

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МАЙКОПСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**Темзокова А.В., Литвинова Т.Н.**

# **ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ**

**Учебное пособие**

**Майкоп – 2016**

УДК 541.9 (07)  
ББК 24.12  
Т-32

Рецензент –  
к.ф.н., доцент кафедры фармации ФГБОУ ВО «МГТУ» **Бочкарева И.И.**

**Т-32**

**ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ. Учебное пособие.** – Майкоп: изд-во МГТУ, 2016. – 144 с.

Сведения, изложенные в пособии, необходимы для дальнейшего успешного освоения других химических и медицинских дисциплин.

Учебное пособие «Химия элементов» предназначено для студентов 1 курса медицинских вузов.

За стилистику и орфографию ответственность несет автор.

© Майкоп: МГТУ, 2016

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное учебное пособие "Химия элементов" предназначено для самостоятельной аудиторной и внеаудиторной работы студентов. В пособии рассматриваются свойства элементов и их соединения, которые значимы для фармации.

Пособие содержит разделы, в которых отражена базовая научная информация об *s*, *p*, *d*-элементах ПСЭ Д.И. Менделеева, а также важнейших соединениях этих элементов (оксиды, гидроксиды, соли и др.) их свойства. Особое внимание уделяется их биологической роли, применению неорганических веществ в качестве лекарственных препаратов, вспомогательных средств в фармацевтической технологии, в фармакологии и других отраслях медицины и фармации. В конце каждого раздела предлагаются вопросы, задания и тесты для самоподготовки студентов.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА S-ЭЛЕМЕНТОВ

**s-элементы** – это элементы, у которых происходит заполнение *s*-подуровня. Данные элементы находятся в главных подгруппах первой и второй групп. S-элементы первой группы включают водород и щелочные металлы, а второй группы – бериллий, магний и щелочноземельные металлы. К *s*-элементам также относится инертный газ гелий.

*s*-металлы первой группы включают: литий (**Li**), натрий (**Na**), калий (**K**), рубидий (**Rb**), цезий (**Cs**) и франций (**Fr**). Данные металлы называются щелочными, так как два главных представителя (натрий и калий) образуют сильные основания – щелочи. На внешнем энергетическом уровне атомов данных элементов находится один электрон, который атомы щелочных металлов легко отдают, превращаясь в однозарядные катионы. С увеличением порядкового номера элементов увеличиваются радиусы атомов, что приводит к усилению восстановительной активности. Щелочные металлы характеризуются незначительной твёрдостью, малой плотностью и низкими температурами плавления.

*s*-элементы второй группы включают: бериллий (**Be**), магний (**Mg**) и щелочноземельные металлы – кальций (**Ca**), стронций (**Sr**), барий (**Ba**) и радий (**Ra**). Бериллий и магний существенно отличаются от остальных элементов данной группы. Бериллий является амфотерным металлом. Магний образует слабое основание, а щелочноземельные металлы – сильные основания. Данные металлы имеют на внешнем уровне по два электрона и сравнительно легко их отдают, превращаясь в двухзарядные катионы. Они имеют большую, чем щелочные металлы, твёрдость и довольно высокие температуры плавления.

Данные металлы обладают высокой химической активностью. Их активность можно определить по положению в электрохимическом ряду. Следует обратить внимание на то, что литий по положению в электрохимическом ряду самый активный металл ( $\varphi_0 = -3,045$  В), хотя по положению в периодической таблице он, в сравнении с остальными щелочными металлами, является самым слабым восстановителем. Это является следствием того, что положение металла в электрохимическом ряду определяется суммой трех величин:

- 1) энергии разрушения кристаллической решетки;
- 2) энергии ионизации металла;
- 3) энергии гидратации образовавшегося иона.

Энергии разрушения кристаллической решетки для данных металлов примерно одинаковы. Энергия ионизации атома лития в подгруппе самая высокая ( $E = 5,39$  эВ), но энергия гидратации иона лития, благодаря малому радиусу, аномально высокая. По сумме данных трех величин литий в водном растворе электрохимически самый активный металл.

При взаимодействии щелочных металлов с кислородом воздуха: литий образует оксид ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), натрий – пероксид ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ), а калий, рубидий и цезий – надпероксиды ( $\text{MeO}_2$ ). Бериллий, магний и щелочноземельные металлы легко окисляются на воздухе с образованием оксидов.

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.

Некоторые из *s*-элементов являются биогенными, то есть необходимыми для построения и жизнедеятельности различных клеток в организме.

По функциональной роли биогенные элементы можно разбить на три большие группы:

1) Органогены – элементы, из атомов которых состоят основные органические соединения организма (белки, жиры, углеводы, полинуклеотиды). Из *s*-элементов к ним относится только водород.

2) Элементы, создающие в основном электролитный фон организма. Это преимущественно *s*-элементы – натрий, калий, магний, кальций.

3) Микроэлементы, осуществляющие регулирующую и транспортную функции. К ним относятся *d*-элементы, а также селен и йод.

Согласно классификации В.И. Вернадского по массовой доле (%) в живых организмах элементы делятся на три группы:

1. Макроэлементы – это элементы, содержание которых в организме выше  $10^{-2}\%$ . Из *s*-элементов к ним относятся H, C, N, O, P, S, Cl, Na, K, Mg, Ca.

2. Микроэлементы – это элементы, содержание которых в организме находится в пределах от  $10^{-3}$  до  $10^{-5}\%$ . К ним относятся Li, Sr, Ba, Fe, F, Si, Mn, Co, Cu, Ni, Zn, Cr Rb.

3. Ультрамикроэлементы – это элементы, содержание которых в организме ниже  $10^{-5}\%$ . К ним относятся *Be, Ag, As, Sb*.

В организме человека *s*-металлы присутствуют в ионном виде. Поскольку их степени окисления постоянны, то окислительно-восстановительные реакции в живых организмах им не свойственны.

## ВОДОРОД

### Краткая физическая характеристика

Водород (лат. Hydrogenium), H, химический элемент, первый по порядковому номеру в периодической системе Менделеева; атомная масса 1,0079. При обычных условиях Водород – газ; не имеет цвета, запаха и вкуса. Изотопный состав:  ${}^1_1\text{H}$  – протий (99,985%),  ${}^2_1\text{H}$  – дейтерий (0,015%),  ${}^3_1\text{H}$  – тритий (радиоактивен).

Водород является очень легким химическим веществом. Нет ничего легче водорода. Его масса в 14,4 раза легче за воздух, плотность составляет 0,0899 г/л при 0°C. При температурах в –259,1°C водород способен плавиться – это очень критическая температура, которая не характерна для преобразования большинства химических соединений из одного состояния в другое. Только такой элемент, как гелий, превышает физические свойства водорода в этом плане. Сжижение водорода затруднительно, так как его критическая температура равна (–240°C). Водород – наиболее теплопроводный газ из всех, известных человечеству.

### Химические свойства водорода

| Реагенты  | Химизм процессов   | Примечание   |
|---|--|--|
| Активные металлы  | $2\text{Na} + \text{H}_2 \xrightarrow{t, p} 2\text{NaN}$<br>$2\text{Ca} + \text{H}_2 \xrightarrow{t, p} 2\text{CaH}_2$   | H <sub>2</sub> – окислитель, взаимодействует только с расплавами активных металлов под давлением   |
| Неметаллы   | $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{t} 2\text{H}_2\text{O}$   | H <sub>2</sub> – восстановитель  |
|   | $\text{H}_2 + \text{F}_2 = 2\text{HF}$   | Со фтором реакция может протекать в темноте и на холоду, с остальными галогенами по мере уменьшения их окислительной способности при освещении и нагревании  |
|   | $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{HCl}$  |  |
|   | $\text{H}_2 + \text{I}_2 \xrightarrow{t} 2\text{HI}$   |  |
|   | $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$   | Промышленный способ получения NH <sub>3</sub>  |
| $\text{H}_2 + \text{S} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$ | При $t > 600^\circ\text{C}$ обратима   |  |
|   | $2\text{H}_2 + \text{C} \xrightarrow{t, \text{Ni}} \text{CH}_4$  | Промышленный способ получения метана   |
| Оксиды металлов   | $\text{CuO} + \text{H}_2 \xrightarrow{t} \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{t} 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{WO}_3 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{t} \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$ | Восстановительные способности H <sub>2</sub> меньше, чем у щелочных металлов и алюминия, поэтому H <sub>2</sub> не восстанавливает эти металлы из их оксидов |

### Соединения водорода

| Гидриды элементов  | Характеристика  |
|--|---|
| Гидриды металлов IА-IIIА групп:<br>NaH, KH, CaH <sub>2</sub> , BaH <sub>2</sub> , AlH <sub>3</sub> | Ионная связь, имеют ионную кристаллическую решетку, твердые, тугоплавкие вещества   |
| Гидриды неметаллов:<br>SiH <sub>4</sub> , PH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S, HCl                  | Связь ковалентная полярная. Летучие соединения, так как между молекулами действуют слабые Ван-дер-Ваальсовы силы или водородная связь |

### Химические свойства гидридов элементов

| Реагенты         | Химизм процессов  | Примечание   |
|------------------|---|--|
| H <sub>2</sub> O | $\text{NaN} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}_2$<br>$\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2 + 2\text{H}_2$  | Ионные гидриды – сильные восстановители, имеют основной характер, т.к. при гидролизе образуют основания  |
|                  | $\text{SiH}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_3 + 4\text{H}_2$<br>$\text{BH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}_2$                                    | Ковалентные гидриды имеют кислотный характер   |
| Гидриды          | $\text{AlH}_3 + 3\text{BH}_3 = \text{Al[BH}_4\text{]}_3$<br>основие Льюиса тетрагидридборат Al<br>$\text{AlH}_3 + \text{KN} = \text{K[AlH}_4\text{]}$<br>кислота Льюиса тетрагидридборат Al | AlH <sub>3</sub> – амфотерный гидрид, который в зависимости от реагента может выступать как донор электронных пар (основание Льюиса) и как акцептор электронных пар (кислота Льюиса) |

### Получение водорода

| Источники водорода                  | Химизм процессов   | Примечание   |
|-------------------------------------|--|--|
| <b>Промышленные способы</b>         |  |  |
| H <sub>2</sub> O                    | $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{H}_2 + \text{O}_2$   | Электролитом служит 30%-ный раствор щелочи   |
|                                     | $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{t} \underbrace{\text{CO} + \text{H}_2}_{\text{генераторный газ}}$   | Газификация твердого топлива   |
|                                     | $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t, \text{Ni}} \text{CO} + 3\text{H}_2$  | Пароводяная конверсия метана   |
|                                     | $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t, \text{Fe}} \text{CO}_2 + \text{H}_2$   | Используют CO, полученный в предыдущей реакции                                       |
|                                     | $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$   | H <sub>2</sub> O – пар   |
| Углеводороды                        | $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 = 2\text{CO} + 4\text{H}_2$   | Неполное окисление метана  |
| Коксовый газ, газы нефтепереработки | Глубокое охлаждение до $t = -196^\circ\text{C}$  | В газообразном состоянии остается только H <sub>2</sub>                              |
| <b>Лабораторные способы</b>         |  |  |
| Кислоты                             | $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$<br>$\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$   | Взаимодействие разбавленных кислот с металлами, стоящими до водорода                 |
| Вода                                | $\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2$   | С H <sub>2</sub> O при н.у. взаимодействуют щелочные, щелочно-земельные металлы и Al |
|                                     | $2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na[Al(OH)}_4\text{]} + 3\text{H}_2$<br>$\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2$ | С H <sub>2</sub> O в присутствии щелочей взаимодействуют Al, Zn, Si                  |

### Вода

Водá (оксидводорода) – бинарнонеорганическое соединение, химическая формула H<sub>2</sub>O. Академик А.П. Карпинский назвал воду «самым драгоценным ископаемым». Молекула воды состоит из двух атомов водорода и одного – кислорода, которые соединены между собой ковалентной связью. При нормальных условиях представляет собой прозрачную жидкость, не имеет цвета (в малом объеме),

запаха и вкуса. В твёрдом состоянии называется льдом (кристаллы льда могут образовываться снег или иней), а в газообразном – водяным паром. При атмосферном давлении 101,3 кПа температура кипения её равна 373,15 К, а температура замерзания – 273,15 К.

### **Физические свойства воды**

Вода при нормальных условиях находится в жидком состоянии, тогда как аналогичные водородные соединения других элементов являются газами ( $H_2S$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ ). Атомы водорода присоединены к атому кислорода, образуя угол  $104,45^\circ$  ( $104^\circ 27'$ ). Из-за большой разности электроотрицательностей атомов водорода и кислорода электронные облака сильно смещены в сторону кислорода. По этой причине молекула воды обладает большим дипольным моментом ( $\mu = 1,84$  Д, уступает только синильной кислоте). Каждая молекула воды образует до четырёх водородных связей – две из них образует атом кислорода и две – атомы водорода. Количество водородных связей и их разветвлённая структура определяют высокую температуру кипения воды и её удельную теплоту парообразования. Если бы не было водородных связей, вода, на основании места кислорода в таблице Менделеева и температур кипения гидридов аналогичных кислороду элементов (серы, селена, теллура), кипела бы при  $-80^\circ C$ , а замерзала при  $-100^\circ C$ .

При переходе в твёрдое состояние молекулы воды упорядочиваются, при этом объёмы пустот между молекулами увеличиваются, и общая плотность воды падает, что и объясняет меньшую плотность (большой объём) воды в фазе льда. При испарении, напротив, все водородные связи рвутся. Разрыв связей требует много энергии, отчего у воды самая большая удельная теплоёмкость среди прочих жидкостей и твёрдых веществ. Для того чтобы нагреть один литр воды на один градус, требуется затратить 4,1868 кДж энергии. Благодаря этому свойству вода нередко используется как теплоноситель. Помимо большой удельной теплоёмкости, вода также имеет большие значения удельной теплоты плавления (333,55 кДж/кг при  $0^\circ C$ ) и парообразования (2250 кДж/кг).

### **Свойства и функции воды:**

| <b>Свойства воды</b>  | <b>Функции, основанные на данных свойствах</b>   |
|---|--|
| Высокая теплоёмкость<br>(75,3 Дж/моль·К).<br>Большая теплота испарения<br>(40,8 кДж/моль)       | Термостатирование организма  |
| Высокая диэлектрическая<br>проницаемость<br>( $\epsilon = 80$ )                                 | Растворение солей, кислот, оснований, диссоциация их на ионы, что обуславливает высокие скорости протекания биохимических реакций, быструю миграцию ионов и передачу нервных импульсов |
| Большой дипольный момент<br>( $\mu = 1,82$ Д) и способность<br>образовывать водородные<br>связи | Формирование определенных структур водных ассоциатов в самой воде и у молекул биополимеров в водных растворах  |
| Низкая вязкость<br>( $\eta = 0,001$ Па·с)   | Транспортные функции и возникновение жидкокристаллического состояния у биосубстратов   |

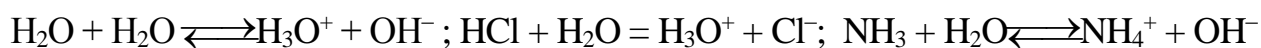
Молекулы воды реагируют между собой с переносом протона. Это явление называется автопротолизом воды:  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ . Этим объясняется наличие у воды небольшой электрической проводимости.

Вода обладает высокой реакционной способностью. Она реагирует со многими простыми и сложными веществами:

| Реагент                           | Уравнения реакций   | Примечания   |
|-----------------------------------|---|--|
| <b>Окислительные свойства</b>     |   |  |
| Металлы                           | $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$<br>$2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al(OH)}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$   | при обычных условиях<br>при высокой температуре  |
| Неметаллы                         | $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HClO}$<br>$\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$   | при обычных условиях<br>при высокой температуре  |
| Гидриды металлов                  | $\text{NaNH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$<br>$\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2\uparrow$  | Восстановителем является водород   |
| <b>Восстановительные свойства</b> |   |  |
| Галогены                          | $2\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{OF}_2 + 2\text{HF}$<br>$2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HCl} + \text{O}_2$  | Реакция со $\text{F}_2$ идет при обычных условиях, с $\text{Cl}_2$ - при $\uparrow t^\circ$          |
| <b>Реакции гидратации</b>         |   |  |
| Оксиды                            | $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$<br>$\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$  | Приводит к образованию растворимых гидроксидов   |
| Органические вещества             | $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$<br>$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Hg}^{2+}} \text{CH}_3\text{COH}$  | Гидратации обычно подвергаются вещества с кратными связями   |
| <b>Гидролиз</b>                   |   |  |
| Солей                             | $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$<br>$\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+ + \text{H}^+$<br>$\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Al(OH)}_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow$ | Гидролизу не подвергаются соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием                   |
| Силицидов, фосфидов               | $\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Mg(OH)}_2 + \text{SiH}_4\uparrow$<br>$\text{Ca}_3\text{P}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{PH}_3\uparrow$   | Гидролизу подвергаются и другие бинарные соединения: карбиды, нитриды и др.                          |
| Органических веществ              | $\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH}$<br>Белки $\rightarrow$ полипептиды<br>$\rightarrow$ пептиды $\rightarrow$ аминокислоты   | Гидролиз белков, жиров, углеводов – обязательный этап переваривания пищи в желудочно-кишечном тракте |

Таким образом, вода, как химический реагент, обладает свойствами:

1. Кислотно-основными, вода – амфолит:



Вода участвует в реакциях гидратации, гидролиза.

2. Окислительно-восстановительными, причем ОВР возможны при взаимодействии воды только с очень активными восстановителями и очень активными окислителями, т.к. водород и кислород в молекуле воды находятся в устойчивых степенях окисления +1 и -2, соответственно.

Также вода обладает комплексообразующими свойствами,  $\text{H}_2\text{O}$ : – активный монодентатный лиганд, образует комплексы с ионом водорода –  $\text{H}_3\text{O}^+$ ; с катиона-



ми металлов в водных растворах –  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ;  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ . Катионы щелочных металлов находятся в водных растворах не в виде аквакомплексов, а в виде гидратированных ионов.

Вода – основное вещество, из которого состоит организм. В теле новорожденного человека содержание воды составляет 80%, у взрослого – 55-60%.

Воду, находящуюся в организме, принято условно разделять на внеклеточную и внутриклеточную. Внеклеточная вода – интерстициальная жидкость окружающая клетки; внутрисосудистая жидкость (плазма крови) и трансцеллюлярная жидкость, которая находится в серозных полостях и полых органах.

Потребность в воде взрослого человека составляет 35 г в день на 1 кг массы тела, а грудного ребенка – в 3-4 раза больше. Гибель организма наступает при потере 20% воды.

Благодаря своим уникальным свойствам вода является средой, растворителем и метаболитом. Вода является наиболее распространённым растворителем на планете Земля.

### Биологическая роль воды

Вода играет уникальную роль как вещество, определяющее возможность существования и саму жизнь всех существ на Земле. Она выполняет роль универсального растворителя, в котором происходят основные биохимические процессы живых организмов. Уникальность воды состоит в том, что она достаточно хорошо растворяет как органические, так и неорганические вещества, обеспечивая высокую скорость протекания химических реакций и в то же время – достаточную сложность образующихся комплексных соединений.

