяется как мочегонное средство при отеках, обусловленных сердечно-сосудистой недостаточностью; иногда его назначают для усиления действия ртутных мочегонных препаратов. Кроме того, хлорид аммония применяется как отхаркивающее средство. Анион роданистоводородной кислоты  $\text{HSCN}$  входит в состав крови и слюны. Исследования последнего времени показали, что роданид-ионы  $\text{SCN}^-$  угнетают способность щитовидной железы вырабатывать гормон и снижают желудочную секрецию. Соли роданистоводородной кислоты ( $\text{KSCN}$ ,  $\text{NaSCN}$ ) применяются в медицине для лечения гипертонической болезни.

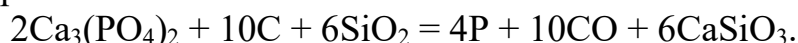
Азотная кислота применяется наружно для прижигания бородавок и мозолей, в практике лабораторно-клинических исследований – для количественного определения белка в моче и других биологических жидкостях. Радиоактивный нуклид азота  $^{15}\text{N}$  используется в биологии и медицине в научных целях. Так, при помощи тяжелого нуклида азота  $^{15}\text{N}$  была установлена способность



животного организма использовать для синтеза белковых молекул азот аммиачных соединений.

### Фосфор.

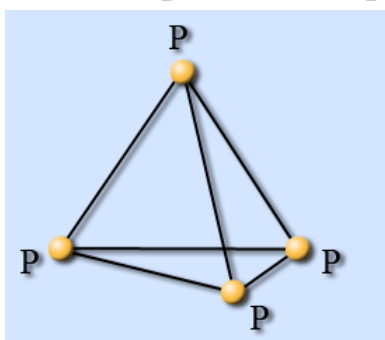
Важнейшими минералами являются апатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , фосфорит  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и флюорит  $\text{CaF}_2$ . Фосфор **получают** из апатитов или фосфоритов в результате взаимодействия с коксом и песком при температуре  $1500^\circ\text{C}$ :



Образующиеся пары белого фосфора конденсируются в приемнике под водой.

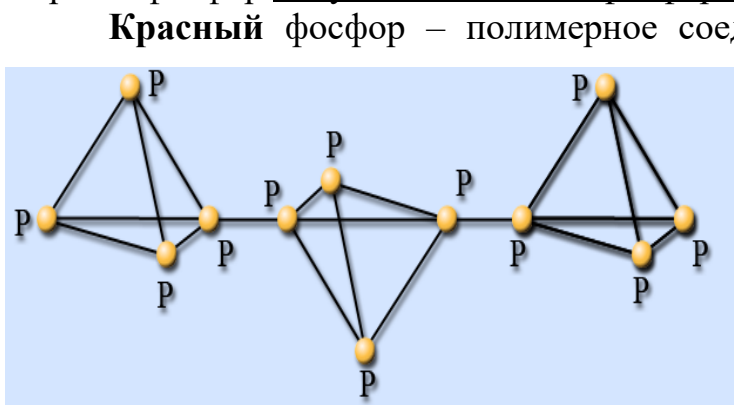
#### Физические свойства

Фосфор может существовать в виде аллотропных модификаций: **белый, красный и черный фосфор.**



**Белый** фосфор имеет молекулярную решетку, в узлах которой находятся тетраэдрические молекулы  $\text{P}_4$ . Это очень реакционноспособное, мягкое воскообразное вещество бледно-желтого цвета, с неприятным чесночным запахом. Очень ядовито. Воспламеняется при трении, обладает способностью светиться в темноте за счет медленного окисления. Температура

плавления  $44^\circ\text{C}$ . В лаборатории его хранят под слоем воды. Красный и черный фосфор получают из белого фосфора.

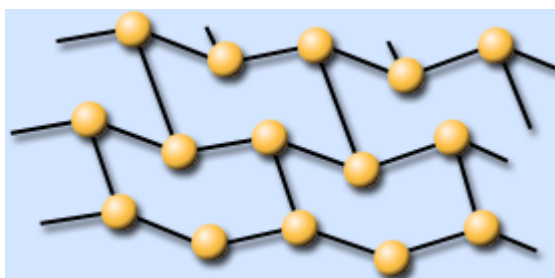


**Красный** фосфор – полимерное соединение, имеет атомную

решетку, в узлах которой находятся атомы  $\text{P}$ . Красный фосфор образуется при нагревании белого без доступа воздуха. Переход происходит за счет разрыва одной связи  $\text{P}-\text{P}$  в тетраэдре

$\text{P}_4$  и дальнейшего связывания оставшихся групп в цепи, кольца и трубки. Такая полимеризация приводит к упрочнению связи  $\text{P}-\text{P}$  и уменьшению реакционной способности.

При повышенном давлении белый фосфор переходит в **черный фосфор**. Это самая устойчивая модификация фосфора.



Кристаллический черный фосфор также имеет атомную кристаллическую решетку, в узлах которой находятся атомы Р.

По внешним признакам черный фосфор напоминает металл, имеет металлический

блеск, обладает электропроводностью, теплопроводностью, довольно твердый. Наименее активный из всех модификаций.

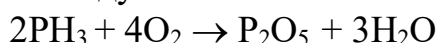
### Химические свойства фосфора

Белый фосфор очень активен, реакции с участием красного фосфора протекают с малыми скоростями, химическая активность черного фосфора еще более низкая.

Восстановительные свойства	Фосфор легко окисляется кислородом: $4P + 5O_2 = 2P_2O_5$ , $4P + 3O_2 = 2P_2O_3$ С галогенами, серой: $2P + 3Cl_2 = 2PCl_3$ , $2P + 5Cl_2 = 2PCl_5$ $4P + 3S = 2P_2S_3$ , $4P + 5S = 2P_2S_5$ Со сложными веществами-окислителями: $P + 5HNO_{3(конц.)} = H_3PO_4 + 5NO_2 + H_2O$ $2P + 5H_2SO_{4(конц.)} = 2H_3PO_4 + 5SO_2 + 2H_2O$ $6P + 5KClO_3 = 5KCl + 3P_2O_5$
Окислительные свойства	$2P + 3Ca = Ca_3P_2$
Диспропорционирование	$4P + 3KOH + 3H_2O = PH_3 + 3KH_2PO_2$

Водородное соединение фосфора – **фосфин**  $PH_3$ . Валентный угол близок к  $90^\circ$ , что свидетельствует об отсутствии гибридизации. Неподделенная электронная пара занимает s-орбиталь, она менее доступна для образования связей по донорно-акцепторному механизму, поэтому фосфин гораздо хуже растворим в воде и проявляет меньшую основность, чем аммиак.

**Фосфин** – бесцветный ядовитый газ с запахом гнилой рыбы. Самовоспламеняется на воздухе



Мало растворим в воде и в отличие от  $NH_3$  не реагирует с ней.

С очень сильными бескислородными кислотами образует соли фосфония аналогично аммиаку.



иодид фосфония

**Дифосфин** (аналог гидразина) ( $P_2H_4$ ) – представляет собой жидкость, самовоспламеняющуюся на воздухе.

### Оксиды фосфора

Фосфор образует несколько оксидов, из которых наиболее устойчивы два оксида  $P_2O_3$  и  $P_2O_5$ . Даже в парах оксиды являются димерами, их формулы записывают также  $P_4O_6$  и  $P_4O_{10}$ .

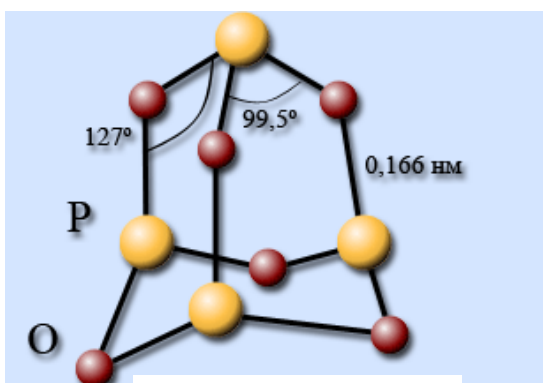


Рис. Структура  $P_4O_6$

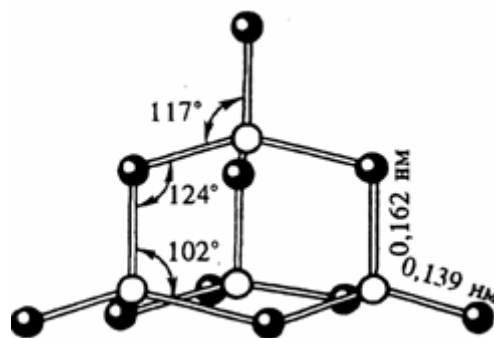


Рис. Структура  $P_4O_{10}$

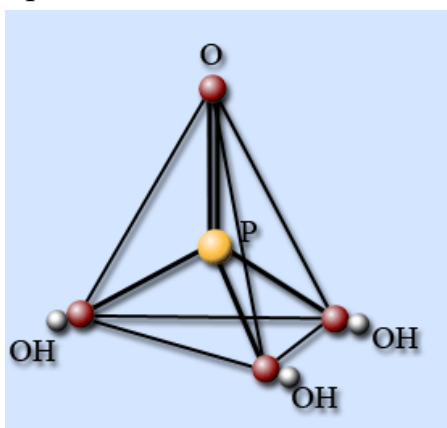
$P_4O_6$ . Физические свойства	<b>Оксид фосфора (III)</b> – белый рыхлый кристаллический порошок с неприятным запахом, легко возгоняется, температура плавления $24^\circ C$ , температура кипения $174^\circ C$ . Хорошо растворимый в органических растворителях. Очень ядовит.
Химические свойства	При температуре $20-50^\circ C$ окисляется кислородом воздуха: $P_4O_6 + 2O_2 = P_4O_{10}.$ При взаимодействии с холодной водой образует фосфористую кислоту: $P_4O_6 + 6H_2O = 4H_3PO_3 \text{ (фосфористая).}$ Свойства кислотного оксида: $4CaO + P_4O_6 + 2H_2O = 4CaHPO_3,$ $4Ca(OH)_2 + P_4O_6 = 4CaHPO_3 + 2H_2O.$ Обладает восстановительными свойствами: $4HgCl_2 + P_4O_6 + 10H_2O = 4H_3PO_4 + 4Hg + 8HCl.$
Получение	Горение фосфора в недостатке кислорода: $4P + 3O_2 = P_4O_6.$
$P_4O_{10}$ Физические свойства	<b>Оксид фосфора (V)</b> – белая снегоподобная масса, не имеет запаха. Очень гигроскопичен. При контакте с воздухом расплывается в сиропоподобную жидкость

	(HPO <sub>3</sub> ). Применяется как осушитель.
Химические свойства	При взаимодействии с водой образует ряд кислот: $P_4O_{10} + 2H_2O = 4HPO_3$ (метафосфорная). $P_4O_{10} + 4H_2O = 2H_4P_2O_7$ (дифосфорная). $P_4O_{10} + 6H_2O \xrightarrow{t^\circ} 4H_3PO_4$ (ортофосфорная). Свойства кислотного оксида: $6CaO + P_4O_{10} = 2Ca_3(PO_4)_2$ , $6Ca(OH)_2 + P_4O_{10} = 2Ca_3(PO_4)_2 + 6H_2O$ .
Получение	Горение фосфора в избытке кислорода: $4P + 5O_2 = P_4O_{10}$ .

В основе структуры P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> лежит тетраэдр P<sub>4</sub>, в котором между каждой парой атомов фосфора находится атом кислорода (рис.). Атомы кислорода расположены вне прямых, соединяющих атомы фосфора, так что структура P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> составлена из четырех шестичленных циклов P<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, каждый из которых имеет форму кресла.

### Кислородсодержащие кислоты фосфора

Фосфор по числу кислородсодержащих кислот превосходит все другие элементы периодической системы. Кислоты фосфора (V) состоят из одного или нескольких тетраэдров PO<sub>4</sub>, соединенных друг с другом в цепи и кольца разного размера. Некоторые из кислот имеют молекулярное строение (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) некоторые являются полимерами (HPO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>. Во всех кислотах атом фосфора имеет координационное число четыре и находится в центре тетраэдра, образованного атомами кислорода. В фосфористой и фосфорноватистой кислотах существуют связи фосфора и водорода. В кислотах со связью P–H (фосфористая, фосфорноватистая) фосфор проявляет низшие степени окисления.



Из фосфорных кислот наибольшее практическое значение имеет **ортофосфорная кислота H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>** (часто ее называют просто **фосфорной**) - белое твердое вещество, хорошо растворимое в воде. В водном растворе она диссоциирует ступенчато. Как трехосновная, фосфорная кислота образует три типа солей: **дигидрофосфаты** (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>);

**гидрофосфаты** ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ); **фосфаты** ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ). Все дигидрофосфаты растворимы в воде. Из гидрофосфатов и фосфатов в воде растворимы только соли щелочных металлов и аммония.

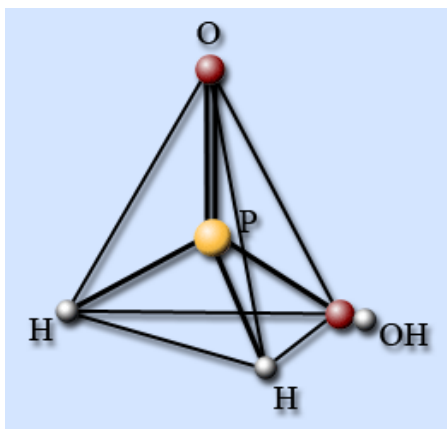
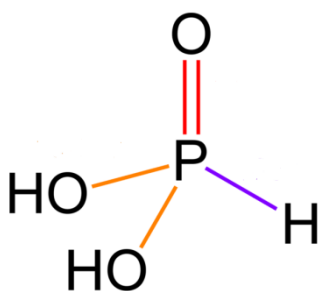


Рис. Строение  $\text{H}_3\text{PO}_2$

**Фосфорноватистая кислота  $\text{H}_3\text{PO}_2$ .** Степень окисления фосфора равна +1.

Молекула имеет форму тетраэдра с атомом фосфора в центре, в вершинах тетраэдра находятся два атома водорода, атом кислорода и гидроксогруппа. Поэтому фосфорноватистая кислота, несмотря на наличие трех атомов водорода, является одноосновной.

Физические свойства	Фосфорноватистая кислота – это белые кристаллы, хорошо растворимые в воде и в органических растворителях. Температура плавления $27^\circ\text{C}$ . Одноосновная кислота средней силы.
Химические свойства	Очень сильный восстановитель: $5\text{H}_3\text{PO}_2 + 4\text{KMnO}_4 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{MnSO}_4 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}.$ При температуре около $50^\circ\text{C}$ разлагается: $3\text{H}_3\text{PO}_2 = \text{PH}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_3.$
Получение	$2\text{P}_4 + 3\text{Ba}(\text{OH})_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{PH}_3 + 3\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2;$ $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{BaSO}_4$



**Фосфористая кислота  $\text{H}_3\text{PO}_3$ .** Степень окисления фосфора равна +3. Молекула имеет форму тетраэдра с атомом фосфора в центре, в вершинах тетраэдра находится один атом водорода, атом кислорода и две гидроксогруппы. Поэтому фосфористая кислота является двухосновной.

Получают фосфористую кислоту растворением  $\text{P}_4\text{O}_6$  ( $\text{P}_2\text{O}_3$ ) в холодной воде или взаимодействием фосфитов с серной или соляной кислотами:



Соли фосфористой кислоты называются фосфитами. Большинство фосфитов малорастворимо в воде. Известны кислые соли (гидрофосфиты, например  $\text{NaH}_2\text{PO}_3$ ) и средние соли (фосфиты, например  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ ).

### Минеральные удобрения

Минеральные удобрения – источник различных питательных элементов для растений. Их вносят в почву для повышения урожайности и улучшения свойств почвы. Для жизнедеятельности растений в первую очередь необходимы азот, фосфор, калий, кальций, магний, сера, железо (макроэлементы). Другие элементы (микроэлементы) требуются растениям в небольших количествах.

Название удобрения	Химический состав	Получение
Фосфоритная мука	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	тонкий размол фосфоритов
Простой суперфосфат	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaSO}_4$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaSO}_4$
Двойной суперфосфат	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_3\text{PO}_4 = 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
Преципитат	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Аммофос	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
Аммиачная селитра	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$
Калийная селитра	$\text{KNO}_3$	Природные соединения
Кальциевая селитра	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	

Элементы V группы образуют газообразные водородные соединения (гидриды) типа  $\text{ЭH}_3$ , в которых степень их окисления -3:  $\text{NH}_3$  - аммиак;  $\text{PH}_3$  - фосфин;  $\text{AsH}_3$  – арсин;  $\text{SbH}_3$  - стибин;  $\text{BiH}_3$  – висмутин.

$\text{AsH}_3$ ,  $\text{SbH}_3$  газы с неприятным запахом, легко разлагаются. Чрезвычайно ядовиты.

### Биогенная роль фосфора, мышьяка, висмута

**Фосфор** принадлежит к относительно распространенным элементам земной коры. Кларк его  $8 \cdot 10^{-2}\%$ . Академик Ферсман назвал

его элементом жизни и мысли. В организме животных, растений и человека фосфора содержится от сотых-десятых до целых процентов. Наибольшее его количество концентрируется в костной ткани (у человека в костях содержится 5,05%, в зубной эмали – 17% фосфора). Относительно много фосфора в тканях мозга и мышцах. Фосфор в организмах обеспечивает энергетические процессы. При недостатке фосфора в организме (ниже 0,1%) у животных развивается заболевание костей.

Общая массовая доля фосфора в организме человека составляет 0,95%. Суточная потребность организма в фосфоре равна 1,3 г. Фосфор относится к органогенам и играет очень важную роль в обмене веществ. Он входит в состав белков (0,5–0,6%), нуклеиновых кислот, нуклеотидов, АТФ (аденозинтрифосфата) и других биологически активных соединений. Много фосфора (85% общего количества) содержится в костях и зубах в виде ортофосфатов кальция. При недостатке в организме фосфора, а также витамина D, необходимого для всасывания и обмена фосфора, развивается заболевание рахит. Значение фосфора состоит в том, что сахара и жирные кислоты не могут быть использованы клетками в качестве источников энергии, если они предварительно не фосфорилированы. Многие соединения (жирные кислоты, белки и др.) образуют с фосфором сложные биологически активные соединения (нуклеопротеиды, фосфопротеиды, фосфорные эфиры углеводов и др.). Биогенность (а также органогенность) фосфора обусловлена тем, что он является основным строительным материалом живых клеток (в организме человека его около 1%), а более тонкими и важными биохимическими процессами. Из электронного строения атома фосфора видно, что на внешнем энергетическом уровне имеется один неспаренный (пятый по счету) электрон, который имеет значение в осуществлении окислительно-восстановительных реакций. В соединениях фосфора также возникают электрические дипольные моменты, играющие роль в каталитических процессах. Фосфорная кислота с ее тремя гидроксильными группами является полифункциональным реагентом, что очень важно для многосторонней биохимической функции АТФ. Фосфор, стоящий в средней части периодической системы элементов, обладает умеренным сродством к электрону (в отличие от F, O, Cl, S), в связи с чем фосфору и фосфорной кислоте отведена роль депонирования и биокаталитического использования энергии. Углерод и азот не могут участвовать в этих процессах, так как они не обладают способностью

к использованию *d*-орбиталей. Мышьяк ядовит, а кремний дает малорастворимые кислоты. С эволюционной точки зрения это прекрасный пример индивидуальности в химии.

В крови фосфор содержится в органической (эритроциты) и неорганической (плазма) форме. В виде фосфат-ионов фосфор входит в состав буферных систем организма. Соединения фосфора обладают противоопухолевой активностью, например, в медицинской практике применяют фосфестрол и ТиоТЭФ для лечения злокачественных опухолей.

Обмен фосфора в организме тесно связан с обменом кальция, что подтверждается уменьшением количества неорганического фосфора при увеличении содержания кальция в крови. Фосфорная кислота также принимает участие в обмене белков, жиров, углеводов, витаминов и т. д. В организме фосфорная кислота и ее соли образуют буферные системы, регулирующие рН среды в тканях. Количественное определение фосфорной кислоты (в виде минеральных солей) в моче имеет клиническое значение.

Из соединений фосфора, которые находят применение в медицине, следует отметить следующие. Аденозинтрифосфат натрия (аденозинтрифосфорная кислота–АТФ) применяется при мышечной дистрофии, атрофии мышц, миокардиодистрофии, стенокардии, легкой форме гипертонической болезни и т. д. Глицерофосфат кальция усиливает анаболические процессы, нормализует функцию нервной системы. Назначается при неврастении, переутомлении, дистрофии и т. д. Раствор фосфата натрия  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  для инъекций, меченного фосфором-32 (фармакопейный препарат), применяется с лечебной целью при хроническом лейкозе, для диагностики злокачественных опухолей. Нуклиды фосфора применяются в биологических исследованиях в качестве меченых атомов. Кроме того, препараты фосфора используются в стоматологии, например, фосфат аммония является составной частью кристосила-2, который применяется для отливки цельнолитых зубопротезных изделий из кобальтохромового сплава (КХС). Фосфорная кислота, а также ее соли (фосфаты) входят в состав пломбирующих жидкостей, применяемых в стоматологической практике.

**Мышьяк** – в разных случаях и видах выступает как яд и как целительное средство. История дает немало случаев использования мышьяка в качестве яда для отравления противников. Симптомы мышьякового отравления – металлический вкус во рту, рвота, боли в животе: при сильном отравлении – судороги, паралич, смерть. На



основе мышьяка страны НАТО изготавливают смертоносное оружие. В то же время мышьяк – важнейший компонент многих лекарств. В небольших количествах соли мышьяковой и мышьяковистой кислот улучшают питание животных, усиливают процессы ассимиляции и усвоения азота и фосфора.

Массовая доля **мышьяка** в организме человека составляет  $1 \cdot 10^{-6}\%$ . Он накапливается в печени, почках, селезенке, легких; в волосах и костях мышьяк задерживается на годы (что имеет значение для судебной экспертизы). Однако максимальная концентрация мышьяка наблюдается в мозговой ткани и мышцах. Мышьяк относится к очень важным микроэлементам, принимающим активное участие в биохимических процессах живого организма. Мышьяк оказывает положительное влияние на процессы кроветворения, он концентрируется в эритроцитах и участвует в синтезе гемоглобина. Противоанемический эффект мышьяка, как полагают, определяется непосредственным воздействием его на костный мозг. Кроме того, мышьяк принимает активное участие в окислительно-восстановительных процессах, а также в процессах нуклеинового обмена. Однако в больших дозах мышьяк и его соли – сильнейшие яды. Установлено угнетающее действие мышьяка на активность биологических катализаторов – ферментов.

В медицине находит применение оксид мышьяка (III), мышьяковистый ангидрид, белый мышьяк (фармакопейный препарат). При местном применении белый мышьяк некротизирует патологически измененные ткани (кожные покровы, пульпу зуба), в связи с чем применяется в дерматологии, в стоматологической практике в виде паст. При введении мышьяковистого ангидрида внутрь он стимулирует процессы кроветворения, повышает анаболические процессы, нормализует функцию нервной системы и улучшает трофические процессы в кожных покровах. Применяется при анемиях, неврастении, истощении.

Арсенат натрия кристаллический, динатриевая соль мышьяковой кислоты и 1%-й раствор арсената натрия для инъекций являются фармакопейными препаратами. В малых дозах они стимулируют эритропоэтическую функцию костного мозга, повышают анаболические процессы, улучшают трофику кожи, в больших количествах угнетают лейкопоэз. Применяются при неврозах, анемии, истощении, в больших дозах – при лейкозе. Действие раствора арсенита калия (фармакопейный препарат) аналогично действию раствора арсената натрия. Его назначают при

лечении лейкозов. В биологии и медицине используются также нуклиды мышьяка, например, радиоактивные нуклиды  $^{71}\text{As}$  и  $^{74}\text{As}$ . Применяются при болезнях крови, а также с диагностической целью для уточнения локализации опухоли мозга. Мышьяк входит в состав многих органических соединений, являющихся лекарственными препаратами, например, неосальварсана-914, который применяется для лечения сифилиса и возвратного тифа.

Сурьма и висмут. Общая массовая доля в организме человека составляет  $1 \cdot 10^{-6}\%$  каждого элемента. Их биологическая роль не изучена. Висмут в связи с усилением металлических свойств труднее взаимодействует с серосодержащими соединениями и легче – с соединениями, содержащими аминогруппы. Этим можно объяснить токсичность солей висмута, которые угнетают ферменты, содержащие группу –  $\text{NH}_2$ . Соединения сурьмы и висмута применяются в медицинской практике. Сульфид сурьмы (V) применяется как отхаркивающее средство. Висмут и его препараты обладают бактерицидным, бактериостатическим, противовоспалительным и адсорбирующим действием. Соли висмута, как и других тяжелых металлов, при наружном применении взаимодействуют с белками клеток, образуя альбуминаты. Плотность альбуминатов зависит от металла, концентрации его раствора и т. д. С этим связано различие в действии солей тяжелых металлов (от прижигающего до вяжущего). При поступлении в пищевой канал соли висмута оказывают вяжущее, местное противовоспалительное, противопроносное и противомикробное действие. Противопроносный эффект обусловлен способностью висмута связывать сероводород (физиологический стимулятор моторики кишок) и образовывать пленку альбумината на поверхности кишок, которая защищает чувствительные нервные волокна от чрезмерного раздражения. При этом исчезает боль и рефлекторно усиливается перистальтика кишок.

Нитрат висмута основной  $(\text{BiO})\text{NO}_3$  (фармакопейный препарат) применяется внутрь при язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки, энтеритах, колитах, наружно – в дерматологии в виде мазей и паст.

Оксид висмута в количестве 3% входит в состав порошка «Висфат», который применяется в стоматологической практике как пломбировочный материал, а также для фиксации коронок, фасеток, вкладок, мостовидных протезов.

Ортоарсенаты используются в сельском хозяйстве как инсектициды.

**$\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$**   
 **$\text{CaHAsO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$**

## ЛЕКЦИИ 11 - 13

### СВОЙСТВА *p*-ЭЛЕМЕНТОВ IVА ГРУППЫ

C(углерод), Si(кремний)	Ge(германий), Sn(олово), Pb(свинец)
↓	↓
неметаллы	металлы

Сокращенная электронная конфигурация  $ns^2np^2$ . На внешнем электронном уровне атомов 4 электрона. В невозбужденном состоянии атомы имеют по 2 неспаренных электрона. Поскольку атомы всей подгруппы имеют на внешнем уровне свободные орбитали, то при переходе в возбужденное состояние распариваются электроны *s*-подуровней:



В соединениях элементы подгруппы углерода проявляют степень окисления +4 и -4, а также +2. Для свинца +2 - наиболее характерная степень окисления. Для углерода, кремния и германия наиболее типична степень окисления +4. Степень окисления -4 в последовательности C-Pb становится все менее характерной.

Основные характеристики атомов элементов IV А группы представлены в таблице 5.

**Таблица 5 Основные характеристики атомов**

Характеристика	C	Si	Ge	Sn	Pb
Валентные электроны	$2s^22p^2$	$3s^23p^2$	$4s^24p^2$	$5s^25p^2$	$6s^26p^2$
радиус атома, нм: <u>ковалентный</u> <u>металлический</u>	0,077	0,117	0,122	0,140	-
	-	0,134	0,139	0,158	0,175
	увеличение →				
Энергия ионизации <i>I</i> , эВ	11,26	8,15	7,90	7,34	7,42
	уменьшение →				
Сродство к электрону, эВ	1,26	1,38	1,11	1,23	0,36
	← уменьшение →				
Содержание земной коре, % (мол. доли)	0,15	20,0	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$

В подгруппе с ростом порядкового номера уменьшается энергия ионизации атома и увеличивается атомный радиус, т. е. неметаллические свойства ослабевают, а металлические усиливаются.

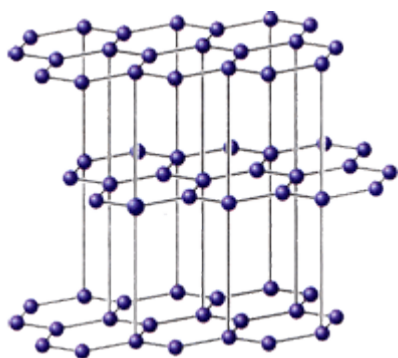
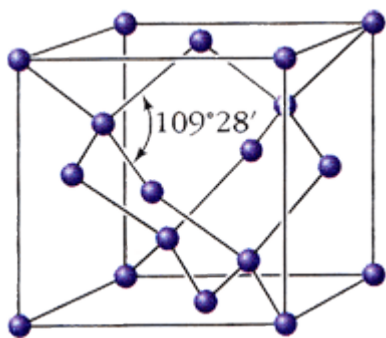
Элементы подгруппы углерода образуют оксиды общей формулы  $\text{ЭO}_2$  и  $\text{ЭO}$ , а водородные соединения - формулы  $\text{ЭH}_4$ . Гидраты высших оксидов углерода и кремния обладают кислотными свойствами, гидраты оксидов остальных элементов амфотерны, причем кислотные свойства сильнее выражены у гидроксидов германия, а основные - у гидроксидов свинца. От углерода к свинцу уменьшается прочность водородных соединений  $\text{ЭH}_4$ :  $\text{CH}_4$  - прочное вещество, а  $\text{PbH}_4$  в свободном виде не выделено.

### Углерод. Аллотропия.

Углерод встречается в свободном состоянии – в форме графита и алмаза, входит в состав атмосферы в виде углекислого газа, содержится в природных карбонатах, каменном и буром угле, нефти и природном газе. Он является составной частью всех органических соединений, входит в состав всех живых организмов на Земле, это элемент жизни.

Углерод имеет четыре аллотропные модификации: **алмаз, графит, карбин и фуллерены.**

**Алмаз** – кристаллическое вещество, прозрачное, сильно преломляет лучи света, очень твёрдое, не проводит электрический ток, плохо проводит тепло,  $\rho = 3,5 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл.}}^\circ = 3730^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}}^\circ = 4830^\circ\text{C}$ . В структуре алмаза каждый атом углерода находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации и окружен четырьмя такими же атомами углерода, которые расположены в вершинах правильного тетраэдра. Строение обуславливает физические свойства алмаза. Алмаз - самый твердый среди природных веществ, плохо проводит тепло и практически не проводит электрический ток.



**Графит** – мягкое вещество серого цвета со слабым металлическим блеском, жирное на ощупь, проводит электрический ток;  $\rho = 2,5 \text{ г/см}^3$ . Атомы углерода находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и связаны в плоские слои, состоящие из соединенных ребрами шестиугольников, наподобие пчелиных сот. Каждый атом в слое образует три ковалентные связи с

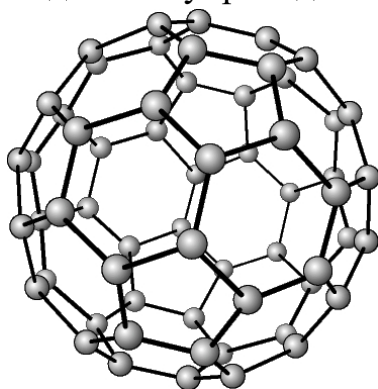
соседними атомами углерода. Для образования трех ковалентных связей атом С предоставляет три электрона. За счет четвертого электрона образуется связь, делокализованная по всему кристаллу.

Этим объясняется металлический блеск, тепло- и электропроводность графита, его способность расщепляться на тонкие прочные чешуйки. Графит – наиболее устойчивая при комнатной температуре аллотропная модификация углерода.

**Карбин** – цепочечный полимер, имеющий две формы:



Карбин получают каталитическим окислением ацетилена. Карбин обладает полупроводниковыми свойствами.



**Фуллерены** C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> и др. – шарообразные полые молекулы, образованные пяти- и шестиугольниками из атомов углерода, соединенных между собой. Представляют собой кристаллические вещества черного цвета с металлическим блеском.

Фуллерены обладают магнитными и сверхпроводящими свойствами, при высоком давлении C<sub>60</sub> становится твердым, как алмаз.

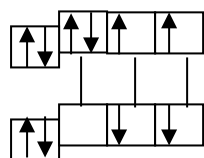
### Химические свойства углерода

Окислительные свойства	<p>С водородом в присутствии никелевого катализатора:</p> $C + 2H_2 \xrightarrow{t^\circ, \text{кат.}} CH_4.$ <p>С металлами, образуя карбиды:</p> $Ca + 2C \xrightarrow{t^\circ} CaC_2.$
Восстановительные свойства	<p>Взаимодействие с кислородом:</p> $C + O_2 = CO_2; 2C + O_{2(\text{недост.})} = 2CO.$ <p>Восстановление металлов из оксидов:</p> $4C + Fe_3O_4 \xrightarrow{t^\circ} 3Fe + 4CO.$ <p>Восстановление кремния из оксида:</p> $2C + SiO_2 \xrightarrow{t^\circ} Si + 2CO.$ <p>Получение водяного газа:</p> $C + H_2O \xrightarrow{t^\circ} CO + H_2.$ <p>Реакции с кислотами-окислителями:</p> $C + 4HNO_3 = CO_2 + 4NO_2 + 2H_2O$ $C + 2H_2SO_4 = CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$

## Оксид углерода (II) - угарный газ

Молекула оксида углерода (II) имеет линейное строение. Между атомами углерода и кислорода образуется тройная связь.

:C  $\equiv$  O: Две связи получены путем перекрывания неспаренных  $2p$ -



электронов углерода и кислорода, а третья – по донорно-акцепторному механизму за счет  $2p$ -свободной атомной орбитали углерода и электронной пары кислорода.

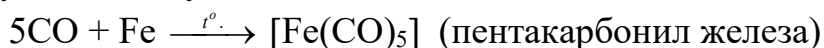
Тройная связь в молекуле является причиной низкой химической активности CO. В химическом отношении CO – инертное вещество. Наличие неподеленных электронных пар у атомов углерода и кислорода обуславливает возможность образования связей по донорно-акцепторному механизму. Молекула CO является донором электронной пары.

### Свойства и получение CO

Физические свойства	Газ без цвета и запаха, легче воздуха, очень мало растворим в воде, растворим в спирте и бензоле. $t_{\text{кип}} = -192^{\circ}\text{C}$ ; $t_{\text{пл}} = -205^{\circ}\text{C}$ . Ядовит. Необратимо взаимодействует с гемоглобином крови.
Химические свойства	<p><u>Несолеобразующий</u> оксид, но при нагревании с расплавленными щелочами образует соли муравьиной кислоты:</p> $\text{CO} + \text{NaOH} \xrightarrow{t^{\circ}} \text{HCOONa} \text{ (формиат натрия).}$ <p>При нагревании в кислороде горит синим пламенем:</p> $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2.$ <p>Реагирует с водородом:</p> $\text{CO} + \text{H}_2 \xrightarrow{t^{\circ}} \text{C} + \text{H}_2\text{O}.$ <p>Энергичный восстановитель. Восстанавливает многие металлы из их оксидов:</p> $\text{C}^{+2}\text{O} + \text{CuO} \xrightarrow{t^{\circ}} \text{Cu} + \text{C}^{+4}\text{O}_2,$ $\text{C}^{+2}\text{O} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^{\circ}} \text{H}_2 + \text{C}^{+4}\text{O}_2$ $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2 \text{ (фосген)}$ $\text{CO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \text{ (H - C } \equiv \text{ N)}$ $\text{CO} + \text{S} \rightarrow \text{COS}$
Получение	<p><b>В промышленности.</b> При пропускании воздуха через раскаленный уголь:</p> $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2; \text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$

	<p><b>В лаборатории</b> При термическом разложении муравьиной или щавелевой кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты:</p> $\text{HCOOH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO},$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
--	--

Наибольший интерес представляют **карбонилы** металлов (используются для получения чистых металлов). Химическая связь по донорно-акцепторному механизму, имеет место  $\pi$ -перекрывание по дативному механизму.



Все карбонилы – диамагнитные вещества, характеризуются невысокой прочностью, при нагревании карбонилы разлагаются



Как и CO карбонилы металлов – токсичны.

#### Оксид углерода (IV) - углекислый газ

Молекула  $\text{CO}_2$  линейная, две  $\sigma$ -связи образованы  $sp$ -гибридными орбиталями атома углерода и  $2p$ -орбиталями атома кислорода. Не участвующие в



гибридации  $p$ -орбитали углерода образуют с  $p$ -орбиталями кислорода  $\pi$ -связи. Молекула неполярная.

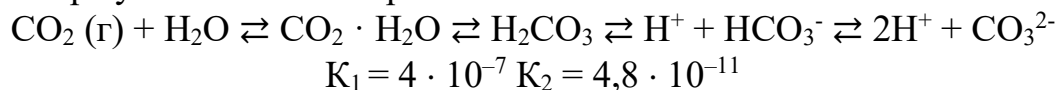
Физические свойства	<p>Газ без цвета и запаха, тяжелее воздуха, при сильном охлаждении кристаллизуется в виде белой снегообразной массы – «сухого льда». При атмосферном давлении он не плавится, а возгоняется, температура возгонки <math>-78^\circ\text{C}</math>. Углекислый газ образуется при гниении и горении органических веществ. Содержится в воздухе и минеральных источниках, выделяется при дыхании животных и растений. Мало растворим в воде (1 объем углекислого газа в одном объеме воды при <math>15^\circ\text{C}</math>).</p>
Химические свойства	<p><i>Кислотный оксид:</i></p> $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3,$ $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O},$ $\text{NaOH}_{(\text{недост.})} + \text{CO}_2 = \text{NaHCO}_3.$



	<p><i>Окислительные свойства.</i> Углем при высоких температурах восстанавливается до угарного газа:</p> $\text{C} + \text{CO}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{CO}.$ <p>Магний, зажженный на воздухе, продолжает гореть и в атмосфере углекислого газа:</p> $2\text{Mg} + \text{CO}_2 = 2\text{MgO} + \text{C}.$ $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ <p>(карбамид, мочевина) <math>\text{O} = \text{C} \begin{matrix} / \text{NH}_2 \\ \backslash \text{NH}_2 \end{matrix}</math></p> <p>Мочевина разлагается водой:</p> $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 \uparrow \quad \text{фотосинтез глюкозы}$ <p><i>Качественной реакцией</i> для обнаружения углекислого газа является помутнение известковой воды:</p> $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}.$ <p>Сначала образуется белый осадок, который исчезает при длительном пропускании <math>\text{CO}_2</math> через известковую воду, т.к. нерастворимый карбонат кальция переходит в растворимый гидрокарбонат:</p> $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2.$
--	--

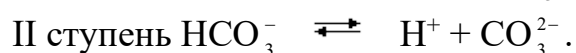
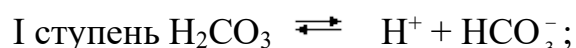
### Угольная кислота, карбонаты

При растворении углекислого газа в воде образуется слабая **угольная кислота  $\text{H}_2\text{CO}_3$** . Углекислый газ в воде находится преимущественно в виде гидратированных молекул  $\text{CO}_2$  и лишь в незначительной степени в форме угольной кислоты. При этом в растворе устанавливается равновесие:

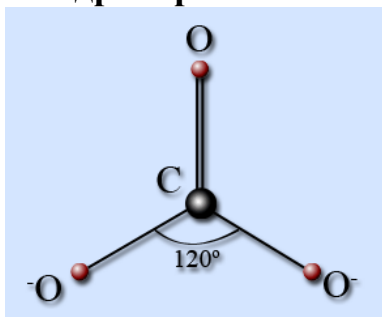


Угольная кислота – слабая неустойчивая кислота, которую в свободном состоянии из водных растворов выделить нельзя.

Проявляет свойства слабых кислот, диссоциирует ступенчато и обратимо:



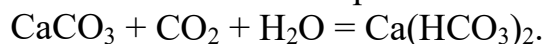
Как двухосновная кислота, образует два типа солей: **карбонаты и гидрокарбонаты**.



Карбонат-ион имеет форму правильного плоского треугольника.

Три  $sp^2$ -гибридные орбитали атома углерода участвуют в образовании трех  $\sigma$ -связей с атомами кислорода, оставшаяся  $p$ -орбиталь углерода перекрывается с  $p$ -орбиталью кислорода с образованием  $\pi$ -связи.

Карбонаты двухвалентных металлов трудно растворимы в воде, но их растворимость повышается в присутствии углекислого газа за счет образования гидрокарбонатов:



Карбонаты металлов (кроме щелочных металлов) при нагревании разлагаются с образованием оксидов:

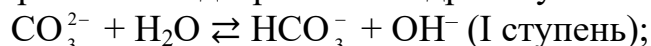


Температура распада карбонатов повышается по мере усиления металлических свойств катиона и ионного характера связи, карбонаты щелочных металлов плавятся без разложения.

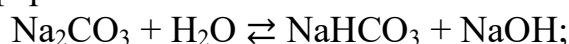
Гидрокарбонаты разлагаются до карбонатов:



Растворимые карбонаты подвергаются гидролизу по аниону:



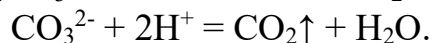
в молекулярной форме:



в растворе соли избыток ионов  $\text{OH}^-$ , среда щелочная,  $\text{pH} > 7$ .

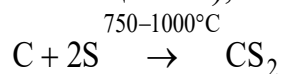
Из-за полного гидролиза из водных растворов нельзя выделить карбонаты  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  и др.

**Качественной реакцией** на карбонат- и гидрокарбонат-ионы является их взаимодействие с сильной кислотой, наблюдается образование углекислого газа с характерным вскипанием:

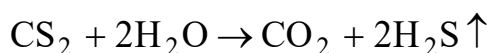
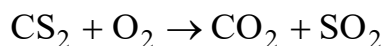


Практическое значение имеют соли –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (сода),  $\text{CaCO}_3$  (мел, мрамор, известняк),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (поташ),  $\text{NaHCO}_3$  (питьевая сода),  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  обуславливают карбонатную жесткость воды.

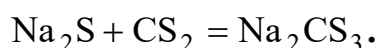
При нагревании (750–1000°C) углерод реагирует с серой, образуя **сероуглерод**, органический растворитель (бесцветная летучая жидкость, реакционноспособное вещество), огнеопасен и летуч.



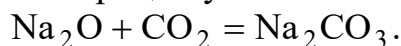
Пары  $\text{CS}_2$  – ядовиты, применяется для фумигации (окуривания) зернохранилищ против насекомых – вредителей, в ветеринарии служит для лечения аскаридоза лошадей. В технике – растворитель смол, жиров, йода.



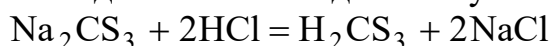
С сульфидами металлов  $\text{CS}_2$  образует соли тиоугольной кислоты – **тиокарбонаты**.



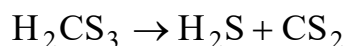
Эта реакция аналогична процессу



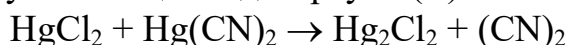
**Тиокарбонаты** – желтые кристаллические вещества. При действии на них кислот выделяется свободная тиоугольная кислота.



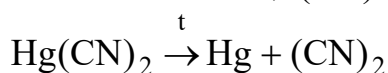
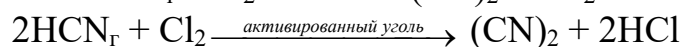
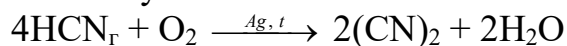
Она более стабильна чем  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и при низкой температуре выделяется из раствора в виде желтой маслянистой жидкости, легко разлагающейся на:



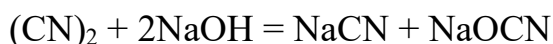
Соединения углерода с азотом  $(\text{CN})_2$  или  $\text{C}_2\text{N}_2$  – **дициан**, легко воспламеняющийся бесцветный газ. Чистый сухой дициан получают путем нагревания сулемы с цианидом ртути (II).



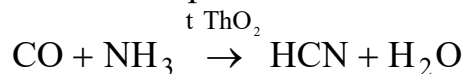
Другие способы получения:



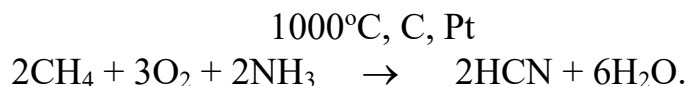
Дициан по свойствам похож на галогены в молекулярной форме  $\text{X}_2$ . Так в щелочной среде он, подобно галогенам, диспропорционирует:



**Циановодород** – HCN (H – C ≡ N), ковалентное соединение, газ, растворяющийся в воде с образованием синильной кислоты (бесцветная жидкость и ее соли чрезвычайно ядовиты). Получают:



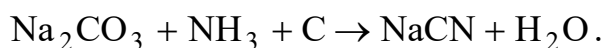
Циановодород получают в промышленности по каталитическим реакциям.



Соли синильной кислоты – цианиды, подвержены сильному гидролизу. CN<sup>-</sup> – ион изоэлектронный молекуле CO, входит как лиганд в большое число комплексов *d*-элементов.

Обращение с цианидами требует строгого соблюдения мер предосторожности. В сельском хозяйстве применяют для борьбы с особо опасными насекомыми – вредителями.

Цианиды получают:

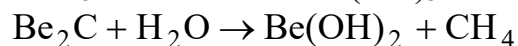
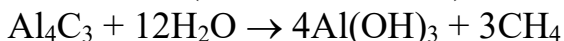


### Соединения углерода с отрицательной степенью окисления:

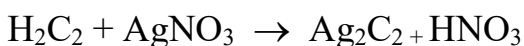
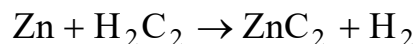
- 1) ковалентные (SiC карборунд)  $\text{Si} + \text{C} \xrightarrow{\text{t,P}} \text{SiC}$ ;
- 2) ионноковалентные;
- 3) металлические карбиды.

Ионноковалентные разлагаются водой с выделением газа, в зависимости от того какой выделяется газ, их делят на:

**метаниды** (выделяется CH<sub>4</sub>)



**ацетилениды** (выделяется C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)



Металлические карбиды – соединения стехиометрического состава образованные элементами 4, 7, 8 групп посредством внедрения атомов Me в кристаллическую решетку углерода.

### Биогенная роль углерода

Углерод. Общая массовая доля углерода в организме человека составляет 21,15%. Углерод – основа всех органических соединений. Он характеризуется способностью образовывать ковалентные связи. Атомы углерода в одном и том же соединении способны выполнять роль акцептора и донора электронов. С биохимической точки зрения очень важно то, что все химические связи, которые образует углерод, достаточно прочны и в то же время способны легко разрываться (связи лабильные) во время биохимических реакций. По этим причинам углерод считают органогеном номер один. Он входит в состав всех тканей и клеток в виде биологически важных соединений: белков (от 50,6 до 54,5%), витаминов, гормонов, ферментов и др.

Биологическая роль углерода определяется электронным строением его атома, которое отличается от строения атомов других элементов равным количеством валентных орбиталей и валентных электронов.

В связи с недостатком электронов в молекуле  $C_2$  (4 электрона на 6 вакансий) углерод в виде молекулы  $C_2$  в отличие от  $N_2$  является реакционноспособным. Он является типичным структурообразователем, т. е. образует достаточно прочные одинарные связи между атомами (этим объясняется, например, твердость алмаза). В отличие от азота и кислорода углерод легко дает  $sp^3$ -гибридизацию, которая обеспечивает образование четырех прочных одиночных связей. Это в свою очередь объясняет существование прочных цепей, циклов и других структур из углеродных атомов. Кроме того, скелеты из углеродных атомов стабилизируются боковыми атомами водорода. Следует также отметить, что как насыщенные, так и ненасыщенные молекулы соединения углерода не реакционноспособны при обычных температурах и в отсутствие катализаторов. Это способствует сохранению разнообразия сложных структурных образований и обеспечивает богатство органической химии мономерными молекулами, которые имеют большое значение для протекания биохимических реакций. Стабильность углеродных структур (молекул) можно также объяснить небольшими атомными массами H, C, N, O. Кроме того, для химии углерода очень характерны кратные связи, т. е. образование достаточно прочных и мало реакционноспособных двойных и тройных связей. Положение углерода в периодической системе (срединное) свидетельствует о его возможности проявлять как окислительные, так и восстановительные

свойства, т. е. одновременно присоединять к своим атомам атомы водорода и кислорода.

Углерод в виде гидрокарбонат-ионов входит в состав буферных систем крови, что является очень важным для нормального протекания биохимических процессов. Из соединений углерода в медицине для ингаляции применяется углекислый газ (3–5–7%) в смеси с кислородом. Он оказывает прямое и рефлекторное стимулирующее влияние на центр дыхания, является его специфическим возбудителем в физиологических процессах.

Углерод в смеси с кислородом назначается при шоке, угнетении дыхательного центра, асфиксии новорожденных, отравлениях и т. д. Напитки, содержащие углекислый газ, повышают секреторную, моторную и всасывательную способность пищевого канала. Жидкий углекислый газ при комнатной температуре и нормальном давлении поглощает много теплоты, превращаясь в белую снегообразную массу. Эти свойства используются при замораживании тканей в гистологии, в дерматологии «углекислый снег» применяется местно при лечении красной волчанки, нейродермитов, проказы, бородавок и т. д.

Гидрокарбонаты натрия и калия с угольной кислотой образуют в организме буферную систему, которая регулирует кислотно-основное равновесие. Действие и применение карбогена (5–7% углекислого газа и 95–93% кислорода) такое же, как и углекислого газа. Активированный уголь (фармакопейный препарат, адсорбирующее средство) имеет большую активную поверхность и способен адсорбировать газы, алкалоиды, токсины. Назначается при метеоризме, пищевых интоксикациях, отравлениях алкалоидами и солями тяжелых металлов. Гидрокарбонат натрия (фармакопейный препарат) нейтрализует соляную кислоту желудочного сока, т. е. обладает антацидными свойствами, повышает щелочные резервы крови и снимает явления ацидоза; выделяясь слизистыми оболочками дыхательных путей, способствует разжижению мокроты и ее отхаркиванию. Применяют его при гиперацидном гастрите, язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки, ацидозе; наружно — в отоларингологии, стоматологии и офтальмологии. Назначается также для нейтрализации кислот, попавших на слизистые оболочки и кожные покровы.

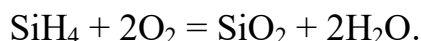
## **Кремний**

**Кремний** – второй по распространенности элемент на Земле после кислорода. Встречается в виде соединений. Оксид кремния образует большое количество природных веществ – горный хрусталь, кварц, кремнезем и др. Кремний образует две аллотропные модификации – аморфный и кристаллический кремний.

<p>Физические свойства</p>	<p><b>Кристаллический кремний</b> – вещество темно-серого цвета с металлическим блеском, имеет структуру алмаза, но значительно уступает ему по твердости, довольно хрупок. Температура плавления 1415°C, плотность 2,33 г/см<sup>3</sup>. Обладает полупроводниковыми свойствами, его сопротивление понижается при повышении температуры.</p> <p><b>Аморфный кремний</b> – порошок бурого цвета. Обладает большей реакционной способностью, чем кристаллический кремний</p>
<p>Химические свойства</p>	<p>При обычных условиях кремний довольно инертен, что объясняется прочностью его кристаллической решетки, непосредственно взаимодействует только с фтором, при этом проявляет восстановительные свойства:</p> $\text{Si} + 2\text{F}_2 = \text{SiF}_4.$ <p>С хлором реагирует при нагревании до 400–600°C:</p> $\text{Si} + 2\text{Cl}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{SiCl}_4.$ <p>Измельченный кремний при нагревании до 400–600 °C реагирует с кислородом:</p> $\text{Si} + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{SiO}_2.$ <p>При очень высокой температуре около 2000°C реагирует с углеродом и бором:</p> $\text{Si} + \text{C} \xrightarrow{t^\circ} \text{SiC}; \text{Si} + 3\text{B} \xrightarrow{t^\circ} \text{B}_3\text{Si}.$ <p>При 1000°C реагирует с азотом:</p> $3\text{Si} + 2\text{N}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{Si}_3\text{N}_4.$ <p>С фтороводородом реагирует при обычных условиях, с хлороводородом и бромоводородом – при нагревании:</p> $\text{Si} + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2,$ <p>Окислительные свойства проявляются в</p>

	<p>реакциях с металлами, при этом образует силициды:</p> $2\text{Ca} + \text{Si} \xrightarrow{t^\circ} \text{Ca}_2\text{Si}.$ <p>Кремний устойчив к действию кислот, в кислой среде он покрывается нерастворимой пленкой оксида и пассивируется. Кремний взаимодействует только со смесью плавиковой и азотной кислот:</p> $3\text{Si} + 4\text{HNO}_3 + 18\text{HF} = 3\text{H}_2[\text{SiF}_6] + 4\text{NO} + 8\text{H}_2\text{O}.$ <p>Растворяется в щелочах, образуя силикат и водород:</p> $\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2.$
Получение	<p><b>В промышленности</b> восстановлением из оксида коксом в электрических печах:</p> $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \xrightarrow{t^\circ} \text{Si} + 2\text{CO}.$ <p>При таком процессе кремний довольно сильно загрязнен карбидами кремния. Наиболее чистый кремний получают восстановлением тетрахлорида кремния водородом или цинком при нагревании:</p> $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{Si} + 4\text{HCl};$ $\text{SiCl}_4 + 2\text{Zn} \xrightarrow{t^\circ} \text{Si} + 2\text{ZnCl}_2.$ <p><b>В лаборатории</b> восстановлением из оксида магнием или алюминием:</p> $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} \xrightarrow{t^\circ} \text{Si} + 2\text{MgO};$ $3\text{SiO}_2 + 4\text{Al} \xrightarrow{t^\circ} 3\text{Si} + 2\text{Al}_2\text{O}_3.$ <p>Чистый кремний получается при термическом разложении силана:</p> $\text{SiH}_4 \xrightarrow{t^\circ} \text{Si} + 2\text{H}_2.$

Наиболее изучено простейшее водородное соединение **SiH<sub>4</sub>** – **силан**. Молекула силана имеет тетраэдрическое строение. Многие силаны на воздухе воспламеняются и сгорают с большим выделением тепла:

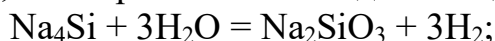


Силаны химически менее устойчивы, чем углеводороды.

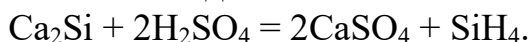
При замещении водорода на металл в силане образуются **силициды**. Силициды щелочных и щелочноземельных металлов



характеризуются преимущественно ионным типом связи, они химически активны, легко разлагаются водой с выделением водорода:

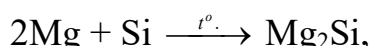


разбавленными кислотами с выделением силана:



Из силицидов неметаллов наибольшее значение имеет карбид кремния – карборунд  $\text{SiC}$ , имеющий структуру алмаза. Он характеризуется высокой твердостью и температурой плавления, а также высокой химической устойчивостью.

Получаются силициды сплавлением простых веществ или восстановлением смеси оксидов коксом:

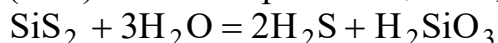


При обычном давлении и температуре существуют три кристаллические модификации  $\text{SiO}_2$ : кварц, тридимит и кристобалит. Все они построены из тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , соединенных с другими тетраэдрами всеми четырьмя атомами кислорода в трехмерные решетки:

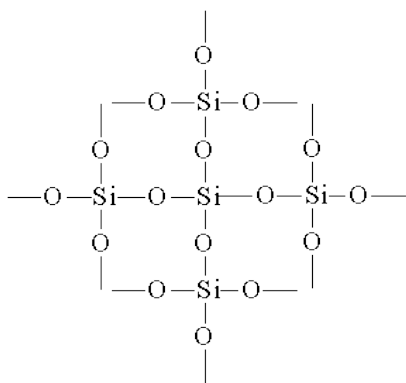
Наиболее прочный галогенид  $\text{SiF}_4$  разлагается только под действием электрического разряда.

$\text{SiF}_4 + 2\text{HF} = \text{H}_2[\text{SiF}_6]$  гексафторокремниевая кислота (по силе близка к  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

$(\text{SiS}_2)_n$  – полимерное вещество, разлагается водой:



### Свойства $\text{SiO}_2$

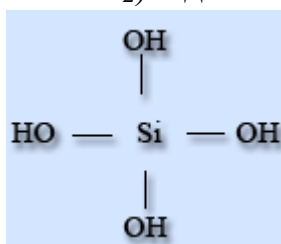


Физические свойства	Очень твердое, прочное, тугоплавкое вещество.
Химические свойства	При температуре выше $1000^\circ\text{C}$ реагирует с активными металлами, при этом образуется кремний:

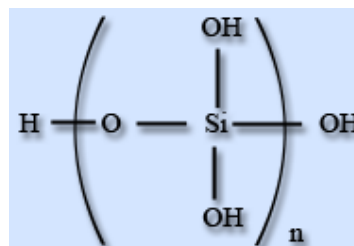
	$\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} \xrightarrow{t^\circ} \text{Si} + 2\text{MgO}$ <p>или при избытке металла – силициды:</p> $\text{SiO}_2 + 4\text{Mg} \xrightarrow{t^\circ} \text{Mg}_2\text{Si} + 2\text{MgO}.$ <p>Реагирует с водородом:</p> $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}.$ <p>Взаимодействует с углеродом:</p> $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \xrightarrow{t^\circ} \text{SiC} + 2\text{CO}.$ <p>Диоксид кремния – типичный кислотный оксид, но не растворяется в воде, при сплавлении реагирует со щелочами:</p> $\text{SiO}_2 + 2\text{KOH} \xrightarrow{t^\circ} \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O},$ <p>основными оксидами:</p> $\text{SiO}_2 + \text{MgO} \xrightarrow{t^\circ} \text{MgSiO}_3.$ <p>и карбонатами щелочных металлов:</p> $\text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{t^\circ} \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2.$ <p>С кислотами не реагирует, исключение составляет плавиковая кислота:</p> $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} = \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}.$
--	---

**Кремниевые кислоты** – соединения оксида кремния с водой, слабые нерастворимые кислоты. Для  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  характерно коллоидное состояние, как кислота слабее угольной (Si менее металличен, чем C). В водных растворах идет конденсация ортокремниевой кислоты, в результате образуются поликремниевые кислоты.

Соотношение оксида кремния и воды различно, общая формула  $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , кислоты легко переходят друг в друга. Выделяют ортокремниевую  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  (простейшая, реально существующая только в растворе), метакремниевую  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  (не существует реально),  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  ( $\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) – диметакремниевая и др. кислоты:

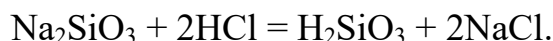


Строение  $\text{H}_4\text{SiO}_4$

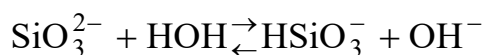


Строение  $\text{H}_2\text{SiO}_3$

SiO<sub>2</sub> с водой не реагирует, поэтому получают кремниевые кислоты косвенным путем, действуя на силикат калия или натрия соляной кислотой:

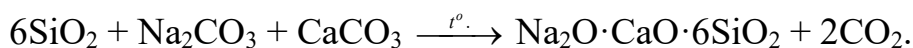


Соли кремниевой кислоты – **силикаты**. Обычно они нерастворимы в воде, исключение составляют силикаты натрия и калия, их называют «жидким стеклом». Растворимые силикаты гидролизуются по уравнению



Силикаты широко распространены в природе. Практически все силикаты содержат структурную единицу – кремнийкислородный тетраэдр SiO<sub>4</sub>.

**Стекло** – также силикат. Состав обычного оконного стекла: Na<sub>2</sub>O·CaO·6SiO<sub>2</sub>. Стекло получают при сплавлении смеси соды Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, известняка CaCO<sub>3</sub> и белого песка SiO<sub>2</sub>:



Для получения специального стекла вводят различные добавки, так стекло, содержащее ионы Pb<sup>2+</sup> – хрусталь; Cr<sup>3+</sup> – имеет зеленую окраску, Fe<sup>3+</sup> – коричневое бутылочное стекло, Co<sup>2+</sup> – дает синий цвет, Mn<sup>2+</sup> – красновато-лиловый.

Желеобразные растворы натриевых солей поликремневых кислот называются «жидким стеклом». Широко применяются как силикатный клей и в качестве консерванта древесины.

Силикаты больше всего используются в строительстве. 1 место в мире по выпуску силикатной продукции – цемент, 2-е – кирпич, 3 – стекло.

Строительная керамика – облицовочная плитка, керамические трубы. Для изготовления санитарно-технических изделий – стекло, фарфор, фаянс, глиняная керамика.

### **Биогенная роль кремния**

Кремний. В. И. Вернадский указывал, что никакой живой организм не может существовать без кремния. Массовая доля кремния в организме человека составляет 1 · 10<sup>-3</sup>%. Больше всего кремния находится в печени, надпочечниках, волосах, хрусталике глаза. В организм человека кремний попадает не только через пищевой канал, но и через легкие в виде оксида кремния (IV).

Кремний и его соединения оказывают влияние на формирование и нормальное функционирование эпителиальных и соединительных

тканей, придавая им прочность, эластичность и непроницаемость. Соединения кремния препятствуют проникновению липидов в плазму крови и отложению их в стенках сосудов. С нарушением обмена кремния связывают возникновение многих патологических процессов в организме (гипертония, ревматизм, язва желудка, гепатит, малокровие, некоторые заболевания кожи, костей и т. д.). Содержание кремния в плазме крови при инфекционном гепатите увеличивается, что может служить диагностическим тестом.

Кремний и его соединения находят применение в медицинской практике, в частности, используются кремнийорганические соединения. Их применяют для стерилизации хирургических инструментов, они входят в состав мазей, кремов, которые используются при лечении кожных заболеваний, ожогов и т. д. Жидкости, содержащие соединения кремния, вводят водолазам после глубоких погружений для быстрой декомпрессии. В количестве 2,5% кремний входит в состав нержавеющей хромоникелевой стали марки 1X18H9T, которая применяется в ортопедической практике.

Карбид кремния (зеленый или черный) применяется в стоматологии для шлифовки пломб и пластмассовых протезов. Оксид кремния (IV) входит в состав силаура (паковочная масса), который используется в ортопедической практике для изготовления форм при отливке мелких золотых зубоортопедических изделий: вкладок, зубов, кламмеров, дуг и т. д. Кроме того, оксид кремния является составной частью многих цинк-фосфатных цементов («Фосфат», «Цемент фосфат для фиксации несъемных протезов»), а также силикатных цементов («Силиции» и «Силиции-2»). Эти цементы применяются в стоматологической практике в качестве постоянного пломбирочного материала для пломбирования зубов под коронки, для фиксации одиночных коронок, мостов, несъемных протезов и т. д.

#### **4 Химия германия, олова, свинца (Ge, Sn, Pb)**

$\text{GeO}$ ,  $\text{SnO}$  – сильные восстановители. Все оксиды и гидроксиды (II) амфотерны, реагируют как с кислотами, так и основаниями.

Диоксиды Ge, Sn получают синтезом из простых веществ. Диоксид свинца в 2 стадии получают. У свинца 2 простых оксида  $\text{PbO}$  и  $\text{PbO}_2$ .  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  – смешанный оксид или  $\text{PbPbO}_3$  – метаплюмбат свинца (II).  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  ( $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$  – сурик).

Диоксиды не образуют с водой кислот. Со щелочами дают гидроксокомплексы

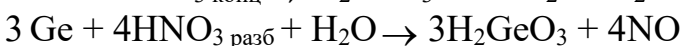
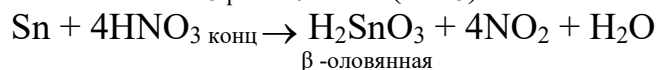
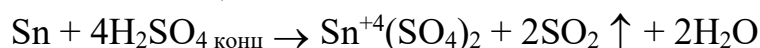
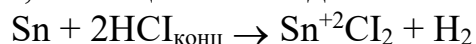
$\text{PbO}_2 + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  (гексагидроксоплюмбат (IV)).

$\text{PbO}_2$  – сильный окислитель.

$3\text{Pb} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4$  – красный краситель, свинцовый сурик можно рассматривать как соль  $\text{Pb}_2^{2+}(\text{PbO}_4)$  (ортоплюмбат свинца II).

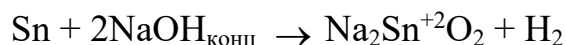


Олово, свинец и германий по разному взаимодействуют с концентрированными кислотами и окислителями. Так, германий с азотной кислотой образует кислоты, олово окисляется до солей и кислот, свинец – только до соответствующих солей.



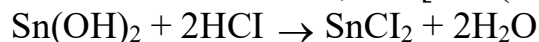
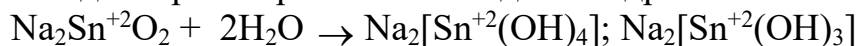
Как амфотерные металлы, реагируют и со щелочами

t



станнит (соль оловянистой кислоты  $\text{H}_2\text{SnO}_2$ )

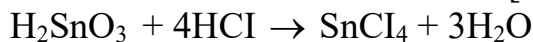
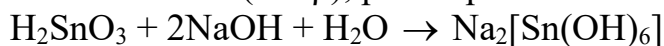
В водных растворах станниты дают гидроксостанниты.



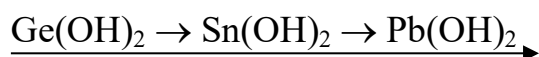
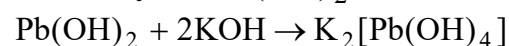
тетрагидроксостаннит натрия

$\text{SnO}_2$  проявляет кислотные свойства

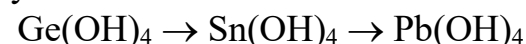
$\text{Sn}(\text{OH})_4$  – амфотерный, с преобладанием кислотных,  $\text{H}_2\text{SnO}_3$  – оловянная кислота (α и β), растворяется в кислотах и щелочах.



$\text{SnCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{SnO}_3 + 4\text{HCl} \uparrow$  дымообразователь, дымит во влажном воздухе.  $\text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$



усиление основных свойств



усиление основных свойств

$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  – белая краска – свинцовые белила.

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$  – тетраэтилсвинец – летучая ядовитая жидкость, добавляется к бензину для повышения его качеств как моторного топлива.