## Элементы IA-группы

### Физико-химические характеристики s-элементов IA-группы

|  | Li                  | Na                | K       | Pb                  | Cs                | Fr     |
|--|---------------------|-------------------|---------|---------------------|-------------------|--------|
| Строение внешнего электронного слоя        | $2s^1$              | $3s^1$            | $4s^1$  | $5s^1$              | $6s^1$            | $7s^1$ |
| Энергия ионизации, эВ                      | 5,39                | 5,14              | 4,34    | 4,18                | 3,89              | 3,98   |
| Сродство атома к электрону, эВ             | 0,591               | 0,54              | 0,47    | 0,42                | 0,39              | –      |
| Относительная электроотрицательность (ОЭО) | 1                   | 0,9               | 0,8     | 0,8                 | 0,7               | 0,7    |
| Радиус атома, нм                           | 0,155               | 0,190             | 0,235   | 0,248               | 0,267             | 0,280  |
| Радиус иона $\text{Э}^+$ , нм              | 0,076               | 0,102             | 0,138   | 0,152               | 0,167             | 0,175  |
| Степень окисления в живом организме        | +1                  | +1                | +1      | +1                  | +1                | +1     |
| Координационное число                      | 4                   | 4,6               | 6,8     | 8                   | 10                | –      |
| Конфигурация комплексных соединений        | тетраэдр            | тетраэдр, октаэдр | октаэдр | –                   | –                 | –      |
| Содержание в организме человека, %         | $1 \cdot 10^{-4}$   | 0,15              | 0,35    | $1 \cdot 10^{-5}$   | $1 \cdot 10^{-4}$ | ?      |
| Содержание в земной коре, %                | $6,5 \cdot 10^{-3}$ | 2,64              | 2,00    | $3,1 \cdot 10^{-2}$ | $7 \cdot 10^{-4}$ | ?      |

### Изменение свойств соединений элементов IA-группы

| Свойства                                 | Характер изменений   |
|--|--|
| Физические свойства                      | Температуры плавления низкие ( $t_{\text{пл}}(\text{Li}) = 180^\circ\text{C}$ , $t_{\text{пл}}(\text{Cs}) = 28,5^\circ\text{C}$ ), поэтому металлы мягкие (режутся ножом), пластичны, легкоплавки. Имеющий самую низкую плотность Li ( $\rho = 0,53 \text{ г/см}^3$ ) хранят под слоем вазелина; Na, K – под слоем керосина; Rb, Cs – в запаянных ампулах. |
| Восстановительные свойства металлов      | Увеличение радиуса атомов приводит к уменьшению энергии ионизации, увеличению восстановительных свойств и электропроводности.  |
| Окислительные свойства катионов металлов | Значительные электроотрицательные значения потенциалов обуславливают низкие окислительные свойства катионов металлов и даже невозможность их восстановления при электролизе из водных растворов  |
| Основные свойства гидроксидов металлов   | Увеличение радиуса атома приводит к уменьшению энергии связи Э-О ( $E(\text{ЭО}) \ll E(\text{ОН})$ ) и возрастанию основных свойств  |

### Химические свойства металлов IA-группы

| Реагенты             | Химизм процессов   | Примечание   |
|----------------------|--|--|
| Неметаллы            | $4\text{Li} + \text{O}_2 = 2\text{Li}_2\text{O}$<br>$2\text{Na} + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}_2$<br>пероксид<br>$\text{K} + \text{O}_2 = \text{KO}_2$<br>надпероксид<br>$2\text{Rb} + 3\text{O}_2 = 2\text{RbO}_3$<br>озонид  | Реакции идут при комнатной температуре, поэтому металлы нельзя хранить на воздухе  |
|                      | $6\text{Li} + \text{N}_2 = 2\text{Li}_3\text{N}$   | При комнатной температуре с $\text{N}_2$ взаимодействует только Li. Остальные нитриды получают действием тихого электрического разряда на пары металла в атмосфере азота |
|                      | $2\text{Me} + \text{Cl}_2 = 2\text{MeCl}$<br>$2\text{Me} + \text{F}_2 = 2\text{MeF}$   | Металлы горят при обычных условиях в атмосфере фтора и хлора   |
|                      | $2\text{Me} + \text{H}_2 \xrightarrow{t} 2\text{MeH}$  | Гидриды металлов – кристаллические ионные соединения   |
|                      | $2\text{Me} + \text{S} \xrightarrow{t} \text{Me}_2\text{S}$  | Могут быть образованы также персульфиды типа $\text{Э}_2\text{S}_2$ , $\text{Э}_2\text{S}_3$ , $\text{Э}_2\text{S}_4$ и $\text{Э}_2\text{S}_5$                           |
|                      | $3\text{Me} + \text{P} = \text{Me}_3\text{P}$  | Действуют белым фосфором на раствор металла в жидком аммиаке   |
| $\text{H}_2\text{O}$ | $2\text{Me} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{MeOH} + \text{H}_2$   | Li взаимодействуют с $\text{H}_2\text{O}$ спокойно, Na – бурно, K – со взрывом, Rb и Cs воспламеняются даже при контакте со льдом  |
| Кислоты              | $2\text{Me} + 2\text{HCl} = 2\text{MeCl} + \text{H}_2$<br>$2\text{Me} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Me}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2$<br>$8\text{Me} + 10\text{HNO}_3(\text{конц.}) = 8\text{MeNO}_3 + \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$<br>$8\text{Me} + 10\text{HNO}_3(\text{разб.}) = 8\text{MeNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$<br>$8\text{Me} + 5\text{H}_2\text{SO}_4 = 4\text{Me}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ | Щелочные металлы – очень активные восстановители   |

### Химические свойства соединений металлов IA-группы

| Название соединений     | Химизм процессов   | Примечание   |
|-------------------------|--|--|
| Оксиды                  | $\text{Me}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{MeOH}$ $\text{Me}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 2\text{MeCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Me}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Me}_2\text{CO}_3$   | Оксиды металлов хорошо растворимы в воде. Имеют ярко выраженный основной характер  |
| Пероксиды.<br>Надоксиды | $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 =$ $2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$ $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{KO}_2 + 2\text{CO}_2 =$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{O}_2$  | Эти реакции используются для регенерации кислорода в автономных системах (подводных лодках, летательных аппаратах)                                   |
| Гидроксиды              | $2\text{MeOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Me}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{MeOH} + \text{SiO}_2 = \text{Me}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{LiOH} \xrightarrow{600^\circ\text{C}} \text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ | Гидроксиды – сильные основания. Разлагается только LiOH, остальные термически устойчивы  |
| Соли                    | $\text{Li}_2\text{CO}_3 = \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2$ $4\text{LiNO}_3 = 2\text{Li}_2\text{O} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ $2\text{MeNO}_3 = 2\text{MeNO}_2 + \text{O}_2$  | Свойства солей лития отличаются от свойств солей других металлов: карбонаты щелочных металлов устойчивы, нитраты разлагаются с образованием нитритов |

### Получение щелочных металлов и их соединений

| Химизм процессов   | Примечание   |
|--|--|
| $2\text{LiCl} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Li} + \text{Cl}_2$  | Li получают электролизом расплава LiCl–NaCl  |
| $2\text{NaCl} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Na} + \text{Cl}_2$ $4\text{NaOH} \xrightarrow{\text{электролиз}} 4\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$                 | Na получают электролизом расплавов его соединений, т.к. из водных растворов он не восстанавливается на катоде  |
| $\text{KCl} + \text{Na} = \text{NaCl} + \text{K}$ $\text{KOH} + \text{Na} = \text{NaOH} + \text{K}$  | Натрийтермический способ восстановления калия из расплавов   |
| $\text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3$ $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | Аммиачный способ получения соды. Концентрированный раствор NaCl насыщается аммиаком, а затем обрабатывается углекислым газом. Малорастворимый в холодной воде гидрокарбонат переводят в карбонат |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C} + \text{CaCO}_3 =$ $\text{CaS} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{CO}_2$  | Получаемую таким способом соду используют для производства стекла  |
| $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}}$ $2\text{NaOH} + \text{H}_2 + \text{Cl}_2$   | Электролизом растворов NaCl и KCl получают NaOH и KOH  |

### Биологическая роль элементов IA-группы

В организме человека ионы щелочных металлов присутствуют в виде растворимых солей: NaCl; KCl; Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; NaHCO<sub>3</sub> и др. Содержание их различно, также как и биологическое действие. Содержание этих элементов по отношению к средней массе человека (~70 кг) составляет: Na ~ 60 г (0,08%); K ~ 160 г (0,23%); Li, Rb и Cs по 10<sup>-4</sup>-10<sup>-5</sup> %.

**Na и K** присутствуют в гораздо большем количестве и являются макроэлементами, остальные относятся к микроэлементам. Все они присутствуют в организме в виде ионов. Из ионов всех щелочных металлов ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  имеют наибольшее значение, их относят к металлам жизни. Можно отметить взаимосвязь между большим содержанием этих металлов в земной коре среди других элементов этой группы и их повышенным содержанием в организме.

Академик В.И. Вернадский еще в 1916 г. указал на связь между химическим составом элементов в живом организме и их содержанием в земной коре. В его работах было показано, что среда обитания и человеческий организм неразрывно связаны между собой с поправкой на практически нерастворимые соединения –  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которые наиболее распространены в природе, но в малых количествах присутствуют в организме, также обратная зависимость наблюдается для атома углерода, который в незначительных количествах содержится в земной коре (0,35%), но в организме он занимает второе место по содержанию – 21%. Для большинства других элементов такая взаимосвязь существует. Благодаря большей распространенности соединений  $\text{K}$  и  $\text{Na}$  в земной коре, они в большем количестве присутствуют и в организмах. Из общего количества  $\text{K} \sim 98\%$  находится внутри клеток и лишь 2% – во внеклеточной жидкости. Его называют внутриклеточным ионом.  $\text{K}^+$  является активатором  $\sim 60$  ферментов внутри клетки, а ионы  $\text{Na}^+$ , являясь внеклеточными, активизируют ферменты вне клетки ( $\sim 44\%$   $\text{Na}^+$  находятся во внеклеточной жидкости, 9% – во внутриклеточной, остальное количество находится в костной ткани). Эти два иона играют важную роль в различных физиологических процессах и не могут быть замещены в организме человека никакими другими ионами. Они участвуют в регуляции водного обмена, в передаче нервных импульсов через мембраны нервных клеток, мышечном сокращении, нормальном функционировании сердца, а также в обменных реакциях. Оптимальные концентрации ионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и других, обеспечивают необходимый для организма химический гомеостаз и биологическое действие. Концентрация ионов внутри клетки и вне ее достигается благодаря избирательной проницаемости клеточной мембраны по отношению к тем или иным ионам.

Перенос ионов через биологические мембраны осуществляют макроциклические лиганды, называемые ионофорами. Ионофоры имеют некоторые общие черты: полость для катиона, гидрофобную наружную сторону и гибкую структуру, позволяющую последовательно замещать молекулы воды на металл.

Существует два класса ионофоров: один класс – каналобразующие ионофоры – белки, способные раздвигать мембрану, образуя в ней гидрофильный канал, по которому проходит катион. Каналообразующие ионофоры пронизывают биослой, предоставляя тем самым заполненный водой проход для транспорта гидрофильных веществ. Эти проходы могут быть снабжены затворными механизмами, контролирующими вход и способными различать катионы. Примерами каналобразующих ионофоров могут служить линейные пептиды, грамицидин и др., переносящие катионы  $\text{M}^+$  и  $\text{M}^{2+}$ .

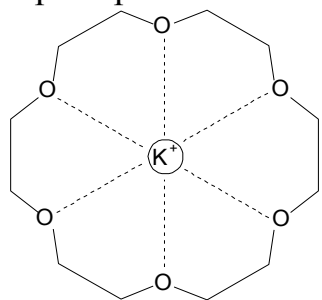
Второй класс – ионофоры-переносчики, которые образуют катион-ионофорный комплекс, проходящий сквозь мембрану. Эти ионофоры селективно связывают только определенные ионы и переносят их через мембрану в виде жи-

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

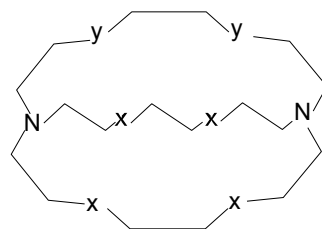
В организме человека имеется такой ионофор – антибиотик валиномицин. Он осуществляет транспорт ионов калия через клеточную мембрану внутрь клетки, обеспечивая тем самым необходимую концентрацию этого иона (~115-125 ммоль/л). Во внеклеточной жидкости эта концентрация во много раз меньше ~ 3,5-5,5 ммоль/л.

Чаще всего ионы щелочных металлов могут быть лишь ионами внешней сферы комплекса, реже они выполняют роль центрального атома. Возможность существования таких комплексов была доказана при получении модельных соединений с макроциклическими лигандами, состоящими из кольцевых молекул, внутри которых могут помещаться и прочно удерживаться ионы щелочных, а также щелочноземельных металлов.

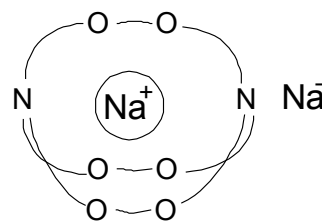
Примером таких молекул являются краун-эфиры и криптанды:



18-краун-6 с ионом калия  
(18 - означает членный цикл;  
6 - наличие шести атомов кислорода)

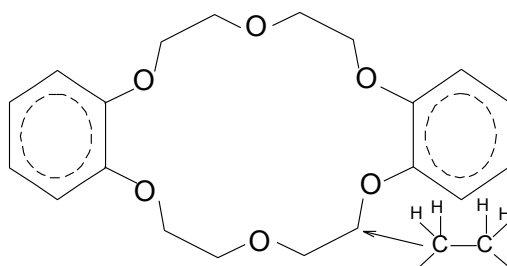


Криптанд X = O; S;  
CH<sub>3</sub>N Y = O; S; CH<sub>3</sub>N; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH  
Правый и левый атомы азота  
называют узловыми атомами



[2,2,2] – криптанд с натрием  
Ион натрия в указанном комплексе помещается в полости молекулы криптанда, один электрон атома натрия переходит к другому, находящемуся снаружи. Получается необычное вещество, содержащее во внешней сфере анион натрия Na<sup>-</sup>.

Макроциклические полиэфиры были впервые синтезированы и изучены в 1967-1968 гг. американским химиком К. Педерсенем. Природный антибиотик-ионофор валиномицин был открыт намного раньше в 1955 г. Г. Брокманом (ФРГ). В 1963 г. была установлена химическая формула, а в 1969 г. его пространственная структура. Молекула валиномицина – макроциклическое соединение - устроена так, что является "ловушкой" для иона калия. Внутренняя полость молекулы, как будто специально приспособлена для того, чтобы захватывать ион K<sup>+</sup> и сравнительно крепко его удерживать. Подобные валиномицину ионофоры называют краун-эфирами или коронами согласно их внешнему виду.



Для этого краун-эфира более строгое химическое название - дибензо-18-краун-6-2,3,11,12-дибензо-1,4,7,10,13,16-гексаоксацикло-октадека-2,11-диен (по химической номенклатуре название очень громоздко, поэтому им мало кто пользуется)).

Академик М.М. Шемякин и его ученики изучали закономерности между структурой валиномицина и его функцией, а также родственных ему веществ. Были найдены подобные вещества природного происхождения – они получили название мембрано-активных комплексов (ионофоров). Все они обладают способностью специфично связывать определенные ионы, прежде всего ионы щелочных и щелочно-земельных металлов, включая их во внутреннюю полость своих молекул. Сами молекулы таких веществ электронейтральны, но ионы прекрасно удерживаются в их полостях благодаря атомам кислорода, имеющим частичный отрицательный заряд. Положительно заряженные ионы, например, ион  $K^+$  удерживается в "дырке" этого кольца электростатическим притяжением всех атомов кислорода. При этом молекула краун-эфира складывается наподобие упаковочной резинки и дважды охватывает ион  $K^+$ . Полученные соединения, в отличие от соединений калия ( $K_2O$ ), растворяются в углеводородах, если предварительно растворен краун-эфир. Действует алхимическое, давно знакомое нам правило: подобное растворяется в подобном. Именно жирорастворимые комплексы ионофоров способны проникать через клеточные мембраны.

Другой тип синтетических ионофоров – макрогетеробициклические соединения (криптанты), их изучение связано с именем французского химика Ж.М. Лена. "Криптант" от греческого слова означающего пещеру, тайник. Сейчас синтетических ионофоров получено очень много и их число быстро растет. Обычно это моноциклы подобные краун-эфиру или бициклические соединения как криптанты. Многие из них по своему устройству молекул и по свойствам похожи на валиномицин или его аналоги, поэтому их рассматривают как модели ионофоров. Однако, валиномицин представляет собой лучший из всех известных ныне лигандов, способных к избирательному комплексообразованию с ионами  $K^+$ .

Антибиотик – актиномицин, напротив, связывает избирательно ионы  $Na^+$ , а не  $K^+$ .

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

Ионофоры, криптанты и их комплексы – криптаты, имеют большие перспективы в плане их применения в качестве лечебных средств – детоксикантов, особенно радионуклидов ( $^{137}Cs$ ;  $^{87}Rb$  и др.), а также как модели в решении вопросов, связанных с биологическим действием на организм человека. Важно отметить, что для обеспечения биологических процессов необходимо такое распределение ионов в организме (внутри и вне клеток), которое бы поддерживало их физиологические концентрации. Селективность ионофоров, их транспортная функция является условием проникновения определенных ионов внутрь клетки, что

обеспечивает необходимую концентрацию и нормальные биологические процессы.

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

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

Выравнивая  $\text{Na-K}$  баланс, соли  $\text{Li}$  оказывают положительное влияние и на тех, и на других больных. Вместе с тем, содержание ионов  $\text{Li}$  в плазме крови необходимо контролировать. Если концентрация этого иона  $>1,6$  ммоль/л, возможны отрицательные явления.

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

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

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

Соединения рубидия иногда применяются в медицине как снотворное и болеутоляющие средства.

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

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

Таковыми же свойствами характеризуются внеклеточные ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Li}^+$ .

### **Лекарственные препараты**

**Sodium Chloride, Natrii chloridum ( $\text{NaCl}$ )** натрий хлорид – физиологический 0,9 %-ный раствор используют для инъекций при обезвоживании организма, интоксикациях, для растворения некоторых лекарственных препаратов. Гипертони-

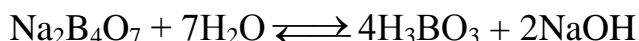
ческие растворы NaCl используют для промывания гнойных ран. При этом по законам осмоса происходит отделение гноя из ран и плазмолиз бактерий.

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

**Sodium Iodide, Natriiiodidum (NaI)** – натрия иодид – белый кристаллический порошок без запаха, соленого вкуса. На воздухе сыреет с разложением и выделением иода. Легко растворим в воде (1:0,6), спирте. Показания к применению и дозы такие же, как и для калия иодида.

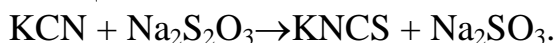
**Natrii hydrocarbonas (NaHCO<sub>3</sub>)** натрий гидрокарбонат (питьевая сода)- раствор NaHCO<sub>3</sub> имеет слабощелочный характер среды, поэтому проявляет антимикробное действие:  $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$  2 %-ный раствор питьевой соды используют для понижения кислотности желудочного сока, но это нежелательно, т.к. выделяющийся CO<sub>2</sub> раздражает рецепторы слизистой оболочки и вызывает вторичное усиление секреции. Раствор соды используют также для нейтрализации кислот, попавших на кожу слизистых, как отхаркивающее средство, а также для полоскания полости рта и глаз.

**Natrii tetraboras (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O)** натрий тетраборат (бура) – применяют наружно как антисептическое средства. Фармакологическое действия препарата обусловлено гидролизом соли



Образующиеся кислота и щелочь денатурируют белки микробных клеток.

**Natrii thiosulfas (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O)** натрия тиосульфат – бесцветные прозрачные кристаллы без запаха, солоновато-горького вкуса. Очень легко растворим в воде (1:1), практически нерастворим в спирте. Натрия тиосульфат оказывает антиоксидантное, противовоспалительное и десенсибилизирующее действие. При отравлении цианидами после приема внутрь (20-30 мл 10%-ного раствора) образуются менее токсичные тиоцианаты.



При отравлениях солями тяжелых металлов (Hg, As, Tl и Pb) под воздействием Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образуются малорастворимые сульфиды. Наружно применяют 60%-ный раствор натрия тиосульфата для лечения больных чесоткой.

**Potassium Chloride, Kalii chloridum (KCl)** калий хлорид – применяют при гипокалиемии, возникающей при рвоте, поносах, длительном применении мочегонных средств. Входит в состав соли с пониженным содержанием натрия.

**Potassium Acetate, Kalii acetat (CH<sub>3</sub>COOK)** калий ацетат – применяют как мочегонное средство, а также как источник ионов K<sup>+</sup> при гипокалиемии.