## 5 Биогенная роль германия, олова и свинца

Общая массовая доля **германия** в организме человека составляет  $1 \cdot 10^{-6}\%$ . Биологическая роль этого элемента изучена еще недостаточно. Исследованиями последних лет установлено, что во многих растениях (женьшень, чайный лист, алоэ, чеснок и др.), издавна применявшихся в китайской и тибетской медицине, содержится повышенное количество германия (0,02–0,07%). Это побудило ученых к синтезу веществ, содержащих германий (существует специальный раздел химии – биогерманийорганическая химия). В 1967 г. было синтезировано такое вещество 3-Карбоксиэтилгерманийсесквиоксан. Как оказалось, это соединение обладает биологической активностью: задерживает развитие некоторых злокачественных образований, препятствует появлению метастазов, понижает кровяное давление, действует как обезболивающее, в определенной степени защищает от радиоактивного излучения. Изучение биологической роли этого элемента во многих странах мира продолжается. Германий способен взаимодействовать с SH-группами белков, в связи с чем такие соединения обладают бактерицидными свойствами, поэтому они применяются в медицине как вяжущие, прижигающие и антисептические средства.

**Олово и свинец.** Общая массовая доля этих элементов в организме человека составляет соответственно  $1 \cdot 10^{-4}\%$  и  $1 \cdot 10^{-6}\%$ . Биологическая роль изучена мало. Суточная потребность организма в олове равна 3–5–17 мг. В организме эти элементы находятся в виде ионов  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , которые могут образовывать комплексные соединения с серосодержащими биополимерами, аминокислотами, оксикислотами и т. д. Олово может поступать в организм человека с консервированными препаратами (олово применяется для лужения железа). Неорганические соединения олова менее токсичны, чем органические. Олово в количестве 28% входит в состав порошка (сплав серебра, меди и олова), который применяется в стоматологии для получения «Амальгамы серебряной» (АС-2), используемой для

получения металлических пломб. Кроме того, олово является составной частью цемента «Галлодент-М» и жидкости (эвтектического сплава таллий – олово), которые используются для получения металлических пломб без ртути.

Свинец и его соединения очень токсичны и вызывают хронические отравления. В медицине находят применение такие соединения свинца, как оксид свинца (II), ацетат свинца (II) (фармакопейные препараты), свинцовая вода (2%-й раствор основного ацетата свинца  $[(\text{CH}_3\text{COO}) (\text{OH}) \text{Pb}]$ ), пластырь свинцовый простой. Их применяют в дерматологии для примочек и спринцевании как вяжущие, противовоспалительные и противомикробные средства.

Из краткого обзора биологических свойств элементов IVA группы видна их противоречивость (от органогена номер один – углерода – через важную биологическую роль кремния и германия до токсичности олова и свинца). Как правило, токсичность элементов и их соединений с увеличением атомной массы элементов растет.

## ЛЕКЦИИ 14-15

### p-Элементы III группы

#### Общая характеристика элементов III -A группы.

III-A группа – B, Al, Ga, In, Tl – характеризуются наличием 3-х электронов в наружном электронном слое атома, причем у бора на предвнешнем слое атома – 2 электрона, у алюминия – 8 электронов, Ga, In, Tl – 18 электронов. III группа самая элементоемкая – содержит 37 элементов, включая лантаноиды и актиноиды. Все элементы металлы, за исключением бора.

При переходе от Al к Ga радиус атома уменьшается. Это связано с тем, что у Ga заполнение *p*-подуровня начинается после того, как заполняется  $3d^{10}$ -электронная оболочка. Под действием  $3d^{10}$ -электронов электронная оболочка всего атома сжимается и размер атома уменьшается (эффект *d*-сжатия).

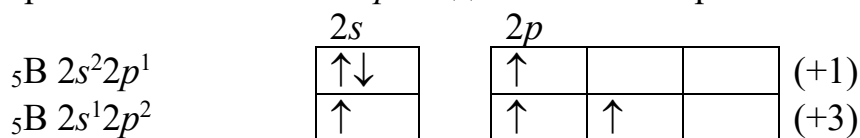
Монотонного (последовательного) изменения металлических свойств не наблюдается. Металлические свойства резко усиливаются при переходе от бора к алюминию, несколько ослабевают у галлия, и вновь постепенно растут при переходе к таллию. Обусловлено это тем, что атома Ga происходит сжатие электронной оболочки за счет *d*-электронов (эффект *d*-сжатия), In, Tl (в отличие от B и Al) содержат по 18 электронов на предпоследнем слое. Поэтому нарушается линейное изменение свойств (газ, Tпл и т.п.) от Al к Ga.

Температура кипения закономерно уменьшается от B к Tl. Температура плавления не закономерно из-за особенностей строения кристаллической решетки.

Самый легкоплавкий металл – Ga (Tпл = 29,8°C).

В невозбужденном состоянии конфигурация внешнего уровня  $ns^2np^1$ , в возбужденном состоянии –  $ns^1np^2$ .

В невозбужденном состоянии имеется 1 неспаренный электрон, однако соединения большинства этих элементов, в которых их степень окисления +1, очень неустойчивы и наиболее характерна для них степень окисления +3 в возбужденном состоянии, т.к. на перевод электрона из *s*-состояния в *p*- надо немного энергии.



B – неметал, Al – еще не типичный металл, Ga, In, Tl – типичные металлы. Соединения:  $\text{ЭН}_3$ ,  $\text{Э}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Э}(\text{OH})_3$ .



Гидриды элементов носят условный характер, поскольку степень окисления элементов положительная, а водорода – отрицательная

<b>B</b> [He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	<b>B<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	↓ растет восстановительная способность, устойчивость
<b>Al</b> [Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	<b>(AlH<sub>3</sub>)<sub>n</sub></b>	
<b>Ga</b> [Ar]4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>	<b>(GaH<sub>3</sub>)<sub>n</sub></b>	
<b>In</b> [Kr]5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>	<b>(InH<sub>3</sub>)<sub>n</sub></b>	
<b>Tl</b> [Xe]6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>	<b>TlH<sub>3</sub></b>	

**Э<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** – общая формула оксидов, имеет различный характер

**B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** кислотный оксид

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** амфотерный оксид

**Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** амфотерный оксид (с преобладанием основных свойств)

**In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** амфотерный оксид (с преобладанием основных свойств)

**Tl<sub>2</sub>O** (Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) основной оксид

**Э(OH)<sub>3</sub>** – гидроксиды, имеет место переход от кислотного, через амфотерный к основным гидроксидам.

<b>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b> ортоборная кислота	↓ нарастают основные свойства
<b>Al(OH)<sub>3</sub></b> амфотерный гидроксид	
<b>Ga(OH)<sub>3</sub></b> амфотерный гидроксид	
<b>In(OH)<sub>3</sub></b> амфотерный гидроксид	
<b>TlOH</b> основной гидроксид	

Образуют соединения с галогенами ЭГ<sub>3</sub>, серой Э<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, азотом ЭN.

Много общего имеет химия кислородных соединений бора и кремния: кислотная природа оксидов и гидроксидов, способность образовывать многочисленные полимерные структуры, стеклообразование оксидов.

## 2. Бор. Получение. Химические свойства

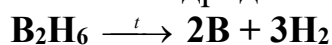
Бор по своим свойствам наиболее схож с эле

Бор – кристаллическое вещество, черного цвета, тугоплавкое при t = 2300°C.

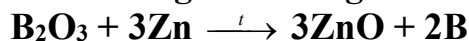
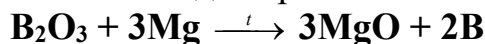
Наиболее распространены две модификации бора: аморфный и кристаллический. Аморфная модификация наиболее реакционноспособна.

### Получение бора

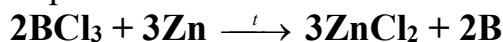
1. Термическое разложение гидридов бора:



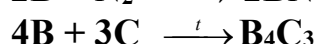
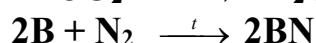
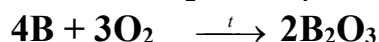
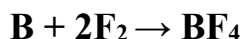
2. Магний термией из оксида бора:



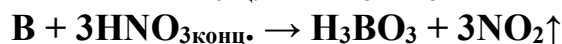
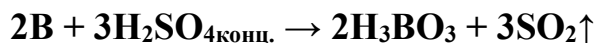
3. Из хлорида бора:



Непосредственно активно бор реагирует только со фтором, однако при нагревании протекает взаимодействие с кислородом, азотом, углеродом.



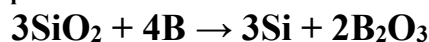
Бор реагирует с горячими концентрированными кислотами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$



Со щелочами реагирует только в присутствии сильных окислителей:



Однако аморфный бор может реагировать со щелочами при кипячении:



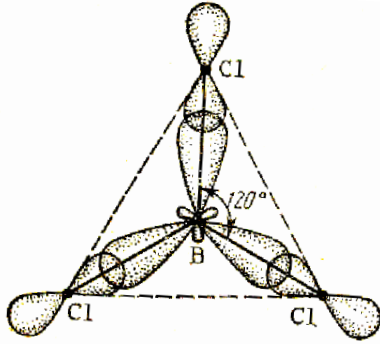
		Галогениды бора			
		$\text{BF}_3$	$\text{BCl}_3$	$\text{BBr}_3$	$\text{BI}_3$
		газ	газ	жидкость	твердый
$E_{\text{связи}}$ кДж		644	443	376	284
		→ устойчивость падает			

$\text{BCl}_3$  образуется посредством взаимодействия трех электронов атома бора в возбужденном состоянии. Образуется три связи по спин-валентному (обменному) механизму.

$\text{B}^*$

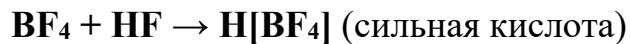
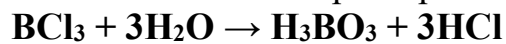
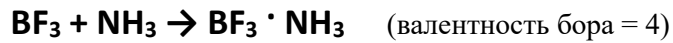


Тип гибридизации  
бора –  $sp^2$

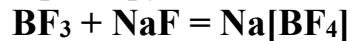


Так как в галогениде  $B\Gamma a_3$  имеется свободная орбиталь за счет атома бора, то в этом случае молекула  $B\Gamma a_3$  может быть акцептором электронной пары и участвовать в образовании связи по донорно-акцепторному механизму.

Ион имеет тетраэдрическую структуру  $BF_3 + :F^- \rightarrow [F, [BF_4]^-]$  атом бора ( $sp^3$ -гибридизация)

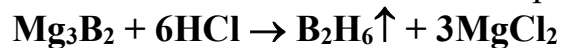


Кислотные галогениды реагируют с основными галогенидами:



С водородом бор непосредственно не реагирует. Гидриды бора получают не прямым взаимодействием с водородом, а косвенным путем.

Например, действием соляной кислоты на борид магния.



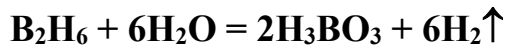
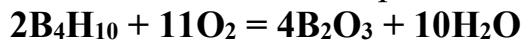
Получается смесь бороводородов (боранов). Бораны известны газообразные, жидкие и твердые.

$B_2H_6$  – диборан – газ

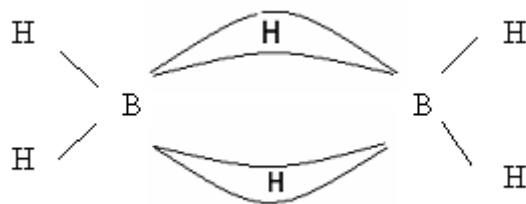
$B_4H_{10}$  – тетраборан – жидкость

$B_{10}H_{14}$  – твердый боран.

Они имеют неприятный запах и очень ядовиты. Большинство из них самовоспламеняются и разлагаются водой.



В молекулах бороводородов атомы бора связаны водородными «мостиками».



Бораны – особый вид соединений, в них образуется электроннодефицитная связь. В их молекулах электронов меньше, чем необходимо для образования двухэлектронных связей. Это так называемая «банановая связь», образуется в результате перекрывания двух  $sp^3$ -гибридных орбиталей атомов бора и одной  $s$ -орбитали атома водорода. Каждый мостиковый атом водорода образует с двумя атомами бора общую двухэлектронную трехцентровую связь В–Н–В.

Соединения с дефицитом электронов являются акцепторами электронов. Схемы термического разложения ортоборной кислоты:

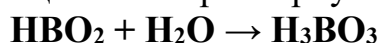


В отличие от обычных кислот ортоборная кислота не отщепляет  $H^+$ , а вызывает смещение равновесия диссоциации воды, присоединяя за счет донорно-акцепторного взаимодействия  $OH^-$ , выступает в роли **одноосновной**.

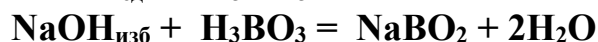
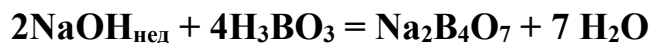


Координационное число бора по кислороду равно 3, поэтому кислородные соединения бора образуют полимерные соединения (полибораты).

Все кислоты превращаются в ортоборную:



Если ортоборная наиболее устойчивая кислота, то соли ее не существуют в обычных условиях по сравнению с солями мета- и тетраборной кислот. Так при действии на раствор борной кислоты гидроксидом натрия получается не ортоборат (не существует в растворе), а тетраборат натрия (при недостатке  $NaOH$ ) или метаборат (в избытке  $NaOH$ ):



При избытке щелочи образующийся тетраборат натрия превращается в метаборат натрия:



Кислотный гидролиз тетрабората натрия приводит к образованию ортоборной кислоты:



### **Биогенная роль бора**

По биологическим свойствам бор отличается от алюминия и его аналогов в связи с различием в строении их атомов. Для бора не характерно образование катионов, в организме он находится в виде кислородсодержащих анионов, которые входят в комплексные соединения в качестве лигандов. Массовая доля бора в организме человека составляет  $1 \cdot 10^{-5}\%$ . Концентрируется он главным образом в легких (0,34 мг), щитовидной железе (0,30 мг), селезенке (0,26 мг), печени, мозгу (0,22 мг), почках, сердечной мышце (0,21 мг).

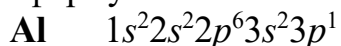
Биологическое значение бора еще не выяснено. Имеются данные, что бор снижает активность адреналина. Установлено, что бор участвует в углеводно-фосфорном обмене, взаимодействует с рядом биологически активных соединений, например углеводами, ферментами, витаминами, гормонами. Употребление пищевых продуктов с большим содержанием бора нарушает в организме обмен углеводов и белков, приводит к развитию эндемических энтеритов. Соединения, содержащие бор, обладают антисептическими и противовоспалительными свойствами. При приеме внутрь оказывают противоспазматическое действие.

Из соединений бора, применяемых в медицине, следует отметить борную кислоту. Это фармакопейный препарат, обладающий слабыми дезинфицирующими свойствами, поэтому в виде растворов, глазных и ушных капель, присыпок, мазей применяется в офтальмологии, отоларингологии и дерматологии. В комплексе с иодидом калия, сульфатом меди и витаминотерапией борную кислоту применяют для лечения гипотрофии. Кроме того, борная кислота в качестве наполнителя входит в состав формолита, который применяется в зубопротезном деле при отливке стальных зубов.

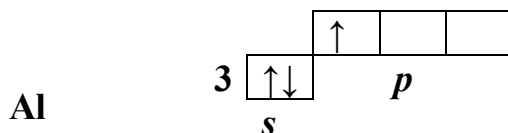
Борат натрия с гидроксидом алюминия входят в состав стоматологических паст, применяемых как клейпрослойка для зубных протезов. Тетраборат натрия (бура) – фармакопейный препарат – антисептическое средство, применяется наружно как противомикробное и противовоспалительное средство для спринцеваний, полосканий, примочек.

## АЛЮМИНИЙ

Полная электронная формула алюминия:



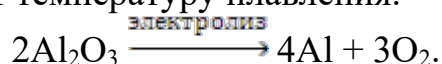
Сокращенная электронная конфигурация  $3s^2 3p^1$ . Электронно-графическая схема:



В атоме алюминия на внешнем энергетическом уровне находятся три электрона. Разница в энергии между  $3s$ - и  $3p$ -подуровнями сравнительно мала. Поэтому в химических реакциях алюминий, как правило, проявляет валентность **III** и степень окисления **+3**. Наличие на внешнем энергетическом уровне вакантных  $3p$ - и  $3d$ -орбиталей приводит к тому, что алюминий в своих соединениях может проявлять валентность **IV** (например,  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ) и валентность **VI** (например,  $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ ).

**Физические свойства.** Серебристо-белый пластичный металл, с высокой тепло- и электропроводностью, очень легкий (плотность  $2,7 \text{ г/см}^3$ ), но механически прочный, плавится при температуре  $660^\circ\text{C}$ .

**Получение.** Алюминий занимает первое место среди металлов и третье среди всех элементов по распространённости в земной коре, уступая только кислороду и кремнию. В природе алюминий встречается в виде оксидов и солей. Алюминий получают электролизом расплава  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в присутствии криолита  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ , введение которого существенно снижает температуру плавления:



**Химические свойства.** Алюминий покрыт тонкой и прочной оксидной пленкой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и поэтому не реагирует со многими окислителями:  $\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ <sub>(конц.)</sub> и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sub>(конц.)</sub> (без нагревания), с  $\text{H}_2\text{O}$ . Однако *при разрушении оксидной плёнки* алюминий выступает как активный металл-восстановитель.

Реагенты. Характерные реакции	Примеры реакций
<b>С простыми веществами</b>	
1) В <i>кислороде</i> мелко раздробленный или очищенный от оксидной пленки алюминий сгорает	$4\text{Al} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3$
2) Со <i>фтором, хлором и бромом</i>	$2\text{Al} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{AlCl}_3$

<p>алюминий реагирует при обычных условиях</p> <p>3) При нагревании алюминий реагирует с серой, азотом, фосфором, углеродом с образованием сульфидов, нитридов, фосфидов и карбидов соответственно</p>	$2\text{Al} + 3\text{S} \xrightarrow{t} \text{Al}_2\text{S}_3$ $2\text{Al} + \text{N}_2 \xrightarrow{t} 2\text{AlN}$ $\text{Al} + \text{P} \xrightarrow{t} 2\text{AlP}$ $4\text{Al} + 3\text{C} \xrightarrow{t} \text{Al}_4\text{C}_3$
<p><b>Со сложными веществами</b></p> <p>1) Очищенный от оксидной пленки алюминий энергично реагирует с водой</p> <p>2) Концентрированная и сильно разбавленная <math>\text{HNO}_3</math>, а также концентрированная <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> на холоду не взаимодействуют с Al. При нагревании эти кислоты с алюминием взаимодействуют</p> <p>3) Алюминий хорошо растворяется в кислотах-неокислителях</p> <p>4) Алюминий взаимодействует как с расплавами, так и водными растворами щелочей. При этом выделяется водород</p> <p>5) Очищенный от оксидной пленки алюминий вытесняет из водных растворов солей менее активные металлы</p> <p>6) Алюминий используют для получения металлов из их оксидов (алюмотермия)</p>	$2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\uparrow$ $\text{Al} + 4\text{HNO}_{3(\text{разб.})} \rightarrow \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al} + 6\text{HNO}_{3(\text{конц.})} \xrightarrow{t} \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ $8\text{Al} + 30\text{HNO}_{3(\text{оч.разб.})} \xrightarrow{t} 8\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NH}_4\text{NO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ $2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} \xrightarrow{t} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SO}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ $2\text{Al} + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$ $2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} 2\text{NaAlO}_2 + 3\text{H}_2\uparrow$ $2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2\uparrow$ $2\text{Al} + 6\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] + 3\text{H}_2\uparrow$ $2\text{Al} + 3\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Cu}$ $2\text{Al} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr}$

### Оксид и гидроксид алюминия

**Физические свойства.**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – твердое тугоплавкое вещество ( $t^\circ_{\text{пл.}} = 2050^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 3,96 \text{ г/см}^3$ ); существует в нескольких кристаллических модификациях.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  – твердое вещество белого цвета, нерастворимое в воде. Формула  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , условна, точнее  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

### Химические свойства оксида и гидроксида алюминия

Реагенты. Характерные реакции	Примеры реакций
<b>Оксид алюминия <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> – амфотерный</b>	

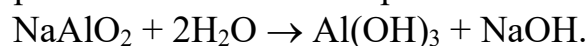
<p>оксид с преобладанием основных свойств. С водой не реагирует.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) С кислотами и растворами щелочей</li> <li>2)</li> <li>3) Сплавляется со щелочами или карбонатами щелочных металлов</li> <li>4) С основными оксидами</li> <li>5) С некоторыми кислотными оксидами</li> </ol>	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \neq;$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \xrightarrow{t} 2\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{t} 2\text{NaAlO}_2 + \text{CO}_2$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \xrightarrow{t} \text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
<p><b>Гидроксид алюминия <math>\text{Al}(\text{OH})_3</math></b> – слабый электролит с амфотерными свойствами.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) С кислотами (как основание)</li> <li>2) С растворами и расплавами щелочей (как кислота)</li> <li>3) Сплавляется с основными оксидами</li> <li>4) Некоторыми кислотными оксидами</li> <li>5) Термически неустойчив, теряют воду при нагревании <math>\sim 100^\circ\text{C}</math></li> </ol>	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \xrightarrow{t} \text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{CaO} \xrightarrow{t} \text{Ca}(\text{AlO}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ $2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{SO}_3 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $2\text{Al}(\text{OH})_3 \xrightarrow{t} \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

### Получение оксида и гидроксида алюминия

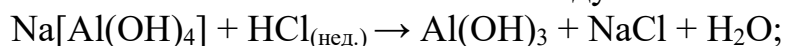
Способы получения	Реакции
<p>Получение <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) Прямое окисление порошкообразного алюминия</li> <li>2) Термическое разложение гидроксида алюминия</li> </ol>	$4\text{Al} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3$ $2\text{Al}(\text{OH})_3 \xrightarrow{t} \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
<p>Получение <math>\text{Al}(\text{OH})_3</math></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) Осаждение из растворов солей щелочами (в недостатке) или гидроксидом аммония</li> <li>2) Подкисление растворов алюминатов</li> </ol>	$\text{AlCl}_3 + 3\text{NaOH}_{(\text{нед.})} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NaCl}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaHCO}_3$

**Некоторые свойства солей алюминия.** Алюминий образует соли с большинством известных кислот. Все соли  $\text{Al}^{3+}$  растворимы, кроме  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{AlF}_3$ .

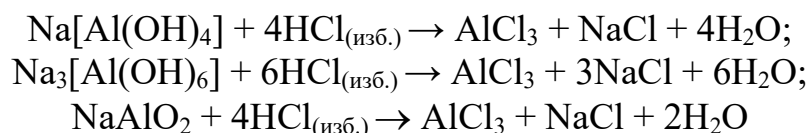
Алюминаты (алюминий входит в состав аниона соли) под действием воды практически полностью разлагаются:



Алюминаты также разлагаются кислотами. Состав продукта зависит от количественного соотношения между солью и кислотой:







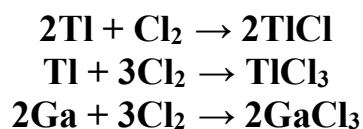
При движении от Ga к Tl кислотные свойства оксидов ослабевают, а основные усиливаются. В связи с этим  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  не взаимодействует со щелочами. Устойчивость оксидов сверху вниз падает.  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  при небольшом нагревании разлагается.  $\text{Tl}_2\text{O}$  растворяется в  $\text{H}_2\text{O}$ .



По размерам ион  $\text{Tl}^{+1}$  близок к иону  $\text{K}^+$ , отсюда близость свойств этих соединений. Получают их из оксидов восстановлением  $\text{H}_2(\text{CO})$ . У Ga как и у алюминия амфотерные свойства, реагирует в присутствии окислителей.



Могут реагировать с галогенами:



Соединения Ga, In, Tl – ядовиты.

#### 4 Биогенная роль элементов III A группы

Все элементы III-A группы относятся к примесным микроэлементам. Массовая доля их в организме человека приблизительно  $10^{-5}\%$ . Биологическое действие их недостаточно изучено. Алюминий концентрируется в сыворотке крови, легких, печени, почках, костях, ногтях, волосах.  $\text{Al}^{+3}$  замещает  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ . (У них одинаковые координационные числа, равные 6, радиус атома и энергия ионизации). Избыток Al в организме тормозит синтез гемоглобина.

Tl – весьма токсичный элемент, так как подавляет активность ферментов, содержащих тиогруппы  $-\text{SH}$ , наблюдается выпадение волос. Ионы  $\text{Tl}^+$  и  $\text{K}^+$  являются синергистами (совместно действующий в одном направлении).

Борная кислота применяется в медицине как дезинфицирующее средство, Бура  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  применяется при спаивании металлов. Бура в расплавленном состоянии растворяет оксиды металлов, при соприкосновении наковального паяльника с бурой, оксиды металлов растворяются в ней (поверхность очищается) и припой хорошо пристает к поверхности металла.

Бор – микроэлемент, оказывает специфическое влияние на углеводный обмен в растениях, необходим для нормального роста и деления клеток, образования семян.

Болотные и подзолистые почвы бедны бором. При борном голодании растения не образуют семян или их мало. Внесение борных удобрений повышает урожай сахарной свеклы, бобовых и овощных культур, менее реагируют на борные удобрения злаковые культуры.

Подкормку ведут через почву или опрыскиванием (внекорневая подкормка), эффективна предпосевная подкормка семян водными растворами борной кислоты. Применяют: бораты магния, бородатолитовое удобрение, боросуперфосфат, бородвойной суперфосфат, термические бораты.

$H_3BO_3$  – антисептическое средство, 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. Как антисептик применяют буру  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ . Фармакологическое действие препарата обусловлено гидролизом соли с выделением  $H_3BO_3$ .

$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  – алюмокалиевые квасцы.  $KAl(SO_4)_2$  – жженые квасцы применяют для полосканий, промываний и примочек при воспалительных процессах слизистых оболочек и кожи, применяют как кровоостанавливающее средство при порезах.

Жженые квасцы – в виде присыпок как вяжущее и высушивающее средство при потливости ног. Осушающее действие связано с тем, что жженые квасцы медленно поглощают воду.

Al – почвообразующий элемент. Наибольшее его количество стимулирует прорастание семян; избыток – снижает интенсивность фотосинтеза, нарушает фосфорный обмен, задерживает рост корневой системы.

Присутствие  $Al^{+3}$  в почве обуславливает вредную для растений обменную кислотность почвенного раствора. Ионы  $Al^{+3}$  поглощаются почвенными коллоидами, но под действием солей (KCl) вытесняются из почвы

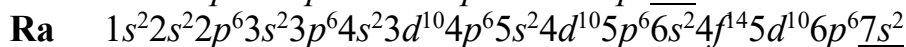
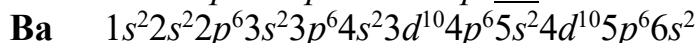
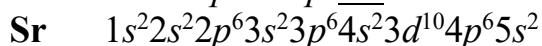
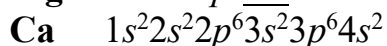
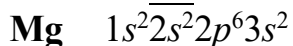
# ЛЕКЦИЯ 16

## s-ЭЛЕМЕНТЫ II ГРУППЫ.

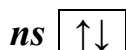
### ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

К s-элементам II группы относятся: бериллий **Be**, магний **Mg**, кальций **Ca**, стронций **Sr**, барий **Ba**, радий **Ra**.

Полные электронные формулы этих элементов:



Сокращенная электронная конфигурация  $ns^2$ . Электронно-графическая схема:



На внешнем электронном уровне атомов 2 электрона. В соединениях металлы проявляют единственную степень окисления +2.

**Ca, Sr, Ba, Ra** – называют щелочноземельными металлами.

Основные характеристики s-элементов II группы представлены в таблице 9.1.

**Таблица 9.1 Основные характеристики s-элементов II группы**

Характеристика	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Валентные электроны	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$
Металлический радиус, нм	0,112	0,160	0,197	0,215	0,222
	увеличение <span style="font-size: 2em;">→</span>				
Относительная электроотрицательность	1,47	1,23	1,04	0,99	0,97
	уменьшение <span style="font-size: 2em;">→</span>				
Температура плавления, $t_{пл}, ^\circ\text{C}$	1284	650	851	770	710
Температура кипения, $t_{кип}, ^\circ\text{C}$	2970	1120	1487	1367	1637
Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	1,85	1,74	1,54	2,6	3,76
Восстановительная способность	увеличение <span style="font-size: 2em;">→</span>				

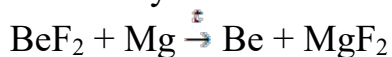
Из данных таблиц 8.1 и 9.1 видно, что для s-элементов II группы значения радиусов меньше, а энергия ионизации больше, чем для расположенных в тех же периодах атомов щелочных металлов. Как и

для щелочных металлов, во II группе наблюдается последовательное возрастание радиусов атомов и уменьшение энергий ионизации с ростом атомного номера элемента. Следовательно, в ряду Be–Ba металлические свойства элементов усиливаются. Металлический характер элементов подтверждается и низкими значениями относительной электроотрицательности атомов, хотя они выше, чем для соответствующих щелочных металлов.

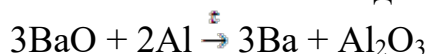
**Распространение в природе:** Ca – 2,96 масс. %, Mg – 2,4 масс. %. В свободном состоянии Be, Mg и щелочноземельные металлы не существуют. Важнейшие минералы, содержащие s-элементам II группы:

Be	}	$3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ – берилл
Mg		$\text{MgCO}_3$ – магнезит
		$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ – доломит
		$\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – каинит
Ca	}	$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – карналлит
		$\text{CaCO}_3$ – кальцит (известняк, мрамор и др.)
		$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – апатит, фосфорит
		$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гипс
		$\text{CaSO}_4$ – ангидрит
		$\text{CaF}_2$ – плавиновый шпат (флюорит)

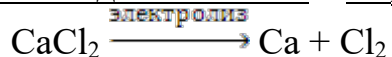
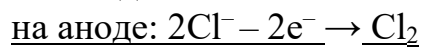
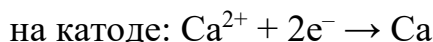
**Получение.** Бериллий получают восстановлением фторида:



Барий получают восстановлением оксида:



Остальные металлы получают электролизом расплавов хлоридов. В электролизере происходят следующие электродные реакции:



**Физические свойства.** Металлы IIА группы – это серебристо-белые металлы, быстро тускнеющие на воздухе. В отличие от щелочных металлов для металлов s-элементов II группы температуры плавления и кипения изменяются немонотонно (таблица 9.1). Это объясняется неодинаковым типом кристаллической решетки металлов. Металлы IIА группы тверже и тяжелее, чем щелочные металлы.

Однако их плотность меньше  $5 \text{ г/см}^3$ , поэтому они относятся к легким металлам.

**Химические свойства.** Металлы главной подгруппы II группы – сильные восстановители. С увеличением радиусов и уменьшением энергии ионизации элементов их восстановительная способность увеличивается по ряду:



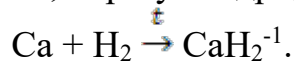
Металлы IIА группы довольно реакционноспособны, хотя в меньшей степени, чем щелочные металлы. Химическая активность наиболее высока у бария (примерно такая же, как у лития). Химические свойства бериллия во многом похожи на свойства алюминия (диагональное сходство в периодической системе). Например, подобно алюминию, бериллий растворяется в щелочах и пассивируется в  $\text{HNO}_3$  (конц.).

**Реакции с простыми веществами:**

1) с кислородом щелочноземельные металлы соединяются при обычных условиях, бериллий и магний – при нагревании:



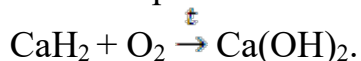
2) с водородом щелочноземельные металлы и магний соединяются при нагревании, образуя гидриды:



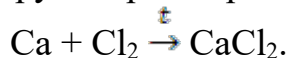
Бериллий с водородом не взаимодействует.

Гидриды – сильные восстановители. Они разлагаются водой и кислотами с выделением водорода:

$\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\uparrow$ ;  $\text{CaH}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\uparrow$ ,  
легко окисляются при слабом нагревании:



3) с галогенами реагируют при нагревании:



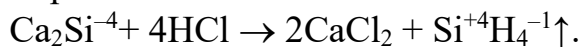
4) при нагревании металлы IIА группы реагируют с серой, азотом, фосфором, углеродом, кремнием:

$\text{Ca} + \text{S} \xrightarrow{t} \text{CaS}^{-2}$  сульфид кальция;  $3\text{Ca} + \text{N}_2 \xrightarrow{t} \text{Ca}_3\text{N}_2^{-3}$  нитрид кальция;

$3\text{Ca} + 2\text{P} \xrightarrow{t} \text{Ca}_3\text{P}_2^{-3}$  фосфид кальция;  $\text{Ca} + 2\text{C} \xrightarrow{t} \text{CaC}_2^{-1}$  карбид кальция;

$2\text{Ca} + \text{Si} \xrightarrow{t} \text{Ca}_2\text{Si}^{-4}$  (силицид кальция).

Нитриды, фосфиды, карбиды и силициды разлагаются водой и кислотами, например:

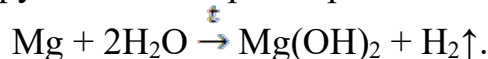


### **Реакции со сложными веществами:**

1) с водой щелочноземельные металлы реагируют при комнатной температуре с образованием щелочей:

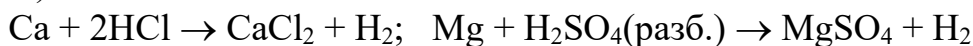


Магний реагирует с водой при нагревании:

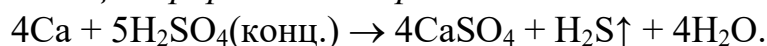


Бериллий в водой не реагирует:  $\text{Be} + \text{H}_2\text{O} \neq$

2) с кислотами-неокислителями:

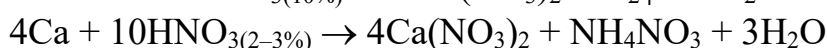
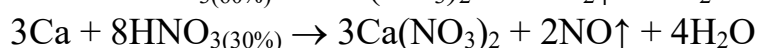
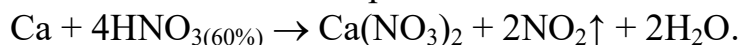


3) с концентрированной серной кислотой:

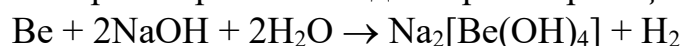


В зависимости от концентрации серной кислоты может получаться смесь различных продуктов восстановления  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{SO}_2$ , S и  $\text{H}_2\text{S}$ ).

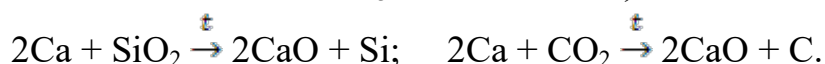
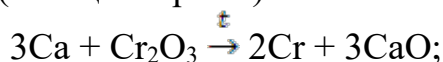
4) с азотной кислотой взаимодействие металлов протекает по-разному, в зависимости от концентрации кислоты:



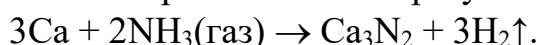
5) бериллий растворяется в водных растворах щелочей:



6) кальций используют для получения некоторых неметаллов и металлов из оксидов (кальцийтермия):

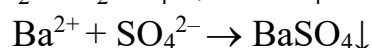
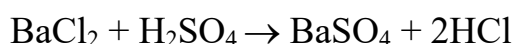


7) при нагревании в парах аммиака образуют нитриды:



**Качественная реакция** на катионы металлов ПА группы – *окрашивание пламени* в следующие цвета: **кальций** – оранжевая; **барий** – зеленая.

Катион  $\text{Ba}^{2+}$  можно обнаружить обменной реакцией с серной кислотой или ее солями:



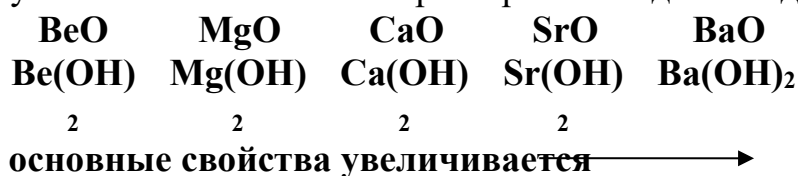
Сульфат бария  $\text{BaSO}_4$  – белый осадок, нерастворимый в минеральных кислотах.

Все соединения щелочноземельных металлов имеют ионный характер.

**Физические свойства оксидов и гидроксидов металлов II группы главной подгруппы.** Оксиды – белые тугоплавкие вещества. BeO в воде нерастворим; MgO – растворяется только при нагревании. Остальные оксиды достаточно хорошо растворимы в воде.

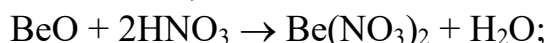
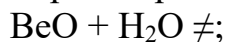
Гидроксиды – белые порошкообразные вещества, гигроскопичны. В воде растворимы хуже, чем гидроксиды щелочных металлов. Растворимость соответствующих гидроксидов уменьшается с уменьшением порядкового номера элемента. Be(OH)<sub>2</sub> – нерастворим в воде, растворяется в щелочах. Растворимые в воде гидроксиды нацело диссоциированы (сильные электролиты).

**Химические свойства оксидов и гидроксидов металлов II группы главной подгруппы.** С увеличением металлических свойств элементов усиливается основной характер их оксидов и гидроксидов:



*Химические свойства оксидов:*

I) BeO – **амфотерный оксид**, проявляет как кислотные, так и основные свойства. В воде нерастворим.

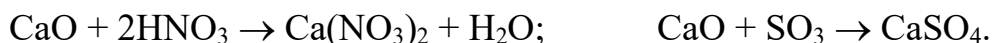


II) Остальные оксиды – **основные**. С увеличением основности возрастает растворимость в воде:



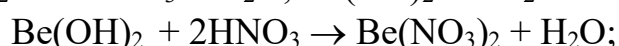
Водные растворы Ca, Sr, Ba – сильные основания (*щелочи*).

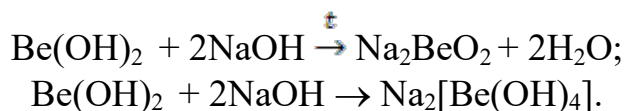
Все оксиды легко растворимы в кислотах, взаимодействуют с кислотными оксидами:



**Химические свойства гидроксидов:**

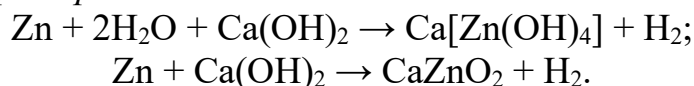
I) Be(OH)<sub>2</sub> – амфотерный гидроксид. Проявляет как кислотные, так и основные свойства:





II) Остальные гидроксиды – типичные основания.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  – слабое основание.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ra}(\text{OH})_2$  – сильные основания (**щелочи**). Щелочи взаимодействуют:

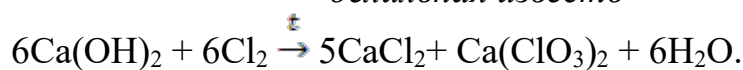
1) с амфотерными металлами:



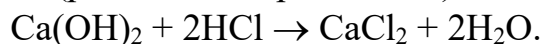
2) с некоторыми неметаллами:



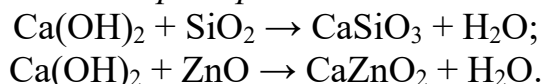
белильная известь



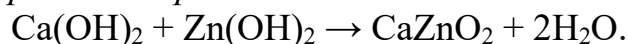
3) с кислотами (реакция нейтрализации):



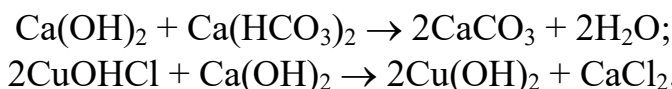
4) с кислотными и амфотерными оксидами:



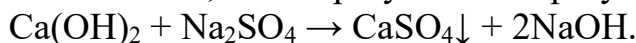
5) с амфотерными гидроксидами:



6) с кислотами, основными солями:



7) со средними солями, если в результате образуется осадок:

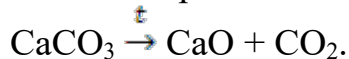


8) Все гидроксиды термически неустойчивы и при нагревании теряют воду:



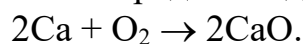
**Способы получения оксидов металлов II группы главной подгруппы.**

I) Промышленный способ – прокаливание известняка:



II) Лабораторные способы.

1) Окисление металлов кислородом воздуха:



2) Термическое разложение солей – нитратов и карбонатов:

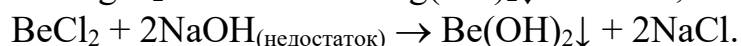
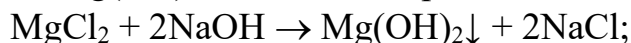




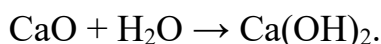


**Способы получения** гидроксидов металлов II группы главной подгруппы.

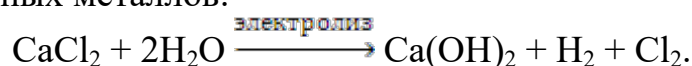
I) Be(OH)<sub>2</sub> и Mg(OH)<sub>2</sub> по обменной реакции :



II) Гидроксиды остальных металлов получают взаимодействием оксидов с водой:



В промышленности щелочи получают электролизом растворов хлоридов данных металлов:



Основные области **применения** металлов IIА группы и их соединений:

Металлы, соединения	Применение
Be, BeO	Замедлитель нейтронов в ядерных реакторах; для получения сталей с антикоррозионными свойствами.
Mg, MgO, MgCO <sub>3</sub> .	Сплавы на основе магния используют в технике, авиа- и автостроении, как растворимый анод при защите железа от ржавления. В медицине, в сельском хозяйстве, для изготовления точильных кругов, изготовления огнеупорных материалов, тугоплавких тиглей, труб, кирпичей, получения Mg.
Ca, CaO, CaCO <sub>3</sub> , CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O, CaSO <sub>4</sub> · $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O, Ca(ClO) <sub>2</sub>	Как восстановители при получении металлов и добавки к сплавам. Негашеная известь (CaO) используется для получения гашеной извести (Ca(OH) <sub>2</sub> ), получения карбида кальция. В сельском хозяйстве, строительстве, производстве стекла, CO <sub>2</sub> , как дезинфицирующее и отбеливающее средство.
Ba, BaSO <sub>4</sub> , Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Как восстановители при получении металлов и добавки к сплавам; для изготовления фейерверков, в медицине.

### **Жесткость воды**

Природная вода, содержащая ионы Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>, называется *жесткой*. Жесткая вода при кипячении образует накипь на котлах, которая приводит к коррозии стенок котлов и выходу из строя оборудования, существенно повышает расход топлива. Жесткая вода

не пригодна для стирки, моющие средства в ней не дают пены. В ней не развариваются пищевые продукты, а очень жесткая вода непригодна для питья.

**Карбонатная** (временная) **жесткость** обусловлена присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния, **некарбонатная** (постоянная) **жесткость** – хлоридов и сульфатов. **Общая жесткость воды** рассматривается как сумма карбонатной и некарбонатной. Удаление жесткости воды осуществляется путем осаждения из раствора ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

Виды жесткости воды и способы ее устранения приведены в таблице 9.2.

Таблица 9.2. Способы устранения жесткости воды

Вид жесткости	Соли, обуславливающие жесткость воды	Способы устранения жесткости воды
Карбонатная (временная)	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	1) кипячением: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \xrightarrow{\text{t}} \text{CaCO}_3\downarrow + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O};$ $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 \xrightarrow{\text{t}} \text{MgCO}_3\downarrow + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}.$ 2) добавлением известкового молока: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}.$ 3) добавлением соды: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{NaHCO}_3.$ 4) добавлением растворимых фосфатов: $3\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow + 6\text{NaHCO}_3.$ 5) пропусканием через ионнообменную смолу а) катионный обмен: $2\text{RH} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{R}_2\text{Ca} + 2\text{H}^+.$ б) анионный обмен: $2\text{ROH} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{R}_2\text{SO}_4 + 2\text{OH}^-,$ (где R – сложный органический радикал).
Некарбонатная (постоянная)	$\text{CaSO}_4$ $\text{MgSO}_4$ $\text{CaCl}_2$ $\text{MgCl}_2$	1) добавлением соды: $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4;$ $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{MgCO}_3\downarrow + 2\text{NaCl}.$ 2) добавлением растворимых фосфатов: $3\text{CaSO}_4 + 2\text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4;$ $3\text{MgCl}_2 + 2\text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow + 6\text{NaCl}.$ 3) пропусканием через ионнообменную смолу.

### Биогенная роль элементов II-A группы. Применение в промышленности

**Кальций** – микроэлемент. Кальцию принадлежит исключительно важная биогенная роль. Он необходим организмам для скелетообразования, костной ткани, зубов, сердечной и нервной деятельности.

Кальций играет большую роль в процессах фотосинтеза, образования белков, различных органических кислот. В животных организмах его присутствие необходимо для свертывания крови, осаждения казеина (сложного белка) при действии сычужного фермента. Избыток ионов кальция подавляет возбудимость мышечной ткани и нервных волокон, повышает тонус сердечной мышцы, действие нервной системы.

Радиоактивный изотоп кальция ( $^{45}\text{Ca}$ ) широко используется в биологии и медицине при изучении процессов минерального обмена в живых организмах, процессов усвоения кальция растениями.

Многие растения являются кальцефильными, например европейская лиственница, европейская пихта, пушистый дуб. Для своего развития они требуют повышенные концентрации кальция в почвах с нейтральной или слабощелочной средой.

Ион  $\text{Ca}^{2+}$  – антагонист иона  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  в отличие от  $\text{Mg}^{2+}$  является внеклеточным катионом. При поступлении избытка солей  $\text{Mg}$  наблюдается усиленное выделение кальция из костной ткани.

Основная масса  $\text{Ca}$  находится в костной и зубной тканях.  $\text{Ca}$ , вводимый с пищей, только на 50% всасывается в кишечнике. Плохое всасывание является следствием образования труднорастворимого  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Кальций не используется внутри клетки, он выступает в качестве строительного материала в организме, в костях, зубах. Скелет – основное хранилище кальция в организме.

Нарушение нормального обмена веществ приводит к отложениям различных кальциевых солей в различных органах (образование «камней», глаукомы, артериосклеротические изменения сосудов и др.). Ионы кальция участвуют в обмене веществ, они поддерживают в норме свертываемость крови.

Ежедневная нормальная доза кальция для здорового человека составляет 1 г. Кальций содержит шпинат, молочные продукты, сыр, абрикосы.

$\text{Ca}$  – почвообразующий элемент. Почвы с высоким содержанием  $\text{Ca}$  отличаются хорошей структурой и высоким плодородием. Почвы бедные  $\text{Ca}$  наоборот имеют высокую кислотность.

Почвы редко нуждаются в увеличении содержания  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Но карбонаты  $\text{Ca}$  и  $\text{Mg}$  вносят в почвы для химической мелиорации –

устранение избыточной кислотности (**известкование**) и устранение избыточной щелочности (**гипсование**).

**Магний** – необходимая часть молекулы хлорофилла растений, без которого не могут происходить процессы фотосинтеза и развитие растительного мира.

Магниевое микроудобрение – доломит  $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ .

В растениях магний участвует также в превращениях фосфорных соединений, в образовании жиров, в синтезе и распаде углеводов. При недостатке магния в почвах у растений возникают заболевания – хлороз (разрушение хлорофилла, обесцвечивание хлоропласта), у животных мышечные судороги, наблюдается остановка роста конечностей. Белое вещество мозга содержит Mg больше, чем серое, спинной мозг больше, чем головной. Богаты Mg абрикосы, персики, цветная капуста, картофель, помидоры. Магний содержат орехи, мед, морские продукты, хлеб из обойной муки, фасоль, горох, овсяная и гречневая крупа.

**Стронций** – концентрируется в костях, частично заменяя кальций. Радиоактивный изотоп  $^{90}Sr$  вызывает лучевую болезнь. Он поражает костную ткань и в особенности костный мозг. Накопление  $^{90}Sr$  в атмосфере и в организме способствует развитию лейкемии и рака костей. Применение ЭДТА для удаления  $^{90}Sr$  приводит к дополнительному вымыванию Ca из костей. Поэтому используют не кислоту, а  $Na_2CaЭДТА$  – комплекс.

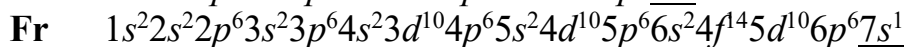
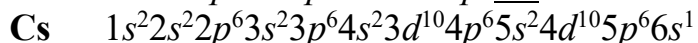
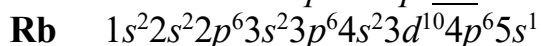
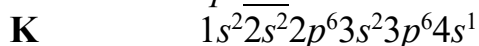
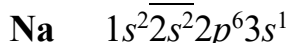
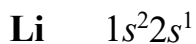
Избыток стронция вызывает ломкость костей, стронциевый рахит и др. Причина – замена кальция костного вещества стронцием: ион стронция легко вымывается из костей и наступает их разрушение.

# ЛЕКЦИЯ 17

## s-ЭЛЕМЕНТЫ I ГРУППЫ. ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

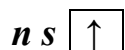
К щелочным относятся металлы I группы главной подгруппы: литий **Li**, натрий **Na**, калий **K**, рубидий **Rb**, цезий **Cs**, франций **Fr**.

Полные электронные формулы этих элементов:



Сокращенная электронная конфигурация:  $ns^1$ .

Электронно-графическая схема:



На внешнем электронном уровне атомов 1 неспаренный электрон. В соединениях щелочные металлы проявляют единственную степень окисления +1. Основные характеристики s-элементов I группы представлены в таблице 8.1.

**Таблица 8.1 Основные характеристики щелочных металлов**

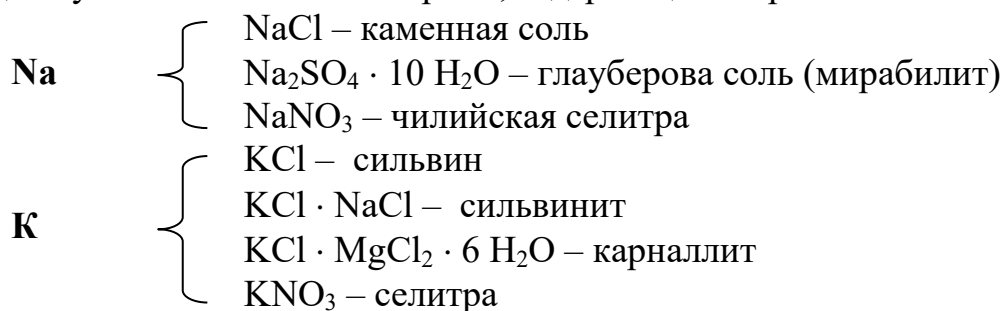
Характеристика	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Электронная конфигурация	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$	$7s^1$
Атомный радиус, нм	0,155	0,189	0,236	0,248	0,268	—
	увеличение $\longrightarrow$					
Относительная электроотрицательность	0,97	1,01	0,91	0,89	0,86	—
	уменьшение $\longrightarrow$					
Температура плавления, $t_{пл}, ^\circ\text{C}$	180,5	97,8	63,2	38,7	28,6	—
Температура кипения, $t_{кип}, ^\circ\text{C}$	1347	882,9	774	688	678	—
Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	0,531	0,97	0,859	1,53	1,88	—
Восстановительная способность	увеличение $\longrightarrow$					

Как видно из представленных данных, в ряду **Li–Cs** наблюдается закономерное увеличение радиусов атомов. При переходе от лития к

цезию металлические свойства и восстановительная способность элементов усиливаются.

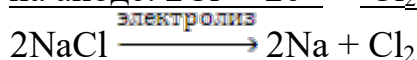
Для всех атомов щелочных металлов характерны наиболее низкие среди всех элементов значения относительных электроотрицательностей. Поэтому химическая связь в большинстве соединений *s*-элементов I группы преимущественно носит ионный характер.

**Распространение в природе:** Na – 2,5 масс. %, K – 2,5 масс. %. Остальные щелочные металлы встречаются в природе в виде примесей к солям Na и K. В свободном состоянии щелочные металлы не существуют. Важнейшие минералы, содержащие натрий и калий:



**Получение.** Li, Na, K получают электролизом расплавов хлоридов с добавками, понижающими их температуру плавления.

В электролизере происходят следующие электродные реакции:



**Физические свойства.** Щелочные металлы – это серебристо-белые блестящие металлы, быстро тускнеющие на воздухе. Для них характерны низкие температуры плавления, малые значения плотностей, низкий потенциал ионизации, который уменьшается с увеличением атомного номера (таблица 2.1). Щелочные металлы мягкие, режутся ножом.

Низкие значения температур кипения и плавления для щелочных металлов объясняются тем, что в их кристаллах металлическая связь непрочная (на один атом металла приходится только один свободный электрон). По мере роста радиуса атома прочность, связи в кристаллах щелочных металлов закономерно уменьшается. Следовательно, в ряду Li–Cs понижаются температуры кипения и плавления. Щелочные металлы относятся к группе легких металлов (плотность меньше 5 г/см<sup>3</sup>), что объясняется строением их кристаллической решетки.

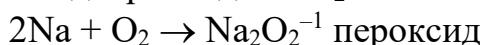
**Химические свойства.** Типичные металлы, очень сильные восстановители. Восстановительная способность увеличивается с ростом атомной массы: **Li–Na–K–Rb–Cs**.

**Реакции с простыми веществами:**

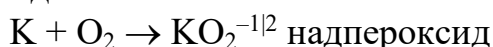
1) *с кислородом.* Продукты окисления щелочных металлов на воздухе имеют разный состав в зависимости от активности металла. Только литий окисляется на воздухе с образованием оксида:



При окислении натрия в основном образуется пероксид  $\text{Na}_2\text{O}_2$  с небольшой примесью надпероксида  $\text{NaO}_2$ :



В продуктах окисления калия, рубидия и цезия содержатся в основном надпероксиды:



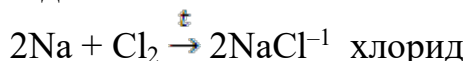
2) *с водородом.* При нагревании щелочные металлы соединяются с водородом с образованием гидридов:



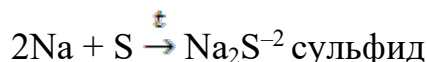
Гидриды металлов – сильные восстановители за счет водорода в степени окисления  $-1$ . Гидриды разлагаются водой и кислотами с выделением водорода:



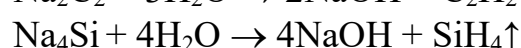
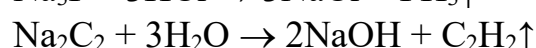
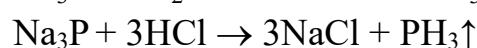
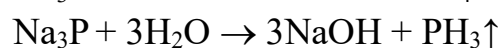
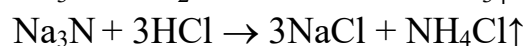
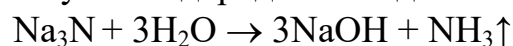
3) *с галогенами* щелочные металлы взаимодействуют с образованием галогенидов:



4) *с серой,* щелочные металлы взаимодействуют с образованием сульфидов:



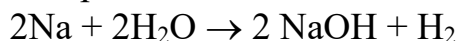
5) *с азотом, фосфором, углеродом и кремнием* щелочные металлы взаимодействуют с образованием, соответственно, нитридов, фосфидов, карбидов и силицидов. Полученные соединения разлагаются водой и кислотами с образованием летучих водородных соединений:





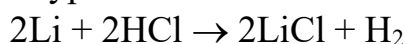
### Реакции со сложными веществами:

1) *с водой*. Важное свойство щелочных металлов – их высокая активность по отношению к воде. Наиболее спокойно (без взрыва) реагирует с водой литий. Натрий горит жёлтым пламенем и происходит небольшой взрыв:



Калий ещё более активен: в этом случае взрыв гораздо сильнее, а пламя окрашено в фиолетовый цвет.

2) *с разбавленными кислотами* щелочные металлы взаимодействуют очень бурно:



Практического значения эти реакции не имеют, так как соответствующие соли можно получить более безопасным способом.

3) *с жидким аммиаком* (или его парами) при нагревании:



4) *с некоторыми органическими веществами*.

**Качественная реакция** на катионы щелочных металлов – *окрашивание пламени* в следующие цвета:

**литий** – алая

**рубидий** – сиреневая

**натрий** – желтая

**цезий** – голубая

**калий** – фиолетовая

Все **соединения** щелочных металлов имеют ионный характер. Практически все соли растворимы в воде.

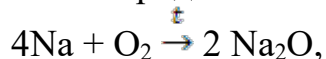
**Физические свойства оксидов щелочных металлов.** Оксиды – твердые вещества.  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  – белые;  $\text{Rb}_2\text{O}$  – желтый;  $\text{Cs}_2\text{O}$  – оранжевый.

### Способы получения оксидов щелочных металлов:

1)  $\text{Li}_2\text{O}$  получают прямым взаимодействием простых веществ, или разложением гидроксида:

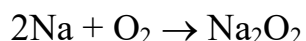


2) оксиды других щелочных металлов (например,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) получают нагреванием металлов до относительно невысоких температур при недостатке кислорода:



а также взаимодействием металлов с их пероксидами или надпероксидами без доступа кислорода:



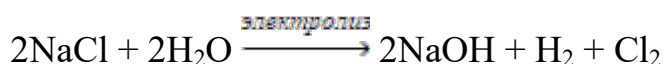


### Химические свойства оксидов щелочных металлов:

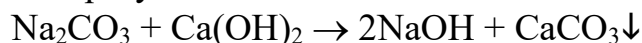
Соединение		Химические свойства
Основность	↓ Li <sub>2</sub> O	Проявляют свойства основных оксидов. 1) взаимодействуют с водой с образованием щелочей $\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{LiOH}$
	↓ Na <sub>2</sub> O	
	↓ K <sub>2</sub> O	2) взаимодействуют с кислотными оксидами и кислотами с образованием солей: $\text{Li}_2\text{O} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{SO}_4$ $\text{Li}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
	↓ Rb <sub>2</sub> O	
	↓ Cs <sub>2</sub> O	

### Способы получения гидроксидов щелочных металлов:

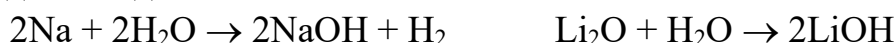
1) промышленный способ – электролиз водных растворов хлоридов:



2) лабораторный способ – взаимодействие солей со щелочами, если в результате образуется осадок:



Щелочи также получают при растворении щелочных металлов или их оксидов в воде:



### Физические свойства гидроксидов щелочных металлов

Гидроксиды – белые, кристаллические вещества, гигроскопичны; хорошо растворимы в воде (с выделением тепла). В водных растворах нацело диссоциированы.

### Химические свойства гидроксидов щелочных металлов:

Соединение	Химические свойства
	NaOH и KOH называют едкими щелочами, так как

<p><b>ОСНОВНОСТЬ</b></p> <p>↓</p> <p>LiOH NaOH KOH RbOH CsOH</p>	<p>они разъедают бумагу, кожу, ткани. В водных растворах NaOH и KOH проявляют все характерные свойства щелочей.</p> <p>Взаимодействуют:</p> <p>1) с амфотерными металлами:</p> $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$ $\text{Zn} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2$ <p>2) с некоторыми неметаллами:</p> $2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$ $6\text{NaOH} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 5\text{NaCl} + \text{NaClO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ <p>3) с кислотами и кислотными оксидами:</p> $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{NaOH} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <p>4) с амфотерными оксидами и гидроксидами:</p> $2\text{NaOH} + \text{ZnO} \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{NaOH} + \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ <p>6) со всеми кислыми и основными солями, а также со средними солями, если образуется малорастворимое соединение (осадок):</p> $2\text{NaOH} + (\text{CuOH})_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$ $\text{NaOH} + \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{NaOH} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$ <p>7) LiOH разлагается при нагревании:</p> $2\text{LiOH} \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ <p>Остальные щелочи плавятся без разложения.</p>
--	--

**Основные области применения щелочных металлов и их соединений:**

Металлы, соединения	Применение
K, Na	<p>В качестве теплоносителя в атомных реакторах и в авиационных двигателях; в уличных люминисцентных светильниках; для получения пероксида натрия <math>\text{Na}_2\text{O}_2</math> и надпероксида калия <math>\text{KO}_2</math>, которые используются в подводных лодках и космических кораблях для получения кислорода:</p> $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2.$ <p>В качестве катализаторов в органическом синтезе.</p>
KOH, NaOH,	<p>Для производства бумаги, мыла, стекла, искусственных волокон, для очистки нефтепроводов,</p>

K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	в щелочных аккумуляторах.
NaHCO <sub>3</sub>	В медицине, кулинарии, в огнетушителях.
NaCl	В качестве сырья для получения Na, NaOH, Cl <sub>2</sub> , HCl; в пищевой промышленности, в медицине.
KCl, NaNO <sub>3</sub> , KNO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	В качестве важнейших удобрений.

### Биогенная роль элементов IA группы

**Литий.** Недостаток лития в пищевом рационе способствует заболеваемости маниакально-депрессивными психозами, шизофренией и др. Для депрессивных больных характерен избыток, а для страдающих маниями – недостаток натрия в клетках. Роль же лития важна для выравнивания натрий-калиевого баланса в организмах больных.

**Биологическая роль К и Na. Взаимосвязь ионов К и Na в биологических системах. Калий как необходимый элемент цитоплазмы, натрий как элемент межклеточных растворов**

Содержание натрия в организме человека массой 70 кг составляет 60г. Из этого 44% натрия находится во внеклеточной жидкости и 9% – во внутриклеточной. Концентрация Na<sup>+</sup> внутри клетки приблизительно в 15 раз меньше, чем во внеклеточной жидкости. Наоборот, концентрация K<sup>+</sup> приблизительно в 35 раз выше внутри клетки, чем вне ее.

Остальное количество находится в костной ткани, являющейся местом депонирования иона Na<sup>+</sup> в организме (около 40%). Натрий – основной внеклеточный ион, в организме находится в виде растворимых солей NaCl, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, распределен в сыворотке крови, спинномозговой жидкости, по всему организму, глазной жидкости, пищеварительных соках, желчи, почках, легких, мозге. Натрий поддерживает постоянство осмотического давления и кислотно-основное равновесие (фосфатная буферная система Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>).

Натрий содержится в поваренной соли, овощах. Натрий концентрируют в больших количествах водоросли, ламинарии, фукусы. Высокие содержания натрия способна переносить сахарная свекла.

В поддержании кислотно-щелочного равновесия в организме важнейшая роль принадлежит натрию. Его главная обязанность поддерживать нормальное кровяное давление, защищать организм от потери жидкости, влиять на мышечную активность.

**Радиоактивный  $^{24}\text{Na}$**  используется в качестве метки для определения скорости кровотока и для лечения некоторых форм лейкомии.

**NaCl** – основной источник соляной кислоты для желудочного сока. Непрерывное, избыточное появление NaCl в организме способствует развитию гипертонии. Около 90% потребляемого натрия выводится мочой, а остальные – с потом и калом.

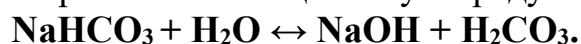
**Изотонический раствор NaCl (0,9%)** для инъекций вводят подкожно, внутривенно при обезвоживании организма и при интоксикациях, а также применяют для промывания глаз, слизистой оболочки носа, а также для растворения лекарственных препаратов.

**Гипертонические растворы NaCl (3–5–10%)** применяют наружно в виде компрессов и примочек при лечении гнойных ран. Применение таких компрессов способствует, по законам осмоса, отделению гноя из ран и плазмолизу бактерий.

**NaCl** – используется для консервирования продукции сельского хозяйства (соления, квашения овощей).

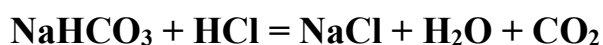
**NaOH** – (каустическая сода) используется в мыловаренной, кожевенной, фармацевтической, текстильной промышленности и в сельском хозяйстве, 10%-ый раствор входит в состав силamina, применяемого в ортопедической практике для отливки огнеупорных моделей.

**NaHCO<sub>3</sub>** (питьевая, чайная сода) – применяют в виде полосканий, промываний при воспалительных заболеваниях глаз, слизистых оболочек верхних дыхательных путей. Действие основано на гидролизе, раствор имеет слабощелочную среду.



При воздействии щелочей на микробные клетки происходит осаждение клеточных белков и вследствие этого гибель микроорганизмов. NaHCO<sub>3</sub> применяется в кондитерском деле, в медицине, в лабораторной практике.

NaHCO<sub>3</sub> – используют при повышенной кислотности (ацидоз), взаимодействует с кислыми продуктами, образуя натриевые соли органических кислот, которые выводятся с мочой, а CO<sub>2</sub> с выдыхаемым воздухом.



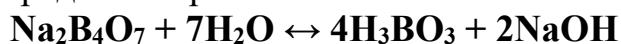
– нейтрализуется избыточная соляная кислота. Слишком большая доза  $\text{NaHCO}_3$  приводит к алкалозу, что не менее вредно, чем ацидоз.

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  – (кальцинированная сода).

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – (кристаллическая сода), потребляется мыловаренной, стекольной, текстильной, бумажной, нефтяной промышленностью.

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – глауберова соль (мирабилит) или слабительное. Эта соль медленно всасывается из кишечника, что приводит к повышению осмотического давления и накоплению воды в кишечнике, содержимое его разжижается, и каловые массы быстрее выводятся из организма.

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – (бура) применяется наружно, как антисептическое средство для полосканий, спринцеваний, смазываний. Антисептическое действие аналогично  $\text{NaHCO}_3$  и связано с гидролизом и с образованием противомикробного лекарственного средства борной кислоты.



$\text{NaNO}_3$  – натриевая (чилийская) селитра, азотное удобрение с нитратной формой азота.

$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  – криолит

Наибольшее практическое значение среди соединений натрия имеют:  $\text{NaOH}$  – каустическая сода,  $\text{NaHCO}_3$  – питьевая сода,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – кальцинированная сода,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – кристаллическая сода.

### **Калий.**

Содержание калия в организме 70 кг приблизительно 160г. Калий – основной внутриклеточный катион, распространен по всему организму: печень, почки, сердце, костная ткань, мышцы, кровь, мозг. Ионы  $\text{K}^+$  играют важную роль в физиологических процессах – сокращении мышц, функционировании сердца, проведении нервных импульсов. Калий антагонист натрия. Калий в отличие от натрия «работает» внутри клеток, где участвует в регулировании водного баланса. Необходим калий для нормальной работы сердечной мышцы.