**Potassium Bromide, Kalii bromidum (KBr)** – калия бромид – бесцветные или белые кристаллы или мелкокристаллический порошок без запаха, соленого



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

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

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

## ЭЛЕМЕНТЫ IIА-ГРУППЫ

### Физико-химические характеристики s-элементов IIА-группы

|  | <b>Be</b>         | <b>Mg</b> | <b>Ca</b> | <b>Sr</b>         | <b>Ba</b>         | <b>Ra</b>          |
|--|-------------------|-----------|-----------|-------------------|-------------------|--------------------|
| Строение внешнего электронного слоя        | $2s^2$            | $3s^2$    | $4s^2$    | $5s^2$            | $6s^2$            | $7s^2$             |
| Энергия ионизации, эВ                      | 9,32              | 7,62      | 6,11      | 5,69              | 5,21              | 5,28               |
| Сродство атома к электрону, эВ             | 0,32              | -0,22     | -1,93     | -1,51             | -0,48             | -                  |
| Относительная электроотрицательность (ОЭО) | 1,5               | 1,2       | 1,0       | 1,0               | 0,9               | 0,9                |
| Радиус атома, нм                           | 0,112             | 0,160     | 0,197     | 0,215             | 0,222             | 0,235              |
| Радиус иона $\Xi^{2+}$ , нм                | 0,045             | 0,072     | 0,100     | 0,118             | 0,135             | 0,144              |
| Степень окисления в живом организме        | +2                | +2        | +2        | +2                | +2                | +2                 |
| Координационное число                      | 4                 | 6         | 6,8       | 6,8               | 6,9               | -                  |
| Конфигурация комплексных соединений        | тетраэдр          | октаэдр   | октаэдр   | октаэдр           | -                 | -                  |
| Содержание в организме человека, %         | ?                 | 0,05      | 1,5       | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-12}$ |
| Содержание в земной коре, %                | $6 \cdot 10^{-4}$ | 2,1       | 3,6       | $4 \cdot 10^{-2}$ | $5 \cdot 10^{-2}$ | $1 \cdot 10^{10}$  |

### Свойства металлов IIА-группы и их соединений

| Свойства | Характеристика свойств |
|----------|------------------------|
|----------|------------------------|

|  |  |
|--|--|
| Физические свойства                      | Температуры плавления выше, чем у щелочных металлов, поэтому эти металлы более твердые (Be – хрупкий, твердый, Mg – мягкий, пластичный, Ca – твердый, Sr, Ba – более мягкие). Плотность металлов выше, чем у щелочных, поэтому активные щелочноземельные металлы можно хранить под слоем керосина. |
| Восстановительные свойства металлов      | Энергия ионизации выше энергии ионизации щелочных металлов, поэтому ниже восстановительные свойства. В группе происходит нарастание восстановительных свойств за счет увеличения радиуса атома и уменьшения энергии взаимодействия электрона с ядром.  |
| Окислительные свойства катионов металлов | Благодаря высоким электроотрицательным значениям потенциала катионы металлов не могут восстанавливаться на катоде из растворов солей, поэтому их получают электролизом расплавов солей   |
| Основные свойства гидроксидов металлов   | Увеличение радиуса атома приводит к уменьшению энергии связи Э-О ( $E(\text{ЭО}) < E(\text{ОН})$ ) и возрастанию основных свойств ( $\text{Be}(\text{ОН})_2$ – амфотерный гидроксид, $\text{Ba}(\text{ОН})_2$ – едкий барит)   |

### Химические свойства бериллия, магния

| Реагенты             | Химизм процессов   | Примечание  |
|----------------------|--|---|
| Неметаллы            | $2\text{Be} + \text{O}_2 = 2\text{BeO}$<br>$2\text{Mg} + \text{O}_2 = 2\text{MgO}$   | Образующаяся оксидная пленка обуславливает пониженную химическую активность бериллия. Сгорание на воздухе магния сопровождается выделением энергии в виде света (магниева вспышка)                          |
|                      | $\text{Me} + \text{Cl}_2 = \text{MeCl}_2$<br>$\text{Me} + \text{S} \xrightarrow{t} \text{MeS}$<br>$3\text{Me} + \text{N}_2 \xrightarrow{t} \text{Me}_3\text{N}_2$  | С хлором реакция идет при н.у., с серой и азотом – при нагревании   |
|                      | Оксиды   | $2\text{Mg} + \text{CO}_2 = 2\text{MgO} + \text{C}$<br>$\text{TiO}_2 + 2\text{Mg} \xrightarrow{t} 2\text{MgO} + \text{Ti}$<br>$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Mg} \xrightarrow{t} 3\text{MgO} + 2\text{Cr}$ |
| $\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Be} + \text{H}_2\text{O} \neq$<br>$\text{Mg} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{MgO} + \text{H}_2$  | Mg реагирует с кипящей водой. С паром ( $t > 380^\circ\text{C}$ ) реакция идет очень активно, поэтому тушить горящий Mg водой нельзя по причине взрывоопасности   |
| Кислоты              | $\text{Me} + 2\text{HHal} = \text{MeHal}_2 + \text{H}_2$<br>$\text{Me} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) = \text{MeSO}_4 + \text{H}_2$<br>$4\text{Me} + 10\text{HNO}_3(\text{конц.}) = 4\text{Me}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$<br>$8\text{Me} + 10\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = 8\text{Me}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{S} + 8\text{H}_2\text{O}$<br>$4\text{Me} + 10\text{HNO}_3(\text{разб.}) = 4\text{Me}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ | Be в холодных концентрированных $\text{HNO}_3$ и $\text{H}_2\text{SO}_4$ пассивируется  |

### Химические свойства соединений бериллия и магния

| Название соединений | Химизм процессов   | Примечание  |
|---------------------|--|---|
| Оксиды              | $\text{MeO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$<br>$\text{MeO} + 2\text{HCl} = \text{MeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$<br>$\text{BeO} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$               | BeO в отличие от MgO проявляет амфотерные свойства                              |
| Гидроксиды          | $\text{Me}(\text{OH})_2 \xrightarrow{t} \text{MeO} + 2\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Me}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$ | Be(OH) <sub>2</sub> проявляет амфотерные свойства                               |
| Соли                | $\text{BeF}_2 + 2\text{KF} = \text{K}_2[\text{BeF}_4]$<br>кислота<br>$\text{BeF}_2 + \text{SiF}_4 = \text{Be}[\text{SiF}_6]$<br>основание  | Соли Be также амфотерны: они могут быть как кислотами, так и основаниями Льюиса |

### Получение бериллия и магния

| Химизм процессов                                      | Примечание   |
|---|--|
| $\text{BeCl}_2 \rightarrow \text{Be} + \text{Cl}_2$   | Электролиз расплава  |
| $\text{BeF}_2 + \text{Mg} = \text{MgF}_2 + \text{Be}$ | Магнийтермическое восстановление   |
| $\text{MgCl}_2 \rightarrow \text{Mg} + \text{Cl}_2$   | При электролизе расплава $\text{MgCl}_2$ добавляют NaCl для понижения температуры плавления соли |
| $\text{MgO} + \text{C} = \text{Mg} + \text{CO}$       | Карботермический способ. $t = 2000^\circ\text{C}$ , поэтому Mg собирается в виде паров           |

### Химические свойства щелочноземельных металлов

| Реагенты                      | Химизм процессов  | Примечание  |
|-------------------------------|---|---|
| Простые вещества – окислители | $2\text{Me} + \text{O}_2 = 2\text{MeO}$<br>$\text{Me} + \text{Hal}_2 = \text{MeHal}_2$  | На воздухе покрываются желтоватой пленкой. В атмосфере кислорода и галогенов воспламеняются     |
|                               | $3\text{Me} + \text{N}_2 = \text{Me}_3\text{N}_2$   | Реакция идет при $t > 500^\circ\text{C}$  |
|                               | $\text{Me} + \text{S} = \text{MeS}$<br>$3\text{Me} + 2\text{P} = \text{Me}_3\text{P}_2$<br>$\text{Me} + 2\text{Si} = \text{MeSi}_2$<br>$\text{Me} + 2\text{C} = \text{MeC}_2$<br>$\text{Me} + \text{H}_2 = \text{MeH}_2$  | Реакции идут при нагревании. Экзотермичны. Активность взаимодействия в ряду Ca–Sr–Ba возрастает |
| H <sub>2</sub> O              | $\text{Me} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Me}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$   | Реакции идут даже на холоду, но менее энергично, чем с щелочными металлами                      |
| Кислоты                       | $\text{Me} + 2\text{HCl} = \text{MeCl}_2 + \text{H}_2$<br>$4\text{Me} + 5\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = 4\text{MeSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$<br>$4\text{Me} + 10\text{HNO}_3(\text{разб.}) = 4\text{Me}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$<br>$4\text{Me} + 10\text{HNO}_3(\text{конц.}) = 4\text{Me}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$ | Щелочноземельные металлы – активные восстановители  |

### Химические свойства соединений металлов

| Название | Химизм процессов | Примечание |
|----------|------------------|------------|
|----------|------------------|------------|

| соединений          |  |   |
|---------------------|--|---|
| Оксиды металлов     | $\text{MeO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Me}(\text{OH})_2$<br>$\text{MeO} + 2\text{HHal} = \text{MeHal}_2 + \text{H}_2\text{O}$<br>$\text{MeO} + \text{CO}_2 = \text{MeCO}_3$<br>$\text{MeO} + \text{SO}_3 = \text{MeSO}_4$<br>$\text{MeO} + \text{SiO}_2 \xrightarrow[\text{сплавнение}]{t} \text{MeSiO}_3$ | <p>MeO – основные оксиды, поэтому вступают во все характерные для них реакции.</p> <p>CaO – негашеная или жженая известь. Взаимодействие CaO с водой называют гашением извести</p>  |
| Гидроксиды металлов | $\text{Me}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{MeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Me}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$   | <p>Гидроксиды щелочноземельных металлов – сильные основания.</p> <p>В ряду <math>\text{Ca}(\text{OH})_2</math>–<math>\text{Sr}(\text{OH})_2</math>–<math>\text{Ba}(\text{OH})_2</math> усиливаются основной характер, растворимость и термическая устойчивость. Взвесь гашеной извести <math>\text{Ca}(\text{OH})_2</math> в воде называют «известковым молоком», а раствор <math>\text{Ba}(\text{OH})_2</math> – баритовой водой</p> |
|                     | $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$<br>$\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  | <p>Качественная реакция на <math>\text{CO}_2</math>: при пропускании <math>\text{CO}_2</math> раствор сначала мутнеет за счет образования нерастворимого <math>\text{CaCO}_3</math>, а затем становится прозрачным за счет образования растворимого <math>\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2</math></p>  |
|                     | $2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{Cl}_2 = \underbrace{\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{OCl})_2}_{\text{CaOCl}_2} + 2\text{H}_2\text{O}$   | <p>Образование хлорной (белильной) извести</p>  |

### Биологическая роль элементов II-A группы

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

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

**Кальций** - общее содержание этого элемента в организме ~ 1,4%. Основная масса кальция в костной и зубной тканях, в виде нерастворимого гидроксилapatита, а также как и магний, они являются макроэлементами. В биожидкостях кальций находится как в ионизированном состоянии, так и в соединениях с белками, углеводами и др. Эти ионы участвуют в передаче нервных импульсов, сокращении мышц и регулировании работы сердечной мышцы. Mg и Ca включены в состав десяти элементов – "металлов жизни". Эти ионы не могут быть заменены другими, без них невозможна жизнедеятельность живого организма.

Остальные элементы этой группы: Sr, Ba и особенно Ra относятся к примесным микроэлементам, так как их содержание не превышает  $10^{-3}\%$ .

**Стронций**, также как и Ca, концентрируется в костях. Имеются сведения о роли стронция в процессах костеобразования (остеогенеза). Небольшое количество Sr

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

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

Вследствие высокой токсичности, соединения бария не применяются в медицине. Исключение составляет  $\text{BaSO}_4$ , практически нерастворимое вещество в  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HCl}$  желудочного сока, не подвергается гидролизу. Применяют эту соль для рентгеновской диагностики заболеваний пищеварительного тракта в качестве контрастного вещества ( $\text{BaSO}_4$  сильно поглощает рентгеновские лучи).

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

Высокой токсичностью отличается **бериллий**. Особенно опасны соединения бериллия в виде пыли на производстве. Попадая в организм он вызывает образование на теле опухолей и плохо выводится из организма хелатирующими агентами.  $\text{Be}^{2+}$  – очень жесткий катион и связывается предпочтительно с кислородными донорами биологических молекул, замещая магний и образуя более прочные комплексы. В результате  $\text{Be}^{2+}$  подавляет активность многих ферментов, которые активируются ионами  $\text{Mg}^{2+}$ . В качестве детоксиканта иногда используют ауриотрикарбонную кислоту (называемую "алюминоном"), которая с  $\text{Be}^{2+}$  (как и с  $\text{Al}^{3+}$ ) образует жирорастворимый нетоксичный комплекс, который и покидает клетку. Be и Al находятся в "диагональном родстве" поэтому они оба связываются ауриотрикарбонной кислотой.

Ионы  $\text{Sr}^{2+}$ , также как и  $\text{Ba}^{2+}$  относятся к сильным токсичным веществам, нервным и мышечным ядам. Избыток ионов  $\text{Sr}^{2+}$  в организме вызывает болезнь, характерными признаками которой являются размягчение и искривление костей. В костной ткани ионы  $\text{Sr}^{2+}$  вытесняют ионы  $\text{Ca}^{2+}$ , сам стронций при этом не способен выполнять функции ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и возникает стронциевый рахит. Также как  $\text{Sr}^{2+}$ , ионы  $\text{Ba}^{2+}$  способны замещать ионы  $\text{K}^+$  (имея с ним одинаковый радиус). В результате такой взаимозамещаемости возникает конкуренция в биохимических процессах, и как следствие – болезнь гипокалиемия.

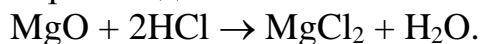
### **Лекарственные препараты**

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

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

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

**Magnesium Oxyde, Magnesii oxydum** ( $\text{MgO}$ ) – магния оксид – белый, мелкий, легкий порошок без запаха и вкуса. Практически нерастворим в воде, растворяется в  $\text{HCl}$ . Применяется в качестве антацидного средства (для уменьшения повышенной кислотности желудочного сока). Выделение углекислого газа при взаимодействии с кислотой не происходит:



Поэтому вторичной гиперсекреции не происходит, в отличие от применения  $\text{NaHCO}_3$ . Применяют внутрь (по 0,25-0,5-1 г) при повышенной кислотности желудочного сока.

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



Выпускается в порошках и таблетках по 0,5 г.

**Magnesium Sulfate, Magnesii sulfas** ( $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ) – магния сульфат – бесцветные призматические кристаллы, выветривающиеся на воздухе, легко растворимы в воде (1:1). Раствор имеет горько-соленый вкус. Проявляет слабительный эффект при введении больших доз (10-30 г). При парентеральном введении 20-25%-ного раствора оказывает успокаивающее действие, поэтому его назначают в качестве седативного, противосудорожного, спазмолитического средства. Как желчегонное назначают внутрь по 1 столовой ложке в виде 20-25 %-ного раствора 3 раза в день.

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

**Barium Sulfate, Barii sulfas pro raentgeno** ( $\text{BaSO}_4$ ) – бария сульфат для рентгеноскопии. Белый, тонкий, рыхлый порошок без запаха и вкуса. Назначают для рентгеноскопии при рентгенологическом исследовании желудка и кишечника (по 100 г) в виде водной суспензии.

## Вопросы для самостоятельной внеаудиторной подготовки к занятию:

1. s-элементы I и II групп. Положение в ПС. Электронные формулы атомов и ионов. Валентность. Степени окисления.
2. Физические и химические свойства щелочных и щелочноземельных металлов.
3. Гидроксиды s-элементов.
4. Качественные реакции на ионы щелочных и щелочноземельных металлов.
5. Применение соединений s-элементов I и II групп в медицине и фармации.

## Изучив эти вопросы, выполните письменно следующие задания:

### *Вариант № 1*

1. Назовите химические соединения по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант); укажите, к какому классу они относятся:

$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CaOCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{CaPO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}_2$ ,  $\text{Ba}(\text{HS})_2$ .

2. Решите задачу.

Рассчитайте молярную концентрацию раствора гидроксида натрия с  $\omega(\text{NaOH}) = 16,0\%$  и  $\rho = 1,175$  г/мл.

Ответ: 4,7 моль/л.

3. Решите задачу.

Рассчитайте значение pH в  $0,5 \times 10^{-2}$  М растворе  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Ответ: 12.

### *Вариант № 2*

1. Используя поляризационные представления, теоретически обоснуйте способность ионов следующих солей к гидролизу:  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_3$ . Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения реакций гидролиза, а также рассмотрите гидролиз с позиций протолитической теории кислот и оснований.

2. Решите задачу.

Рассчитайте массовую долю  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в растворе с молярной концентрацией  $C = 0,144$  моль/л и  $\rho = 1,028$  г/мл.

Ответ: 2,01%.

3. Решите задачу.

В 3 л раствора содержится  $0,3 \times 10^{-3}$  моль  $\text{HNO}_3$ . Рассчитайте значение рОН этого раствора.

Ответ: 10.

### *Вариант № 3*

1. Определите силу оснований, учитывая для катионов – тип электронной оболочки и величину ионного потенциала, и расположите следующие гидроксиды в порядке увеличения их основных свойств:

$\text{Ba}(\text{OH})_2$  2)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  3)  $\text{NaOH}$

2. Решите задачу.

Рассчитайте молярную концентрацию раствора бромида калия с  $\omega(\text{KBr}) = 30,0\%$  и  $\rho = 1,259$  г/мл.

Ответ: 3,174 моль/л.

3. Решите задачу.

Рассчитайте значение pH в  $0,5 \times 10^{-5}$  М растворе  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

Ответ: 9.

#### **Вариант № 4**

1. Используя поляризационные представления, теоретически обоснуйте способность ионов следующих солей к гидролизу:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения реакций гидролиза, а также рассмотрите гидролиз с позиций протолитической теории кислот и оснований.

2. Решите задачу.

Рассчитайте массовую долю  $\text{KCl}$  в растворе с молярной концентрацией  $C = 0,550$  моль/л и  $\rho = 1,023$  г/мл.

Ответ: 4,01%.

3. Решите задачу.

Рассчитайте значение pOH в  $0,5 \times 10^{-2}$  М растворе  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Ответ: 2.

#### **Вариант № 5**

1. Напишите уравнения диссоциации следующих электролитов:  $\text{CaOHCl}$ ,  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ . Назовите все образующиеся ионы по номенклатуре ИЮПАК.

2. Решите задачу.

Рассчитайте молярную концентрацию раствора гидроксида лития с  $\omega(\text{LiOH}) = 8,0\%$  и  $\rho = 1,086$  г/мл.

Ответ: 3,62 моль/л.

3. Решите задачу.

В 3 л раствора содержится  $0,3 \times 10^{-4}$  моль  $\text{KOH}$ . Рассчитайте значение pH этого раствора.

Ответ: 9.

#### **Вариант № 6**

1. Используя поляризационные представления, теоретически обоснуйте способность ионов следующих солей к гидролизу:  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения реакций гидролиза, а также рассмотрите гидролиз с позиций протолитической теории кислот и оснований.

2. Решите задачу:

Рассчитайте массовую долю  $\text{CaCl}_2$  в растворе с молярной концентрацией  $C = 0,125$  моль/л и  $\rho = 1,012$  г/мл.

Ответ: 1,37%.

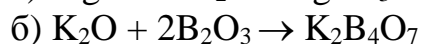
3. Решите задачу.

Рассчитайте значение pH в 0,0001 М растворе  $\text{NaOH}$ .

Ответ: 10.

#### **Вариант № 7**

1. Укажите, какие вещества по Льюису, проявляют свойства кислоты, а какие – основания:



2. Решите задачу.

Рассчитайте молярную концентрацию раствора гидроксида калия с



$\omega(\text{KOH}) = 8,0\%$  и  $\rho = 1,065$  г/мл.

Ответ: 1,521 моль/л.

3. Решите задачу.

Рассчитайте значение pH в  $0,5 \times 10^{-2}$  М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Ответ: 2.

### **Вариант № 8**

1. Определите силу оснований, учитывая для катионов – тип электронной оболочки и величину ионного потенциала, и расположите следующие гидроксиды в порядке уменьшения их основных свойств:

Ca(OH)<sub>2</sub> 2) KOH 3) Be(OH)<sub>2</sub>

2. Решите задачу.

Рассчитайте массовую долю  $\text{BaCl}_2$  в растворе с молярной концентрацией

$C = 0,303$  моль/л и  $\rho = 1,052$  г/мл.

Ответ: 5,99%.

3. Решите задачу.

В 2 л раствора содержится  $0,2 \times 10^{-3}$  моль KOH. Рассчитайте значение pH этого раствора.

Ответ: 10.

### **Тестовый контроль по теме s-элементы**

1. КАРБОНАТ КАЛИЯ В РАСТВОРЕ ВЗАИМОДЕЙСТВУЕТ:

1) с азотной кислотой

2) с сульфатом натрия

3) с углекислым газом

4) с хлоридом меди

Правильный ответ: 1)

2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ, КАКИХ ВЕЩЕСТВ МОЖНО ПОЛУЧИТЬ ГИДРОСУЛЬФИТ НАТРИЯ:

1) едкого натра и оксида серы(IV)

2) оксида натрия и оксида серы

3) серной кислоты и хлорида натрия

4) гидросульфида натрия и сернистой кислоты

Правильный ответ: 4)

3. ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ОЛЕУМА С ИЗБЫТКОМ NaOH ОБРАЗУЕТСЯ:

1)  $\text{Na}_2\text{S}$

2)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$

3)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

4)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Правильный ответ: 3)

4. В 0,5 л раствора содержится 2 г NaOH. Молярная концентрация такого раствора равна:

1) 0,1

2) 4%

3) 0,2

4) 0,4

Правильный ответ: 1)

5. ВРЕМЕННАЯ ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ УСТРАНЯЕТСЯ:

- 1) кипячением
- 2) добавлением пищевой соды
- 3) добавлением соли NaCl
- 4) добавлением активированного угля

Правильный ответ: 1)

6. ВРЕМЕННАЯ ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ ОБУСЛОВЛЕНА СОЛЯМИ:

- 1) Ca SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>
- 2) Ca (HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- 3) CaCl<sub>2</sub> и Ca (HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- 4) MgCl<sub>2</sub> и CaCl<sub>2</sub>

Правильный ответ: 2)

7. В 1 Л РАСТВОРА Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> СОДЕРЖИТСЯ 0,1 МОЛЬ СУЛЬФАТ-ИОНОВ. КОЛИЧЕСТВО ИОНОВ НАТРИЯ В НЕМ РАВНО:

- 1) 0,1
- 2) 0,2
- 3) 0,05
- 4) 0,001

Правильный ответ: 2)

8. ДЛЯ ПРЕДОВАЩЕНИЯ ГИДРОЛИЗА K<sub>2</sub>S СЛЕДУЕТ ДОБАВИТЬ:

- 1) еще K<sub>2</sub>S
- 2) H<sub>2</sub>O
- 3) KOH
- 4) HCl
- 5) H<sub>2</sub>S

Правильный ответ: 4)

9. УКАЗАТЬ ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР ЭЛЕМЕНТА, КОТОРЫЙ НАХОДИТСЯ В ЧЕТВЕРТОМ ПЕРИОДЕ, В ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЕ ВТОРОЙ ГРУППЫ:

- 1) 10
- 2) 20
- 3) 30
- 4) 40

Правильный ответ: 2)

10. РЕАКЦИЯ ИОННОГО ОБМЕНА ИДЕТ ДО КОНЦА В РЕЗУЛЬТАТЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОСАДКА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ:

- 1) NaOH и Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- 2) CaCO<sub>3</sub> и HCl
- 3) Cu(OH)<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- 4) NaOH и KNO<sub>3</sub>

Правильный ответ: 1)

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА P-ЭЛЕМЕНТОВ

К р-элементам относятся последние шесть элементов каждого периода, начиная со второго. Группы, в которых располагаются р-элементы, имеют нумерацию IIIA-VI HA. Строение валентного слоя р-элементов передается электронной формулой  $ns^2np^m$ , где  $m$  может принимать значения от 1 до 6.