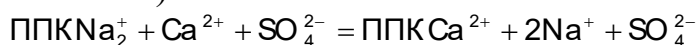
Почти все соли калия хорошо растворимы в воде, но в отличие от солей натрия не содержат кристаллизационной воды. Вместе с азотом и фосфором, калий – один из основных элементов питания растений, при отсутствии его они погибают.

Забирают из почвы калий подсолнечник, лен, конопля и калий накапливается в их стеблях. Калий участвует в процессе фотосинтеза, приводит к снижению содержания сахаров в корнеплодах свеклы и

крахмала в зерне, отмиранию листьев растений, снижению всхожести семян, восприимчивости к грибковым заболеваниям.

Na и K присутствуют в почвах в трех основных формах – необменной, обменной, водорастворимой. Основная масса щелочных металлов (более 99 %) в необменной форме. В обменной форме калия больше чем натрия, т.к. калий прочнее удерживается почвенными ионообменниками. Натрий входит в ППК только в солонцах и засоленных почвах. В почвенных растворах натрий преобладает над калием. Катионы  $\text{Na}^+$  слабо удерживаются почвенными массами, мигрируют на далекие расстояния. Накапливаются в океанах, морях, соленых озерах.

Соли натрия накапливаются в почвах засушливых районов, вызывая засоление. Засоленные почвы (солонцы, солончаки, солоди) содержат много  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ . Для этих почв характерны щелочная среда, высокое осмотическое давление, так называемая физиологическая сухость. Это нарушает поступление воды в корни растений, вызывает их увядание и гибель. Эти почвы подвергают нейтрализации и рассолонцеванию. Для этого вносят гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (гипсование).



Особенно велика биогенная роль калия. В культурных растениях большие содержания калия обнаружены в картофеле, свекле, табаке, изюме, черносливе, цветной капусте, редьке, абрикосах, подсолнечнике. В животных организмах калий имеется в печени, селезенке. Велико содержание калия в эритроцитах, крови животных. В организмах калий находится в виде минеральных солей органических кислот (щавелевой, лимонной, пировиноградной). Установлено, что соли калия не могут быть заменены в организме никакими другими солями.

При недостатке калия в почвах растения поражаются грибковыми и бактериальными болезнями, листья их бледнеют и отмирают.

При нарушении деятельности почек у животных калий накапливается в крови, что приводит к тяжелым расстройствам функций сердца, мышц, центральной нервной системы. Калий играет большую роль в обмене веществ и фотосинтезе. Ферсман сказал о значении калия для организмов «Калий – основа жизни растений».

## ЛЕКЦИЯ 18 ВОДОРОД

**Водород** – первый элемент периодической системы элементов.

В природе водород встречается в виде трёх изотопов, которые имеют индивидуальные названия:

Изотоп водорода	Название	Массовое число	Содержание в природе $\omega$ , %
$^1\text{H}$	протий (H)	1	$99,9885 \pm 0,0070$
$^2\text{H}$	дейтерий (D)	2	$0,0115 \pm 0,0070$
$^3\text{H}$	тритий (радиоактивный) (T)	3	следы

Катион  $\text{H}^+$  (и ядро) самого распространённого изотопа водорода протия  $^1\text{H}$  – **протон**.

Атом водорода состоит из ядра и одного электрона. Электронная конфигурация  $1s^1$ . Электронно-графическая схема:



На внешнем электронном уровне атома 1 неспаренный электрон. Водород можно отнести к элементам I A группы, так как у водорода, как и у щелочных металлов, на последнем энергетическом уровне находится один электрон и наиболее характерна степень окисления +1. Но водород можно отнести и к элементам VII A группы, так как до завершения энергетического уровня ему не хватает одного электрона и он так же, как и галогены, может проявлять степень окисления, равную –1.

### Свойства атома водорода:

Свойство	Значение
Атомная масса (молярная масса атома), а. е. м. (г/моль)	1,00794
Радиус атома, нм	0,079
Радиус иона $\text{H}^+$ ( $-1 e^-$ ), нм	0,054
Энергия ионизации, кДж/моль (эВ)	1311,3
Сродство к электрону, кДж/моль	72,76
Относительная электроотрицательность	2,20

Как видно из представленных данных, значение энергии ионизации для водорода ближе к значениям энергий ионизации для

галогенов (для фтора – 1681,1 кДж/моль), чем для щелочных металлов (для натрия – 495,8 кДж/моль). Значение относительной электроотрицательности водорода промежуточное между значениями относительной электроотрицательности металлов и неметаллов. Поэтому водород в химических реакциях может выступать как *окислитель* (с менее электроотрицательными элементами), так и *восстановитель* (с более электроотрицательными элементами). Однако окислительные свойства водорода из-за небольшого значения энергии сродства к электрону ( $\approx 73$  кДж/моль) выражены менее ярко, чем восстановительные. Поэтому образование гидрид-иона  $H^-$  наблюдается только при взаимодействии водорода с наиболее активными металлами – щелочными и щелочноземельными.

**Распространение в природе.** Водород – самый распространённый элемент во Вселенной (~92% всех атомов). Массовая доля водорода в земной коре составляет 1% – это десятый по распространённости элемент. Однако его роль в природе определяется не массой, а числом атомов, доля которых среди остальных элементов составляет 17% (второе место после кислорода, доля атомов которого равна ~52%). Поэтому значение водорода в химических процессах, происходящих на Земле, очень велико. Практически весь водород на Земле находится в виде соединений; лишь в очень незначительном количестве водород в виде простого вещества содержится в атмосфере (0,00005% по объёму).

Водород входит в состав практически всех органических веществ и присутствует во всех живых клетках. В живых клетках по числу атомов на водород приходится почти 50%.

**Простое вещество водород ( $H_2$ )** – лёгкий газ без цвета, вкуса и запаха. Устойчив к нагреванию до 2000°C. В смеси с воздухом или кислородом горюч и взрывоопасен. Нетоксичен. Водород легче воздуха в 14,5 раза. Плохо растворим в воде. Растворим в этаноле и ряде металлов: Fe, Ni, Pt, Pd. Основные физические характеристики  $H_2$ :

плотность	0,0000899 г/см <sup>3</sup> (при 273К (0 °C));
температура плавления	-259,2°C;
температура кипения	-252,6°C;
<i>D</i> (по воздуху)	0,069;
растворимость в воде	0,0019 г /л (в 100 объемах $H_2O$ растворяется 2 объема $H_2$ ).

**Химические свойства водорода.** Молекулы водорода  $H_2$  довольно прочны, и для того, чтобы водород мог вступить в реакцию,

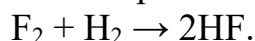


должна быть затрачена большая энергия. Поэтому при обычных температурах водород реагирует только с очень активными металлами, и с единственным неметаллом – фтором. С большинством металлов и неметаллов водород реагирует при повышенной температуре или при другом воздействии, например, при освещении. В химических реакциях водород может быть как восстановителем (что для него более характерно), так и окислителем.

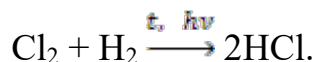
### I. Реакции с простыми веществами

Водород взаимодействует как **восстановитель**:

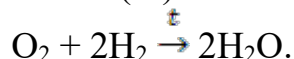
1) с *галогенами*, образуя галогеноводороды. Со фтором реакция протекает со взрывом в темноте и при любой температуре:



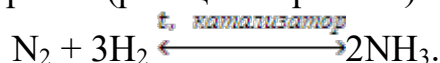
С хлором реакция протекает при поджигании или при облучении ультрафиолетом:



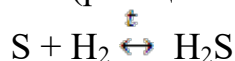
2) с *кислородом* при поджигании или внесении в водородно-кислородную смесь платинового (Pt) катализатора:



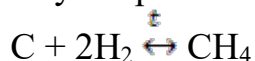
3) с *азотом* при повышенном давлении и нагревании в присутствии катализаторов (реакция обратима):



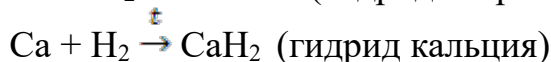
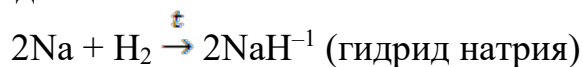
4) с *серой* при нагревании (реакция обратима):



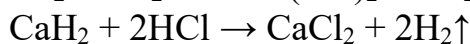
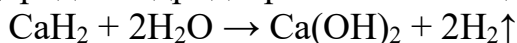
5) с *сажей* взаимодействует при сильном нагревании:



Водород взаимодействует как **окислитель** только с активными (щелочными и щелочноземельными) металлами. В результате образуются гидриды:



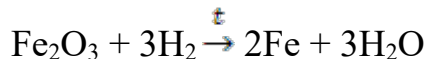
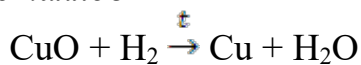
Гидриды – солеобразные, твёрдые вещества. Они являются сильными восстановителями, так как степень окисления  $-1$  не характерна для водорода. Гидриды разлагаются водой и кислотами:



### II. Реакции со сложными веществами.

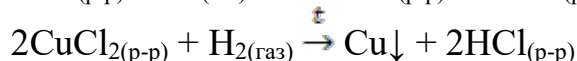
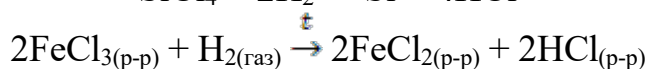
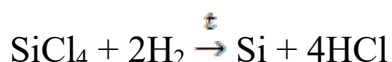
В реакциях со сложными веществами для водорода характерны **восстановительные** свойства.

1) При высокой температуре водород может восстанавливать большинство *оксидов металлов*:

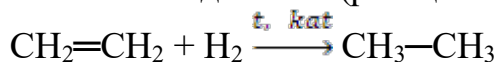


Водород может восстановить из оксидов только те металлы, которые в электрохимическом ряду расположены правее Zn.

2) Восстанавливает некоторые соли и бинарные соединения неметаллов:



3) Молекулярный водород применяется в органическом синтезе для восстановления органических соединений (реакции гидрирования):



**Качественная реакция на водород** – сгорание с «хлопком» собранного в пробирку газа.

### Получение водорода.

I. В промышленности	II. В лаборатории
<p>1. Электролиз воды и водных растворов щелочей и солей:</p> $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{H}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$ $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2\uparrow + 2\text{NaOH} + \text{Cl}_2\uparrow$ <p>2. Пропускание паров воды над раскаленным коксом (температура около 1000°C):</p> $\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightleftharpoons \text{H}_2\uparrow + \text{CO}\uparrow \text{ (смесь – водяной газ)}$ $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H}_2\uparrow + \text{CO}_2\uparrow$ <p>3. Из природного газа. Конверсия метана с водяным паром (1000°C):</p> $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}\uparrow + 3\text{H}_2\uparrow$ <p>Каталитическое окисление кислородом:</p> $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}\uparrow + 4\text{H}_2\uparrow$ <p>4. Пропусканием паров воды над раскаленным железом (500°C):</p> $3\text{Fe}_{(\text{тв.})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})} \xrightarrow{t} \text{Fe}_3\text{O}_4_{(\text{тв.})} + 4\text{H}_2_{(\text{газ})}$ <p>5. Крекинг (пиролиз) метана, в результате которого также получается сажа (очень</p>	<p>1. Взаимодействие металлов, стоящих в электрохимическом ряду напряжений до водорода, с кислотами-неокислителями:</p> $\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow;$ $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\uparrow.$ <p>2. Взаимодействие алюминия, цинка или кремния с водными растворами щелочей:</p> $2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2\uparrow;$ $\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\uparrow.$ <p>3. Взаимодействие гидридов металлов с водой:</p> $\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\uparrow;$ $\text{NaNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$

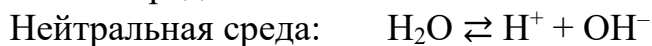
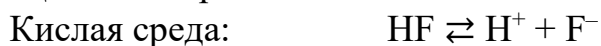
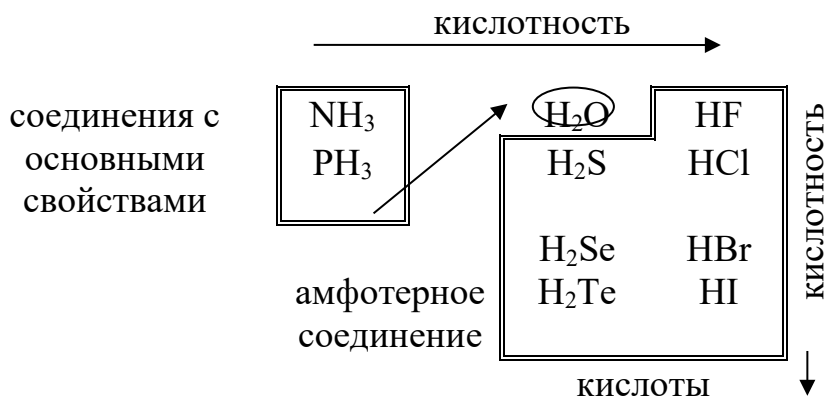
чистый углерод):



**Применение водорода.** Производство водорода занимает одно из первых мест в общем производстве газов. Основные области применения водорода:

- 1) Промышленный синтез  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ .
- 2) Восстановление редких и особо чистых металлов из оксидов ( $\text{W}$ ,  $\text{Mo}$ , иногда  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$  и др.).
- 3) Гидрирование органических соединений (в частности, гидрогенизация растительных масел в твёрдые жиры).
- 4) Переработка тяжелых остатков нефти в более ценное моторное топливо; очистка нефти от соединений серы.
- 5) Сварка и резка металлов водородно-кислородным пламенем (температура до  $4000^\circ\text{C}$ ).
- 6) В качестве экологически чистого топлива, ракетного топлива, в термоядерных реакциях.

**Водородные соединения неметаллов.** Кислотно-основные свойства водородных соединений неметаллов изменяются по периоду и группе следующим образом:



Возрастание кислотности водородных соединений слева направо по периоду объясняется возрастанием полярности связи Э–Н, а по группе сверху вниз – увеличением длины связи.

Все бескислородные кислоты получают при растворении соответствующих газов в воде. Растворы этих кислот не бывают 100%.

Например, предельная концентрация хлороводорода (HCl) равна 37–40%.

### **Биогенная роль водорода.**

Водород является одним из самых распространенных элементов в мире, отсюда его значение как составной части живого вещества. Водород — не только начало для синтеза всех сложных ядер, он является одним из «носителей» жизни. Водород входит в состав воды, своеобразной жизненной среды, между молекулами которой образуются водородные связи, имеющие большое значение в структурировании белков и нуклеиновых кислот. Водород образует прочные химические связи и, присоединяясь к углеродным каркасам, предохраняет их от полимеризации до структур графита. Органические вещества покрываются водородной оболочкой, поэтому они слабо притягиваются друг к другу и при обычных температурах образуют газы, жидкости или легкоплавкие вещества, играющие важную роль в обмене веществ в живых организмах. В процессе дыхания водород экзотермически образует воду и служит, как и кислород, для выделения энергии, необходимой для жизни.

Водород является одним из шести элементов-органогенов (углерод, водород, кислород, азот, фосфор, сера), которые составляют 97,4 % массы человеческого тела. В организме человека содержится около 10 % водорода, который находится в основном в ковалентно связанном состоянии с углеродом, азотом, серой и другими элементами. В небольшом количестве водород находится в виде иона гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , который обладает важными биологическими свойствами. Он участвует в поддержании кислотно-основного равновесия, способствует реакции гидролиза в желудочном содержимом, обладает бактерицидными свойствами (убивает микроорганизмы).

Очень важным свойством водорода является его участие в образовании водородных связей, в том числе и специфических водородных связей между аденином, тиминном, гуанином и цитозином в молекуле ДНК.

Водород входит в состав различных органических и неорганических веществ, играющих важную биологическую роль в организме человека. Так, массовая доля водорода в белках колеблется от 6,5 до 7,3%, он является основной частью таких биологически важных веществ, как витамины, гормоны, ферменты, вода и т. д.

## ЛЕКЦИЯ 19

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА *d*-ЭЛЕМЕНТОВ

*d*-элементы называют главными переходными элементами. Они характеризуются внутренней застройкой *d*-орбиталей, так как *s*-орбиталь их внешней оболочки заполнена уже до заполнения *d*-орбитали. Химические свойства этих элементов определяются участием в реакциях электронов обеих указанных оболочек.

*d*-Элементы образуют три переходных ряда — в 4-м, 5-м и 6-м периодах соответственно. Первый переходный ряд включает 10 элементов, от скандия до цинка. Он характеризуется внутренней застройкой *3d*-орбиталей. Здесь следует отметить две аномалии: хром и медь имеют на *4s*-орбиталях всего по одному электрону. Дело в том, что полузаполненные или заполненные *d*-подоболочки обладают большей устойчивостью, чем частично заполненные. В атоме хрома на каждой из пяти *3d*-орбиталей, образующих *3d*-подоболочку, имеется по одному электрону. Такая подоболочка является полузаполненной. В атоме меди на каждой из пяти *3d*-орбиталей находится по паре электронов (аналогичным образом объясняется аномалия серебра).

Все *d*-элементы являются металлами. Большинство из них имеет характерный металлический блеск. По сравнению с *s*-металлами их прочность в целом значительно выше. В частности, для них характерны свойства: высокий предел прочности на разрыв; тягучесть; ковкость (их можно расплющить ударами в листы).

#### Электронные конфигурации элементов четвертого периода от скандия до цинка

Элемент	Символ	Атомный номер	Электронная конфигурация				
Скандий	Sc	21		$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^1$	$4s^2$
Титан	Ti	22	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^2$	$4s^2$	
Ванадий	V	23	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^3$	$4s^2$	
Хром	Cr	24	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^5$	$4s^1$	
Марганец	Mn	25	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^5$	$4s^2$	
Железо	Fe	26	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^6$	$4s^2$	
Кобальт	Co	27	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^7$	$4s^2$	
Никель	Ni	28	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^8$	$4s^2$	
Медь	Cu	29	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s^1$	
Цинк	Zn	30	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^1$	$4s^2$	

↑                    ↑  
Внутренняя    Внешняя

*d*-элементы и их соединения обладают рядом характерных свойств: переменные состояния окисления; способность к образованию комплексных ионов; образование окрашенных соединений.

Цинк не относят к числу переходных элементов. Его физические и химические свойства не позволяют относить его к переходным металлам. В частности, в своих соединениях он обнаруживает только одно состояние окисления и не проявляет каталитической активности.

**Физические свойства.** *d*-элементы в целом характеризуются высокими температурами плавления и кипения. Их твердость и высокие температуры плавления и кипения объясняются прочными металлическими связями в этих элементах. Наличие прочной металлической связи обусловлено способностью *d*-элементов поставлять на образование связи электроны не только из внешней, но и из предшествующей ей внутренней подоболочки. Например, металлы первого переходного ряда используют для образования связей одновременно *3d*- и *4s*-электроны.

#### Физические свойства *d*-металлов

Элемент	Атомный радиус, нм	ПИ, эВ	ЭО Полингу	поЭнергия связи, эВ	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$t_{пл}$ , °С	$T_{кип}$ , °С
Cr	0,125	6,77	1,6	4,11	7,19	1857	2672
Mn	0,124	7,44	1,5	2,91	7,44	1244	1962
Fe	0,124	7,87	1,8	4,31	7,87	1535	2750
Cu	0,128	7,73	1,9	3,51	8,96	1083	2567
Zn	0,133	9,39	1,7	1,35	7,13	420	907
Ag	0,144	7,58	1,9	2,95	10,5	962	2212

*d*-Элементы характеризуются также более высокой плотностью по сравнению с другими металлами. Это объясняется сравнительно малыми радиусами их атомов. Атомные радиусы этих металлов мало изменяются в этом ряду.

*d*-Элементы – хорошие проводники электрического тока, особенно те из них, в атомах которых имеется только один внешний *s*-электрон сверх полузаполненной или заполненной *d*-оболочки. Металлы с заполненной *s*-оболочкой обладают меньшей электропроводностью. Например, медь, серебро, золото, обладающие внешней электронной конфигурацией  $d^{10}s^1$ , проводят электрический ток лучше, чем цинк, кадмий и ртуть, обладающие конфигурацией  $d^{10}s^2$ . Хром, молибден и вольфрам, имеющие конфигурацию  $d^5s^1$ ,

характеризуются более высокой электропроводностью по сравнению с марганцем, технецием и рением, имеющим конфигурацию  $d^5s^2$ .

$d$ -Элементы обладают некоторыми особенностями по сравнению с элементами главных подгрупп.

1. У  $d$ -элементов лишь небольшая часть валентных электронов делокализована по всему кристаллу (тогда как у щелочных и щелочноземельных металлов валентные электроны полностью отданы в коллективное пользование). Остальные  $d$ -электроны участвуют в образовании направленных ковалентных связей между соседними атомами. Таким образом, эти элементы в кристаллическом состоянии обладают не чисто металлической связью, а ковалентно-металлической. Поэтому все они твердые (кроме Hg) и тугоплавкие (за исключением Zn, Cd) металлы (рис).

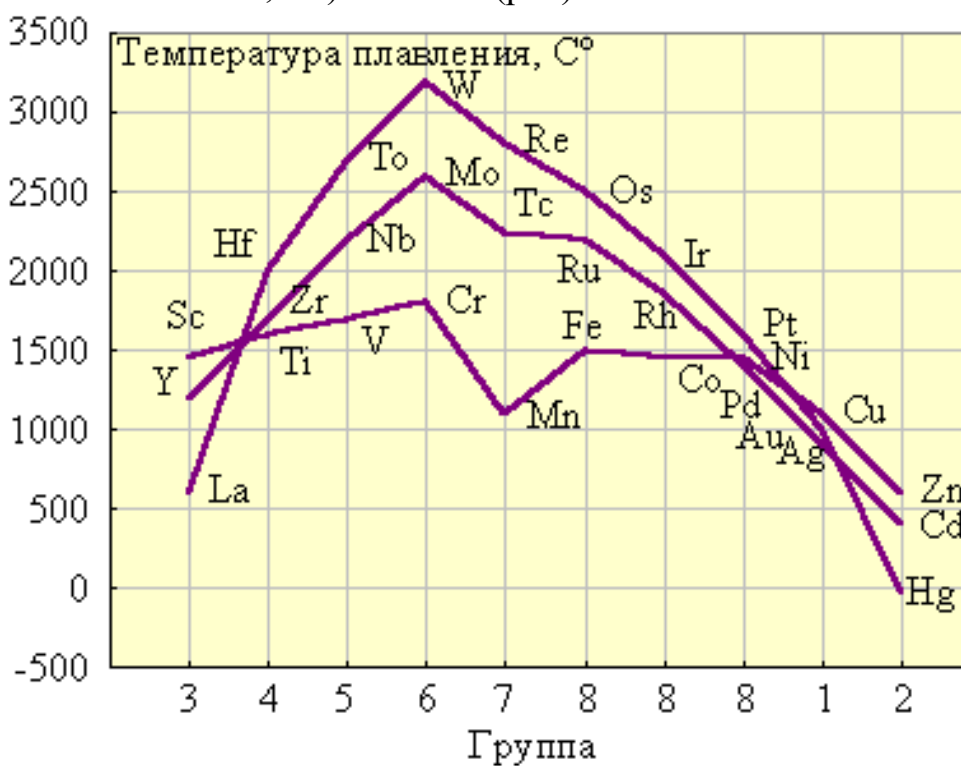


Рисунок. Температура плавления  $d$ -элементов.

Из рис. видно, что наиболее тугоплавкие металлы VB и VIB подгрупп. У них заполняется электронами половина  $d$ -подуровня и реализуется максимально возможное число неспаренных электронов, а следовательно, наибольшее число ковалентных связей. Дальнейшее заполнение приводит к уменьшению числа ковалентных связей и падению температур плавления.

2. Вследствие незаполненности *d*-оболочек и наличия близких по энергии незаполненных *ns*- и *np*-уровней, *d*-элементы склонны к комплексообразованию; их комплексные соединения, как правило, окрашены и парамагнитны.

3. *d*-Элементы чаще, чем элементы главных подгрупп, образуют соединения переменного состава (оксиды, гидриды, карбиды, силициды, нитриды, бориды). Кроме того, они образуют сплавы между собой и с другими металлами, а также интерметаллические соединения.

4. Для *d*-элементов характерен большой набор валентных состояний (табл.) и, как следствие этого, изменение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств в широких пределах.

Поскольку часть валентных электронов находится на *s*-орбиталях, то проявляемые ими низшие степени окисления как правило равны двум. Исключение составляют элементы, ионы которых  $\text{Э}^{+3}$  и  $\text{Э}^{+}$  имеют устойчивые конфигурации *d* 0, *d* 5 и *d* 10: Sc<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup>.

Соединения, в которых *d*-элементы находятся в низшей степени окисления, образуют кристаллы ионного типа, в химических реакциях проявляют основные свойства и являются, как правило, восстановителями.

Устойчивость соединений, в которых *d*-элементы находятся в высшей степени окисления (равной номеру группы), увеличивается в пределах каждого переходного ряда слева направо, достигая максимума для *3d*-элементов у Mn, а во втором и третьем переходных рядах – у Ru и Os соответственно. В пределах одной подгруппы стабильность соединений высшей степени окисления уменьшается в ряду  $5d > 4d > 3d$ , о чем свидетельствует характер изменения энергии Гиббса однотипных соединений, например:

$\Delta G_{298}^{\circ}$	CrO <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
кДж·моль <sup>-1</sup>	-506	-677	-763	-543,4	-936,3	-1165

Энтальпии образования высших оксидов VIB и VIIB подгрупп.

Это явление связано с тем, что при увеличении главного квантового числа в пределах одной подгруппы происходит уменьшение разности энергий  $(n - 1)d$ - и *ns*-подуровней. Этим соединениям свойственны ковалентно-полярные связи. Они имеют



кислотный характер и являются окислителями ( $\text{CrO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  и  $\text{KMnO}_4$ ).

Соединения, в которых  $d$ -элементы находятся в промежуточных степенях окисления, проявляют амфотерные свойства и окислительно-восстановительную двойственность.

5. Сходство  $d$ -элементов с элементами главных подгрупп Э(0) в полной мере проявляется у элементов третьей группы  $ns\ 2np\ 1$  и  $(n - 1)d\ 1ns\ 2$ . С возрастанием номера группы оно уменьшается; элементы VIIA подгруппы – газы, VIIIB – металлы. В первой группе снова появляется отдаленное сходство (все элементы – металлы), а элементы IB подгруппы – хорошие проводники; это сходство усиливается во второй группе, так как  $d$ -элементы Zn, Cd и Hg не участвуют в образовании химической связи.

6.  $d$ -элементы IIIB–VIIIB подгрупп в высших степенях окисления по свойствам подобны соответствующим  $p$ -элементам. Так, в высших степенях окисления Mn (VII) и Cl (VII) являются электронными аналогами. Подобие электронных конфигураций ( $s\ 2p\ 6$ ) приводит к подобию свойств соединений семивалентных марганца и хлора.  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  и  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  в обычных условиях малоустойчивые жидкости, являющиеся ангидридами сильных кислот с общей формулой  $\text{HЭO}_4$ . В низших степенях окисления марганец и хлор имеют различное электронное строение, что обуславливает резкое отличие свойств их соединений. Например, низший оксид хлора  $\text{Cl}_2\text{O}$  ( $s2p^4$ ) – газообразное вещество, являющееся ангидридом хлорноватистой кислоты ( $\text{HClO}$ ), тогда как низший оксид марганца  $\text{MnO}$  ( $d^5$ ) представляет собой твердое кристаллическое вещество основного характера.

7. Как известно, восстановительная способность металла определяется не только его энергией ионизации ( $\text{M} - ne \rightarrow \text{M}^{n+}$ ;  $+\Delta H$  иониз), но и энтальпией гидратации образовавшегося катиона ( $\text{M}^{n+} + m\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}^{n+} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ;  $-\Delta H_{\text{гидр}}$ ). Энергии ионизации  $d$ -элементов в сравнении с другими металлами велики, но они компенсируются большими энтальпиями гидратации их ионов. Вследствие этого электродные потенциалы большинства  $d$ -элементов отрицательны.

В периоде с ростом  $Z$  восстановительные свойства металлов уменьшаются, достигая минимума у элементов IB группы. Тяжелые металлы VIIIB и IB групп за свою инертность названы благородными.

Окислительно-восстановительные тенденции соединений  $d$ -элементов определяются изменением устойчивости высших и низших

степеней окисления в зависимости от положения их в периодической системе. Соединения с максимальной степенью окисления элемента проявляют исключительно окислительные свойства, а с низшей – восстановительные.  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  легко окисляется на воздухе  $\text{Mn}(\text{OH})_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Соединения  $\text{Mn}(\text{IV})$  легко восстанавливаются до  $\text{Mn}(\text{II})$ :  $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , но сильными окислителями окисляется до  $\text{Mn}(\text{VII})$ . Перманганат-ион  $\text{MnO}_4^-$  может быть только окислителем.

Поскольку для *d*-элементов в пределах подгруппы устойчивость высших степеней окисления сверху вниз растет, то окислительные свойства соединений высшей степени окисления резко падают. Так, соединения хрома (VI) ( $\text{CrO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) и марганца (VII) ( $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$ ) – сильные окислители, а  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7$  и соли соответствующих им кислот ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{HReO}_4$ ) восстанавливаются с трудом.

8. На кислотно-основные свойства гидроксидов *d*-элементов влияют те же факторы (величина ионного радиуса и заряд иона), что и на гидроксиды *p*-элементов.

Гидроксиды низших степеней окисления *d*-элементов обычно проявляют основные свойства, а отвечающие высшим степеням окисления – кислотные. В промежуточных степенях окисления гидроксиды амфотерны. Особенно отчетливо изменение кислотно-основных свойств гидроксидов при изменении степени окисления проявляется в соединениях марганца. В ряду  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  –  $\text{Mn}(\text{OH})_3$  –  $\text{Mn}(\text{OH})_4$  –  $\text{H}_2\text{MnO}_4$  –  $\text{HMnO}_4$  свойства гидроксидов меняются от слабого основания  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  через амфотерные  $\text{Mn}(\text{OH})_3$  и  $\text{Mn}(\text{OH})_4$  к сильным кислотам  $\text{H}_2\text{MnO}_4$  и  $\text{HMnO}_4$ .

В пределах одной подгруппы гидроксиды *d*-элементов одинаковой степени окисления характеризуются увеличением основных свойств при движении сверху вниз. Например, в IIIВ группе  $\text{Sc}(\text{OH})_3$  – слабое, а  $\text{La}(\text{OH})_3$  – сильное основание. Элементы IVВ группы Ti, Zr, Hf образуют амфотерные гидроксиды  $\text{E}(\text{OH})_4$ , но кислотные свойства их ослабевают при переходе от Ti к Hf.

9. Отличительной особенностью переходных элементов является образование фаз переменного состава. Это, во-первых, твердые растворы внедрения и замещения и, во-вторых, соединения переменного состава. Твердые растворы образуются элементами с близкими электроотрицательностями, атомными радиусами и одинаковыми кристаллическими решетками. Чем больше отличаются элементы по своей природе, тем менее они растворяются друг в друге

и тем более склонны к образованию химических соединений. Такие соединения могут иметь как постоянный, так и переменный состав. В отличие от твердых растворов, в которых сохраняется решетка одного из компонентов, для соединений характерно образование новой решетки и новых химических связей. Другими словами, к химическим соединениям относят лишь те фазы переменного состава, которые резко отличаются по строению и свойствам от исходных.

Для соединений переменного состава характерны следующие особенности:

а) Состав этих соединений зависит от способа получения. Так, в зависимости от условий синтеза оксиды титана имеют состав  $TiO_{1,2-1,5}$  и  $TiO_{1,9-2,0}$ ; карбиды титана и ванадия –  $TiC_{0,6-1,0}$  и  $VC_{0,58-1,09}$ , нитрид титана  $TiN_{0,45-1,00}$ .

б) Соединения сохраняют свою кристаллическую решетку при значительных колебаниях количественного состава, то есть имеют широкую область гомогенности. Так,  $TiC_{0,6-1,0}$ , как следует из формулы, сохраняет решетку карбида титана при недостатке в ней до 40 % атомов углерода.

в) Природа связи в таких соединениях определяется степенью заполнения *d*-орбиталей металла. Электроны внедренного неметалла заселяют вакантные *d*-орбитали, что приводит к усилению ковалентности связей. Именно поэтому доля металлической связи в соединениях начальных элементов *d*-рядов (IV–V групп) понижена.

Наличие ковалентной связи в них подтверждается большими положительными энтальпиями образования соединений, более высокими твердостью и температурой плавления, меньшей электропроводностью по сравнению с образующими их металлами

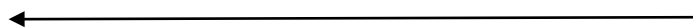
Химические свойства. Электроотрицательность и энергии ионизации металлов первого переходного ряда возрастают в направлении от хрома к цинку. Это означает, что металлические свойства элементов первого переходного ряда постепенно ослабевают в указанном направлении. Такое изменение их свойств проявляется и в последовательном возрастании окислительно-восстановительных потенциалов с переходом от отрицательных к положительным значениям.

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы всех металлов первого переходного ряда за исключением меди (и серебра во втором переходном ряду) в системах  $M^{2+}/M$  отрицательны. Согласно этим отрицательным значениям, металлы первого переходного ряда должны располагаться в электрохимическом ряду

напряжений до водорода. Поэтому они должны вытеснять водород из минеральных кислот и образовывать водные растворы, содержащие ионы этих металлов. Однако некоторые из них реагируют с кислотами медленно, потому что на поверхности металла образуется защитный слой оксида. Это объясняет пассивность таких металлов, как хром, в коррозионных средах.

**Нахождение металлов в природе.** Самыми распространенными в земной коре металлами являются:

**Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti, Mn,...**



распространенность возрастает

*Редкие металлы* – это металлы, массовая доля которых в земной коре  $\leq 0,01\%$  (например: Ti, Pt, Pd).

*Рассеянные металлы* – это металлы, которые не образуют собственных руд (например: Sc, Tl, Hf).

Форма нахождения металлов в природе определяется их химической активностью. Малоактивные металлы встречаются в природе, как в соединениях, так и в свободном виде (*самородные металлы*): **Au, Cu, Ag, Pt, Hg,...**

Химически активные металлы находятся в природе только в виде соединений (таблица 7.1).

**Таблица 7.1 Основные природные соединения металлов**

Соединения		Примеры
оксиды		$Al_2O_3 \cdot nH_2O$ – боксит; $Fe_3O_4$ – магнетит; $Fe_2O_3$ – красный железняк (гематит); $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ – бурый железняк
соли	галогениды	$CaF_2$ – флюорит; $Na_3AlF_6$ – криолит; $NaCl$ – галит; $KCl \cdot NaCl$ – сильвинит
	сульфиды	$FeS_2$ – пирит; $NiS$ – никелевый колчедан; $CuFeS_2$ – халькопирит; $Cu_2S$ – медный блеск;
	кислородосодержащих кислот	$BaSO_4$ – барит; $FeCO_3$ – сидерит; $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – глауберова соль $CaCO_3$ – кальцит; $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ – доломит $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ – малахит; $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – гипс

**Получение металлов из их соединений** – это задача *металлургии*. **Металлургия** – это наука о промышленных способах получения металлов из руд. Любой металлургический процесс является процессом восстановления ионов металла с помощью различных восстановителей, в результате которого получают металлы в свободном виде. Металлургическими методами получают около 80 металлов и множество сплавов. В зависимости от способа проведения металлургического процесса различают *пирометаллургию, гидрометаллургию и электрометаллургию*.

#### Общие способы получения металлов:

Наименование и сущность способа	Примеры	Примечание
<b>Пирометаллургический:</b> получение металлов с помощью реакций восстановления, протекающих при высоких температурах. В качестве восстановителей используют H <sub>2</sub> , C, CO, Al, Mg, Ca.	а) восстановление <i>водородом</i> : $\text{MoO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O};$ $\text{WO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}.$ б) восстановление <i>углеродом</i> , оксидом углерода: $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 4\text{Fe} + 3\text{CO}_2;$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2;$ $\text{CuO} + \text{CO} = \text{Cu} + \text{CO}_2.$ в) <i>металлотермия</i> : $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3;$ (алюмотермия)	Получают металлы высокой чистоты.  Получают металлы Fe, Cu, Cd, Sn, Pb, Ge и другие.  Получают Mn, Cr, Ti, W и другие.
<b>Гидрометаллургический:</b> получение металлов из растворов солей.	$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{CuSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2,$ $\text{CuSO}_4 + \text{Fe} = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}\downarrow$	Получают металлы Cu, Ni, Ag, Au, Zn, Cd, Mo.
<b>Электрометаллургический:</b> получение металлов из растворов или расплавов солей и оксидов с помощью электрического тока	Восстановление из водных растворов солей (гидроэлектрометаллургия): $\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{Cu} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	Получают металлы Cu, Ni, Ag, Zn, Cd, Co и другие.

#### Биологическая роль *d*-элементов (переходных элементов)

Элементы, содержание которых не превышает 10<sup>-30</sup>%, входят в состав ферментов, гормонов, витаминов и других жизненно важных соединений. Для белкового, углеводного и жирового обмена веществ необходимы: Fe, Co, Mn, Zn, Mo, V, B, W; в синтезе белков участвуют: Mg, Mn, Fe, Co, Si, Ni, Cr, в кроветворении – Co, Ti, Si,

Mn, Ni, Zn; в дыхании – Mg, Fe, Cu, Zn, Mn и Co. Поэтому микроэлементы нашли широкое применение в медицине, в качестве микроудобрений для полевых культур, подкормки в животноводстве, птицеводстве и рыбоводстве. Микроэлементы входят в состав большого числа биорегуляторов живых систем, в основе которых лежат биокомплексы. Ферменты – это особые белки, которые действуют как катализаторы в биологических системах. Ферменты – уникальные катализаторы, обладающие непревзойденной эффективностью действия и высокой селективностью. В настоящее время известно более 2000 ферментов, многие из которых катализируют одну реакцию. Активность большой группы ферментов проявляется только в присутствии определенных соединений небелковой природы, называемых кофакторами. В качестве ко-факторов выступают ионы металлов или органические соединения. Примерно третья часть ферментов активируется переходными металлами.

Ионы металлов в ферментах выполняют ряд функций: являются электрофильной группой активного центра фермента и облегчают взаимодействие с отрицательно заряженными участками молекул субстрата, формируют каталитически активную конформацию структуры фермента (в формировании спиральной структуры РНК, участвуют ионы цинка и марганца), участвуют в транспорте электронов (комплексы переноса электрона). Способность иона металла выполнять свою роль в активном центре соответствующего фермента зависит от способности иона металла к комплексообразованию, геометрии и устойчивости образуемого комплекса. Это обеспечивает повышение селективности фермента по отношению к субстратам, активации связей в ферменте или субстрате посредством координации и изменении формы субстрата в соответствии со стерическими требованиями активного центра.

Биокомплексы различаются по устойчивости. Одни из них настолько прочны, что постоянно находятся в организме и выполняют определенную функцию. В тех случаях, когда связь кофактора и белка фермента прочна и разделить их трудно, его называют «простетической группой». Такие связи обнаружены в ферментах, содержащих гем-комплексное соединение железа с производным порфина. Роль металлов таких комплексов высокоспецифична: замена его даже на близкий по свойствам элемент приводит к значительной или полной утрате физиологической активности. Данные ферменты относят к специфическим ферментам. Примерами таких соединений

является хлорофилл, полифенилоксидаза, витамин B12, гемоглобин и некоторые металлоферменты (специфические ферменты). Немногие ферменты участвуют только в одной определенной или единственной реакции.

Каталитические свойства большинства ферментов определяются активным центром, образуемым разными микроэлементами. Ферменты синтезируются на период выполнения функции. Ион металла выполняет роль активатора и его можно заменить ионом другого металла без потери физиологической активности фермента. Такие отнесены к неспецифическим ферментам.

Один микроэлемент может активировать работу различных ферментов, а один фермент может быть активирован различными микроэлементами. Наибольшую близость в биологическом действии оказывают ферменты с микроэлементами в одинаковой степени окисления +2. Как видно для микроэлементов переходных элементов в их биологическом действии характерно больше горизонтальное сходство, чем вертикальное в периодической системе Д.И. Менделеева (в ряду Ti–Zn). При решении вопроса о применении того или иного микроэлемента необходимо учитывать не только наличие подвижных форм этого элемента, но и других, имеющих одинаковую степень окисления и способных заменять друг друга в составе ферментов.

Промежуточное положение между специфическими и неспецифическими ферментами занимают некоторые металлоферменты. Ионы металлов выполняют функцию кофактора. Повышение прочности биоконплекса фермента повышает специфичность его биологического действия. На эффективность ферментативного действия иона металла фермента оказывает влияние его степень окисления. Микроэлементы в комплексоанатной форме выступают в организме в качестве фактора, определяющего, по-видимому, высокую чувствительность клеток к микроэлементам путем их участия в создании высокого градиента концентрации. Значения атомных и ионных радиусов, энергий ионизации, координационных чисел, склонность к образованию связей с одними и теми же элементами в молекулах биолигандов обуславливают эффекты, наблюдаемые при взаимном замещении ионов: может происходить с усилением (синергизм), так и с угнетением их биологической активности (антагонизм) замещаемого элемента. Ионы *d*-элементов в степени окисления +2 (Mn, Fe, Co, Ni, Zn) имеют сходные физико-химические характеристики атомов (электронную

структуру внешнего уровня, близкие радиусы ионов, тип гибридизации орбиталей, близкие значения констант устойчивости с биологандами). Сходство физико-химических характеристик комплексообразователя определяет близость их биологического действия и взаимозаменяемость. Указанные выше переходные элементы стимулируют процессы кроветворения, усиливают процессы обмена веществ. Синергизм элементов в процессах кроветворения связан, возможно, с участием ионов этих элементов в различных этапах процесса синтеза форменных элементов крови человека.

Учитывая строение атома, формы и свойства соединений титана, содержание в организме выполняемые им функции и ответные реакции организма на его введение, этот элемент является жизненно необходимым элементом. Титан относится к числу наиболее распространенных в природе элементов. В земной коре содержание только девяти элементов (O, Fe, Si, Ca, Mg, K, Na, Al, H) превышает содержание титана, массовая доля которого составляет 0,61%. Среди переходных металлов титан по распространенности в земной коре занимает второе место после железа. Содержание титана в тканях рыб составляет  $10^{-4}\%$ , в организме животных, обитающих на суше, равно  $9 \cdot 10^{-4}\%$ . В организме человека он обнаружен еще 19 веке. Титан постоянно содержится в организме человека. Концентрация его в пределах 10–6%. В органах человека содержание титана составляет в среднем 1 мг на 100 г золы или 0,02 мг на 100 г сырого вещества. В 1937 г. В.И. Вернадский сделал предположение о том, что титан нужен организму и выполняет определенные жизненно важные функции. Изучение биологической значимости титана проводили в хроническом эксперименте на растениях и животных путем определения реакции организма на добавку титана. Кривая ответной реакции организма на дозу титана имеет аналогичный биогенным элементам колоколообразный характер. Отмечено возникновение ряда заболеваний при нарушении обмена титана. В развернутой фазе острого лейкоза, при гастрогенной железодефицитной анемии, постгеморегической анемии, раке, язвенной болезни желудка и при оперативном вмешательстве в ранние послеоперационные сроки содержание титана в крови снижается. Нарушение обмена титана отмечено также при болезни Боткина, токсикозе и нефропатии беременных, у больных микробной экземой и нейродермитом, при ожогах. При повышении дозы титана в организме ответная реакция возрастает, затем достигает нормы. В эксперименте на крысах при



изучении иммунорегуляторных свойств комплексоната титана на основе гидроксидэтилендифосфоновой кислоты установлен дозозависимый эффект на показатели клеточного и гуморального иммунитета. Биотическая концентрация 10 мг/кг живой массы. При данной дозе эффективность иммуностимулирующего действия повышается до 60%. Нормальное функционирование наблюдается в широком интервале концентраций (до 80 мг/кг). Дальнейшее повышение дозы приводит к иммунодепрессивному эффекту и токсическому действию.

Титан является постоянной составной частью организма и выполняет определенные жизненно важные функции: повышает эритропоэз, катализирует синтез гемоглобина, иммуногенез. Комплексонаты титана не только как фагоцитоз стимулирующие агенты, но и как вещества активирующие реакции клеточного и гуморального иммунитета. Содержание титана в крови человека колеблется от 2,3 до 20,7 мг, % на золу. Цельная кровь содержит 6,53 мкг % титана, эритроциты 2,34 мкг, %, плазма – 2,39 мкг, %, лейкоциты – 0,0067 мкг, %. Распределение титана в различных отделах головного мозга неравномерно. Наибольшее количество его обнаружено в слуховом центре и зрительном бугре. Он постоянно присутствует в женском молоке в количестве 14,7 мг, %. Самое высокое содержание титана в кобыльем молоке. Постоянное присутствие титана в эмбрионе указывает на проходимость плаценты для циркулирующих в крови соединений титана, и является собирателем соединений титана. Хелаты титана влияют на воспроизводительные функции свиноматок. При введении 0,05 мг/кг живой массы титана многоплодие свиноматок повышается на 16%. Выживаемость поросят к отъему увеличивается на 37,5%. Рост живой массы максимальный при концентрации хелата 0,15 мг Ti/кг (45,2%). Отмечается интенсификация анаболических процессов обмена веществ, усиление белкового, липидного и углеводного обмена, улучшение общих физиологических показателей крови. В сыворотке крови повышается концентрация аминного азота, общих липидов, b-липопротеидов и снижается содержание мочевины и холестерина.

Фосфорсодержащие комплексонаты титана интенсифицируют рост и развитие растений. Применение их в производстве картофеля повышает урожайность до 30–40%, снижает нитраты на 25–30%, нейтрализует вредное воздействие неблагоприятных экологических и метеорологических факторов. Соединения титана ускоряют биосинтез

аминокислот, активизируют липоксигеназную активность. Сопrotивляемость к разным заболеваниям повышается в два раза.

Учитывая единство иммунной и метаболической систем резистентности организма, объяснено участие гетеровалентных и гетероядерных соединений титана в защите организма от «окислительного стресса» и в окислении субстратов. Ферментативное действие комплексонов титана аналогично и более эффективно действию пероксидазы и каталазы. Соединения титана участвуют в поддержании антиокислительного гомеостаза организма, являются активными регуляторами свободно радикальных процессов и систем утилизации активных форм кислорода.

В хронических экспериментах на мышцах установлен ряд элементов, расположенных в порядке снижения их элиминации из организма:  $Ti \gg Al > Cr$ . Следовательно, титан можно отнести к жизненно необходимым не аккумулирующимся элементам.

## ЛЕКЦИЯ 20

### VII ГРУППА, *d*-ЭЛЕМЕНТЫ

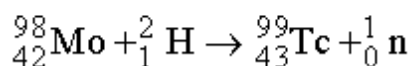
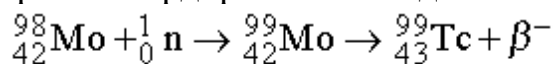
### МАРГАНЕЦ, ТЕХНЕЦИЙ, РЕНИЙ

Электронная конфигурация этих элементов марганца Mn, технеция Tc, рения Re характерна для переходных металлов. Каждый элемент имеет наполовину заполненную внутреннюю *d*-оболочку, т.е. имеет пять *d*-электронов на пяти *d*-орбиталях и 2 электрона на внешней *s*-орбитали. Исходя из факта наполовину заполненной каждой *d*-орбитали можно предсказать некоторые свойства элементов. Соединения марганца(II) отличаются хорошей устойчивостью к окислению и восстановлению, а соединения Mn(III) склонны переходить в соединения Mn(II). Все элементы подгруппы покрываются пассивирующей пленкой; при разрушении пленки Mn становится реакционноспособным и вытесняет водород из кислот HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ни Tc, ни Re не растворяются в кислотах, не являющихся окислителями. Все металлы растворяются в HNO<sub>3</sub>, причем технеций и рений окисляются до M(VII), образуя HTcO<sub>4</sub> и HReO<sub>4</sub>, а марганец переходит в M(VII) только под действием сильных окислителей. Состояние M(VII) более стабильно для Tc и Re: Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> при нагревании взрывается, а Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и Tc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> устойчивы даже при выпаривании их растворов. Все элементы подгруппы образуют соединения в низких степенях окисления, но более тяжелые образуют более устойчивые соединения. Состояние в степени окисления +5 не очень характерно, но некоторые соединения и ионы описаны. В целом Tc по свойствам ближе к Re: оба образуют сходные соединения и комплексные ионы. В подгруппе нет элемента, близкого по свойствам к Mn. Марганец более всего похож по свойствам на железо элемент, стоящий за Mn в ряду переходных металлов. Re отличается исключительно высокой температурой плавления, а по плотности ближе к платиновым металлам, наиболее тяжелым из всех металлов (табл. 14).

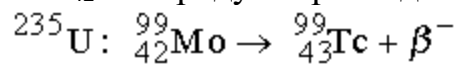
**Марганец** занимает важное место среди стратегических металлов, так как для производства каждой тонны стали требуется ок. 5,5 кг марганца. Большую часть марганца получают из пиролюзита MnO<sub>2</sub>, который существует в нескольких аллотропных модификациях от относительно хорошо закристаллизованных до почти аморфных. Металл получают восстановлением углеродом или алюминием из диоксида марганца. Руду нагревают до высоких температур в электрических печах в присутствии генераторного газа (влажный CO)

с последующей обработкой продукта серной кислотой для получения  $\text{MnSO}_4$ , из которого марганец выделяют электролизом. Эту же соль можно окислить до товарного продукта  $\text{MnO}_2$ , используемого в технологии аккумуляторов. Около 90% Mn идет на производство железомарганцевых сплавов, получаемых термической обработкой смеси  $\text{MnO}_2$  с углеродом и оксидами железа. Один из двух таких важнейших марганецсодержащих продуктов ферромарганец состава  $\text{Mn} : \text{Fe} = 8 : 2$ , другой «зеркальный чугу́н», получаемый из шихты  $\text{Mn} : \text{C} : \text{Fe} = 25 : 5 : 70$  в доменной печи и применяемый для раскисления и обуглероживания стали. Марганец связывает серу, содержащуюся в стали, в безопасный для стали  $\text{MnS}$ . Это очень важно, так как высокая концентрация серы в стали вызывает ее охрупчивание при высоких температурах, что препятствует горячей обработке стали. Марганцевые стали обладают высокими механическими характеристиками и пригодны для изготовления рельсов, сейфов и механизмов, а с добавками Cu, Zn и Sn (бронза) устойчивы к коррозии в морской воде и используются для изготовления корабельных винтов. Большие количества  $\text{MnO}_2$  определенных модификаций расходуются на производство сухих аккумуляторов. Некоторое количество  $\text{MnO}_2$  расходуется в производстве стекла для удаления зеленой окраски, вызванной примесью железа. Другое применение марганца в качестве дезинфицирующего средства в виде  $\text{KMnO}_4$ ; перманганат калия хороший реагент для количественного анализа многих веществ, например Fe, Ti, иодид-иона и др.

**Технеций** искусственный элемент. Впервые Tc был получен в 1937 при бомбардировке молибдена нейтронами и дейтерием:



В ядерном реакторе заметные количества Tc получаются из изотопа  ${}_{42}^{99}\text{Mo}$  продукта распада



Конечным продуктом распада  ${}_{43}^{99}\text{Tc}$  является стабильный изотоп рутения  ${}_{44}^{99}\text{Ru}$ . Для отделения Tc от U их переводят в хлориды, после обработки пероксидом водорода получают  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  и действием сероводорода на получившийся раствор с добавлением к нему  $\text{PtCl}_4$  осаждают  $\text{Tc}_2\text{S}_7$  и  $\text{PtS}_2$ . Осадок сульфидов растворяют в гидроксиде аммония, из которого после добавления кислоты

перегонкой выделяют  $Tc_2O_7$ . Металлический технеций получают из пертехнетата аммония  $NH_4TcO_4$ , превращая его в оксид и восстанавливая последний водородом.

**Рений.** Металлический рений получают водородным восстановлением перрената аммония  $NH_4ReO_4$ . В природе рений встречается чаще в рудах молибдена, чем марганца, как можно было бы предполагать исходя из общности их подгруппы. Сегодня рений получают в количестве, достаточном для промышленного применения, например, при каталитическом гидрировании. Термоэлектронная эмиссия рения более технологична, чем у вольфрама, и поэтому находит применение в специальном оборудовании.

**Реакции и соединения.** Все эти металлы реагируют с галогенами, однако степени окисления, проявляемые марганцем, сильно отличаются от степеней окисления более тяжелых металлов. Марганец не проявляет высоких степеней окисления, образуя лишь  $MnF_2$  и  $MnF_3$ .  $MnF_3$  хороший фторирующий агент, он легко разлагается, выделяя фтор, хорошо растворяется в воде, что не характерно для соединений  $Mn(III)$ , но эти растворы не электропроводны, по-видимому, из-за димеризации. Рений в реакциях со фтором образует соединения с более высокими степенями окисления, например  $ReF_4$  и  $ReF_6$ . При хлорировании марганца получается стабильный и хорошо растворимый в воде  $MnCl_2$ .  $MnCl_3$  и  $MnCl_4$  существуют, но легко разлагаются.  $MnCl_4$  получается при действии  $HCl$  на  $MnO_2$  (пирролюзит), однако  $MnCl_4$  даже при комнатной температуре разлагается на  $MnCl_2$  и  $Cl_2$ , что можно использовать как удобный метод получения хлора. Рений при взаимодействии с хлором образует трихлорид  $ReCl_3$  и пентахлорид  $ReCl_5$ . Бром и иод с этими металлами образуют галогениды только в низших степенях окисления металла, например  $MnCl_2$ .

**Комплексообразование.** Все галогениды металлов подгруппы  $Mn$ , принимая электронную пару от галогенид-иона (донора), образуют комплексные ионы и соединения. Вот некоторые примеры.  $[[ReF_6]]^{2-}$  гексафтороренат(IV),  $[[ReCl_6]]^{2-}$  гексахлороренат(IV),  $[[MnCl_4]]^{2-}$  тетрахлороманганат(II),  $[[ReCl_6]]^-$  гексахлороренат(V). Галогениды подвергаются гидролизу, образуя оксогалогениды, которые можно получать и другими способами.

Ион  $Mn(II)$  является комплексообразователем большого количества ионов октаэдрического строения, проявляя в соединениях координационное число 6. Многие ионы и молекулы, способные

предоставлять для химической связи электронную пару, образуют такие комплексные соединения. Особый интерес представляют  $[[\text{Mn}(\text{SCN})_6]]^{4+}$  и  $[[\text{Mn}(\text{CN})_6]]^{4+}$ , так как эти ионы хорошо восстанавливаются электролитически, образуя с К комплексы одновалентного, а возможно, и нульвалентного марганца.

**Оксиды.** С увеличением степени окисления уменьшается стабильность оксидов марганца. При прямом окислении марганца получается  $\text{MnO}$ , но при нагревании образуются  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , в чем проявляется сходство марганца с железом. Гептаоксид марганца  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  образуется при добавлении к  $\text{KMnO}_4$  сильной кислоты, но даже при низкой температуре он легко разлагается, часто со взрывом. Рений и технеций проявляют сходство, образуя гептаоксиды либо при прямом окислении, либо при действии  $\text{HNO}_3$  на оксиды в низших степенях окисления.  $\text{Re}_2\text{O}_7$  и  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  значительно стабильнее, чем  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Известен также красный оксид рения  $\text{ReO}_3$ .

**Амфотерность.** Все элементы подгруппы проявляют амфотерные свойства в низких степенях окисления элементов. При нагревании  $\text{MnO}_2$  с основаниями образуются манганаты:  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_3^{2-}$ , голубой  $\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-}$ , зеленый и устойчивый до  $500^\circ\text{C}$   $\text{Mn}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$ , а также фиолетовый  $\text{Mn}^{\text{VII}}\text{O}_4$ . Перренаты и рениевая кислота образуются при окислении  $\text{ReO}_2$ : при сплавлении металла или  $\text{ReO}_2$  со щелочью получается перренат натрия  $\text{NaReO}_4$ ; рениевая кислота  $\text{HReO}_4$  образуется в результате окисления  $\text{ReO}_2$  хлором. При обычном нагревании  $\text{ReO}_2$  происходит реакция диспропорционирования с образованием  $\text{ReO}$  и  $\text{Re}_2\text{O}_7$ .

**Другие соединения.**  $\text{Mn}(\text{II})$  образует с сульфид-ионом бледнорозовый  $\text{MnS}$ , растворимый в кислотных растворах.  $\text{MnS}_2$  получается при прямом взаимодействии металла с серой, но Mn не проявляет степень окисления IV, а образует соединение, подобное пириту  $\text{FeS}_2$ . Высшие сульфиды, известные для Re и Tc, имеют соответственно состав  $\text{Re}_2\text{S}_7$  и  $\text{Tc}_2\text{S}_7$ . При прямом синтезе марганца с C, N и Si получают соответственно  $\text{Mn}_3\text{C}$ ,  $\text{Mn}_5\text{N}_3$ ,  $\text{MnSi}$  и  $\text{Mn}_2\text{Si}$ .

## ЛЕКЦИЯ 21

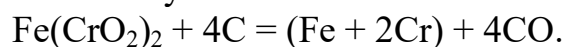
### VI ГРУППА, *d*-ЭЛЕМЕНТЫ

Все три элемента VIB подгруппы хром Cr, молибден Mo, вольфрам W играют большую роль в промышленности, особенно в металлургии и электротехнике. Каждый из этих элементов занимает среднее положение в своем ряду переходных металлов. Элементы имеют, как и следовало ожидать, высокие температуры плавления и кипения; наличие вакантных мест на электронных орбиталях допускает обобществление электронов при образовании связей. Два из трех элементов хром и молибден обладают нетипичной электронной структурой, имея на внешней *s*-орбитали один электрон. Поскольку у этих элементов на внешних *d*- и *s*-орбиталях находится всего 6 электронов, все орбитали заполнены наполовину, т.е. по 1 электрону на каждой. При такой электронной конфигурации элемент обладает необычной стабильностью и устойчивостью к окислению. У вольфрама обычное электронное строение. У вольфрама более сильная металлическая связь, чем у молибдена. Все рассматриваемые металлы покрываются пассивирующей оксидной пленкой при хранении на воздухе или в среде кислоты-окислителя. При удалении этой пленки химическим или механическим способом химическая активность металлов существенно возрастает. Доказательством этого является выделение водорода при обработке хрома хлороводородной кислотой или даже паром.

**Степени окисления.** У этих элементов обнаруживается интересное различие в степенях окисления. В соответствующих условиях все элементы способны проявлять положительные степени окисления от +2 до +6, хотя не все эти степени окисления одинаково стабильны. Максимальная степень окисления +6 соответствует номеру группы. У хрома наиболее стабильной является степень окисления +3, и только очень сильные окислители окисляют Cr(III) в Cr(VI). В то же время даже слабые окислители окисляют Mo(III) до степеней окисления IV и VI. Голубой ион Cr(II) образуется в растворе при энергичном восстановлении Cr(III), но получить Mo(II) и W(II) довольно трудно. Образующийся W(II) легче окисляется, чем Mo(II). Интересно сопоставить состояние в степени окисления III и стабильность для всех первых членов семейств переходных металлов  ${}_{22}\text{Ti}^{3+}$ ,  ${}_{23}\text{V}^{3+}$ ,  ${}_{24}\text{Cr}^{3+}$ ,  ${}_{25}\text{Mn}^{3+}$ ,  ${}_{26}\text{Fe}^{3+}$ ,  ${}_{27}\text{Co}^{3+}$ . Ti(III) и V(III) легко окисляются до M(IV) и поэтому являются восстановителями, тогда

как Fe(III) и Co(III) легко переходят в M(II) и поэтому проявляют окислительные свойства. И железо(III), и кобальт(III) легко превращают I<sup>-</sup> в I<sub>2</sub>, а Co(III) даже выделяет кислород из воды. Ион Cr(III) очень стабилен и не является ни окислителем, ни восстановителем, а Mn(III) может быть окислителем или восстановителем, что подтверждается его способностью и окисляться, и восстанавливаться, образуя Mn(II) и Mn(IV) (реакция автоокисления).

**Хром.** Спрос на чистый хром невелик. В металлургическом процессе выделения хрома часто используют процесс образования сплава с железом под названием феррохром, который можно непосредственно добавлять в сталь. Для этого хромитную руду Fe(CrO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> восстанавливают углем:



Чистый хром получают восстановлением Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> алюминием или электролизом раствора, содержащего комплексные ионы (например, цианидные) хрома. При выделении хрома электролизом образуется очень твердое и прочное хромовое покрытие, которое используется для получения декоративных и защитных пленок на подготовленных стальных поверхностях. Слой толщиной всего 0,005 мм достаточно эффективен для удвоения срока службы некоторых стальных изделий. Большая часть хрома расходуется в виде феррохрома для производства стали и придания ей повышенной твердости и высокой прочности. Сталь с высоким содержанием Cr, V, W и Ni используют для изготовления брони. Инструментальные и некоторые конструкционные стали содержат много хрома. Хромоникелевые стали, содержащие 18% Cr и 8% Ni, часто применяют в химическом аппаратостроении, для изготовления пищевой посуды и коррозионностойких емкостей. Нихромовая и хромелевая проволоки (сплавы NiCr) используются в электротехнической промышленности, сплавы CrCoW отличаются особой твердостью и используются для производства режущего инструмента.

**Молибден** получают из сульфидной руды MoS<sub>2</sub>. Руду подвергают обогащению, обжигу до оксида MoO<sub>3</sub> и переводят в CaMoO<sub>4</sub>, прокаливая с CaCO<sub>3</sub>. Образующееся соединение можно использовать в производстве стали непосредственно без восстановления молибдата. Собственно металл может быть получен из MoO<sub>3</sub> восстановлением алюминием или водородом. При прокаливании MoO<sub>3</sub> с железом получается ферромolibден. Иногда чистый металл используют в электротехнике для изготовления нитей,



трубок, электрообмотки печей и электроконтактов. Много высокомолибденистой стали расходуется на производство автомобилей. Молибден можно использовать вместо W в сплаве с железом. Сталь с добавками Cr : Ni : Mo = 16 : 25 : 6 используют для изготовления корпусов и двигателей самолетов и баллистических ракет.

**Вольфрам** получают из оксида, извлекаемого из предварительно обогащенной руды, содержащей до 60%  $WO_3$ . Сплавление оксида с основаниями дает водорастворимый вольфрамат типа  $Na_2WO_4$ . При подкислении раствора выделяется осадок  $H_2WO_4$ , который при термической обработке разлагается до  $WO_3$ . Металлический вольфрам выделяют восстановлением порошка оксида вольфрама алюминием или водородом. Для получения компактной заготовки, пригодной для механической обработки, порошок формуют при высоком давлении и специальной термической обработке с поверхностным плавлением микрочастиц, но без полного плавления вещества. Такой метод («порошковая металлургия») широко распространен в технологиях сложных небольших форм для придания редких свойств изделиям. Получаемый таким способом вольфрам идет также на изготовление нитей накаливания в электрических лампах. Большая часть получаемого вольфрама используется как добавка в стали для придания твердости, упругости, вязкости и жаропрочности. Металл применяют также для изготовления электроконтактов, нагревательных элементов печей, нитей в рентгеновских трубках, для получения высокотвердых материалов, например карбида вольфрама WC.

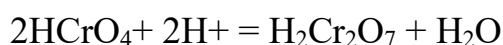
**Реакции.** Все эти металлы образуют оксид  $M^{VI}O_3$ . Оранжево-красный  $CrO_3$  образуется из элементов, но обычно его получают при подкислении раствора  $K_2Cr_2O_7$ . Оксид сильно отличается от аналогичных оксидов металлов этой группы, он хорошо растворим, разлагается с выделением кислорода, образует многочисленные нестехиометрические оксиды (например,  $Cr_3O_8$  и  $Cr_2O_5$ ), прежде чем образуется  $Cr_2O_3$ .  $CrO_3$  хороший окислитель в органической химии.

Если в растворы молибдатов или вольфраматов щелочных металлов (например,  $Na_2MoO_4$  или  $Na_2WO_4$ ) добавить кислоту, то в осадок выпадают кислоты  $H_2MoO_4$  и  $H_2WO_4$  соответственно. При прокаливании таких осадков получают  $MoO_3$  и  $WO_3$ , которые не реагируют с водой с образованием  $H_2MoO_4$  и  $H_2WO_4$ . В этом  $CrO_3$  тоже отличается от упомянутых оксидов, т.к. он является истинным

ангидридом (кислотообразующим оксидом), давая с водой кислоты  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  и  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

**Образование оксидов.** Для всех этих металлов известны оксиды в низших степенях окисления. Кроме упомянутых, можно получить оксид хрома(II)  $\text{CrO}$  при окислении амальгамы  $\text{Cr-Hg}$ . Оксиды  $\text{MoO}_2$  и  $\text{WO}_2$  образуются при восстановлении  $\text{MoO}_3$  и  $\text{WO}_3$  водородом; известны также  $\text{Mo}_2\text{O}_5$ ,  $\text{W}_4\text{O}_{11}$  и  $\text{W}_2\text{O}_5$ . Эти оксиды в действительности имеют более сложное строение. Хром также образует оксид  $\text{CrO}_2$ . При восстановлении молибденовой и вольфрамовой кислот цинком получают окрашенные в голубой цвет нестехиометрические оксидные соединения, точный состав которых неизвестен.