Для элементов р-блока в наиболее четкой форме выражена тенденция периодического изменения свойств. Во втором и третьем периодах р-элементы располагаются сразу после 5-элементов. Блок р-элементов начинается с бора – неметаллического элемента, которому предшествуют два металлических элемента: литий и бериллий. От бора к фтору резко усиливаются неметаллические свойства; заканчивается период неоном – благородным газом. В третьем периоде первый р-элемент – алюминий, металлический элемент с амфотерными свойствами, затем в последовательности кремний – фосфор – сера – хлор также резко усиливаются неметаллические свойства. В четвертом периоде р-элементу галлию предшествуют два s-элемента с типичными металлическими свойствам (калий и кальций), затем десять d-элементов – все они имеют металлический характер, причем изменение их свойств при переходе от одной группы к другой происходит весьма плавно. Среди замыкающих этот период р-элементов находятся два металла: галлий и германий (с амфотерными свойствами), затем следуют: мышьяк, обладающий почти поровну металлическими и неметаллическими свойствами, неметаллические элементы селен и бром, благородный газ криптон. Резкое изменение свойств среди р-элементов одного периода находит отражение в значительном изменении электроотрицательности, значения которой по шкале Олреда-Рокоу приведены в таб. 1.

Все s-элементы (за исключением водорода и гелия) и абсолютно все d- и f-элементы являются металлическими элементами. В то же время среди р-элементов есть элементы с металлическими свойствами (например, алюминий, таллий, олово, свинец, висмут); элементы, отнесение которых к металлам или неметаллам затруднено (мышьяк, сурьма); типичные неметаллы (галогены); благородные газы.

Таблица 1 - Электроотрицательность р-элементов по шкале Олреда-Рокоу

|               |               |             |               |            |
|---------------|---------------|-------------|---------------|------------|
| Бор 2,01      | Углерод 2,50  | Азот 3,07   | Кислород 3,50 | Фтор 4,10  |
| Алюминий 1,47 | Кремний 1,74  | Фосфор 2,06 | Сера 2,44     | Хлор 2,83  |
| Галлий 1,82   | Германий 2,02 | Мышьяк 2,20 | Селен 2,48    | Бром 2,74  |
| Индий 1,49    | Олово 1,72    | Сурьма 1,82 | Теллур 2,01   | Иод 2,21   |
| Талий 1,44    | Свинец 1,55   | Висмут 1,67 | Полоний 1,76  | Астат 1,96 |

Для многих р-элементов характерны не только положительные, но и отрицательные степени окисления. Положительные степени окисления характерны для соединений, в которых атомы р-элементов связаны с атомами более электроотрицательных элементов. Максимальная положительная степень окисления всех р-элементов, кроме кислорода, фтора и тех благородных газов, соединения которых неизвестны, равна номеру группы: у элементов группы бора – +3, группы углерода – +4, группы азота – +5, у серы и нижележащих в этой группе элементов – +6, у галогенов, за исключением фтора, – +7.

Отрицательные степени окисления не очень характерны для элементов IIIA группы. Для элементов IVA-VIIA групп минимальная отрицательная степень окисления равна разности: 8 – номер группы. Для элементов четных групп более

характерны четные степени окисления, а для нечетных – нечетные. Максимальные и минимальные значения степеней окисления р-элементов II-IV периодов, а также примеры бинарных соединений, соответствующих этим значениям степеней окисления, приведены в табл. 12.2.

Как видно из приведенных в табл. 1 примеров, р-элементы образуют соединения между собой (например,  $B_2S_3$ ,  $Al_4C_3$ ,  $N_2O_5$  и др.), с s-элементами (например,  $Li_3N$ ,  $Mg_2Si$ ,  $HCl$  и др.), с d-элементами (например,  $Zn_3As_2$ ,  $CdS$ ,  $FcBr_3$ ). Учитывая то обстоятельство, что s-элементы практически не образуют между собой соединения, а соединения между d-элементами, а также между s- и d-элементами в природе не найдены, можно утверждать, что все природные соединения содержат в своем составе атомы р-элементов.

## ЭЛЕМЕНТЫ III-A ГРУППЫ

### Физико-химические характеристики р-элементов III-A группы

|  | <b>B</b>            | <b>Al</b>   | <b>Ga</b>           | <b>In</b>           | <b>Tl</b>                            |
|--|---------------------|-------------|---------------------|---------------------|--------------------------------------|
| Строение внешнего энергетического уровня   | $2s^2 2p^1$         | $3s^2 3p^1$ | $4s^2 4p^1$         | $5s^2 5p^1$         | $6s^2 6p^1$                          |
| Энергия ионизации, эВ                      | 8,30                | 5,98        | 6,0                 | 5,79                | 6,11                                 |
| Сродство атомов к электрону, эВ            | 0,30                | 0,50        | 0,39                | –                   | 0,50                                 |
| Относительная электроотрицательность (ОЭО) | 2,0                 | 1,5         | 1,6                 | 1,7                 | 1,8                                  |
| Радиус атома, нм                           | 0,089               | 0,126       | 0,139               | 0,166               | 0,17                                 |
| Радиус иона $\Xi^{3+}$ , нм                | 0,02                | 0,053       | 0,062               | 0,081               | 0,105                                |
| Степени окисления                          | $-3, +3$            | $+1, +3$    | $+1, +3$            | $+1, +2, +3$        | $+1, +3$                             |
| Температура плавления, °C                  | 2075                | 660,4       | 29,8                | 156,8               | 303,6                                |
| Температура кипения, °C                    | 3700                | 2500        | 2403                | 2024                | 1457                                 |
| Содержание в организме человека, % (масс)  | $10^{-4}$           | $10^{-4}$   | $10^{-6}$           | –                   | в моче $10^{-6}$ в волосах $10^{-3}$ |
| Содержание в земной коре, %                | $1,2 \cdot 10^{-3}$ | 8,05        | $1,9 \cdot 10^{-3}$ | $2,5 \cdot 10^{-5}$ | $4,5 \cdot 10^{-5}$                  |

### Изменение свойств простых веществ и соединений элементов III-A группы

| <b>Свойства</b>                     | <b>Характер изменений</b>   |
|-------------------------------------|---|
| Физические свойства                 | В группе сверху вниз металлические свойства возрастают. Бор – переходный элемент между металлами и неметаллами, его кристаллы серовато-черного цвета отличаются тугоплавкостью и хрупкостью. Алюминий – серебристо-белый металл, очень пластичен, имеет высокую электропроводность. Галлий, индий и таллий – серебристо-белые металлы, при этом галлий – хрупок, индий и таллий – мягкие  |
| Восстановительные свойства металлов | Бор обладает самым высоким ионизационным потенциалом, поэтому не образует простых катионов $B^{+3}$ . У алюминия атомный радиус больше, потенциал ионизации меньше, восстановительные свойства выше. Атомный радиус галлия, который непосредственно следует за первой десяткой 3d-элементов, меньше, чем у алюминия (d-сжатие), следовательно, потенциал ионизации выше. Ионизационный потенциал таллия заметно больше, чем индия, т.к. 6s <sup>2</sup> -электроны атома таллия подвержены сильному эффекту проникновения через двойной экран d- и f-электронных облаков. В связи с этим появляется тенденция к уменьшению степени окисления. Так, например, $Tl^{+1}$ почти не проявляет восстановительных свойств и, наоборот, производные $Tl^{+3}$ являются сильными окислителями |

|  |   |
|--|---|
| Кислотно-основные свойства гидроксидов | $B^{+3}$ и $Al^{+3}$ имеют оболочку благородных газов, поэтому происходит весьма ощутимое увеличение радиусов ионов, уменьшение энергии связи Э–О, возрастание основных свойств: $H_3BO_3$ – кислота, $Al(OH)_3$ – амфотерный гидроксид. $Ga^{+3}$ , $In^{+3}$ , $Tl^{+3}$ на внешней оболочке имеют <i>d</i> -электроны, поэтому увеличение радиуса атома и нарастание основных свойств происходит незначительно |
|--|---|

### Химические свойства простых веществ

| Реагенты   | Химизм процессов   | Примечание   |
|--|--|--|
| Простые вещества – окислители – $O_2, Cl_2, S, N_2, C$ | $4B + 3O_2 = 2B_2O_3$<br>$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$<br>$2Al + 3S = Al_2S_3$<br>$4Al + 3C = Al_4C_3$<br>$2Al + N_2 = 2AlN$   | Реакции идут при высоких температурах, но алюминий даже на воздухе покрывается тончайшей оксидной пленкой, поэтому имеет высокую коррозионную прочность  |
| $H_2O$   | $Al + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2$  | Реакция возможна после снятия оксидной пленки  |
| Щелочи   | $2Al + 6H_2O + 2NaOH = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2$<br>$2B + 2NaOH + 2H_2O = 2NaBO_2 + 3H_2$  | Al взаимодействует с $H_2O$ в присутствии щелочи, которая растворяет оксидную пленку $Al_2O_3$ и предотвращает образование нерастворимого $Al(OH)_3$ . Аморфный бор растворяется в концентрированных щелочах постепенно при нагревании |
| Кислоты  | $2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2$<br>$2Al + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$<br>$Al + 6HNO_3(конц.) \xrightarrow{t} Al(NO_3)_3 + 3NO_2 + 3H_2O$<br>$8Al + 15H_2SO_4(конц.) \xrightarrow{t} 4Al_2(SO_4)_3 + 3H_2S + 12H_2O$<br>$Al + 4HNO_3(разб.) = Al(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$<br>$8Al + 30HNO_3(оч.разб.) = 8Al(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$ | Концентрированные растворы $HNO_3$ и $H_2SO_4$ пассивируют Al, реакции идут только при нагревании  |

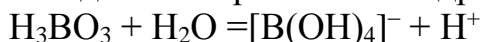
### Химические свойства оксидов элементов

| Реагенты | Химизм процессов  | Примечание   |
|----------|---|--|
| $H_2O$   | $B_2O_3 + 3H_2O = 2H_3BO_3$   | $B_2O_3$ – кислотный оксид; $Al_2O_3$ – амфотерный оксид не взаимодействует с водой        |
| Кислоты  | $Al_2O_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2O$<br>$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$                   | $B_2O_3$ не взаимодействует с кислотами  |
| Щелочи   | $Al_2O_3 + 2KOH + 3H_2O = 2K[Al(OH)_4]$<br>$Al_2O_3 + 2KOH(расплав) \xrightarrow{t} 2KAlO_2 + H_2O$ | Возможно образование других комплексных соединений $K_3[Al(OH)_6]$ и $K[Al(OH)_4(H_2O)_2]$ |

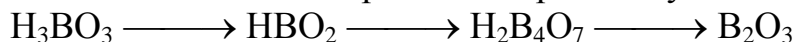
### Химические свойства гидроксидов элементов

$H_3BO_3$  – ортоборная кислота, хорошо растворимое в воде, а также в некоторых органических растворителях белое кристаллическое вещество.

Очень слабый электролит ( $pK_a = 7,3 \cdot 10^{-10}$ ); в водных растворах ведет себя как одноосновная кислота вследствие образования гидроксокомплекса:

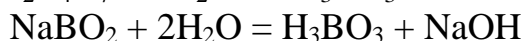
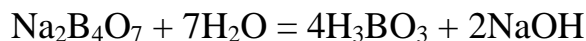


Процесс обезвоживания  $H_3BO_3$  проходит через следующие стадии:



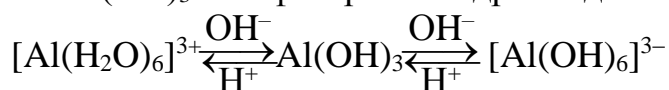
ортоборная кислота метaborная кислота тетраборная кислота оксид бора.

В разбавленном водном растворе существует только одна кислота  $H_3BO_3$ . Все другие кислоты превращаются в нее, присоединяя воду. Это обстоятельство объясняет образование борной кислоты при гидролизе тетраборатов и метаборатов.



Соответственно, при нейтрализации  $H_3BO_3$  не образуются ортобораты, а получаются тетрабораты, метабораты или соли других полиборных кислот. Невозможность получения ортоборатов даже с активными металлами объясняется очень малой диссоциацией  $H_3BO_3$ , приводящей к практически полному гидролизу ее солей.

$Al(OH)_3$  – амфотерный гидроксид.



| Реагенты  | Химизм процессов  | Примечание  |
|-----------|---|---|
| Кислоты   | $2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 + 6H_2O = [Al(H_2O)_6]_2(SO_4)_3$<br>$Al(OH)_3 + 3HCl + 3H_2O = [Al(H_2O)_6]Cl_3$                     | При добавлении кислот равновесие смещается влево: $Al(OH)_3$ проявляет основные свойства      |
| Основания | $Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4]$<br>$Al(OH)_3 + NaOH + 2H_2O = Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]$<br>$Al(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Al(OH)_6]$ | При добавлении оснований равновесие смещается вправо: $Al(OH)_3$ проявляет кислотные свойства |

### Химические свойства солей алюминия

| Реагенты | Химизм процессов   | Примечание  |
|----------|--|---|
| $H_2O$   | $Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons AlOH^{2+} + H^+$<br>$AlOH^{2+} + H_2O \rightleftharpoons (Al(OH)_2)^+ + H^+$<br>$(Al(OH)_2)^+ + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + H^+$ | Соли $Al^{3+}$ , содержащие анионы сильных кислот ( $Cl^-$ , $SO_4^{2-}$ , $NO_3^-$ и т.д.), существуют в подкисленных растворах. В нейтральных средах они сильно гидролизуются |
|          | $Al_2(CO_3)_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 3CO_2$<br>$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S$  | Соли, содержащие анионы слабых кислот, гидролизуются необратимо   |
| Кислоты  | $Na[Al(OH)_4] + HCl =$<br>$Al(OH)_3 + NaCl + H_2O$<br>$Na[Al(OH)_4] + CO_2 =$<br>$Al(OH)_3 + NaHCO_3$  | Действием добавленных без избытка сильных кислот или действием слабых кислот можно получить $Al(OH)_3$  |
|          | $2Na[Al(OH)_4] + 4H_2SO_4 =$<br>$Na_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 8H_2O$  | Действием избытка кислот получают соответствующие соли  |

## Получение алюминия

| Химизм процессов  | Примечание  |
|---|---|
| $2\text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{электролиз}} 4\text{Al} + 3\text{O}_2$ | Электролиз расплава глинозёма в криолите ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) позволяет вести процесс при пониженной температуре (800-1000°C). На корпусе электролизёра (катоде) выделяется алюминий, на угольном аноде - кислород |

## Биологическая роль элементов IIIA-группы

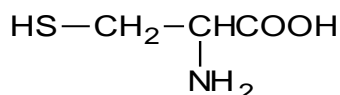
**Бор** – является микроэлементом. Его максимальное содержание в организме составляет 7 мг на 70 кг веса. Биологическое действие бора недостаточно изучено. Бор участвует в углеводно-фосфатном обмене, взаимодействует с рядом биологически активных соединений (углеводами, ферментами, витаминами, гормонами). В организме бор содержится в легких, щитовидной железе, селезенке, печени, мозге, почках, сердечной мышце.

**Алюминий** – относится к микроэлементам. Его содержание в организме 30-50 мг на 70 кг веса. Он концентрируется в сыворотке крови, легких, печени, костях, почках, ногтях, волосах. Суточное потребление алюминия человеком составляет 47 мг. Алюминий влияет на развитие эпителиальной и соединительной тканей, регенерацию костной ткани, обмен фосфора, активность пищеварительных ферментов, деятельность ЦНС.

Всасывание алюминия из пищи невелико, но возможно ее обогащение в процессе приготовления с использованием алюминиевой посуды или фольги. Основным механизмом токсического действия алюминия является связывание его с фосфатом, что влияет на метаболизм кальция. Среди проявлений токсичности алюминия на клеточном уровне можно отметить его влияние на цитоскелет. У клеток различных типов найдены наследственные механизмы толерантности к алюминию. Избыток алюминия в организме тормозит синтез гемоглобина, т.к. обладая высокой комплексообразующей способностью, он блокирует активные центры участвующих в кроветворении ферментов.  $\text{Al}^{+3}$  имеет сходство с  $\text{Ca}^{+2}$  и  $\text{Mg}^{+2}$ , поэтому может замещать их в активаторах ферментов.

**Таллий** - очень токсичен, т.к. подавляет активность SH-содержащих ферментов. Даже незначительные количества  $\text{Tl}^+$  вызывают облысение.

Ионы  $\text{Tl}^+$  и  $\text{K}^+$  являются синергистами, т.к. ион  $\text{Tl}^+$  замещает  $\text{K}^+$  в каталитическом центре ферментов, а также, подобно калию, накапливается в эритроцитах. В качестве антидота при отравлении ионами  $\text{Tl}^+$  используют серосодержащий лиганд – аминокислоту цистеин.



Биологическая роль галлия и индия почти не изучена.

## Лекарственные препараты

**Acidum boricum** ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) – борная кислота применяется как антисептик в лекарственных формах в виде 2-3% растворов, в мазях, присыпках.

**Sodium Tetraborate, Natrii tetraboras (Borax)**  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$  – бура, декагидрат тетрабората натрия применяется как антисептик в лекарственных формах в виде 1-2 % растворов, мазях и присыпках.

Лекарственные препараты соединений бора предназначены только для наружного применения в качестве антисептических средств. Высокая растворимость бор-

ной кислоты в липидах обеспечивает быстрое проникновение её в клетки через липидные мембраны. В результате происходит свертывание белков (денатурация) цитоплазмы микроорганизмов и их гибель. Действие тетрабората натрия ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) обусловлено тем, что при гидролизе наряду с борной кислотой образуется щелочь ( $\text{NaOH}$ ), которая обладает также антисептическим действием. При воздействии щелочей на микробные клетки происходит осаждение клеточных белков и вследствие этого гибель микроорганизмов.

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

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

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

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

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

**$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**  каолин (белая глина). Входит в состав цементов, которые используют для штамповки коронок, а также как временный пломбирочный материал

В технологии лекарственных форм белая глина используется в качестве основы для приготовления пилюль и таблеток. В фармакологии используется алюминия оксид ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) для хроматографии I и II степени активности.

## ЭЛЕМЕНТЫ IVA-ГРУППЫ

### Физико-химические характеристики *p*-элементов IVA-группы

|  | C                   | Si                | Ge                  | Sn                  | Pb                       |
|--|---------------------|-------------------|---------------------|---------------------|--------------------------|
| Строение внешнего энергетического уровня           | $2s^2 2p^2$         | $3s^2 3p^2$       | $4s^2 4p^2$         | $5s^2 5p^2$         | $6s^2 6p^2$              |
| Энергия ионизации, эВ                              | 11,26               | 8,15              | 7,90                | 7,34                | 7,42                     |
| Сродство атомов к электрону, эВ                    | 1,27                | 1,84              | 1,74                | –                   | –                        |
| Относительная электроотрицательность (ОЭО)         | 2,5                 | 1,8               | 1,8                 | 1,8                 | 1,8                      |
| Радиус атома, нм                                   | 0,077               | 0,134             | 0,139               | 0,158               | 0,175                    |
| Радиус иона $\text{Э}^{2+}$ , $\text{Э}^{4+}$ , нм |                     | 0,139             | 0,065<br>0,044      | 0,102<br>0,067      | 0,126<br>0,076           |
| Степени окисления                                  | -4, +2, +4          | -4, +2, +4        | -4, +2, +4          | +2, +4              | +2, +4                   |
| Температура плавления, °C                          | 3800 (графит)       | 1423              | 958                 | 232                 | 327                      |
| Температура кипения, °C                            | –                   | 2355              | 2850                | 2650                | 1750                     |
| Содержание в организме человека, % (масс)          | 21,15               | $1 \cdot 10^{-3}$ |                     |                     | $1 \cdot 10^{-6}$ (2 мг) |
| Содержание в земной коре, %                        | $2,3 \cdot 10^{-2}$ | 29,0              | $1,4 \cdot 10^{-4}$ | $2,5 \cdot 10^{-4}$ | $1,6 \cdot 10^{-3}$      |



В подгруппе сверху вниз металлические свойства увеличиваются, неметаллические уменьшаются: С, Si – неметаллы; в кристаллах германия преобладает ковалентная связь, он сохраняет свойства полупроводника вплоть до температуры плавления. В кристаллах олова степень металлизации связи выше, поэтому его полупроводниковые свойства сохраняются до 13°C, а при комнатной температуре олово является металлом. Свинец – металл, полупроводниковыми свойствами не обладает.

### Аллотропные модификации углерода

| Аллотропная модификация | Строение   | Физические свойства   |
|-------------------------|--|---|
| Алмаз                   | Тип гибридизации АО углерода $sp^3$  | Бесцветное, прозрачное, очень твердое вещество. Имеет низкие электро- и теплопроводность    |
| Графит                  | Тип гибридизации АО углерода $sp^2$ . Негибридные $p$ -орбитали образуют делокализованную $\pi$ -связь в слое. Между слоями связь за счет слабых Ван-дер-Ваальсовых сил. | Темно-серое, непрозрачное вещество, с металлическим блеском, электро- и теплопроводно       |
| Карбин                  | Тип гибридизации АО углерода $sp$ существует в виде цепей $-C\equiv C-C\equiv C-$ и $=C=C=C=C=$  | Белое вещество, при нагревании превращающееся в графит                                      |
| Фуллерен                | Атомы углерода образуют молекулы $C_{60}$ , $C_{70}$ и др. Тип гибридизации АО углерода $sp^2$   | Кристаллы фуллерена относятся к молекулярному типу. Фуллерен $C_{60}$ возгорается при 800°C |

Углерод может существовать в аморфном виде, например, кокс, сажа, древесный уголь, которые не являются его аллотропной модификацией.

### Изменение свойств соединений элементов в подгруппе

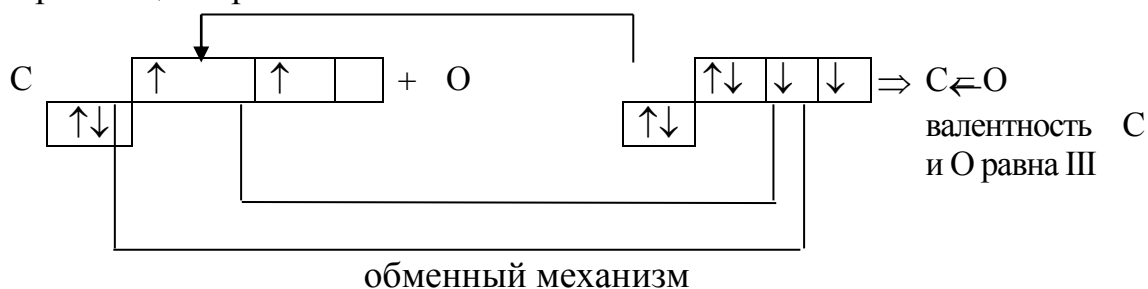
| Свойства                                      | Характер изменений   |
|---|--|
| Восстановительные                             | Проявляют соединения, содержащие атомы углероды и кремния со степенью окисления, равной $-4$   |
| Окислительные                                 | Проявляют соединения всех элементов IVA-группы со степенью окисления $+4$  |
| Окислительно-восстановительная двойственность | Проявляют соединения всех элементов IVA-группы со степенью окисления, равной $+2$ . Причем сверху вниз устойчивость этой степени окисления возрастает, поэтому $C^{+2}$ , $Ge^{+2}$ – сильные восстановители, а $Pb^{4+}$ – сильный окислитель   |
| Кислотно-основные                             | $GeO-SnO-PbO$ – амфотерные оксиды с преобладанием основных свойств.<br>$GeO_2-SnO_2-PbO_2$ – амфотерные оксиды с преобладанием кислотных свойств, причем от $GeO_2$ к $PbO_2$ кислотные свойства ослабевают очень медленно, т.к. ионы $\overset{+4}{E}$ имеют 18-ти электронные оболочки $CO_2$ , $SiO_2$ – кислотные оксиды |

### Химические свойства углерода

| Реагенты           | Химизм процессов   | Примечание  |
|--------------------|--|---|
| С – восстановитель |  |   |
| Кислород           | $C + O_2 = CO_2$<br>$2C + O_2 = 2CO$   | Алмаз и графит инертны, горят только в чистом кислороде. Аморфный уголь горит легко, при этом образуется преимущественно $CO_2$   |
| Галогены           | $C + 2F_2 \xrightarrow{t} CF_4$  | Из галогенов наиболее легко взаимодействует фтор  |
| Азот               | $2C + N_2 \xrightarrow{t} C_2N_2$<br>дициан  | При пропускании электрического разряда между угольными электродами образуется <u>ядовитый газ</u> – дициан, а в присутствии водорода – <u>ядовитый</u> циановодород                       |
| Водород            | $H_2 + N_2 + 2C \xrightarrow{t} 2HCN$  |   |
| Водород            | $C + 2H_2 \xrightarrow[t, Ni]{} CH_4$  | Промышленный способ получения метана  |
| Сера               | $C + 2S \xrightarrow{t} CS_2$  | Сероуглерод – неполярный растворитель   |
| Оксиды металлов    | $Fe_2O_3 + 3C \xrightarrow{t} 2Fe + 3CO$<br>$CaO + C \xrightarrow{t} Ca + CO$<br>$Al_2O_3 + 3C \xrightarrow{t} 2Al + 3CO$<br>$CaO + 3C(изб.) \xrightarrow{t} CaC_2 + CO$<br>$2Al_2O_3 + 9C(изб.) \xrightarrow{t} Al_4C_3 + 6CO$<br>$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$<br>$Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3 + 3CH_4$ | Образующиеся при взаимодействии избытка углерода с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов карбиды легко разлагаются водой и кислотами с образованием соответствующих углеводородов |
| Оксиды неметаллов  | $2C + SiO_2 \xrightarrow{t} Si + 2CO$<br>$C + H_2O_{пар} \xrightarrow{t} \underbrace{CO + H_2}_{\text{водяной газ}}$   | Используются для получения кремния и водорода   |
| Кислоты            | $C + 4HNO_3(конц.) \xrightarrow{t} CO_2 + 4NO_2 + 2H_2O$<br>$C + 2H_2SO_4(конц.) \xrightarrow{t} CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$   | Активированный или древесный уголь окисляется кислотами   |
| С – окислитель     |  |   |
| Металлы            | $4Al + 3C \xrightarrow{t} Al_4C_3$<br>$2C + Ca \xrightarrow{t} CaC_2$  | Реакции идут только с активными металлами   |

### Соединения углерода

$CO$  – оксид углерода(II) (угарный газ) – бесцветный газ без запаха, ядовит.  
донорно-акцепторный механизм



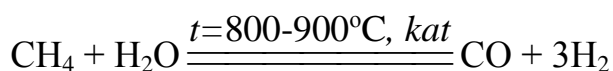
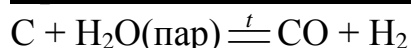
За счет тройной связи молекулы CO прочны и химически малоактивны при обычных условиях. CO – несолеобразующий индифферентный оксид.

### Химические свойства CO

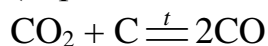
| Характеристика соединения | Химизм процессов   | Примечание  |
|---------------------------|--|---|
| CO – восстановитель       | $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} \xrightarrow{t} 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[\text{Fe, Cr}]{t=400-500^\circ\text{C}} \text{CO}_2 + \text{H}_2$   | Используется в промышленности для получения металлов и водорода   |
| CO – окислитель           | $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ $\text{CO} + \text{Cl}_2 \xrightleftharpoons{\text{акт. C}} \text{COCl}_2$ <p>фосген</p> $\text{CO} + \text{S} = \text{COS}$ <p>тиооксид углерода</p> $\text{CO} + 2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{ZnO, t, p}} \text{CH}_3\text{OH}$ | Фосген очень ядовит. В первую мировую войну использовался как боевое отравляющее вещество. Получение метанола таким образом доминирует в промышленности |
| CO – лиганд               | $\text{Fe} + 5\text{CO} \xrightleftharpoons{t} [\text{Fe}(\text{CO})_5]$ <p>пентакарбонилжелеза (0)</p> $\text{Ni} + 4\text{CO} \xrightleftharpoons{t} [\text{Ni}(\text{CO})_4]$ <p>тетракарбонил никеля (0)</p>   | Карбонилы металлов – летучие ядовитые жидкости используются для получения чистых металлов   |

### Получение CO

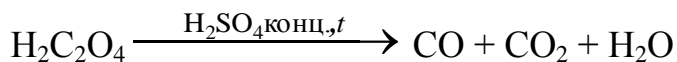
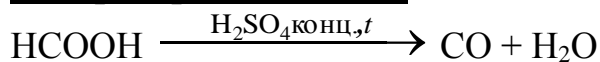
#### Промышленные способы:



(пароводяная конверсия метана)



#### Лабораторные способы:



CO<sub>2</sub> – оксид углерода(IV) (углекислый газ).

Бесцветный газ, не ядовит, не поддерживает дыхания, горения. Сжижается при комнатной температуре под давлением 60,6105 Па, а при более низкой температуре превращается в снегообразную массу (сухой лед).

Тип гибридизации АО углерода – sp, линейное строение, неполярна.

## Химические свойства

| Реагенты   | Химизм процессов   | Примечание  |
|--|--|---|
| H <sub>2</sub> O   | $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$   | Неполярный CO <sub>2</sub> , плохо растворяется в воде (0,03 моль/л при 298 К), образуя вначале гидрат CO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O, который медленно и обратимо превращается в неустойчивую угольную кислоту, существующую только в растворах |
| Основания  | $\text{CO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CO}_2 + \text{NaOH} = \text{NaHCO}_3$ $\text{CO}_2 + 2\text{Cu}(\text{OH})_2 = (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$                    | Со слабыми основаниями CO <sub>2</sub> образует преимущественно основные соли   |
| Восстановители   | $\text{CO}_2 + 2\text{Mg} \xrightarrow{t} 2\text{MgO} + \text{C}$ $\text{CO}_2 + \text{C} \xrightarrow{t} 2\text{CO}$ $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 \xrightarrow{t} \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ карбамид (мочевина) | CO <sub>2</sub> – окислитель, зажженная на воздухе магниевая лента горит в атмосфере углекислого газа<br>Мочевина – конечный продукт обмена веществ в организме   |
| Ca(OH) <sub>2</sub><br>качественная реакция на CO <sub>2</sub> | $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  | При пропускании CO <sub>2</sub> через известковую воду образуется осадок CaCO <sub>3</sub> , который затем растворяется, превращаясь в гидрокарбонат кальция  |

## Получение CO<sub>2</sub>

### Промышленные способы:

Сжигание угля:  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$

Сжигание углеводородов:  $\text{C}_x\text{H}_y + \frac{2x + 0,5y}{2} \text{O}_2 = x\text{CO}_2 + 0,5y\text{H}_2\text{O}$

Разложение известняка:  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$

### Лабораторные способы:

Воздействие на нерастворимые карбонаты сильных кислот

$\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Карбонаты – соли угольной кислоты. Растворимы карбонаты щелочных металлов и аммония.

| Реагенты         | Химизм процессов   | Примечание  |
|------------------|--|---|
| H <sub>2</sub> O | $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$   | Гидролиз растворимых карбонатов. Идет преимущественно по I ступени                                    |
| Кислоты          | $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{CH}_3\text{COOH} = 2\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{MgCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KHCO}_3$ $\text{MgCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ | Уксусная кислота более сильная, чем угольная. Избыток CO <sub>2</sub> переводит средние соли в кислые |

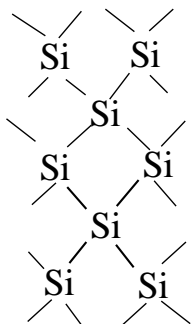
|   |   |   |
|---|---|---|
| Нагревание  | $\text{MgCO}_3 \xrightarrow{t} \text{MgO} + \text{CO}_2$ $2\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{t} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \xrightarrow[t=100^\circ\text{C}]{\text{кипчение}} \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 \xrightarrow[t=100^\circ\text{C}]{\text{кипчение}} \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{CO}_2$ $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \xrightarrow[t]{\text{прокаливание}} \text{CaO} + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | Чем сильнее выражены металлические свойства элемента, тем устойчивее его карбонат, поэтому карбонаты щелочных металлов не разлагаются (кроме $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), разлагаются только гидрокарбонаты щелочных металлов за счет удаления избытка летучей кислоты |
|   | $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$   | Качественная реакция на $\text{CO}_3^{2-}$ .<br>Определяется карбонат-ион как растворимых солей, так и нерастворимых  |
| Получение соды (аммиачно-хлоридный способ – метод Сольвэ) | $\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{HCO}_3$ $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NaCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ $2\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{t} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  | Раствор аммиака насыщают углекислым газом, добавляют поваренную соль и отфильтровывают малорастворимый в холодной воде $\text{NaHCO}_3$ , прокаливанием которого и получают кальцинированную соду   |

**HCN** – циановодород – бесцветная летучая жидкость, имеющая резкий запах горького миндаля. Представляет смесь двух изомеров:  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$  (нормальная форма)  $\Leftrightarrow$   $\text{H}-\text{N}\equiv\text{C}$  (изоформа). С водой смешивается в любых соотношениях, образуя слабую синильную или циановодородную кислоту ( $K_a = 10^{-9}$ ). Соли – цианиды.

#### Химические свойства HCN

| Реагенты                           | Химизм процессов   | Примечание   |
|------------------------------------|--|--|
| $\text{H}_2\text{O}$<br>(гидролиз) | $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$   | Цианиды гидролизуются по аниону, поэтому их растворы пахнут миндалем   |
| Кислоты                            | $2\text{KCN} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCN} \uparrow$                                    | Слабая синильная кислота вытесняется даже угольной кислотой, поэтому при длительном воздействии $\text{CO}_2$ воздуха происходит выделение HCN и потеря токсичности растворов цианидов |
| Окислители                         | $\text{KCN} + \text{S} = \text{KNCS}$  | Цианиды легко окисляются серой, образуя соли роданистоводородной или тиоциановой кислоты. $\text{NCS}^-$ – активный лиганд   |
| Комплексообразователи              | $\text{Fe}^{+3} + 6\text{CN}^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$<br>$\text{Cu}^{+2} + 4\text{CN}^- = [\text{Cu}(\text{CN})_2]^{2-}$ | $\text{CN}^-$ – активный монодентатный лиганд  |

## Кремний



По сравнению с углеродом кремний имеет больший радиус атома, меньшую электроотрицательность, поэтому прочность межатомных связей в гомоатомных цепях меньше. Кремний не образует устойчивых цепей из большого числа атомов. При н.у. термодинамически устойчива кубическая алмазоподобная модификация кремния серо-стального цвета. Тип гибридизации АО кремния  $sp^3$ . По сравнению с алмазом степень перекрывания электронных облаков меньше, поэтому твердость и температура плавления ниже, электропроводность выше. Кристаллическая решетка атомная.

### Химические свойства кремния

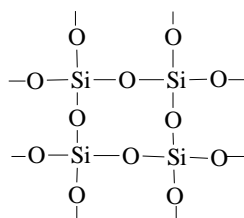
| Реагенты            | Химизм процессов   | Примечание  |
|---------------------|--|---|
| Si – восстановитель |  |   |
| Неметаллы           | $Si + 2F_2 = SiF_4$<br>$Si + 2Cl_2 \xrightarrow{t} SiCl_4$<br>$Si + O_2 \xrightarrow{t} SiO_2$<br>$Si + 2S \xrightarrow{t} SiS_2$<br>$Si + C \xrightarrow{t} SiC$<br>карборунд<br>$3Si + 2N_2 \xrightarrow{t} Si_3N_4$ | Наиболее реакционно способен аморфный кремний. Со фтором реакция идет даже на холоду, с остальными неметаллами – при нагревании, а с углеродом и азотом – при очень высоких температурах. Карборунд SiC имеет прочную атомную решетку, по твердости близок к алмазу |
| Кислоты             | $Si + 4HF = SiF_4 + 2H_2$<br>$3Si + 4HNO_3 + 18HF = 3H_2[SiF_6] + 4NO + 8H_2O$   | Другие минеральные кислоты на кремний не действуют, т.к. на поверхности образуется оксидная пленка, которую может растворить только плавиковая кислота  |
| Щелочи              | $Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2 \uparrow$  | Реакция может идти даже на холоду   |
| Si – окислитель     |  |   |
| Металлы             | $2Mg + Si \xrightarrow{t} Mg_2Si$  | Взаимодействует только с активными металлами  |

### Получение кремния

| Химизм процессов   | Примечание   |
|--|--|
| $SiO_2 + 2C \xrightarrow{t} Si + 2CO$  | Восстановление кремнезема коксом при $t = 1500^\circ - 1800^\circ C$       |
| $SiCl_4 + 2H_2 \xrightarrow{t} Si + 4HCl$<br>$SiH_4 \xrightarrow{t} Si + 2H_2$ | Из летучих соединений получают наиболее чистый поликристаллический кремний |
| $SiO_2 + 2Mg \xrightarrow{t} Si + 2MgO$  | Получение аморфного кремния  |

### Соединения кремния

$SiO_2$  – оксид кремния (IV) (кремнезем) – образует три кристаллические модификации: кварц, тридимит, кристобалит. Разновидность кварца в природе – горный хрусталь. Окрашенные разновидности: марион (черный), топаз (дымчатый), аметист (фиолетовый), цитрин (желтый). Волокнистые модификации  $SiO_2$  – халцедон и кварцин. На дне морей и океанов из водорослей образуется аморфный кремний.



Строение SiO<sub>2</sub>: находящийся в центре тетраэдра кремний соединен с находящимися в вершинах тетраэдра атомами кислорода. Сами тетраэдры соединены своими вершинами, т.е. каждый атом «О» соединен с двумя атомами кремния. Кристаллическая решетка атомная.

Схема строения  
SiO<sub>2</sub>

### Химические свойства SiO<sub>2</sub>

| Реагенты            | Химизм процессов   | Примечание  |
|---------------------|--|---|
| Фтор                | $\text{SiO}_2 + 2\text{F}_2 \xrightarrow{t} \text{SiF}_4 + \text{O}_2$   | В виде стекловаты SiO <sub>2</sub> горит в атмосфере фтора  |
| Плавииковая кислота | $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{SiF}_4 + 2\text{HF} = \text{H}_2[\text{SiF}_6]$   | Другие минеральные кислоты на SiO <sub>2</sub> не действуют   |
| Щелочи              | $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$   | Реакция идет легко, особенно при нагревании, поэтому щелочи нельзя хранить в стеклянной посуде  |
| Оксиды              | $\text{CaO} + \text{SiO}_2 \xrightarrow{t} \text{CaSiO}_3$   | Реакции идут при спекании   |
| Соли                | $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{t} \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$<br>$3\text{SiO}_2 + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \xrightarrow{t} 3\text{CaSiO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$<br>$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 + 6\text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 + 2\text{CO}_2$<br>$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C} + \text{CaCO}_3 + 6\text{SiO}_2 \xrightarrow{t} \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 + \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{SO}_2$ | Спеканием соды, известняка и песка получают стекло. Вместо соды можно использовать смесь сульфата натрия и кокса. При замене Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> на поташ (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) получают огнеупорное стекло. Хрусталь содержит вместо Ca <sup>+2</sup> ионы Pb <sup>+2</sup> , а вместо Na <sup>+</sup> – ионы K <sup>+</sup> . |

### Кремниевые кислоты. Силикаты

Эти кислоты имеют состав, соответствующий формуле xSiO<sub>2</sub>·yH<sub>2</sub>O.

x = 1, y = 1 – H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> – метакремниевая кислота

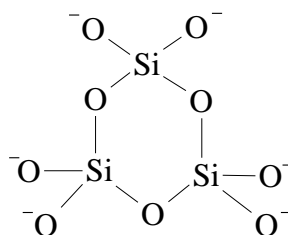
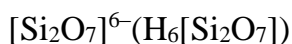
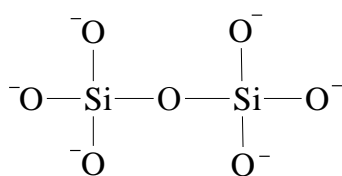
x = 1, y = 2 – H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> – ортокремниевая кислота

### Химические свойства

| Реагенты  | Химизм процессов  | Примечание  |
|---|---|---|
| H <sub>2</sub> O (гидролиз растворимых силикатов) | $\text{SiO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSiO}_3^- + \text{OH}^-$<br>$\text{HSiO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SiO}_3 + \text{OH}^-$ | Все кремниевые кислоты слабые, поэтому их соли сильно гидролизуются   |
| Кислоты   | $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow$<br>$\text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \downarrow$    | SiO <sub>2</sub> нерастворим в воде, поэтому H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> получают косвенным путем из солей. Раствор Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , называемый жидким стеклом, мутнеет на воздухе за счет образования SiO <sub>2</sub> |
| Нагревание  | $\text{H}_2\text{SiO}_3 \xrightarrow{t} \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  | Частично обезвоженная студнеобразная кремниевая кислота – это твердая белая пористая масса, называемая силикагелем, который является хорошим полярным гидрофильным адсорбентом  |

## Поликремниевые кислоты

Поликремниевые кислоты и силикаты можно рассматривать как комплексные соединения. Основная структурная единица этих соединений – тетраэдрическая группировка  $[\text{SiO}_4]^{4-}$



*Схемы соединений тетраэдров*

В алюмосиликатах часть ионов  $\text{Si}^{+4}$  заменена на  $\text{Al}^{+3}$ . Появляющиеся при этом избыточные отрицательные заряды нейтрализуются катионами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ . К таким алюмосиликатам относятся:

а) полевые шпаты ( $\text{Me} - \text{Na}, \text{K}$ ) –  $\text{Me}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ;

б) цеолиты, содержащие кольца, образованные из трех тетраэдров  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  и двух  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , расположены так, что в пространстве образуются пустоты в виде каналов, в которых винтообразно располагаются катионы щелочного металла и молекулы воды, слабо связанные с остальной решеткой. Такие структуры легко теряют воду при нагревании и вновь поглощают ее из атмосферы после охлаждения;

в) каолин  $\text{Al}_2[(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$ , содержащий связанные в трех точках тетраэдры  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ .

## Силаны (кремневодороды)

Общая формула  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ , где  $n = 1 \div 8$ . Токсичны, имеют неприятный запах. По сравнению с углеводородами характеризуются большими плотностью и температурами плавления, но меньшей термической устойчивостью.