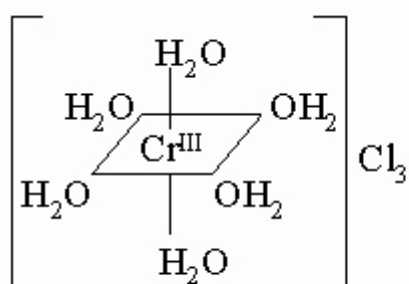
**Амфотерность.** Амфотерность рассматриваемых металлов проявляется в том, что они образуют оксоанионы, комплексные соединения и кислоты. Так,  $\text{CrO}_3$  при действии основания и даже кислоты образует анионные соединения типа  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  или  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  или  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Соли калия играют важную роль в аналитической химии, являясь окислителями для количественного определения железа, иодид-иона, а также для реакции осаждения яркожелтого хромата свинца. Между кислотами хрома существует равновесие:



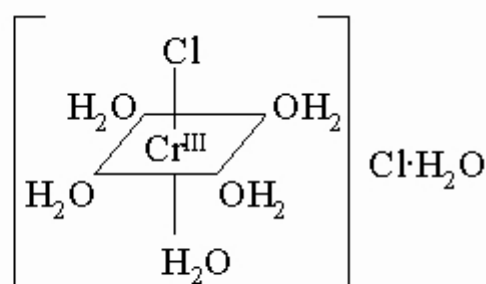
В кислой среде преобладают бихромат-ионы, в щелочной хромат-ионы.  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  достаточно сильная кислота, диссоциирующая на  $\text{H}^+$  и  $\text{HCrO}_4^-$ , но получить  $\text{NaHCrO}_4$  невозможно, так как в растворе ион  $\text{HCrO}_4^-$  димеризуется в  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (см. уравнение выше). Молибдаты  $\text{MoO}_4^{2-}$  и вольфраматы  $\text{WO}_4^{2-}$  образуются при взаимодействии  $\text{MO}_3$  с основаниями. При подкислении растворов этих солей происходит полимеризация в результате реакции конденсации (с выделением воды) и образования связей типа  $\text{MOM}$ . Структура этих соединений представляет собой цепь  $\text{MO}_6$ -октаэдров, соединенных по граням со вторым металлическим атомом ( $\text{Si}$  или  $\text{As}$ ).

**Бронзы.** При нагревании вольфрамата (например,  $\text{K}_2\text{WO}_4$ ) с  $\text{W}$  образуется золотисто-желтое твердое вещество, обладающее высокой проводимостью (например,  $\text{KW}\text{O}_3$ ; можно предположить, что металлический  $\text{W}$  окислился до степени окисления  $\text{V}$ . В действительности строение, очевидно, соответствует расположению металлического  $\text{K}$  в структуре  $\text{WO}_3$ ). Такие соединения получили название «бронзы» и характерны также для других металлов и оксидов металлов.

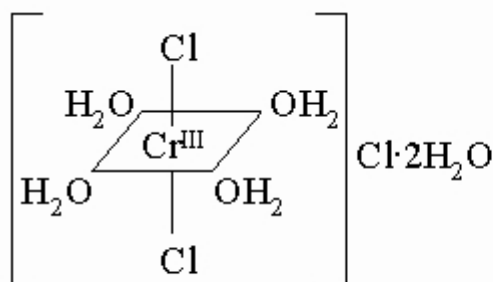
**Галогениды.** Металлы этой подгруппы различаются по способности образовывать галогениды. Хром не образует  $\text{MX}_6$ , даже  $\text{CrF}_6$ . Молибден образует только  $\text{MoF}_6$ , а вольфрам при прямом синтезе образует  $\text{WF}_6$ ,  $\text{WCl}_6$  и  $\text{WBr}_6$ . Фторид бесцветен, а хлорид и бромид окрашены. Известны также пентагалогениды  $\text{CrF}_5$  и  $\text{MoF}_5$ .  $\text{Cr(III)}$  образует гидрат хлорида  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , который имеет изомеры (см. ниже). Галогениды других металлов изомеров не имеют. Хром отличается большим многообразием комплексных соединений. Например, молекулы воды и хлорид-ионы как доноры электронных пар способны образовывать с ионом хрома комплексные ионы октаэдрического строения, как в изомерах комплексного гексагидрата трихлорида хрома(III)  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :



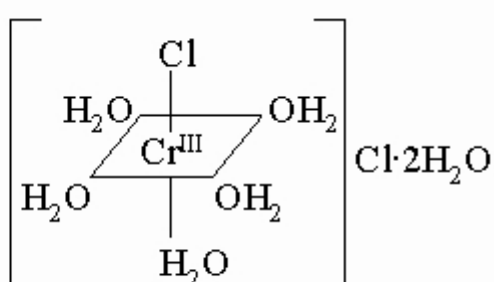
Хлорид гексааквахро ма(III)



Гидрат хлорида  
хлоропентааквахро ма(III)



Дигидрат хлорида дихлоротетрааквахро ма(III)  
*транс*-изомер



*цис*-изомер

При восстановлении  $\text{CrCl}_3$  можно получить  $\text{CrCl}_2$ . Молибден образует необычный галогенид состава  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ . Можно предполагать, что это изополисоединение  $[[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]]\text{Cl}_4$ .

При гидролизе галогенидов образуются оксокатионы и соединения типа хромилхлорида  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , но данное соединение обычно получают по реакции  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  с конц.  $\text{HCl}$ . Хромилхлорид летучее соединение.  $\text{WX}_6$  и  $\text{MoX}_6$  гидролизуются, образуя соответственно  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Mo}_2\text{OCl}_2$ . Такие же соединения получают

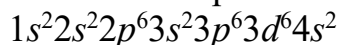
при обработке диоксидов хлором. При гидролизе  $WF_6$  получается  $WOF_4$ .

**Сульфиды.** Металлы в реакциях с серой образуют сульфиды различного состава, например  $Cr_3S_4$ ,  $Cr_2S_3$  и  $CrS$ , при этом возможно образование нестехиометрических сульфидов.  $MoS_2$  встречается в природе в виде молибденита.

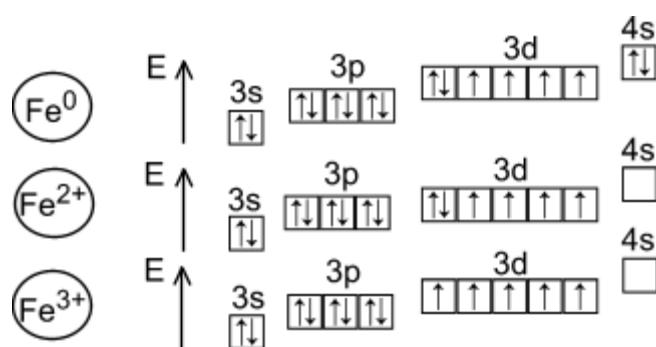
## ЛЕКЦИЯ 22

### ЖЕЛЕЗО, КОБАЛЬТ, НИКЕЛЬ

Железо Fe – *d*-элемент VIII группы; атомная масса – 56; порядковый номер – 26. Полная электронная формула:



Железо – металл средней активности, восстановитель. Высшая степень окисления железа равна +6. Основные степени окисления: +2, +3. Железо в степени окисления +3 более устойчиво, чем железо в степени окисления +2, т.к. имеет по одному электрону на каждой из пяти *d*-орбиталей:



**Распространение в природе:** Fe – 4,7 масс %. В природе изредка встречается самородное железо метеоритного или вулканического происхождения. Важнейшие минералы, содержащие Fe:

$\text{Fe}_2\text{O}_3^-$	красный железняк
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}^-$	бурый железняк
$\text{Fe}_3\text{O}_4^-$	магнитный железняк
$\text{FeCO}_3^-$	сидерит
$\text{FeS}_2^-$	железный колчедан, пирит

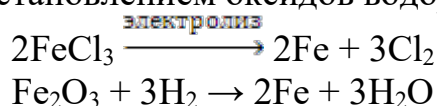
**Физические свойства.** Железо – сравнительно мягкий ковкий металл серебристо-серого цвета, обладает магнитными свойствами. Так как у железа большее число валентных электронов, металлическая связь в нем более прочная, чем у щелочных, щелочноземельных металлов и алюминия. Поэтому железо имеет более высокие температуры плавления (1535°C) и кипения (2750°C). Железо относится к группе тяжелых металлов (плотность 7,87 г/см<sup>3</sup>). Основные сплавы железа – чугун (содержание углерода 1,7–4,0%),

углеродистые стали (содержание углерода 0,3–4,0%). Легированные стали содержат легирующие добавки (Cr, Ni, Mn, V, Mo и др.).

**Получение железа.** В промышленности железо получают в виде сплавов с углеродом и другими компонентами (чугуны и стали). В качестве восстановителей используют уголь или оксид углерода (II)



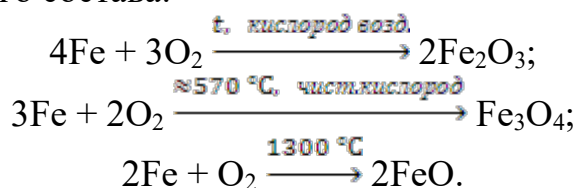
Чистое железо может быть получено методом электролиза расплавов солей железа или восстановлением оксидов водородом:



**Химические свойства железа.** Железо является металлом средней активности. В электрохимическом ряду напряжений оно расположено до водорода, но правее щелочных и щелочноземельных металлов. При повышенной температуре железо реагирует как с простыми, так и со сложными веществами.

**Реакции с простыми веществами:**

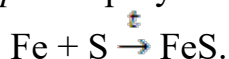
1) в зависимости от условий с кислородом железо образует оксиды различного состава:



2) при нагревании железо реагирует с галогенами

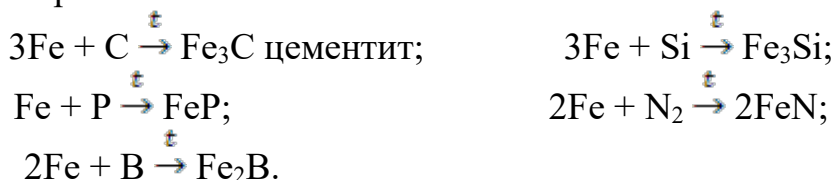


3) при нагревании с серой образуется сульфид железа (II):



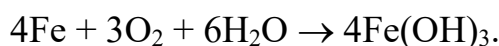
4) с водородом железо не реагирует:  $\text{Fe} + \text{H}_2 \neq$

5) в расплавленном состоянии или при нагревании железо реагирует с другими неметаллами – углеродом, кремнием, азотом, фосфором, бором. При этом получают соединения нестехиометрического состава:

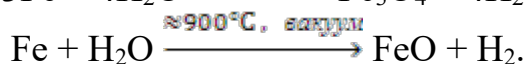
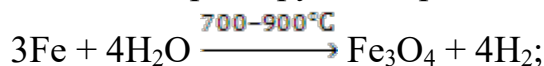


**Реакции со сложными веществами:**

1) в присутствии кислорода железо медленно реагирует с водой при обычных условиях (процесс коррозии):



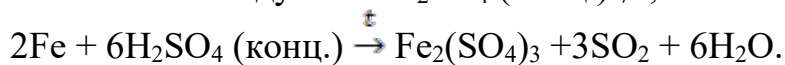
При нагревании железо реагирует с парами воды:



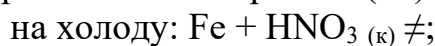
2) кислоты-неокислители взаимодействуют с железом с образованием солей железа (II) и выделением водорода:



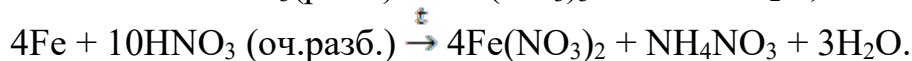
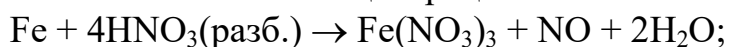
3) *концентрированная серная кислота* на холоду не реагирует с железом (пассивация); при нагревании реакция протекает с образованием солей железа (III):



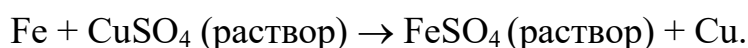
4) *концентрированная азотная кислота* на холоду не реагирует с железом; при нагревании реакция протекает с преимущественным выделением  $\text{NO}_2$  и образованием нитрата Fe(III):



Состав продуктов взаимодействия *разбавленной азотной кислоты* с железом зависит от концентрации кислоты:



5) железо вытесняет из водных растворов солей менее активные металлы:



**Области применения.** Железо и его сплавы являются основным конструкционным материалом и материалом для изготовления самых различных инструментов.

#### **Физические свойства оксидов и гидроксидов железа:**

<b>FeO</b> – оксид железа (II) твердое вещество черного цвета, нерастворимое в воде	<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b> – смешанный оксид железа (II, III)	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> – оксид железа (III)
<b>Fe(OH)<sub>2</sub></b> – гидроксид железа (II)	твердое вещество черного цвета, нерастворимое в воде и обладающее магнитными свойствами	твердое вещество красно-бурого цвета, нерастворимое в воде
Студнеобразное вещество светло-зеленого цвета		<b>Fe(OH)<sub>3</sub></b> – гидроксид железа (III) Студнеобразное вещество красно-бурого цвета

### *Химические свойства оксидов и гидроксидов железа:*

Соединение. Тип реакции	Химические свойства, получение
<p><b>Оксид железа (II) FeO</b> – основной, в воде не растворяется.</p> <p>1) реагирует с кислотами и кислотными оксидами;</p> <p>2) при окислении переходит в смешанный оксид Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> или оксид железа (III);</p> <p>3) восстанавливается H<sub>2</sub>, C, CO, Al до свободного железа.</p>	$\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} \neq;$ $\text{FeO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O};$ $\text{FeO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O};$ $\text{FeO} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{FeSO}_4.$ $6\text{FeO} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} 2\text{Fe}_3\text{O}_4;$ $4\text{FeO} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} 2\text{Fe}_2\text{O}_3.$ $\text{FeO} + \text{H}_2 \xrightarrow{t} \text{Fe} + \text{H}_2\text{O};$ $\text{FeO} + \text{C} \xrightarrow{t} \text{Fe} + \text{CO}.$
<p><b>Оксид железа (III) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> – амфотерный оксид с преобладанием основных свойств, в воде нерастворим.</p> <p>1) реагирует с сильными кислотами и некоторыми кислотными оксидами;</p> <p>2) растворим в концентрированных растворах щелочей, сплавляется со щелочами, с карбонатами щелочных металлов, с основными оксидами;</p> <p>3) восстанавливается H<sub>2</sub>, C, CO, Al до свободного железа.</p>	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \neq;$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O};$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3.$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} 2\text{Na}[\text{Fe}(\text{OH})_4];$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \xrightarrow{t} 2\text{NaFeO}_2 + \text{H}_2\text{O};$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{t} 2\text{NaFeO}_2 + \text{CO}_2;$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \xrightarrow{t} \text{Ca}(\text{FeO}_2)_2.$ $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \xrightarrow{t} 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2;$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \xrightarrow{t} 3\text{FeO} + \text{CO}_2;$ $\text{FeO} + \text{CO} \xrightarrow{t} \text{Fe} + \text{CO}_2.$
<p><b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b> – смешанный оксид железа (II, III), то есть FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Fe(FeO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (солеподобное соединение). Проявляет основные свойства.</p> <p>1) при взаимодействии с кислотами образуются соли железа (II, III);</p> <p>2) восстанавливается H<sub>2</sub>, C, CO, Al до FeO или свободного железа;</p> <p>3) окисляется до Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.</p>	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{HCl} \rightarrow 2\text{FeCl}_3 + \text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}.$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C} \xrightarrow{t} 3\text{FeO} + \text{CO};$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \xrightarrow{t} 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}.$ $4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \xrightarrow{t} 6\text{Fe}_2\text{O}_3.$



<p><b>Гидроксид железа (II) Fe(OH)<sub>2</sub></b> – слабый электролит с основными свойствами.</p> <p>1) взаимодействует с сильными кислотами, кислотными оксидами;</p> <p>2) разлагается при нагревании;</p> <p>3) соединения Fe(II) – хорошие восстановители, под действием окислителей превращаются в соединения железа (III).</p>	$\text{Fe(OH)}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O};$ $\text{Fe(OH)}_2 + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{p})} \rightarrow \text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O};$ $\text{Fe(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{FeCO}_3 + \text{H}_2\text{O}.$ $\text{Fe(OH)}_2 \xrightarrow{t} \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}.$ $4\text{Fe(OH)}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe(OH)}_3;$ $10\text{FeSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\rightarrow 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$
<p><b>Гидроксид железа (III) Fe(OH)<sub>3</sub></b> – слабый электролит; амфотерный гидроксид с преобладанием основных свойств.</p> <p>1) реагирует с сильными кислотами и некоторыми кислотными оксидами;</p> <p>2) растворим в концентрированных растворах щелочей, сплавляется со щелочами, с карбонатами щелочных металлов, с основными оксидами;</p> <p>3) разлагается при нагревании.</p>	$\text{Fe(OH)}_3 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O};$ $2\text{Fe(OH)}_3 + 3\text{SO}_3 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}.$ $\text{Fe(OH)}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na[Fe(OH)}_4\text{]};$ $\text{Fe(OH)}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaFeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O};$ $2\text{Fe(OH)}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{NaFeO}_2 + \text{CO}_2 +$ $+ 3\text{H}_2\text{O};$ $2\text{Fe(OH)}_3 + \text{CaO} \rightarrow \text{Ca(FeO)}_2 + 3\text{H}_2\text{O}.$ $2\text{Fe(OH)}_3 \xrightarrow{t} \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}.$

### *Способы получения оксидов и гидроксидов железа:*

Соединение. Тип реакции	Химические свойства, получение
<p><b>Оксид железа (II) FeO:</b></p> <p>1) окислением Fe при высоких температурах (<math>\approx 1200^\circ\text{C}</math>);</p> <p>2) термическим разложением гидроксида или карбоната Fe(II) без доступа воздуха;</p> <p>3) неполным окислением Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> или Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.</p>	$2\text{Fe} + \text{O}_2 \xrightarrow{1300^\circ\text{C}} 2\text{FeO}$ $\text{Fe(OH)}_2 \xrightarrow{t} \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{FeCO}_3 \xrightarrow{t} \text{FeO} + \text{CO}_2$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \xrightarrow{t} 3\text{FeO} + \text{CO}_2$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \xrightarrow{t} 2\text{FeO} + \text{CO}_2$

<p><b>Оксид железа (III) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:</b>  1) окислением железа при температурах ниже 500°C;  2) окислением сульфидов железа (например, обжиг пирита FeS<sub>2</sub>);  3) термическим разложением гидроксида или некоторых солей Fe(III).</p>	$4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \xrightarrow[t]{\text{т, кислород, возд.}} 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \xrightarrow[t]{} 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$ $2\text{Fe}(\text{OH})_3 \xrightarrow[t]{} \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $4\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow[t]{} 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 12\text{NO}_2 + 3\text{O}_2$
<p><b>Смешанный оксид железа (II, III), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:</b>  1) окислением железа или FeO при температурах 500–700°C;  2) восстановлением Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.</p>	$3\text{Fe} + 2\text{O}_2 \xrightarrow[t]{\approx 570^\circ\text{C, чист. кислород}} \text{Fe}_3\text{O}_4$ $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \xrightarrow[t]{} 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$
<p><b>Гидроксид железа (II) Fe(OH)<sub>2</sub></b> получают без доступа воздуха по обменным реакциям: растворимая соль Fe(II) + щелочь.</p>	$\text{FeCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$
<p><b>Гидроксид железа (III) Fe(OH)<sub>3</sub></b> получают по обменным реакциям: растворимая соль Fe(III) + щелочь (или NH<sub>4</sub>OH).</p>	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{KOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{KNO}_3$ $\text{FeCl}_3 + 3\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4\text{Cl}$

### *Свойства некоторых соединений железа:*

Соединение. Тип реакции	Химические свойства, получение
<p><b>Соединения железа (II)</b> обладают слабыми восстановительными свойствами и под действием окислителей превращаются в соединения железа (III).</p>	$2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow[t]{} 2\text{FeCl}_3$ $10\text{FeSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3$
<p><b>Качественная реакция на ион Fe<sup>+2</sup>.</b> При действии гексацианоферрата (III) калия K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (красной кровяной соли) на растворы солей двухвалентного железа образуется синий осадок (турнбулева синь).</p>	$\text{Fe}^{+2}\text{Cl}_2 + \text{K}_3[\text{Fe}^{+3}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{KFe}^{+2}[\text{Fe}^{+3}(\text{CN})_6] \downarrow + 2\text{KCl}$
<p><b>Соединения железа (III)</b> обладают слабыми окислительными свойствами и под действием восстановителей превращаются в соединения железа(II).</p>	$2\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + 2\text{FeCl}_2 + 2\text{HCl}$ $2\text{FeCl}_3 + \text{Fe} \rightarrow 3\text{FeCl}_2$
<p><b>Качественные реакции на ион Fe<sup>+3</sup>:</b>  1) При действии гексацианоферрата (II) калия K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (жёлтой кровяной соли) на растворы солей трёхвалентного железа образуется синий осадок (берлинская лазурь).  2) При добавлении к раствору, содержащему ионы Fe<sup>3+</sup> роданистого</p>	$\text{Fe}^{+3}\text{Cl}_3 + \text{K}_4[\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{KFe}^{+3}[\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6] + 3\text{KCl}$ $\text{FeCl}_3 + 3\text{KCNS} \rightarrow \text{Fe}(\text{CNS})_3 + 3\text{KCl}$

калия или аммония, появляется интенсивная кроваво-красная окраска роданида железа (III).	
--	--

## ЛЕКЦИЯ 23

### II ГРУППА, *d*-ЭЛЕМЕНТЫ

Валентный электрон, отличающий их от элементов подгруппы IV, поступает на *ns*-подуровень и у каждого из них заполнена  $(n-1)d^{10}$ -орбиталь, по своим химическим и физическим свойствам они все-таки очень отличаются от В-подгрупп; в то же время существует некоторое сходство с непереходными металлами. Так, есть аналогия с элементами подгруппы IIА все они проявляют степень окисления +2. Эти переходные металлы имеют сравнительно невысокую плотность, низкие температуры плавления и кипения, проявляя тем самым сходство с непереходными металлами. Температуры плавления и кипения, в целом, увеличиваются к серединам рядов переходных металлов и затем постепенно, но нерегулярно уменьшаются, поэтому металлы, завершающие серии переходных элементов, должны иметь относительно низкие значения этих величин. Однако удивительно, что у этих элементов ионные радиусы  $M^{2+}$  меньше ионных радиусов  $M^+$  элементов подгруппы IV, хотя металлический радиус заметно больше. Неожиданное увеличение атомного радиуса цинка нарушает закономерность сжатия, начинающуюся с подгруппы IIIВ вдоль рядов переходных металлов. Большие значения потенциалов ионизации (энергия, затрачиваемая на отрыв внешних электронов от атома, находящегося в газообразном состоянии) для элементов IIВ подгруппы выглядят странно на фоне легкости, с которой Zn и Cd реагируют с кислотами-восстановителями (например, с HCl), вытесняя водород. Причина связана с реальным количеством энергии, выделяющимся при образовании ионов в растворе (энергия гидратации).

Другой тенденцией, отличающей их от непереходных элементов, т.е. элементов А-подгрупп, является то, что цинк проявляет только степень окисления +2, а кадмий реализует степень окисления +2 как наиболее стабильную, но может давать соединения и со степенью окисления +1, и, наконец, для ртути стабильны обе степени окисления (+1 и +2). Эта тенденция к проявлению низких степеней окисления нехарактерна для непереходных элементов.  $6s^2$ -Электронная пара ртути близка по поведению к инертной электронной паре. Например, у висмута инертная электронная пара стабилизирует состояние в низшей степени окисления +3 и дестабилизирует состояние +5. Внутренний заполненный слой из 18 электронов

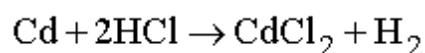
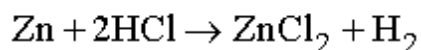
сохраняется у каждого элемента, так как эти электроны не участвуют в образовании химической связи. В этой подгруппе больше сходства между Zn и Cd, чем между Cd и Hg, тогда как у непереходных элементов, наоборот, первый член подгруппы отличается от других. Цинк и кадмий не так явно различаются, как медь и серебро. Между подгруппами IV и IIВ имеется небольшое сходство, при этом элементы IIВ-подгруппы более реакционноспособны. Первые члены действительно имеют существенно более высокие электродные потенциалы.

Извлечение металлов из их сульфидных руд не представляет слишком сложной задачи, так как все сульфиды достаточно легко окислить до оксидов, а затем восстановить оксиды углеродом или металлом при термической обработке. Перед переработкой сульфидную руду цинка (сфалерит или цинковую обманку) подвергают обогащению, после грубого измельчения примерно до размера гравия добавляют к гомогенному шламу (в больших танках), состоящему из ферросилиция FeSi (получают в обжиговых печах сталеплавильной промышленности). Плотность этого жидкообразного шлама достаточна для флотации кремнистого материала из более тяжелых сульфидных руд ZnS в присутствии примеси PbS. Дальнейшее обогащение руды достигается после пенной флотации. Сульфид цинка при обжиге превращают в ZnO и затем восстанавливают до металла коксом при температурах, достаточных для испарения цинка из зоны восстановления. Если в руде присутствовал кадмий, его отделяют благодаря его большей летучести. Чистый цинк получают электролизом аналогично процессу рафинирования меди. Ртуть может быть как в свободном состоянии, так и в связанном в виде киновари HgS. При обжиге на воздухе металл улетучивается из печи, так как при температурах обжига HgO неустойчив и разлагается на ртуть с выделением кислорода. Сульфидная сера образует SO<sub>2</sub>. Очистку загрязненного материала проводят, отжимая через замшевый фильтр с последующей обработкой азотной кислотой и повторной перегонкой без доступа воздуха.

**Применение.** Металлы подгруппы находят разнообразное применение. Большие количества цинка применяют для коррозионной защиты железа и стали. Металлический цинк достаточно активен, но первоначально в природных условиях образуется инертное защитное покрытие из основного карбоната Zn<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Цинковое покрытие можно получать разными способами горячим погружением, как в

электролитических методах, испарением цинка с последующей конденсацией на защищаемую поверхность, разбрызгиванием, распылением, напылением и сушкой сформованного материала в больших печах. Много цинка расходуется в производстве бронз и латуней из меди и цинка. Эти сплавы применяют для придания высокой коррозионной стойкости, например, марганцевая бронза (90% Cu, 5% Zn, 3% Sn и 2% Mn) отличается особой коррозионной стойкостью. Кадмирование один из способов коррозионной защиты стальных поверхностей, однако это покрытие неустойчиво к кислотам. Кадмий используют в технологии низкоплавких сплавов, например, сплава Вуда (12,5% Cd), сплава Липовича (10% Cd). Кроме того, кадмий часто добавляют в подшипниковые сплавы. Все металлы подгруппы ПВ находят широкое применение в технологии аккумуляторов и батарей. Например, цинк используют как оболочку в сухих батареях, где он выполняет двоякую функцию, контейнера и анода; кадмий используют как анод в никель-кадмиевых элементах типа щелочного аккумулятора Эдисона, в котором ставят кадмиевый анод вместо железного; оксид ртути(II) применяют в ртутных элементах; в стандартном элементе Вестона анод состоит из амальгамы Cd-Hg, а электролит из раствора CdSO<sub>4</sub>, такой элемент отличается стабильным и хорошо сохраняющимся напряжением. Ртуть единственный из металлов, который является жидкостью при обычной температуре (кроме ртути только галлий и цезий имеют очень низкие (около 29°C) температуры плавления, но они твердые при комнатной температуре). Ртуть отличается большой химической инертностью, высокой электропроводностью и находит разнообразное применение в электротехнических контрольно-измерительных приборах, газоразрядных лампах, переключателях и контактах. Кадмий входит в состав сплава, из которого сделаны регулирующие стержни в активных зонах ядерных реакторов, так как ядро атома кадмия отличается большим сечением захвата нейтронов.

**Химические свойства.** Цинк и кадмий активно реагируют со всеми кислотами и даже с водой (при достаточном нагревании), вытесняя из них H<sub>2</sub>. Реакции с кислотой протекают следующим образом:

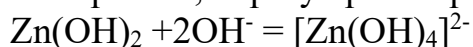


Цинк растворяется в щелочах с выделением водорода и образованием цинкат-иона [Zn(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. Ртуть реагирует только с

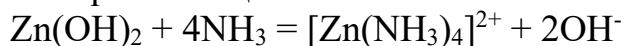
сильными кислотами-окислителями, такими, как  $\text{HNO}_3$  и царская водка. При этом могут образовываться нитраты ртути(I) и ртути(II),  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . В этом заключается, в частности, ее отличие от меди, которая тоже способна проявлять степени окисления +1 и +2, но с азотной кислотой образует только  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

**Оксиды.** Все металлы подгруппы (Zn, Cd, Hg) при нагревании реагируют с кислородом. Цинк образует белый  $\text{ZnO}$ , который при повышении температуры желтеет. Белый  $\text{ZnO}$  получается при термической диссоциации солей оксокислот; его используют как пигмент. Кадмий при прямом окислении образует коричневый оксид  $\text{CdO}$ , который при повышении температуры до  $700^\circ\text{C}$  разлагается на кадмий и кислород. Напротив,  $\text{ZnO}$  исключительно стабилен (значение стандартной энтальпии образования  $\text{ZnO}$  более отрицательное). Ртуть медленно окисляется до  $\text{HgO}$  на воздухе при  $300^\circ\text{C}$  и вновь разлагается до металла при температурах чуть выше этой.  $\text{HgO}$  имеет желтую и красную модификации.

**Амфотерность.** Оксид цинка проявляет типичные амфотерные свойства, реагируя как с основаниями, так и с кислотами и образуя соответственно цинкат-ион  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ . Гидроксид цинка  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  получается по реакции растворимой соли с основанием, но в избытке основания растворяется, образуя растворимый цинкат:



При использовании раствора аммиака в качестве основания тоже образуется вначале гидроксид, который в избытке  $\text{NH}_3$  образует комплексный ион тетраамминцинка:



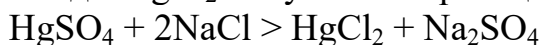
Кадмий образует аналогичный ион тетраамминкадмия  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

Оксид и гидроксид кадмия в отличие от таких же соединений цинка не проявляют амфотерных свойств. Кадмиат  $\text{CdO}_2^{2-}$  образуется только при сплавлении оксида кадмия(II) со щелочью. Оксид ртути(II) тоже устойчив к действию оснований, но амфотерность ртути проявляется в том, что  $\text{HgS}$  растворяется в растворе  $\text{Na}_2\text{S}$  с образованием тиомеркурат(II)-иона  $\text{HgS}_2^{2-}$ .

**Взаимодействие с кислотами.** При обработке оксидов элементов подгруппы ПВ кислотами образуются соли нитраты, сульфаты, галогениды, фосфаты и карбонаты. Карбонаты, нитраты и сульфаты при термической диссоциации разлагаются с образованием  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  ( $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ ) соответственно. Карбонат ртути(I)  $\text{Hg}_2\text{CO}_3$  получается при смешении растворов  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  и карбоната

щелочного металла. Образование  $\text{Hg}_2\text{CO}_3$  свидетельствует об отсутствии гидролиза иона  $\text{Hg}(\text{I})$ .

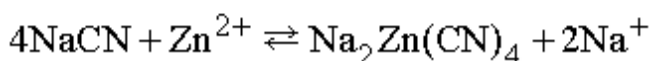
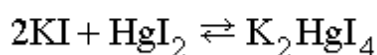
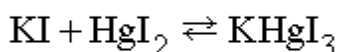
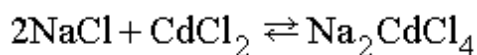
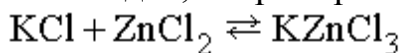
**Галогениды.** Все металлы подгруппы реагируют с галогенами, образуя галогениды; галогениды получают также при действии галогеноводородов на оксиды и гидроксиды этих металлов. Хлорид цинка  $\text{ZnCl}_2$ , получаемый хлорированием  $\text{Zn}$ , используют для консервации древесины. Расплав  $\text{ZnCl}_2$  является умеренным электролитом, что свидетельствует о частично ионном характере связи. Фторид цинка  $\text{ZnF}_2$  получают прямым фторированием цинка либо реакцией  $\text{HF}$  с  $\text{ZnO}$  или  $\text{ZnCl}_2$ . Кадмий со всеми галогенами образует  $\text{CdH}_2$ , а также  $\text{Cd}^{\text{I}}\text{Cl}$ . Ртуть образует галогениды ртути(I) и ртути(II). Хлорид ртути(II) (сулема), в отличие от хлорида ртути(I)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , растворим в воде.  $\text{HgCl}_2$  получают по реакции обмена



Из раствора его выделяют сублимацией. Сулема высокотоксичное вещество. Хлорид ртути(I) (каломель) нерастворим в воде, неядовит и находит ограниченное применение в медицине как слабительное. Водному слою над осадком каломель придает красивый шелковистый оттенок. Ион ртути(I)  $\text{Hg}_2^{2+}$ , или  $[[\text{Hg}:\text{Hg}]]^{2+}$ , имеет необычный для ионов металлов состав, но он существует, что подтверждено результатами химических, электрохимических и спектральных исследований. Ртуть металлическая и  $\text{HgCl}_2$  находятся в равновесии с  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ :

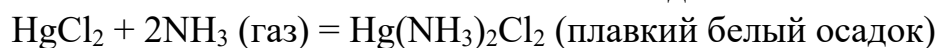


Хлорид ртути(II) практически полностью неионное соединение с ковалентным типом связи. Однако то, что при действии  $\text{H}_2\text{S}$  на раствор  $\text{HgCl}_2$  или на раствор с ионом  $\text{Hg}_2^{2+}$  выделяется только  $\text{HgS}$ , подтверждает наличие определенного количества ионов  $\text{Hg}^{2+}$ . Аналогично при действии гидроксид-иона образуется только гидроксид ртути(II)  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ . Галогениды металлов подгруппы ПБ проявляют тенденцию к образованию комплексов при реакциях растворимых галогенидов, например:



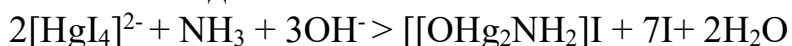


Комплексообразование настолько сильно выражено у Cd, что комплексы существуют в растворах солей кадмия (например, в растворе  $\text{CdCl}_2$ ):  $2\text{CdCl}_2 = \text{Cd}[\text{CdCl}_4]$ . В соединениях  $\text{ГHgГ}$  (Г - галоген) ковалентная связь столь прочна, что комплексные соединения ртути намного менее стабильны, чем соответствующие соединения цинка или кадмия. Поэтому в растворе  $\text{HgCl}_2$  преобладают ионы  $\text{HgCl}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , а добавление  $\text{Cl}^-$  иона к раствору  $\text{HgCl}_2$  не увеличивает стабильность комплексных ионов типа  $\text{HgCl}_4^{2-}$ . При взаимодействии галогенидов (а также других солей) ртути с аммиаком в зависимости от его физического состояния (газ или раствор) получается белый плавкий либо неплавкий осадок:

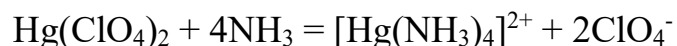


$\text{HgCl}_2 + 2\text{NH}_3 (\text{водн.}) = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{HgNH}_2\text{Cl}$  (неплавкий белый осадок).