### Химические свойства силанов

| Реагенты  | Химизм процессов   | Примечание  |
|---|--|---|
| Окислители                                      | $\text{SiH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  | На воздухе силикаты легко окисляются, а в смеси с галогенами - взрываются   |
| $\text{H}_2\text{O}, \text{NaOH}$<br>(гидролиз) | $\text{SiH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 4\text{H}_2$<br>$\text{SiH}_4 + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 4\text{H}_2$<br>$\text{H}_3\text{Si-SiH}_2\text{-SiH}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{SiO}_2 + 10\text{H}_2$ | Присутствие щелочи усиливает гидролиз. При гидролизе полисиланов происходит разрушение связи. Образование в результате гидролиза $\text{SiO}_2$ указывает на кислотную природу силанов  |
| Галогеноводороды                                | $\text{SiH}_4 + \text{HCl} = \text{SiH}_3\text{Cl} + \text{H}_2$   | Углеводороды в прямое взаимодействие с $\text{HHal}$ не вступают, что объясняется меньшей прочностью связей $\text{Si-Si}$ и $\text{Si-H}$ и большей прочностью связей $\text{Si-Hal}$ по сравнению с аналогичными связями углерода |



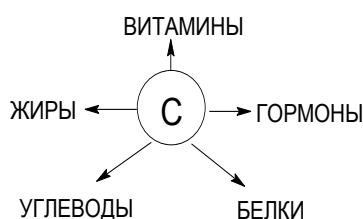
## Подгруппа германия

### Химические свойства простых веществ

| Реагенты | Химизм процессов   | Примечание  |
|----------|--|---|
| Кислород | $\text{Ge} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} \text{GeO}_2$ $\text{Sn} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} \text{SnO}_2$ $2\text{Pb} + \text{O}_2 = 2\text{PbO}$  | При н.у. вещества устойчивы к воде и воздуху, кроме свинца, который покрывается оксидной пленкой  |
| Кислоты  | $\text{Sn} + 4\text{HCl}(\text{конц.}) = \text{H}_2[\text{SnCl}_4] + \text{H}_2$ $\text{Pb} + 4\text{HCl}(\text{конц.}) = \text{H}_2[\text{PbCl}_4] + \text{H}_2$ $\text{Sn} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) = \text{SnSO}_4 + \text{H}_2$ $\text{Sn} + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + 4\text{NO}_2$ $\text{Ge} + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6] + 4\text{NO}_2$ $3\text{Sn} + 8\text{HNO}_3(\text{разб.}) = 3\text{Sn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Pb} + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) = \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $3\text{Pb} + 8\text{HNO}_3(\text{разб.}) = 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ | Ge в ряду напряжений стоит после водорода, поэтому не взаимодействует с разбавленной $\text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{HCl}$ любой концентрации. Pb не взаимодействует с $\text{H}_2\text{SO}_4$ , т.к. покрывается малорастворимой пленкой $\text{PbSO}_4$ при окислении. В концентрированной $\text{HNO}_3$ германий и олово растворяются с образованием германиевых и оловянных кислот переменного состава $x\text{ЭO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . Напротив, в разбавленной $\text{HNO}_3$ олово проявляет металлические свойства, выступая в качестве катионообразователя. Свинец взаимодействует с $\text{HNO}_3$ любой концентрации как типичный металл. Таким образом, Sn занимает промежуточное положение между Ge и Pb |
| Щелочи   | $\text{Э} + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{K}_2[\text{Э}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$ $\text{Ge} + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}_2 = \text{K}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6]$   | Эти реакции подтверждают амфотерный характер олова и свинца. Германий взаимодействует с щелочами только в присутствии окислителей   |

### Биологическая роль элементов IVA-группы

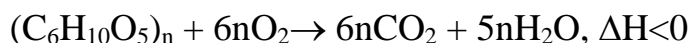
**Углерод** – по биологической роли является органогеном номер один. По содержанию в организме человека (21,15%) углерод относится к макроэлементам. Он входит в состав всех тканей и клеток в форме белков, жиров, углеводов, гормонов, витаминов.



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



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



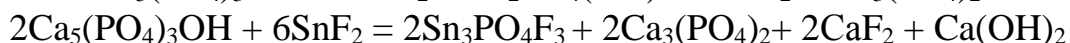
Система  $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^-$  служит главной буферной системой плазмы крови, обеспечивающей поддержание кислотно-основного гомеостаза – постоянного значения pH крови порядка 7,4.

**Кремний** по содержанию в организме человека (10<sup>-30</sup>% или примерно 700 мг на 70 кг веса) относится к примесным микроэлементам. Больше всего кремния содержится в печени, надпочечниках, волосах и хрусталике. Количество кремния в организме с

возрастом увеличивается в десятки раз. Нарушение обмена кремния приводит к возникновению гипертонии и ревматизма, малокровия. Кремний содержится в коже, хрящах, связках млекопитающих и входит в состав мукополисахаридов, где прочно связан эфирными связями, возникающими при взаимодействии ортокремниевой кислоты с гидроксильными группами углеводов (кремний-органические соединения):  $R_1-O-Si(CH_3)_2-O-R_2$ . Человеку ежедневно требуется 20-30 мг  $SiO_2$ , который поступает с водой и пищей. Понижение поступления кремния в организм приводит к «силикозной» анемии, наблюдаемой при рахите, заболеваниях лимфосистемы и др. Повышенное поступление кремния в организм наблюдается в кремниевых биогеохимических провинциях (в местах выхода кремниевых пород). Это приводит к нарушениям фосфорнокальциевого обмена, образованию камней в мочевых путях. Содержащаяся в большом количестве в воздухе пыль оксида кремния(IV) попадает в легкие человека и вызывает заболевание – силикоз (у бурильщиков кварцевых пород, точильщиков, горняков). При силикозе кремниевая кислота вызывает глубокие изменения в процессах обмена веществ.

**Германий** – микроэлемент, находится в организме в степени окисления +4, его соединения усиливают процессы кроветворения в костном мозге.

**Олово** – элемент, находится в организме в степени окисления +2. Сведения о нем противоречивы. Доказано, что его соли токсичны. С другой стороны, фторид олова  $SnF_2$  используется как средство против кариеса: в малой концентрации он превращает гидроксиапатит в  $Sn_2PO_4(OH)$ , в большой концентрации в  $Sn_3PO_4F_3$ .



**Свинец** – содержится в организме в виде соединений со степенью окисления +2, преимущественно в селезенке и в плазме крови. Очень токсичен. Является одним из основных загрязнителей воздуха, поэтому ежедневно в организм попадает до 100 мкг свинца, а безопасным является суточное потребление 0,2-2 мкг. До 90% свинца депонируется в скелете в форме труднорастворимого фосфата  $Pb_3(PO_4)_2$ , поэтому при деминерализации костей свинец оказывает регулярное токсическое действие на организм, т.е. является кумулятивным ядом. Он преимущественно действует на нервную систему, кровеносные сосуды, кровь, влияет на синтез белка, энергетический баланс клетки и их генетический аппарат.

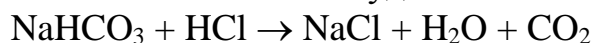
#### Лекарственные препараты:

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

**Natrii hydrocarbonas ( $NaHCO_3$ )** – натрия гидрокарбонат. Применяют внутрь как антацидное средство при повышенной кислотности желудочного сока, наружно как антисептическое средство в водных растворах для полосканий, промываний, при ожогах.

**Carbogenum (карбоген)** – смесь газов 7%  $CO_2$  и 93%  $O_2$ . Применяется в хирургической практике для стимуляции дыхания во время наркоза.

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



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

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

**Magnesii trisilicas (Mg<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>×nH<sub>2</sub>O** – магнезия трисиликат. Применяют внутрь при повышенной кислотности желудочного сока как антацидное средство. Антацидное действие основано на реакции: Mg<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (т) + 4HCl → 2MgCl<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O + 3SiO<sub>2</sub> (т). Поскольку в кислой среде образуется гель кремниевой кислоты, то препарат дополнительно обладает обволакивающим и адсорбирующим действием.

**Bentonitum (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×4SiO<sub>2</sub>×H<sub>2</sub>O)** бентонит и **Talcum (3MgO×4SiO<sub>2</sub>×H<sub>2</sub>O)** тальк – используются как основа для приготовления мягких (мазей, линиментов) и твердых (таблетки, гранулы) лекарственных форм, в качестве присыпок, паст, а также как обволакивающее и адсорбирующее средство.

**Plumbi oxydum(PbO)** – свинца окись – применяется как антисептик для приготовления свинцового пластыря при гнойно-воспалительных заболеваниях кожи, фурункулезе, экземах, ожогах.

**Plumbi acetat (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Pb×3H<sub>2</sub>O** – свинца ацетат, свинцовый сахар. Применяют наружно в виде водных растворов (0,25-2,5%) в качестве вяжущего средства при воспалительных заболеваниях кожи и слизистых оболочек.

Препараты свинца применяются только наружно. Антисептическое действие препаратов свинца связано с тем, что ионы Pb (II), вступая в реакции с цитоплазмой микробных клеток и тканей, образуют гелеобразные альбуминаты. В небольших дозах ионы Pb (II) оказывают вяжущее действие, вызывая гелефикацию белков. Образование гелей затрудняет проникновение микробов внутрь клеток и снижает воспалительную реакцию. В фармакологии и аналитической практике соли Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Pb×3H<sub>2</sub>O используются как реагенты.

## ЭЛЕМЕНТЫ VA-ГРУППЫ

### Физико-химические характеристики p-элементов VA-группы

|  | N  | P                                | As   | Sb   | Bi   |
|--|--|----------------------------------|--|--|--|
| Строение внешнего энергетического уровня   | 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>                        | 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>  | 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup> | 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup> | 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup><br>6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup> |
| Энергия ионизации, эВ                      | 14,53  | 10,49                            | 9,82   | 8,64   | 7,29   |
| Сродство атомов к электрону, эВ            | 0,21   | 0,8                              | –  | 0,99   | –  |
| Относительная электроотрицательность (ОЭО) | 3,0  | 2,1                              | 2,0  | 1,9  | 1,9  |
| Радиус атома, нм                           | 0,071  | 0,13                             | 0,15   | 0,16   | 0,18   |
| Степени окисления                          | <u>-3</u> , -2, -1,<br>0, +1, +2,<br>+3, +4, <u>+5</u> | <u>-3</u> , +1, +3,<br><u>+5</u> | -3, +3, <u>+5</u>                                | -3, +3, <u>+5</u>                                | -3, +3, <u>+5</u>  |
| Температура плавления, °С                  | -210   | 44,2                             | 815  | 630  | 271  |
| Температура кипения, °С                    | -195,8   | 281                              | 613  | 1637   | 1560   |
| Содержание в организме человека, % (масс)  | 3,1  | 0,95                             | 1·10 <sup>-6</sup>                               | 10 <sup>-6</sup>                                 | 10 <sup>-5</sup>   |
| Содержание в земной коре, %                | 1,9·10 <sup>-3</sup>                                   | 8·10 <sup>-2</sup>               | 1,7·10 <sup>-4</sup>                             | 5·10 <sup>-5</sup>                               | 9·10 <sup>-7</sup>   |

В ряду элементов N–P–As–Sb–Bi происходит монотонное увеличение радиуса атома, уменьшение энергии ионизации, следовательно, увеличение восстановительных свойств.

N и P – электронные аналоги, но у атома фосфора появляется вакантный  $3d$ -подуровень, что обуславливает возможность промотирования одного  $3s$ -электрона с образованием пентавалентного состояния, что отсутствует у азота. As, Sb, Bi, имеющие заполненные  $(n-1)$   $d$ -подуровни (Bi – еще и  $(n-2)$   $f$ -подуровень), вакантные  $nd$ -подуровни, являются полными электронными аналогами, отличающимися от N и P, поэтому их выделяют в подгруппу мышьяка.

При переходе от P к Bi стабильность степени окисления +3 возрастает, а +5 – уменьшается, что объясняется эффектом проникновения  $6s$ - $e$  под двойной экран  $4f^{14}$ - $5d^{10}$ -орбиталей. Стабильность степени окисления –3 в группе уменьшается настолько, что для висмута оно вообще неизвестно, что характеризует висмут как металл, а мышьяк и сурьму как полуметаллы (металлоиды). Азот и фосфор – типичные неметаллы.

### Изменения свойств соединений элементов в VA-группе

| Свойства  | Характер изменений  |
|---|---|
| Восстановительные   | Так как стабильность степени окисления –3 уменьшается, то в ряду $\text{NH}_3\text{--PH}_3\text{--AsH}_3\text{--SbH}_3$ восстановительная способность увеличивается   |
| Окислительные   | Соединения, содержащие $\text{N}^{+5}$ – сильные окислители. Для фосфора состояние $\text{P}^{+5}$ устойчиво, поэтому его соединения не проявляют окислительных свойств. В ряду $\text{As}^{+5}\text{--Sb}^{+5}\text{--Bi}^{+5}$ – стабильность производных сильно уменьшается, поэтому окислительные свойства возрастают   |
| Окислительно-восстановительная двойственность (ОВ-двойственность) | Соединения, содержащие атом «N» в промежуточных степенях окисления, проявляют ОВ-двойственность. Все производные фосфора, содержащие атом фосфора в степенях окисления меньше +5, проявляют только восстановительные свойства. В ряду $\text{As}^{+3}\text{--Sb}^{+3}\text{--Bi}^{+3}$ увеличивается стабильность соединений, поэтому в этом направлении уменьшаются восстановительные свойства; для производных $\text{Bi}^{+3}$ восстановительная способность вообще нехарактерна   |
| Кислотно-основные свойства  | В ряду $\text{HNO}_2\text{--H}_3\text{PO}_3\text{--H}_3\text{AsO}_3\text{--Sb(OH)}_3\text{--Bi(OH)}_3$ уменьшаются кислотные, увеличиваются основные свойства. Последние три гидроксида амфотерны, но у $\text{H}_3\text{AsO}_3$ сильно преобладает кислотный характер, а у $\text{Bi(OH)}_3$ – основной.<br>При повышении степени окисления элемента основные свойства ослабевают, а кислотные увеличиваются. В ряду гидроксидов $\text{HNO}_3\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_3\text{AsO}_4\text{--H[Sb(OH)}_6]$ кислотные свойства ослабевают, но все соединения являются кислотами |

$\text{N}_2$  – азот, газ без цвета и запаха, плохо растворим в воде и органических растворителях. Содержание в воздухе – 78 об%.

Электронная конфигурация молекулы  $\text{N}_2$  согласно ММО  $[\text{KK}(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2]$ , что отвечает тройной связи между атомами азота  $\text{N}\equiv\text{N}$ .

Прочность связи очень высокая, реакционная способность вследствие этого низкая. Азот не горит и не поддерживает горения других веществ, напротив, он является конечным продуктом окисления других азотсодержащих веществ.

### Химические свойства азота

| Реагенты       | Химизм процессов  | Примечание  |
|----------------|---|---|
| Окислители     | $N_2 + O_2 \xrightarrow{t} 2NO$   | Реакция идет при температуре электрических искровых разрядов (3000°C). Образующийся в атмосфере при грозовых разрядах NO легко окисляется кислородом воздуха до NO <sub>2</sub> , который при взаимодействии с водой образует кислоты, выпадающие с дождем на землю (кислотные дожди) |
| Восстановители | $6Li + N_2 = 2Li_3N$<br>$6Na + N_2 \xrightarrow{t} 2Na_3N$<br>$3Mg + N_2 \xrightarrow{t} Mg_3N_2$ | Реакции с активными металлами идут при нагревании в атмосфере чистого азота или при горении на воздухе. С Li реакция идет при н.у.  |
|                | $N_2 + 3H_2 \xrightleftharpoons[t, p, kat, Fe]{} 2NH_3$   | Реакция обратима, используется для синтеза аммиака в промышленности   |

### Получение азота

| Промышленные способы   | Лабораторные способы  |
|--|---|
| Фракционная перегонка воздуха.<br>$t_{сж}(N_2) = -196^\circ C$ | $NH_4Cl + NaNO_2 \xrightarrow{t} NaCl + N_2 + 2H_2O$<br>$2NH_3 + 3Br_2 \xrightarrow{t} 6HBr + N_2$<br>$2NH_3 + 3CuO \xrightarrow{t} N_2 + 3Cu + 3H_2O$<br>$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t} N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O$ |

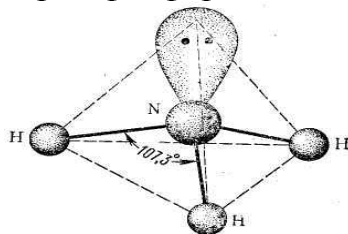
### Соединения азота

**NH<sub>3</sub>** – аммиак, бесцветный газ с резким запахом. При  $t = -33^\circ C$  сжижается, при  $t = -78^\circ C$  – затвердевает. За счет наличия межмолекулярных водородных связей аммиак по сравнению с водородными соединениями других элементов VA-группы обладает отличительными свойствами:

а) хорошей растворимостью в воде (в 1 объеме воды при 293 К растворяется 700 объемов аммиака);

б) значительной теплотой испарения, поэтому используется в холодильной технике;

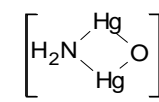
в) большой величиной диэлектрической проницаемости, поэтому является хорошим неводным растворителем для щелочных, щелочноземельных металлов, серы, фосфора, иода, многих кислот и солей.



Тип гибридизации атомных орбиталей азота –  $sp^3$ , строение пирамидальное. На одной из гибридных орбиталей находится неподеленная электронная пара, за счет которой атом азота образует связь по донорно-акцепторному механизму.

### Химические свойства аммиака

| Реагенты         | Химизм процессов  | Примечание   |
|------------------|---|--|
| H <sub>2</sub> O | $NH_3 + H_2O \xrightleftharpoons[K=10^{-5}]{K=0,2} NH_3 \cdot H_2O \xrightleftharpoons{} NH_4^+ + OH^-$ | За счет водородных связей образуется преимущественно NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O. NH <sub>4</sub> OH не существует как химически индивидуальное соединение |
| Кислоты          | $NH_3 + HCl = NH_4Cl$<br>$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$   | За счет неподеленной электронной пары азот образует по донорно-акцепторному  |

|   |   |  |
|---|---|--|
|   | $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NH}_4\text{HSO}_4$   | механизму связь с протоном, т.е. проявляет основные свойства   |
| Окислители  | $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$<br>$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow{t, Pt} 2\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$<br>$2\text{NH}_3 + 3\text{F}_2 \xrightarrow{t} \text{N}_2 + 6\text{HF}$<br>$8\text{NH}_3(\text{изб.}) + 3\text{F}_2 \xrightarrow{t} \text{N}_2 + 6\text{NH}_4\text{F}$<br>$3\text{CuO} + 2\text{NH}_3 \xrightarrow{t} 3\text{Cu} + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  | За счет низкой степени окисления атома азота, равной $-3$ , $\text{NH}_3$ проявляет восстановительные свойства   |
| Активные металлы  | $2\text{NH}_3 + 2\text{Na} \xrightarrow{t} 2\text{NaNH}_2 + \text{H}_2$<br>амид<br>$2\text{NH}_3 + 2\text{Na} = 2\text{Na}_2\text{NH} + \text{H}_2$<br>имид<br>$2\text{NH}_3 + 6\text{Na} = 2\text{Na}_3\text{N} + 3\text{H}_2$<br>нитрид   | За счет атома водорода аммиак проявляет окислительные свойства, которые можно рассматривать и как кислотные  |
| Комплексообразователи                                       | $\text{Zn}^{+2} + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Ni}^{+2} + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Ag}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} =$<br>$2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} =$<br>$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ | За счет неподелённой электронной пары на гибридной $sp^3$ -орбитали атом азота может образовывать с катионами металлов прочные аммиачные комплексы, растворяя за счет этого нерастворимые оксиды, гидроксиды и соли металлов. $\text{NH}_3$ – лиганд монодентатный |
| Реактив Несслера<br>$\text{K}_2[\text{HgI}_2] + \text{KOH}$ | $\text{NH}_3 + 2\text{K}_2[\text{HgI}_2] + 3\text{KOH} =$<br><br>оранжево-красный осадок   | Качественная реакция на аммиак   |

### Промышленный способ получения аммиака:



Соли аммония растворимы, термически неустойчивы, причем, чем сильнее кислота, тем выше устойчивость соли, содержащей эту кислоту.

### Химические свойства

| Реагенты, условия проведения реакций | Химизм процесса   | Примечание  |
|--------------------------------------|---|---|
| $\text{H}_2\text{O}$<br>(гидролиз)   | $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$<br>$\text{pH} < 7$  | Соли аммония гидролизуются слабо, т.к. $\text{NH}_3$ – сильное основание                              |
| Нагревание                           | $\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{t} \text{NH}_3 + \text{HCl}$<br>$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \xrightarrow{t} 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$<br>$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \xrightarrow{t} 3\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$                              | Если в состав соли входит кислота, не содержащая атом-окислитель, то при разложении образуется аммиак |
|                                      | $\text{NH}_4\text{NO}_2 \xrightarrow{t} \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{NH}_4\text{NO}_3 \xrightarrow{t} \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$<br>$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \xrightarrow{t} \text{N}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ | При разложении соли, содержащей атом-окислитель, аммиачный азот окисляется                            |
|                                      | $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \xrightarrow{t}$<br>$\text{CaCl}_2 + \text{NH}_3 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (запах)  | Качественная реакция на $\text{NH}_4^+$   |

**N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>** – гидразин (диамин), бесцветная легко испаряемая токсичная жидкость с высокой диэлектрической проницаемостью. Хороший неводный ионизирующий растворитель, как и аммиак.

### Химические свойства гидразина

| Реагенты         | Химизм процессов  | Примечание   |
|------------------|---|--|
| H <sub>2</sub> O | $\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{N}_2\text{H}_6]^{2+} + 2\text{OH}^-$ $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{N}_2\text{H}_5]^+ + \text{OH}^-$ | В растворе образуются межмолекулярные водородные связи с водой. [N <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ](OH) <sub>2</sub> и [N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ]OH как индивидуальные соединения не существуют |
| Кислоты          | $\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{HCl} = \text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$ $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{HCl} = \text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$   | Основные свойства N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> слабее, чем у аммиака, поэтому соли гидразина легко гидролизуются  |
| Окислители       | $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{I}_2 = \text{N}_2 + 4\text{HI}$ $5\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{KMnO}_4 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = 4\text{MnSO}_4 + 5\text{N}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 16\text{H}_2\text{O}$  | N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> более сильный восстановитель, чем NH <sub>3</sub> , т.к. суммарная степень окисления двух атомов азота равна –4  |
| Восстановители   | $2\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{Na} = 2\text{N}_2\text{H}_3\text{Na} + \text{H}_2$  | Окислительные свойства N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> можно рассматривать как кислотные, которые выражены сильнее, чем у аммиака  |

### Получение гидразина



Гидразин получают при осторожном окислении аммиака мягким окислителем. NH<sub>2</sub>OH – гидроксиламин – бесцветное кристаллическое вещество (t<sub>пл</sub> = 33°C), термически нестойкое, при 1000°C взрывается.

### Химические свойства гидроксилamina

| Реагенты, условия проведения реакций | Химизм процессов   | Примечание   |
|--------------------------------------|--|--|
| H <sub>2</sub> O                     | $\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{N}:\cdots\text{H}-\text{O} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{H} \end{array} \rightleftharpoons [\text{NH}_3\text{OH}]^+ + \text{OH}^-$ | В растворе образует межмолекулярные водородные связи с водой   |
| Кислоты                              | $\text{NH}_2\text{OH} + \text{HCl} = [\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$ $2\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = [\text{NH}_3\text{OH}]_2\text{SO}_4$  | Основные свойства NH <sub>2</sub> OH ниже, чем у NH <sub>3</sub> и N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , поэтому соли хорошо гидролизуются       |
| Окислители                           | $2\text{NH}_2\text{OH} + \text{I}_2 + 2\text{KOH} = \text{N}_2 + 2\text{KI} + 4\text{H}_2\text{O}$   | NH <sub>2</sub> OH за счет промежуточной степени окисления атома азота, равной –1, проявляет окислительно-восстановительную двойственность |
| Восстановители                       | $2\text{NH}_2\text{OH} + 4\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$   | Окислительные свойства проявляются преимущественно в кислой среде  |
| Нагревание                           | $3\text{NH}_2\text{OH} = \text{NH}_3 + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$   | При нагревании легко разлагается по типу диспропорцио-   |

В лаборатории  $\text{NH}_2\text{OH}$  получают восстановлением азотной кислоты атомарным водородом:  $\text{HNO}_3 + 6[\text{H}] = \text{NH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{N}_2\text{O}$  – оксид азота (I) (веселящий газ).

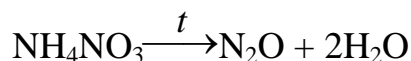
Строение:  $\text{N}\equiv\text{N}^+-\text{O}^-$ .

Бесцветный газ со слабым приятным запахом и сладковатым вкусом. Мало растворяется в воде, не реагирует с ней. Индифферентный оксид.

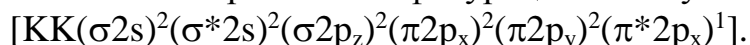
### Химические свойства

| Реагенты, условия проведения | Химизм процессов  | Примечание  |
|------------------------------|---|---|
| Восстановители               | $\text{Cu} + \text{N}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{CuO} + \text{N}_2$<br>$\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$<br>$\text{C} + \text{N}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{CO} + \text{N}_2$<br>$\text{S} + 2\text{N}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{SO}_2 + 2\text{N}_2$ | При комнатной температуре реакционная способность низкая, при нагревании проявляет сильные окислительные свойства                         |
| Окислители                   | $5\text{N}_2\text{O} + 8\text{KMnO}_4 + 7\text{H}_2\text{SO}_4 =$<br>$3\text{MnSO}_4 + 5\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 +$<br>$4\text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$   | Восстановительные свойства проявляет при взаимодействии с сильными окислителями   |
| Нагревание                   | $2\text{N}_2\text{O} \xrightarrow{t} 2\text{N}_2 + \text{O}_2$<br>$2\text{N}_2\text{O} \xrightarrow{t} 2\text{NO} + \text{N}_2$   | При нагревании до $700^\circ\text{C}$ одновременно с реакцией разложения по внутримолекулярному типу происходит его диспропорционирование |

В лаборатории  $\text{N}_2\text{O}$  получают разложением нитрита аммония при нагревании:



$\text{NO}$  – оксид азота (II) – бесцветный газ, без запаха, мало растворим в воде, токсичен. Согласно ММО электронная конфигурация молекулы  $\text{NO}$ :



Порядок связи равен 2,5, поэтому структурную формулу можно изобразить следующим образом:

Молекула содержит неспаренный электрон, поэтому является малой активности неорганическим радикалом.

### Химические свойства оксида азота

| Реагенты, условия проведения | Химизм процессов  | Примечание   |
|------------------------------|---|--|
| Окислители                   | $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$                  | Реакция идет очень легко, поэтому $\text{NO}$ используется в качестве катализатора             |
|                              | $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$                 | Нитрозилгалогениды легко отщепляют атом хлора, за счет которого являются сильными окислителями |
|                              | $10\text{NO} + 6\text{KMnO}_4 + 9\text{H}_2\text{SO}_4 =$ | Сильными окислителями $\text{NO}$  |

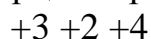


|                        |  |   |
|------------------------|--|---|
|                        | $10\text{HNO}_3 + 6\text{MnSO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$   | окисляется до $\text{HNO}_3$  |
| Восстановители         | $2\text{NO} + 2\text{H}_2 \xrightarrow{t, \text{кат}} \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$<br>$2\text{NO} + 2\text{Cu} \xrightarrow{t} \text{N}_2 + 2\text{CuO}$<br>$4\text{NO} + \text{CH}_4 \xrightarrow{t, \text{кат}}$<br>$2\text{N}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$<br>$2\text{NO} + \text{SO}_2 \xrightarrow{t} \text{N}_2\text{O} + \text{SO}_3$<br>$\text{NO} + 3\text{CrCl}_2 + 3\text{HCl} = \text{NH}_2\text{OH} + 3\text{CrCl}_3$<br>$\text{NO} + 5\text{CrCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 5\text{CrOHCl}_2 + \text{NH}_3$ | В зависимости от активности восстановителей и условий NO может восстанавливаться до $\text{N}_2\text{O}$ , $\text{N}_2$ , $\text{NH}_2\text{OH}$ и $\text{NH}_3$ . Каталитическое восстановление метаном NO до $\text{N}_2$ используется для количественного определения NO путем измерения объема выделившегося азота, а также для очистки нитрозных газов |
| Щелочи                 | $4\text{NO} + 2\text{NaOH} = \text{N}_2\text{O} + 2\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$<br>$6\text{NO} + 4\text{NaOH} = \text{N}_2 + 4\text{NaNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  | В растворах щелочей NO диспропорционирует по двум параллельным направлениям, хотя является несолеобразующим оксидом   |
| Комплексные соединения | $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 + \text{NO} =$<br>$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   | Образование нитрозильного комплекса бурого цвета является качественной реакцией на NO   |

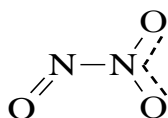
### Получение NO

| Способы      | Химизм процессов  | Примечание   |
|--------------|---|--|
| Промышленный | $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow{\text{кат}}$<br>$4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$                   | Окисление аммиака происходит на платиновом или железованадиевом катализаторе |
| Лабораторный | $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \text{разб.} =$<br>$3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ | Разбавленной азотной кислотой действуют на медные стружки                    |

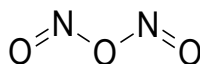
$\text{N}_2\text{O}_3$  – оксид азота(III). Существует в твердом состоянии при температуре ниже  $-100^\circ\text{C}$ . При других температурах практически не существует, т.к. в жидком и парообразном состояниях в значительной степени диссоциирован за счет диспропорционирования:



Существует  $\text{N}_2\text{O}_3$  в виде двух форм



несимметричная форма  
(стабильная)

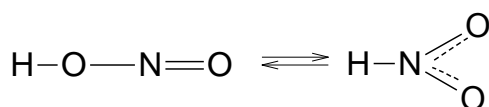


симметричная форма  
(нестабильная)

$\text{N}_2\text{O}_3$  – кислотный оксид, ему соответствует азотистая кислота.

$\text{HNO}_2$  – азотистая кислота существует только в растворах.

Для нее известны две таутомерные формы:



I форма

II форма

I форму содержат нитриты активных металлов, II форму – нитриты тяжелых металлов.

$\text{HNO}_2$  – амфолит с более сильно выраженной кислотной функцией. В ее водных растворах существуют равновесия:



**Нитрозил** (нитрозоний)  $\text{NO}^+$  изоэлектронен молекуле  $\text{N}_2$ , очень устойчив. Производные азотистой кислоты, отвечающие ее основной функции, называются нитрозильными, например, нитрозилгалогениды  $\text{NOHal}$ .

Соли азотистой кислоты – нитриты, как и азотистая кислота, проявляют окислительно-восстановительную двойственность.

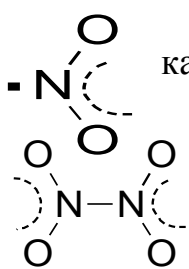
### Химические свойства азотистой кислоты и нитритов

| Реагенты, условия проведения реакций | Химизм процессов   | Примечание   |
|--------------------------------------|--|--|
| Восстановители                       | $2\text{HNO}_2 + 2\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$<br>$2\text{NO} + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$<br>$2\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$<br>$2\text{NO} + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ | Окислительные свойства для этих соединений более характерны  |
| Окислители                           | $\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$<br>$5\text{HNO}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 =$<br>$\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + 5\text{HNO}_3$   | $\text{HNO}_2$ и нитриты проявляют восстановительные свойства при взаимодействии только с сильными окислителями  |
| Нагревание                           | $3\text{HNO}_2 \xrightarrow{t} 2\text{NO} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Cu}(\text{NO}_2)_2 \xrightarrow{t} \text{CuO} + \text{NO} + \text{NO}_2$<br>$\text{NH}_4\text{NO}_2 \xrightarrow{t} \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$                               | Разложение идет по типу реакций диспропорционирования. Нитриты устойчивее, чем $\text{HNO}_2$ , но при нагревании разлагаются кроме нитритов щелочных металлов |
| Щелочи                               | $\text{HNO}_2 + \text{NaOH} = \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  | Проявление кислотных свойств   |
| Кислоты                              | $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NOHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$<br>$\text{NO}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_2 + \text{H}^+$   | Проявление основных свойств. Нитрозильные соединения можно получить только в неводных растворах, т.к. в водных растворах они гидролизуются                     |

### Получение оксида азота(III) и азотистой кислоты

| Получение              | Химизм процессов   | Примечание   |
|------------------------|--|--|
| $\text{N}_2\text{O}_3$ | $\text{NO} + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_3$                                   | Охлаждение эквимольных количеств $\text{NO}$ и $\text{NO}_2$   |
|                        | $2\text{HNO}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 = 2\text{HAsO}_3 + \text{NO} + \text{NO}_2$ | Равномерный ток смеси нужного состава получают при взаимодействии 50%-ной $\text{HNO}_3$ с $\text{As}_2\text{O}_3$ |
| $\text{HNO}_2$         | $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_2$                     | Растворение равных объемов $\text{NO}$ и $\text{NO}_2$ в воде  |
|                        | $\text{AgNO}_2 + \text{HCl} = \text{AgCl} + \text{HNO}_2$                          | Вытеснение ее более сильной кислотой из соли   |

$\text{NO}_2$  – оксид азота (IV) – красно-бурый ядовитый газ с резким запахом.



Валентность азота равна III, парамагнитен, неорганический радикал, поэтому легко димеризуется:



Валентность азота равна IV, диамагнитен, бесцветное кристаллическое вещество

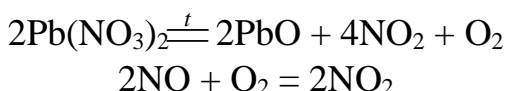
### Химические свойства NO<sub>2</sub>

| Реагенты, условия проведения реакций | Химизм процессов   | Примечание  |
|--------------------------------------|--|---|
| Восстановители                       | $\text{C} + 2\text{NO}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{NO}$<br>$\text{S} + 2\text{NO}_2 = \text{SO}_2 + 2\text{NO}$                                       | NO <sub>2</sub> – сильный окислитель: в нем горят фосфор, сера, уголь   |
| Окислители                           | $4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$  | Восстановительные свойства NO <sub>2</sub> слабее, чем окислительные  |
| H <sub>2</sub> O                     | $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$<br>$3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ | При растворении в воде NO <sub>2</sub> диспропорционирует. При растворении NO <sub>2</sub> в горячей воде первоначально образующаяся HNO <sub>2</sub> диспропорционирует с образованием HNO <sub>3</sub> и NO |
| Нагревание                           | $2\text{NO}_2 \xrightarrow{t} 2\text{NO} + \text{O}_2$<br>$2\text{NO}_2 \xrightarrow{t} \text{N}_2 + \text{O}_2$                                   | Выше 150°C NO <sub>2</sub> разлагается на NO и O <sub>2</sub> , а при 600°C разлагается полностью   |

В лаборатории NO<sub>2</sub> получают действием конц. HNO<sub>3</sub> на медные стружки



или разложением нитратов



N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – оксид азота (V) – белое кристаллическое вещество. Молекулярную структуру имеет только в газообразном состоянии. В твердом состоянии образован ионами NO<sub>2</sub><sup>+</sup> и NO<sub>3</sub><sup>+</sup>.

Валентность атома азота равна IV. Кислотный оксид, при взаимодействии с водой образует азотную кислоту.

HNO<sub>3</sub> – азотная кислота – бесцветная летучая жидкость. При хранении на свету разлагается согласно уравнению реакции:  $4\text{HNO}_3 = 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ , поэтому концентрированный раствор HNO<sub>3</sub> окрашен в красноватый цвет за счет NO<sub>2</sub>. Степень окисления атома азота равна +5, а валентность – IV.

Соли азотной кислоты – нитраты, являются в кислых растворах более слабыми окислителями, чем азотная кислота, а в нейтральных растворах вообще не обладают окислительными свойствами.

### Химические свойства азотной кислоты и нитратов

| Реагенты, условия проведения реакций | Реагенты, условия проведения реакций  | Реагенты, условия проведения реакций  |
|--------------------------------------|---|---|
| Неметаллы                            | $\text{S} + 6\text{HNO}_3(\text{конц.}) = \text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{C} + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) =$ | HNO <sub>3</sub> – сильный окислитель, поэтому многие неметаллы окисляет до высшей степени окисления. |

|   |   |  |
|---|---|--|
|   | $\text{CO}_2 + 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$<br>$3\text{P} + 5\text{HNO}_3(\text{разб.}) + 2\text{H}_2\text{O} =$<br>$3\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{NO}$  | При этом концентрированная $\text{HNO}_3$ восстанавливается до $\text{NO}_2$ , а разбавленная – до $\text{NO}$   |
| Неактивные металлы (Cu, Hg, Ag и др.)                         | $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) =$<br>$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$<br>$3\text{Ag} + 4\text{HNO}_3(\text{разб.}) =$<br>$3\text{AgNO}_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$  | Реакции с разбавленной $\text{HNO}_3$ идут более интенсивно ( $\varphi^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = +0,96 \text{ В}$ ), чем с конц. $\text{HNO}_3$ ( $\varphi^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = +0,8 \text{ В}$ )   |
| Металлы средней активности (Fe, Cd, Ni, Sn)                   | $\text{Fe} + 4\text{HNO}_3(\text{разб.}) =$<br>$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$<br>$8\text{Fe} + 30\text{HNO}_3(\text{оч. разб.}) =$<br>$8\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NH}_4\text{NO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$   | Fe, Cr, Al, Co, Ni на холоду пассивируются концентрированной $\text{HNO}_3$ . Разбавленную $\text{HNO}_3$ они восстанавливают до $\text{NO}$ , а очень разбавленную – до $\text{NH}_3$ ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ).   |
| Активные металлы (Zn, Mg, щелочные, щелочноземельные металлы) | $4\text{Mg} + 10\text{HNO}_3(\text{конц.}) =$<br>$4\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$<br>$8\text{Na} + 10\text{HNO}_3(\text{разб.}) =$<br>$8\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$   | Концентрированная $\text{HNO}_3$ восстанавливается до $\text{N}_2\text{O}$ , а разбавленная – до $\text{NH}_3$ ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )  |
| Соли  | $\text{PbS} + 8\text{HNO}_3(\text{конц.}) =$<br>$\text{PbSO}_4 + 8\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$<br>$3\text{Cu}_2\text{S} + 22\text{HNO}_3(\text{разб.}) =$<br>$6\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 10\text{NO} + 8\text{H}_2\text{O}$   | $\text{HNO}_3$ растворяет сульфиды некоторых металлов, которые не взаимодействуют с другими кислотами  |
| Нагревание  | $2\text{MeNO}_3 \xrightarrow{t} 2\text{MeNO}_2 + \text{O}_2$ (1)<br>$2\text{Me}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{t} 2\text{MeO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ (2)<br>$2\text{MeNO}_3 \xrightarrow{t} 2\text{Me} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$ (3)<br>$\text{NH}_4\text{NO}_3 \xrightarrow{t} \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ (4) | По схеме (1) разлагаются нитраты металлов, стоящих в ряду напряжений от Li до Mg; по схеме (2) – от Mg до Cu, а по схеме (3) – $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{AgNO}_3$  |
| Благородные металлы (Au, Pt)                                  | $\text{HNO}_3 + 3\text{HCl} = \text{Cl}_2 + \text{NOCl} + 2\text{H}_2\text{O}$<br>$2\text{NOCl} = 2\text{NO} + \text{Cl}_2$<br>$\text{Au} + \text{HNO}_3 + 3\text{HCl} =$<br>$\text{AuCl}_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{AuCl}_3 + \text{NOCl} = \text{NO}[\text{AuCl}_4]$  | Au, Os, Ir, Ta, W не растворяются в $\text{HNO}_3$ , но растворяются в «царской водке»: смеси из 1 объема конц. $\text{HNO}_3$ и 3-4 объемов конц. $\text{HCl}$ . Выделяющийся при их взаимодействии хлористый нитрозил ( $\text{NOCl}$ ) разлагается с образованием атомарного хлора, который и окисляет золото. Благодаря комплексообразованию эта реакция становится термодинамически возможной |

### Получение $\text{HNO}_3$ и $\text{N}_2\text{O}_5$

| Химизм процессов  | Примечание                                    |
|---|---|
| $6\text{NO}_2 + \text{O}_3 = 3\text{N}_2\text{O}_5$   | Окисление проводят только озоном              |
| $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow{t, \text{Pt}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$<br>$2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$<br>$4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$ | Промышленный способ получения азотной кислоты |

|  |   |
|--|---|
| $2\text{NaNO}_3_{\text{ТВ}} + \text{H}_2\text{SO}_4_{\text{КОНЦ.}} \xrightarrow{t} 2\text{HNO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ | Лабораторный способ получения азотной кислоты |
|--|---|

## Фосфор

### Аллотропные модификации

| Название модификации        | Свойства  |
|-----------------------------|---|
| Белый фосфор P <sub>4</sub> | Молекулярная тетраэдрическая кристаллическая решетка. Межмолекулярное взаимодействие слабое, поэтому летуч, легко режется ножом, растворяется в неполярных растворителях (например, CS <sub>2</sub> ), реакционноспособен, токсичен. Диэлектрик |
| Красный фосфор              | Полимерное вещество, нерастворимое в сероуглероде, менее реакционноспособен и менее токсичен, чем белый фосфор. Диэлектрик  |
| Черный фосфор               | Имеет слоистую кристаллическую структуру, напоминает графит. Каждый атом фосфора связан ковалентными связями с тремя атомами: двумя связями внутри слоя, одной – с атомом фосфора соседнего слоя. Наименее реакционноспособен, полупроводник    |

### Химические свойства фосфора

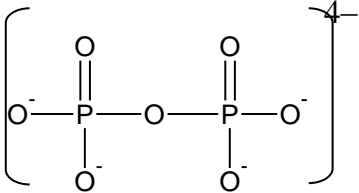
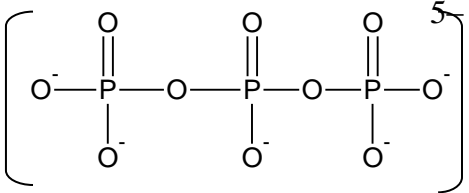
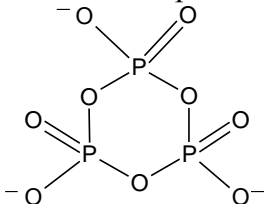
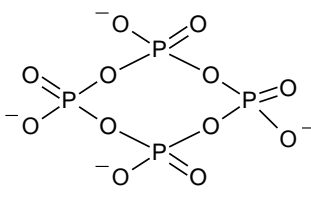
| Реагенты       | Химизм процессов   | Примечание  |
|----------------|--|---|
| Окислители     | $4\text{P} + 3\text{O}_2 = 2\text{P}_2\text{O}_3$<br>$4\text{P} + 5\text{O}_2 = 2\text{P}_2\text{O}_5$<br>$2\text{P} + 5\text{Cl}_2 = 2\text{PCl}_5$<br>$2\text{P} + 3\text{S} = \text{P}_2\text{S}_3$<br>$\text{P} + 5\text{HNO}_3(\text{к}) = \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$<br>$2\text{P} + 5\text{H}_2\text{SO}_4(\text{к}) = 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | Окисление на воздухе сопровождается разогреванием и свечением, поэтому белый фосфор хранят под водой, с которой он не реагирует. При недостатке окислителя образуются соединения фосфора (III), при избытке – соединения фосфора(V) |
| Восстановители | $3\text{Ca} + 2\text{P} = \text{Ca}_3\text{P}_2$<br>$\text{Ca}_3\text{P}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{PH}_3 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2$<br>$\text{Ca}_3\text{P}_2 + 6\text{HCl} = 3\text{CaCl}_2 + 2\text{PH}_3$  | Окислительную функцию фосфор проявляет только при взаимодействии с активными металлами. Образующиеся фосфиды взаимодействуют с водой и кислотами, образуя при этом фосфин. С водородом фосфор не взаимодействует                    |
| Щелочи         | $4\text{P} + 3\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{PH}_3 + 3\text{NaNH}_2\text{PO}_2$   | В растворах щелочей при нагревании фосфор диспропорционирует  |