Вторая реакция тормозится в присутствии больших количеств хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Среди других реакций для обнаружения аммиака в воде используется реактив Несслера щелочной раствор  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ . При его взаимодействии с  $\text{NH}_3$  и солями аммония образуется красно-коричневый осадок:



Образование этого осадка возможно уже при ничтожных количествах аммиака в растворе. Таким способом можно обнаруживать начало разложения (гниения) продуктов животного или растительного происхождения. Известны и другие соединения ртути с азотом, например, аммиачные комплексы типа иона тетраамминртути(II)  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , получаемого из аммиака и соли ионного типа:

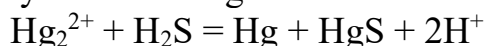


Очевидно, что ртуть имеет координационное число 2 (как в  $\text{HgCl}_2$  или  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ , оба линейного строения) или 4, как в  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (тетраэдрического строения).

**Гидриды.** Все металлы подгруппы IIВ образуют гидриды состава  $\text{MH}_2$ . Так, гидрид цинка  $\text{ZnH}_2$  получается при взаимодействии  $\text{ZnI}_2$  с  $\text{LiAlH}_4$  или  $\text{LiH}$ . Все гидриды реагируют с водой, выделяя водород, аналогично поведению гидридов элементов подгрупп IA и IIA. Термическая устойчивость гидридов убывает в ряду  $\text{ZnH}_2 > \text{CdH}_2 > \text{HgH}_2$ , причем  $\text{HgH}_2$  начинает разлагаться при  $125^\circ\text{C}$ .

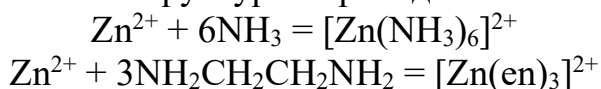
**Сульфиды.** Сульфиды двухвалентных металлов образуются по реакции прямого синтеза, а также при действии сероводорода на растворы солей. Сульфид цинка  $\text{ZnS}$  белое и растворимое в кислотах

вещество, одно время он как пигмент в смеси с наполнителем BaSO<sub>4</sub> (литопон) широко применялся для приготовления красок, в производстве пластмасс, линолеума и т.п. Сульфид кадмия CdS светложелтое вещество также применяют как пигмент, но он растворяется только в сильных кислотах или с окислителями. Для ртути известен только сульфид HgS, так как Hg<sup>2+</sup> при обработке сероводородом образует только HgS:



Приведенная реакция является реакцией диспропорционирования и хорошим доказательством чрезвычайной нерастворимости HgS: только смесь HNO<sub>3</sub> + HCl растворяет этот сульфид.

**Реакции Льюиса.** Все ионы рассматриваемых металлов Zn, Cd, Hg обладают большим сродством к электронной паре, и поэтому можно полагать, что они являются сильными кислотами Льюиса, однако ртуть в меньшей степени, чем цинк и кадмий. Координационное число цинка преимущественно равно 4, но может достигать и 6. Получение двух 6-координационных комплексных ионов с октаэдрической структурой приведено ниже:



Последнее соединение представляет собой комплексный ион с бидентатными лигандами: en молекула этилендиамина NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, донор двух электронных пар.

## ЛЕКЦИЯ 24

### I ГРУППА, *d*-ЭЛЕМЕНТЫ

Подгруппа меди, или побочная подгруппа I группы Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, включает в себя элементы: медь Cu, серебро Ag и золото Au.

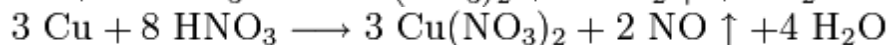
#### Свойства металлов подгруппы меди

Атомный номер	Название, символ	Электронная конфигурация	Степени окисления	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$t_{\text{пл}}$ , °C	$t_{\text{кип}}$ , °C
29	<u>Медь</u> Cu	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	0, +1, +2	8,96	1083	2543
47	<u>Серебро</u> Ag	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	0, +1, +3	10,5	960,8	2167
79	<u>Золото</u> Au	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	0, +1, +3	19,3	1063,4	2880

Для всех металлов характерны высокие значения плотности, температур плавления и кипения, высокая тепло- и электропроводность.

Особенностью элементов подгруппы меди является наличие заполненного предвнешнего  $(n - 1)d$ -подуровня, достигаемое за счёт перескока электрона с ns-подуровня. Причина такого явления заключается в высокой устойчивости полностью заполненного *d*-подуровня. Эта особенность обуславливает химическую инертность простых веществ, их химическую неактивность, поэтому золото и серебро называют благородными металлами.

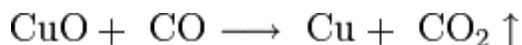
Медь представляет собой довольно мягкий металл красно-жёлтого цвета [10]. В электрохимическом ряду напряжений металлов она стоит правее водорода, поэтому растворяется только в кислотах-окислителях (в азотной кислоте любой концентрации и в концентрированной серной кислоте):



В отличие от серебра и золота, медь окисляется с поверхности кислородом воздуха уже при комнатной температуре. В присутствии углекислого газа и паров воды её поверхность покрывается зелёным налётом, представляющим собой основной карбонат меди(II).

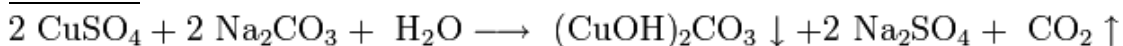
Для меди наиболее характерна степень окисления +2, однако существует целый ряд соединений, в которых она проявляет степень окисления +1.

Оксид меди(II) CuO – вещество чёрного цвета. Под действием восстановителей при нагревании он превращается в металлическую медь:

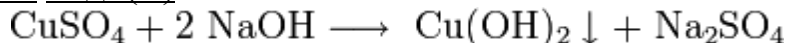


Растворы всех солей двухвалентной меди окрашены в голубой цвет, который им придают гидратированные ионы  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

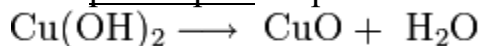
При действии на растворимые соли меди раствором питьевой соды образуется малорастворимый основной карбонат меди (II) – малахит:



Гидроксид меди(II) Cu(OH)<sub>2</sub> образуется при действии щелочей на соли меди(II) [12]:



Это малорастворимое в воде вещество голубого цвета. Гидроксид меди(II) – амфотерный гидроксид с преобладанием основных свойств. При сильном нагревании или стоянии под маточным раствором он разлагается:

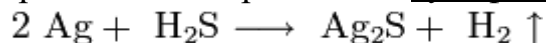


При добавлении аммиака Cu(OH)<sub>2</sub> растворяется с образованием ярко-синего комплекса:

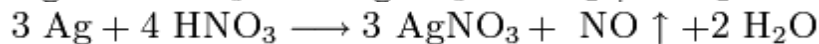
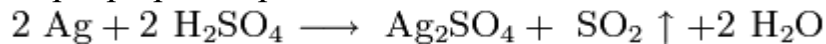


Соединения одновалентной меди крайне неустойчивы, поскольку медь стремится перейти либо в Cu<sup>2+</sup>, либо в Cu<sup>0</sup>. Стабильными являются нерастворимые соединения CuCl, CuCN, Cu<sub>2</sub>S и комплексы типа  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ .

Серебро более инертно, чем медь, но при хранении на воздухе оно чернеет из-за образования сульфида серебра:

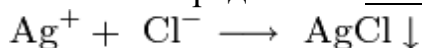


Серебро растворяется в кислотах-окислителях:



Наиболее устойчивая степень окисления серебра +1. В аналитической химии широкое применение находит растворимый

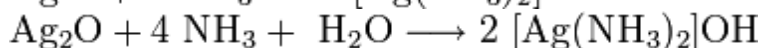
нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$ , который используют как реактив для качественного определения ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ :



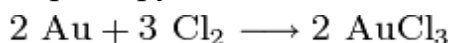
При добавлении к раствору  $\text{AgNO}_3$  раствора щёлочи образуется тёмно-коричневый осадок оксида серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$ :



Многие малорастворимые соединения серебра растворяются в веществах-комплексообразователях, например, аммиаке и тиосульфате натрия:



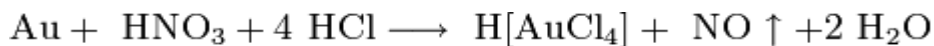
Золото представляет собой металл, сочетающий высокую химическую инертность и красивый внешний вид, что делает его незаменимым в производстве ювелирных украшений. <sup>[15]</sup> В отличие от меди и серебра, золото крайне инертно по отношению к кислороду и сере, но реагирует с галогенами при нагревании:



Чтобы перевести золото в раствор, необходим сильный

окислитель, поэтому золото растворимо в смеси концентрированных

соляной и азотной кислот («царской водке»):



## ЛЕКЦИЯ 25

### БИОМЕТАЛЛЫ

К биометаллам относят наиболее важные для организма – Na, K, Ca, Mg, Zn, Fe, Mn, Cu, Co, Mo (некоторые исследователи склонны включать в данную группу также V, Ni, Cr). Содержание биометаллов в организме человека массой 70 кг приведено в табл. 1.

Таблица 1

Содержание элементов в сухом веществе, %	Группы		
	I	II	III
$10^{-2}$ – $10^{-3}$	Zn, Fe	Sr	
$10^{-3}$ – $10^{-4}$	Cu	Cd, Br	Li, Cs
$10^{-3}$ – $10^{-5}$	I	F	Sn
$10^{-4}$ – $10^{-6}$	Mn, V, Mo	B, Si, Cr	Al, Ba, Pd, Ti
$10^{-4}$ – $10^{-7}$		Be	Ag, Pb, Ga, Ge, As, Hg, Bi
$10^{-5}$ – $10^{-6}$	Co, Ni		
$10^{-5}$ – $10^{-7}$	Se		Sb, U
$10^{-6}$ – $10^{-7}$			Th

Эти элементы распространены неравномерно, о чем свидетельствуют величины их относительной концентрации в крови (см. табл. 2, а также раздел 2.1, задание 30). Следует отметить, что содержание веществ заметно изменяется в течение жизни. Почки выводят продукты метаболизма, однако механизм клубочковой фильтрации весьма экономен, в результате лишь 1% жидкости, профильтрованной клубочками, превращается в мочу. Это препятствует выведению значительного количества любого из биометаллов за сутки, и их потеря может быть восстановлена за счет поступления с пищей.

Концентрации ионов *d*-элементов в организме поддерживаются постоянными за счет существования механизма металлолигандного гомеостаза, основные звенья которого – всасывание, распределение, транспорт, депонирование и элиминация. Параметры всасывания и элиминации в норме сбалансированы, т. е. при уменьшении поступления в организм того или иного микроэлемента снижается его выведение, и наоборот. Для поддержания постоянной концентрации ионов металлов в организме существуют депонированные и транспортные формы. Например, железо в организме млекопитающих

депонируется в составе ферритина – водорастворимого белка, в котором находится мицеллярное ядро неорганического соединения железа(III). В депонированной форме находится около 25 % железа. Регуляция металлолигандного гомеостаза осуществляется с помощью нервной, эндокринной и иммунной систем. Рассмотрим кратко биологическую роль биометаллов, их сродство к координации с лигандами (табл. 2).

**Таблица 2 Положение в периодической системе, биологическая роль и способность к комплексообразованию металлов, необходимых для организма человека**

Металл	Положение в периодич. системе и электронная структура	Биологическая роль	Донорные атомы – предпочитаемые центры координации	Содержание в 70 кг веса человека, г	Концентрация в цельной крови взрослого человека, мкМ
Na, К	Группа IA, $s^1$	Перенос заряда, осмотическое равновесие	O	70 250	85200 44500
Mg Ca	Группа IIA, $s^2$	Образование костной системы, “триггерные” реакции	O	42 1700	1570 2420
Mn, Fe Co Cu Mo	Первый переходный ряд	Катализ редокс-реакций, образование активных центров ферментов	O N, O N, O N, S S	<1 7 <1 <1 <1	2,18 8590 0,71 14,8
Zn	Группа IIB, $d^{10}$	Катализ с участием кислоты Льюиса	N, S	< 1	138,4

Из щелочных металлов наиболее важны натрий и калий. Как известно, они не образуют прочных комплексов, однако формируют ассоциаты по механизму ион-дипольного взаимодействия. Так, из-за большей поверхностной плотности заряда радиус гидратированного иона натрия выше, чем гидратированного иона калия. Ион  $Na^+$  –

основной внеклеточный катион организма, тогда как ион  $K^+$  – внутриклеточный (табл. 3). Несмотря на сходство в химическом поведении, эти ионы демонстрируют биологический антагонизм. Данные биометаллы – ключевые элементы в поддержании осмотического давления, передаче нервного импульса, регуляции мышечных сокращений. Их источником для организма служит растительная пища; а натрий, кроме того, поступает с поваренной солью. Потери связаны с потоотделением (хлорид натрия) и мочеотделением (ураты и лактаты калия и натрия).

Процесс жизни связан с поддержанием неравновесного состояния. В отношении данных металлов таковым является их распределение относительно клеточных мембран. Наиболее изучен энергозависимый  $Na^+/K^+$  – насос в клетках животных, благодаря которому в клетке поддерживается большая концентрация ионов  $K^+$  и меньшая ионов  $Na^+$  по сравнению с окружающей средой, и на этот процесс затрачивается энергия АТФ.

Ионы щелочноземельных биометаллов магния и кальция менее поляризуемы по сравнению с ионами  $Na^+$  и  $K^+$  и могут образовывать комплексные соединения с координационным числом 6. Химические во многих соединениях магния носят ковалентный характер. Ионы  $Mg^{2+}$  участвуют в формировании третичной структуры ДНК, передаче нервного импульса, активируют ряд ферментов (гексокиназу и другие трансферазы фосфатов, аргиназу, лигазы в синтезе нуклеиновых кислот). Ионы  $Ca^{2+}$  необходимы для формирования костной ткани, в процессе лактации, при реализации сердечных сокращений, а также являются фактором свертывания крови и активизируют ряд ферментов. Уровень кальция регулирует специальный гормон – кальцитонин. Источник данных биометаллов – растительная пища, а кальция – еще и молочные продукты.

Несмотря на разнообразие возможных степеней окисления, марганец в живых организмах представлен комплексами  $Mn(II)$  и  $Mn(III)$  с координационным числом 6. Отмечено его повышенное сродство к карбоксильным и фосфатным группам, а также некоторая функциональная взаимозаменяемость с магнием. Марганец необходим для работы таких ферментов, как аминоксилотрансфераза, карбоксилаза, метаболон цикла Кребса. Поступление марганца в организм происходит с растительной пищей.

Железо – важнейший биометалл; для его биокоординационных соединений характерны две степени окисления –  $Fe(II)$  и  $Fe(III)$ , а также координационное число 6. Распределение железа в организме



человека следующее: в составе гемоглобина – 70%, оксидоредуктаз – 15%, ферритина и гемосидерина – 15%. Суточная потребность в железе составляет около 30 мг и восполняется за счет мясных продуктов. Недостаток железа приводит к развитию железодефицитных анемий, избыток – к сидерозу. Основные функции биоккомплексов железа(II, III) – участие в транспорте кислорода, работе ферментных систем и электронтранспортных цепей. Степень окисления железа в биоккомплексах зависит от выполняемой роли (+2 в гемоглобине, +3 в оксидазах и переменная – в цитохромах).

Кобальт в организме находится в виде комплексов Co(II) с координационным числом 4 или 6 и Co(III) с координационным числом 6. Этот биометалл входит в состав витамина B<sup>12</sup>, и его нехватка приводит к развитию анемий. Источники этого биометалла – растительная пища и печень животных. Важнейшей функцией Co(II) является активация ферментных систем, таких как альдолаза, карбоангидраза. Установлена возможность обратимого транспорта кислорода с участием ионов Co(II), а также их участие в протеолизе.

Медь в организме также обнаружена в двух степенях окисления – Cu(I) с координационным числом 2 или 4 и Cu(II) с координационным числом 4 или 6. Данный элемент депонируется в печени и является центральной частью оксидоредуктаз (аскорбатоксидазы, полифенолоксидазы). Обнаружен фунгицидный эффект соединений Cu(II).

Цинк существует в биосистемах только в виде комплексов Zn(II) (тетраэдрические с координационным числом 4 или октаэдрические с координационным числом 6). Этот биометалл представлен как в растительных, так и в животных объектах и, как правило, поступает с пищей в достаточных количествах. Цинк участвует в формировании мультимеров белковых молекул, активирует ряд ферментов (карбоксипептидазу, ДНК-полимеразу).

Несмотря на многообразие степеней окисления молибдена, в организме доминируют оксокомплексы Mo(VI). Данный биометалл активирует ксантиноксидазу – важнейший фермент в обмене азота. Отмечена также роль ионов молибдена в формировании связи между флавиновым коферментом и апоферментами.

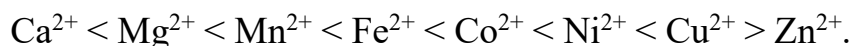
Основные примеры участия биометаллов в различных биологических процессах:

1. Реализация механизмов запуска и контроля. Ионы Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и Ca<sup>2+</sup> регулируют мышечные сокращения, выделение гормонов и медиаторов, причем, ионы K<sup>+</sup> и Mg<sup>2+</sup>, являясь внутриклеточными

катионами, стабилизируют архитектуру клетки и активируют ряд ферментов. Напротив, ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  – внеклеточные катионы и по своим функциям во многом противоположны химическим аналогам.

2. Контроль структуры биополимеров и протекания матричных процессов. Ионы  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  чрезвычайно важны для поддержания определенной конформации нуклеиновых кислот. Ионы  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  участвуют в упрочнении многочисленных липопротеиновых мембран. Эти биометаллы выполняют роль матрицы для ориентации функциональных групп при ферментативном катализе по типу E–M–S (где E – фермент, M – ион металла, S – субстрат) с участием аргиназы и ряда карбоксилаз.

3. Биометалл – кислота Льюиса. В этом случае следует учитывать предпочтительную координацию к определенным донорным центрам и поляризацию лиганда в результате образования координационной связи. Для этой цели подходит эмпирический ряд Ирвинга–Уильямса:



4. Катализ окислительно-восстановительных реакций. В этом аспекте выделяется группа переходных металлов, способных реализовывать несколько стабильных степеней окисления – Fe(II, III), Cu(I, II), Co(II, III), Mo(IV, VI). В качестве примеров достаточно назвать такие железосодержащие системы, как каталаза и цитохромы, или медьсодержащие – супероксиддисмутаза и цитохром с-оксидаза.

5. Транспорт и депонирование металла. Для транспорта биометаллов служат специальные белки (для железа – трансферрин, меди – церрулоплазмин), а их депонирование происходит в ряде органов, основной из которых – печень, где, например, железо находится в составе ферритина, а медь, цинк – в составе металлотионеинов).

## ЛЕКЦИЯ 26

# ПУТИ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

На сегодняшний день **проблема озона** беспокоит очень многих, о ней слышаны даже те, кто раньше и не знал о существовании озонового слоя в атмосфере, а помнил о нём только из школьного курса химии. И интерес к этой проблеме понятен, ведь речь идёт о будущем человечества. Ведь изменения в озоновом слое могут привести к изменению климата на планете в худшую сторону, поднимется уровень мирового океана, возрастет количество раковых заболеваний из-за увеличения ультрафиолетового излучения Солнца достигающего поверхности планеты. К сожалению опасения людей, об изменении озонового слоя не беспочвенны. Впервые об опасности изменения озонового слоя Земли начали говорить ещё в 70 годы. Но тогда мало, что было сделано, что бы нейтрализовать эту угрозу. Если бы в те годы ввели эффективные методы по предотвращению этой угрозы, то в наше время это проблема не была бы так актуальна. В первую очередь это связано с экономическими интересами. Ведь к разрушению озонового слоя приводят различные химические вещества. Такие как фреоны, использующиеся в холодильной промышленности и в аэрозолях. Оксиды азота, которые образуются при ядерных взрывах и в камерах сгорания реактивных самолётов и ракет. Причём последнее особенно вредно, ведь на больших высотах оксиды азота живут очень долго. Применение большого количества минеральных удобрений тоже вредит озоновому слою. Дымовые газы электростанций вырабатывают миллионы тонн оксидов азота в год.

Таким образом, большая часть воздействия на озоновый слой планеты связана с хозяйственной деятельностью человечества. Поэтому быстрого изменения ситуации ждать не стоит. Ведь человечество не может взять и отказаться от использования минеральных удобрений или быстро перейти на новые технологии производства холодильных установок.

О нарушении озонового слоя свидетельствовали озоновые дыры появлявшиеся весной над Антарктикой. Там, благодаря особой циркуляции воздуха в атмосфере в зимние и весенние месяцы, присутствующие в стратосфере химические вещества, такие как хлор, фтор, азот, метан и др., преобразуются в активные, которые быстро

разрушают озон. Вредные вещества, которые попадают в атмосферу переносятся движением воздуха на все широты, но только в Антарктике в конце зимы и весной, благодаря особым природным условиям они эффективно разрушают стратосферный озон. Но это не значит что проблема озоновой дыры в Антарктике региональная, а не глобальная.

Весь озон на планете находится как бы в сообщающихся сосудах, в одних районах он образуется регулярно, а в других плохо, где-то он живёт годы, а где-то секунды. Соответственно, если он исчезнет без компенсации в одном месте, то общий объём озона в мире уменьшится. Но в нашем техногенном мире, перекись азота, поступающая в приземной воздух больших городов в составе автомобильных выхлопных газов реагирует при ультрафиолетовом облучении с ненасыщенным углеводородом, тем самым, формируя в больших городах озоновый смог. В приземном слое воздуха озон не только образуется, но и разлагается. Разложение происходит за счёт растений, животных и промышленных выбросов.

Особую опасность для людей представляют, озоновые смоги, они могут быть опасными для жизни. Их образование происходит из выхлопных автомобильных газов

Фреоны достаточно быстро поднимаются вверх, в стратосферу. В стратосфере под действием ультрафиолетового излучения они достаточно быстро разлагаются. В результате выделяются активные атомы хлора, которые и участвуют в разложении озона.

Ещё один фактор, приводящий к уменьшению озонового слоя. Это высотные самолёты и запуски космических кораблей. Высокая температура в камерах сгорания реактивных двигателей, приводит к образованию оксидов азота из находящихся там азота и кислорода. Причём скорость образования азота напрямую зависит от температуры, то есть мощности двигателя.

Особо опасным является появление NO. Это происходит таким образом. При повышении температуры до  $60000^{\circ}\text{C}$  молекулярный кислород практически весь превращается в атомный. И, если при нормальной температуре оксида азота в воздухе практически нет, то при ядерном взрыве он составляет 1,5%. Излучение при взрыве тоже приводит к образованию оксида азота.

#### **Методы по защиты озонового слоя.**

В марте 1985 года появилась Венская конвенция. Результатом, которой было подписание Монреальского протокола. Под ним, подписались около 150 стран, Россия в то числе. Основой его

содержания было то, что человечество должно смириться с экономическими потерями ради дальнейшей жизни на земле. Его результатом было соглашение о постепенном выводе фреонов из промышленного оборота. Так в холодильных установках идёт процесс постепенного перехода на более дорогие фреоны, такие как фторуглероды ( $\text{CHF}_2\text{CHF}_2, \text{CH}_3\text{CF}_3$ ), фторхлорметаны. Все они содержат хотя бы один атом водорода и поэтому разлагаются уже в нижней атмосфере. Время их жизни короче. Поэтому они менее опасны для озона. Но и у них есть свои слабые стороны.

Хорошим подспорьем в сохранении озонового слоя стало запрещение наземных атомных взрывов.

В освоении космоса тоже наметились перемены. Так при запусках «шатлов» их боковые ускорители отрегулированы таким образом, что бы их мощность снижалась при прохождении озонового слоя.

В самолётостроении новые конструкции двигателей уменьшили образование оксидов азота.

**Парниковый эффект** – повышение температуры нижних слоёв атмосферы планеты по сравнению с эффективной температурой, то есть температурой теплового излучения планеты, наблюдаемого из космоса.

Количественно величина парникового эффекта  $\Delta\bar{T}$  определяется как разница между средней приповерхностной температурой атмосферы планеты  $\bar{T}_S$  и её эффективной температурой  $\bar{T}_E$ . Парниковый эффект существенен для планет с плотными атмосферами, содержащими газы, поглощающие излучение в инфракрасной области спектра, и пропорционален плотности атмосферы. Следствием парникового эффекта является также сглаживание температурных контрастов как между полярными и экваториальными зонами планеты, так и между дневными и ночными.

Парниковый эффект атмосфер обусловлен их различной прозрачностью в видимом и дальнем инфракрасном диапазонах. На диапазон длин волн 400–1500 нм (видимый свет и ближний инфракрасный диапазон) приходится 75% энергии солнечного излучения, большинство газов не поглощают в этом диапазоне; рэлеевское рассеяние в газах и рассеяние на атмосферных аэрозолях не препятствуют проникновению излучения этих длин волн в глубины атмосфер и достижению поверхности планет. Солнечный свет поглощается поверхностью планеты и её атмосферой (особенно

излучение в ближней УФ- и ИК-областях) и разогревает их. Нагретая поверхность планеты и атмосфера излучают в дальнем инфракрасном диапазоне: так, в случае Земли ( $\bar{T}_S = 300K$ ) 75 % теплового излучения приходится на диапазон 7,8–28 мкм.

Атмосфера, содержащая газы, поглощающие в этой области спектра (т. н. парниковые газы –  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  и пр.), существенно непрозрачна для такого излучения, направленного от её поверхности в космическое пространство, то есть имеет в ИК-диапазоне большую оптическую толщину. Вследствие такой непрозрачности атмосфера становится хорошим теплоизолятором, что, в свою очередь, приводит к тому, что переизлучение поглощённой солнечной энергии в космическое пространство происходит в верхних холодных слоях атмосферы. В результате эффективная температура Земли как излучателя оказывается более низкой, чем температура её поверхности.

Идея о механизме парникового эффекта была впервые изложена в 1827 году Жозефом Фурье в статье «Записка о температурах земного шара и других планет», в которой он рассматривал различные механизмы формирования климата Земли, при этом он рассматривал как факторы, влияющие на общий тепловой баланс Земли (нагрев солнечным излучением, охлаждение за счёт лучеиспускания, внутреннее тепло Земли), так и факторы, влияющие на теплоперенос и температуры климатических поясов (теплопроводность, атмосферная и океаническая циркуляция).

При рассмотрении влияния атмосферы на радиационный баланс Фурье проанализировал опыт М. де Соссюра с зачернённым внутри сосудом, накрытым стеклом. Де Соссюр измерял разность температур внутри и снаружи такого сосуда, выставленного на прямой солнечный свет. Фурье объяснил повышение температуры внутри такого «мини-парника» по сравнению с внешней температурой действием двух факторов: блокированием конвективного теплопереноса (стекло предотвращает отток нагретого воздуха изнутри и приток прохладного снаружи) и различной прозрачностью стекла в видимом и инфракрасном диапазоне.

Именно последний фактор и получил в позднейшей литературе название парникового эффекта – поглощая видимый свет, поверхность нагревается и испускает тепловые (инфракрасные) лучи; поскольку стекло прозрачно для видимого света и почти непрозрачно для теплового излучения, то накопление тепла ведёт к такому росту

температуры, при котором количество проходящих через стекло тепловых лучей достаточно для установления теплового равновесия.

Фурье постулировал, что оптические свойства атмосферы Земли аналогичны оптическим свойствам стекла, то есть её прозрачность в инфракрасном диапазоне ниже, чем прозрачность в диапазоне оптическом.

Вместе с тем следует отметить, что величина парникового эффекта зависит от количества парниковых газов в атмосферах и, соответственно, зависит от химической эволюции и изменений состава планетарных атмосфер.

Исходя из того, что «естественный» парниковый эффект – это устоявшийся, сбалансированный процесс, увеличение концентрации «парниковых» газов в атмосфере должно привести к усилению парникового эффекта, который в свою очередь приведет к глобальному потеплению климата. Количество  $\text{CO}_2$  в атмосфере неуклонно растет вот уже более века из-за того, что в качестве источника энергии стали широко применяться различные виды ископаемого топлива (уголь и нефть). Кроме того, как результат человеческой деятельности в атмосферу попадают и другие парниковые газы, например, метан, закись азота и целый ряд хлоросодержащих веществ. Несмотря на то, что они производятся в меньших объёмах, некоторые из этих газов куда более опасны с точки зрения глобального потепления, чем углекислый газ.

Деятельность человека приводит к повышению концентрации парниковых газов в атмосфере. Увеличение концентрации парниковых газов приведет к разогреву нижних слоев атмосферы и поверхности земли. Любое изменение в способности Земли отражать и поглощать тепло, в том числе вызванное увеличением содержания в атмосфере тепличных газов и аэрозолей, приведет к изменению температуры атмосферы и мировых океанов и нарушит устойчивые типы циркуляции и погоды.

Тем не менее, ведутся ожесточенные споры вокруг того, какое конкретно количество этих газов вызовет потепление климата и в какой степени, а также как скоро это произойдет. Даже когда изменение климата действительно происходит, в этом трудно быть стопроцентно уверенным. Мировые средние температуры могут сильно колебаться в пределах нескольких лет и десятилетий – причем по естественным причинам. Проблема в том, что считать средней температурой, и на основании каких критериев судить, действительно ли она изменилась в ту или другую сторону.

В конце восьмидесятых – начале девяностых годов XX века несколько лет подряд среднегодовая глобальная температура была выше обычной. Это вызвало опасения в том, что вызванное человеческой деятельностью глобальное потепление уже началось. Среди ученых существует консенсус, что за последние сто лет среднегодовая глобальная температура поднялась на 0,3– 0,6 градусов Цельсия. Существует научный консенсус, что жизнедеятельность человека является основным фактором который влияет на текущее повышение температуры на земле.



## ПЕРЕЧЕНЬ РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

### а) основная

1. Хухрянский В. Г. Химия биогенных элементов: учеб. Пособие координационных соединений / В. Г. Хухрянский, А. Я. Цыганенко, Н. В. Павленко. – Киев: Высшая школа, 1990.
2. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. – 5-е изд., перераб и доп. – М.: Высшая школа, 2006.
2. Карапетьянц, М. Х. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. – 4-е изд., стереотип. – М.: Химия, 2001.
3. Новиков, Г. И. Общая и экспериментальная химия / Г. И. Новиков, И. М. Жарский. – Минск: Современная школа, 2007.
4. Угай, Я. А. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов / Я. А. Угай. – М.: Высшая школа, 2007. – 527 с.
5. Жарский, И. М. Теоретические основы химии: сборник задач / И. М. Жарский, А. Л. Кузьменко, С. Е. Орехова. – Минск: Аверсэв, 2004.
6. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии / сост. И. М. Жарский, А. Л. Кузьменко, С. Е. Орехова; под ред. Г. И. Новикова. – Минск: Дизайн ПРО, 1998.
7. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии / З. Е. Гольбрайх. – 6-е изд., перераб и доп. – М.: Высшая школа, 2004.
8. Волков, А. И. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Минск: Современная школа, 2005.

### б) дополнительная

1. Яцимирский К. Б. Введение в бионеорганическую химию / К. Б. Яцимирский. – Киев: Наукова думка, 1976.
2. Эйхгорн Г. Бионеорганическая химия / Г. Эйхгорн. – М.: Мир, 1978. – Т. 1, - Т. 2.
3. Зигель Х. Ионы металлов в биологических системах / Х. Зигель. – М.: Мир, 1982.
4. Уильямс Д. Металлы жизни / Уильямс Д. – М.: Мир, 1985.
5. Ленский А. С. Введение в бионеорганическую и биофизическую химию / Ленский А. С. – М.: Высшая школа, 1989.
6. Хьюз М. Неорганическая химия биологических процессов / М. Хьюз – М.: Мир, 1983.

7. Логинова Н.В. Бионеорганическая химия: металлокомплексы в медицине. Уч. пособие / Н. В. Логинова. – Мн.: БГУ, 2000.

8. Шрайвер Д. Неорганическая химия / Д. Шрайвер. Т. 2. – М.: Мир, 2004.