### Получение фосфора

| Химизм процессов   | Примечание   |
|--|--|
| $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 5\text{C} + 3\text{SiO}_2 \xrightarrow{t} 3\text{CaSiO}_3 + 5\text{CO} + \text{P}_2$ | Высокотемпературное восстановление фосфора из природного фосфорсодержащего сырья коксом в присутствии песка. Образующийся парообразный |

фосфор конденсируется в холодильнике с водой с образованием твердого белого фосфора

### Соединения фосфора

|  |  |
|--|--|
| <p><math>P_2O_3</math><br/>оксид<br/>Фосфора<br/>(III)</p> | <p>Аллотропные модификации:<br/>а) твердое, легкоплавкое летучее вещество с молекулярной кристаллической решеткой, содержащей в вершинах димерные молекулы <math>P_4O_6</math>;<br/>б) полимерная модификация, имеет более высокую <math>t_{\text{плавл.}}</math>, менее реакционноспособна</p> <p>Соответствующая кислота – <math>H_3PO_3</math>. Валентность фосфора равна V, с.о. = +3. Двухосновная кислота средней силы. Бесцветное легкоплавкое хорошо растворимое в воде вещество. Соли – фосфиты</p>   |
| <p><math>P_2O_5</math><br/>оксид<br/>Фосфора<br/>(V)</p>   | <p>Аллотропные модификации:<br/>а) летучее твердое вещество с молекулярной кристаллической решеткой, содержащей в вершинах димерные молекулы <math>P_4O_{10}</math>;<br/>б) полимерная модификация более тугоплавкая, менее реакционноспособная</p> <p>Соответствующие кислоты – очень многообразны за счет различного способа соединения тетраэдрических структурных единиц <math>[PO_4]^{3-}</math> друг с другом:<br/>а) Полифосфорные кислоты образованы за счет линейного соединения <math>[PO_4]^{3-}</math> через общий атом кислорода</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p><math>H_4P_2O_7</math><br/><i>дифосфорная кислота</i><br/><i>(пирофосфорная)</i></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><math>H_5P_3O_{10}</math><br/><i>трифосфорная кислота</i></p> </div> </div> <p>Полифосфорные кислоты могут содержать от 2 до 10 атомов фосфора</p> |
|  | <p>б) Полиметафосфорные кислоты образованы за счет соединения в цикл через две общие вершины</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p><math>H_3P_3O_9</math><br/><i>триметафосфорная</i></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><math>H_4P_4O_{12}</math><br/><i>тетраметафосфорная</i></p> </div> </div> <p><math>(HPO_3)_n</math>, где <math>n \geq 3</math> – общая формула полиметафосфорных кислот. Часто обозначают общим названием метафосфорная кислота <math>HPO_3</math></p>  |

### Постадийная гидратация $P_4O_{10}$

| Стадии | Химизм процесса  |
|--------|--|
| I      | $P_4O_{10} + 2H_2O = (HPO_3)_4$<br>тетраметафосфорная кислота              |
| II     | $(HPO_3)_4 + H_2O = H_6P_4O_{13}$<br>тетраполифосфорная кислота            |
| III    | $H_6P_4O_{13} + H_2O = H_3PO_4 + H_5P_3O_{10}$<br>триполифосфорная кислота |
| IV     | $H_5P_3O_{10} + H_2O = H_3PO_4 + H_4P_2O_7$<br>диполифосфорная кислота     |

|   |  |
|---|--|
| V | $H_4P_2O_7 + H_2O = 2H_3PO_4$<br>ортофосфорная кислота |
|---|--|

Обратные процессы протекают при обезвоживании  $H_3PO_4$ :

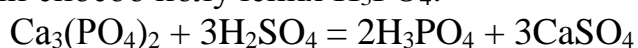


$H_3PO_4$  – ортофосфорная кислота – бесцветное легкоплавкое, расплывающееся на воздухе, хорошо растворимое в воде кристаллическое вещество. Соли – ортофосфаты или фосфаты.

### Химические свойства соединений фосфора

| Реагенты, условия проведения реакций                  | Химизм процессов   | Примечание  |
|---|--|---|
| Основания   | $P_2O_3 + nNaOH \xrightarrow{+H_2O(n=2)} 2NaH_2PO_3$<br>гидрофосфит<br>$\xrightarrow{n=4} 2Na_2HPO_3 + H_2O$<br>фосфит   | Как двухосновная кислота $H_3PO_3$ может образовывать только 2 типа солей   |
|   | $P_2O_5 + nNaOH \xrightarrow{n=6} 2Na_3PO_4 + 3H_2O$<br>фосфат<br>$\xrightarrow{n=4} 2Na_2HPO_4 + H_2O$<br>гидрофосфат<br>$\xrightarrow{+H_2O(n=2)} 2NaH_2PO_4$<br>дигидрофосфат | Как трехосновная кислота $H_3PO_4$ образует 3 типа солей  |
| Окислители  | $H_3PO_3 + Cl_2 + H_2O = H_3PO_4 + 2HCl$<br>$H_3PO_3 + HgCl_2 + H_2O = H_3PO_4 + Hg + 2HCl$  | Соединения фосфора (III) сильные восстановители. Соединения фосфора(V) не проявляют окислительных свойств, т.к. эта степень окисления устойчива |
| Нагревание  | $4H_3PO_3 \xrightarrow{t} PH_3 + 3H_3PO_4$   | $H_3PO_3$ диспропорционирует при нагревании. $H_3PO_4$ – устойчива  |
| $Ag^+$<br>(качественные реакции на фосфорные кислоты) | $PO_4^{3-} + 3Ag^+ = Ag_3PO_4$<br>желтый<br>$P_2O_7^{4-} + 4Ag^+ = Ag_4P_2O_7$<br>белый<br>$PO_3^- + Ag^+ = AgPO_3$<br>белый   | Различить кислоты можно и по реакции на белок: $H_3PO_4$ и $H_4P_2O_7$ не свертывают яичный белок, а $(HPO_3)_n$ – свертывает                   |

Экстракционный способ получения  $H_3PO_4$ :



взаимодействие фосфорсодержащего сырья с серной кислотой.

### Фосфин

$\text{PH}_3$  – бесцветный газ с неприятным запахом гнилой рыбы. Токсичен. По сравнению со своим аналогом  $\text{NH}_3$ :

- более сильный восстановитель, т.к. связь P-H менее прочная, чем N-H, а электроотрицательность атома азота соответственно больше, чем у фосфора;

- малорастворим в воде, т.к. не образует межмолекулярных водородных связей в твердом и жидком состояниях друг с другом и с молекулами воды по причине малой полярности связи P-H;

- имеет более слабые донорные свойства, поэтому может взаимодействовать только с сильными кислотами.

### Химические свойства фосфина

| Реагент              | Химизм процессов  | Примечание   |
|----------------------|---|--|
| $\text{H}_2\text{O}$ | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{PH}_2^- \Leftrightarrow \text{PH}_3 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{PH}_4^+ + \text{OH}^-$                               | В водном растворе устанавливается равновесие, так как $\text{pK}_a \approx \text{pK}_b$ , поэтому водный раствор фосфина – идеальный амфолит |
| Кислоты              | $\text{PH}_3 + \text{HI} = \text{PH}_4\text{I}$<br>$\text{PH}_3 + \text{HClO}_4 = \text{PH}_4\text{ClO}_4$  | Взаимодействует только с сильными кислотами. $\text{PH}_4\text{I}$ – самая устойчивая в твердом состоянии соль                               |
| Окислители           | $\text{PH}_3 + 2\text{O}_2 = \text{H}_3\text{PO}_4$<br>$\text{PH}_3 + 5\text{AgNO}_3 + 8\text{H}_2\text{O} = 5\text{Ag} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{HNO}_3$ | $\text{PH}_3$ восстанавливает соли неактивных металлов из растворов их солей   |

### Получение фосфина

| Химизм процессов   | Примечание   |
|--|--|
| $\text{Mg}_3\text{P}_2 + 6\text{HCl} = 3\text{MgCl}_2 + 2\text{PH}_3$<br>$\text{Na}_3\text{P}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{NaOH} + 2\text{PH}_3$ | Взаимодействие фосфидов металлов с водой и кислотами   |
| $\text{PH}_4\text{I} + \text{KOH} = \text{PH}_3 + \text{KI} + \text{H}_2\text{O}$  | Т.к. $\text{PH}_3$ – слабое основание, то соли фосфония энергично разлагаются водой и щелочными растворами |
| $4\text{P} + 3\text{KOH} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{PH}_3 + 3\text{KH}_2\text{PO}_2$  | Диспропорционирование фосфора в растворах щелочей  |

### Подгруппа мышьяка (As, Sb, Bi)

Простое вещество мышьяк, как и фосфор, имеет несколько аллотропных форм. При быстром охлаждении мышьяка образуется неустойчивая неметаллическая модификация – желтый мышьяк, изоморфный белому фосфору. При освещении или слабом нагревании эта модификация переходит в металлическую модификацию – серый мышьяк. Неметаллическая модификация сурьмы еще менее устойчива, чем желтый мышьяк. Для висмута неметаллическая модификация неизвестна.



### Химические свойства простых веществ

| Реагенты | Химизм процессов  | Примечание   |
|----------|---|--|
| Кислород | $4Э + 3O_2 = 2Э_2O_3$<br>Где Э – As, Sb, Bi   | В сухой атмосфере окисляется только мышьяк, при нагревании на воздухе все элементы образуют $Э_2O_3$   |
|          | $4As + 5O_2 = 2As_2O_5$<br>$2Sb + 2O_2 = Sb_2O_4$<br>$4Bi + 3O_2 = 2Bi_2O_3$  | В атмосфере чистого кислорода все элементы образуют оксиды различного состава  |
| $HNO_3$  | $As + 5HNO_3(\text{конц.}) = H_3AsO_4 + 5NO_2 + H_2O$<br>ортомышьяковая кислота<br>$3Sb + 5HNO_3(\text{к}) = 3HSbO_3 + 5NO + H_2O$<br>метасурьмяная кислота<br>$2Sb + 6HNO_3(\text{разб.}) = Sb_2O_3 + 6NO_2 + 3H_2O$<br>$Bi + 6HNO_3(\text{к}) = Bi(NO_3)_3 + 3NO_2 + 3H_2O$ | Для As одинаково характерны степени окисления +3 и +5, для Sb – в большей степени +3, а для Bi в основном +3, что и проявляется при взаимодействии с $HNO_3$ . С HCl и разбавленной $H_2SO_4$ эти элементы не взаимодействуют, т.к. стоят после водорода в ряду напряжений |
| Щелочи   | $4As + 12NaOH + 5O_2 \xrightarrow[t \text{ сплавление}]{} 4Na_3AsO_4 + 6H_2O$   | С растворами щелочей мышьяк и его аналоги не взаимодействуют. Sb и Bi устойчивы и к расплавам щелочей. As может спекаться с расплавами щелочей в присутствии кислорода воздуха   |

### Соединения элементов подгруппы мышьяка(III)

$As_2O_3$  | возрастание устойчивости соединений со степенью окисления +3,  
 $Sb_2O_3$  | уменьшение восстановительных свойств,  
 $Bi_2O_3$  ↓ возрастание основных свойств.

| Оксиды   | Гидроксиды  | Примечание   |
|--|---|--|
| $As_2O_3$<br>оксид мышьяка(III) – амфотерен с преобладанием кислотных свойств, хорошо растворим в воде | $HAsO_2$<br>метамышьяковистая кислота             | Слабая кислота, преобладают кислотные свойства. Соли – метаарсениты                          |
|  | $H_3AsO_3$<br>ортомышьяковистая кислота           | Известна только в растворе, основная функция слабее кислотной. Соли – ортоарсениты           |
| $Sb_2O_3$<br>оксид сурьмы(III), амфотерен, нерастворим в воде  | $Sb_2O_3 \cdot xH_2O$<br>или упрощенно $Sb(OH)_3$ | Амфотерен. Существует в виде гидратных форм с переменным содержанием воды. Соли – антимониты |
| $Bi_2O_3$ , нерастворим в воде   | $Bi(OH)_3$  | Практически неамфотерен, преобладают основные свойства                                       |

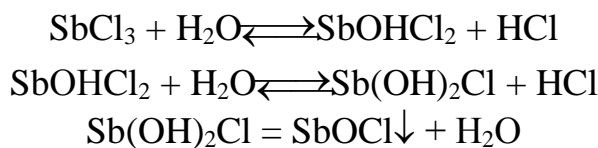
### Химические свойства соединений элементов подгруппы мышьяка (III)

| Реагенты                 | Химизм процессов  | Примечание   |
|--------------------------|---|--|
| Кислоты                  | $\text{HAsO}_2 + 3\text{HCl}(\text{к}) = \text{AsCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$   | Проявление слабых основных свойств. Реакция используется для определения $\text{As}^{3+}$  |
|                          | $\text{Sb}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} = \text{SbCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  | Соли $\text{Sb}^{+3}$ существуют только в сильноокислых средах   |
|                          | $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{HNO}_3 = 2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$   | $\text{Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}(\text{OH})_3$ хорошо растворимы в кислотах  |
| Щелочи                   | $3\text{NaOH} + \text{As}(\text{OH})_3 =$<br>$\text{Na}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Sb}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH} =$<br>$\text{Na}_3[\text{Sb}(\text{OH})_6]$<br>$\text{Sb}(\text{OH})_3 + \text{NaOH}(\text{расплав}) \xrightarrow{t}$<br>$\text{NaSbO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$<br>метаантимониты  | $\text{Bi}(\text{OH})_3$ лишь незначительно растворяется в очень концентрированных растворах щелочей   |
| Соли ( $\text{AgNO}_3$ ) | $3\text{AgNO}_3 + \text{H}_3\text{AsO}_3 =$<br>$\text{Ag}_3\text{AsO}_3 + 3\text{HNO}_3$  | Качественная реакция на арсенат-ион: выпадает осадок желтого цвета, который растворим в азотной кислоте и конц. растворе аммиака   |
| Окислители               | $\text{HAsO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} =$<br>$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{HI}$<br>$3\text{AsO}_3 + 4\text{HNO}_3 + 7\text{H}_2\text{O} =$<br>$6\text{H}_3\text{AsO}_4 + 4\text{NO}$<br>$\text{Sb}_2\text{S}_3 + 2(\text{NH}_4)_2\text{S}_2 =$<br>$\text{Sb}_2\text{S}_5 + 2(\text{NH}_4)_2\text{S}$<br>$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{NaOH} + 2\text{Cl}_2 =$<br>$2\text{NaBiO}_3 + 4\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ | Соединения $\text{As} (+3)$ – сильные восстановители преимущественно в нейтральной и щелочной средах. В кислой среде окисляются только сильными окислителями. Производные $\text{Sb} (+3)$ в щелочной среде могут быть окислены до $\text{Sb} (+5)$ . Соединения $\text{Bi} (+3)$ могут быть окислены в кипящем концентрированном растворе щелочи действием сильных окислителей  |
| Восстановители           | $\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{Zn} + 6\text{HCl} =$<br>$\text{AsH}_3 + 3\text{ZnCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$<br>$2\text{AsH}_3 \xrightarrow{t} 2\text{As} + 3\text{H}_2$  | Качественная реакция на мышьяк – реакция Марша. В исследуемый раствор добавляют цинк и $\text{HCl}$ . Выделяющийся при этом водород восстанавливает соединения мышьяка до арсина, который при нагревании разлагается с образованием на стенках стеклянной трубки блестящего налета мышьяка («мышьяковое зеркало»). Аналогично проверяют наличие сурьмы. «Мышьяковое зеркало» можно отличить от «сурьяного зеркала» действием сильных окислителей: $\text{As}$ растворяется с образованием $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , а $\text{Sb}$ переходит в белый осадок $x\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ |

### Соли $\text{Bi} (+3)$ и $\text{Sb} (+3)$

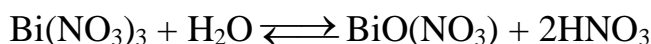
Так как  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  и  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  – слабые основания, то их соли подвергаются сильному гидролизу.

Так, например, соли  $\text{Sb} (+3)$  существуют только в сильноокислых растворах, а при разбавлении водой выпадает осадок  $\text{SbOCl}$ , образующийся за счет гидролиза:



хлорид антимонила

Соли  $\text{Bi} (+3)$  гидролизуются слабее, чем  $\text{Sb} (+3)$ , также с образованием оксосоли нитрата висмута



Таким образом, для производных  $\text{Sb}^{+3}$  и  $\text{Bi}^{+3}$  характерно отщепление воды в процессе гидролиза с образованием оксосолей.

### Соединения элементов подгруппы мышьяка(V)

$\text{As}_2\text{O}_5$  | уменьшение устойчивости соединений со степенью окисления +5,  
 $\text{Sb}_2\text{O}_5$  | возрастание окислительных свойств,  
 $\text{Bi}_2\text{O}_5$  ↓ уменьшение кислотных свойств.

| Оксиды  | Гидроксиды  | Примечание  |
|---|---|---|
| $\text{As}_2\text{O}_5$<br>кислотный оксид, хорошо растворим в воде | $\text{H}_3\text{AsO}_4$<br>ортомышьяковая кислота                | Кислота средней силы, может быть выделена в чистом виде. Соли – ортоарсенаты  |
| $\text{Sb}_2\text{O}_5$<br>кислотный оксид, в воде нерастворим      | $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$<br>Гексагидросурьмяная кислота | Из растворов стибатов при обработке сильной кислотой выпадает осадок переменного состава $x\text{Sb}_2\text{O}_5y\text{H}_2\text{O}$ . Соли стибаты являются производными слабой кислоты $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ |
| $\text{Bi}_2\text{O}_5$ , неустойчив, в воде нерастворим            | $\text{HBiO}_3$<br>метависмутная кислота                          | Слабая кислота, в свободном состоянии неизвестна, ее соли можно получить при действии на соединения $\text{Bi}^{+3}$ сильных окислителей в жестких условиях   |

### Химические свойства элементов подгруппы мышьяка (V)

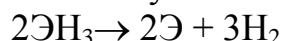
| Реагенты                            | Химизм процессов   | Примечание   |
|-------------------------------------|--|--|
| Вода                                | $\text{As}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_4$   | Реакция идет легко с образованием ортомышьяковой кислоты   |
| Основания                           | $\text{As}_2\text{O}_5 + 6\text{NaOH} = 2\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Sb}_2\text{O}_5 + 6\text{NaOH} = 2\text{Na}_3\text{SbO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ | Реакции идут легко с образованием арсенатов и стибатов   |
| Соли:<br>растворимые соли серебра,  | $3\text{Ag}^+ + \text{AsO}_4^{3-} = \text{Ag}_3\text{AsO}_4$   | Качественная реакция на арсенат-ион; выпадает растворимый в азотной кислоте осадок, имеющий окраску «кофе с молоком» |
| растворимые соли бария молибдат ам- | $3\text{Ba}^{2+} + 2\text{AsO}_4^{3-} = \text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2\downarrow$   | Качественная реакция на $\text{AsO}_4^{3-}$ ; образуется белый осадок арсената бария                                 |

|                |  |  |
|----------------|--|--|
| МОНИЯ          | $2\text{AsO}_4^{3-} + 3\text{NH}_4^+ + 12\text{MoO}_4^{2-} + 24\text{H}^+ \xrightarrow{t} (\text{NH}_4)_3[\text{AsO}_4(\text{MoO}_3)_{12}] + 12\text{H}_2\text{O}$ | Качественная реакция на $\text{AsO}_4^{3-}$ ; образуется в азотнокислой среде желтый кристаллический осадок аммонийной соли мышьякомolibденовой кислоты                |
| Восстановители | $\text{Sb}_2\text{O}_5 + 10\text{HCl} = 2\text{SbCl}_2 + 2\text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$   | Сильный окислитель в кислой среде  |
|                | $4\text{MnSO}_4 + 10\text{KBiO}_3 + 14\text{H}_2\text{SO}_4 = 4\text{KMnO}_4 + 5\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 14\text{H}_2\text{O}$        | Соединения $\text{Bi}^{+5}$ очень сильные окислители. Реакция протекает легко, несмотря на то, что $\text{MnO}_4^-$ сам является энергичным окислителем в кислой среде |

### 3) Соединения элементов подгруппы мышьяка со степенью окисления (-

$\text{AsH}_3$  – арсин,  $\text{SbH}_3$  – стибин,  $\text{BiH}_3$  – висмутин.

Газы с неприятным запахом, очень ядовиты. Устойчивость их в указанном ряду уменьшается, висмутин разлагается уже в момент получения.



Сильнейшие восстановители, например, арсин может восстановить фосфористую кислоту, которая сама является сильным восстановителем



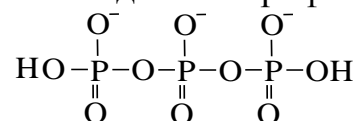
Связи в гидридных соединениях образованы чистыми, практически негибридованными *p*-орбиталями элемента, поэтому в отличие от аммиака донорные свойства для этих соединений не характерны.

#### Биологическая роль элементов V-A группы

**Азот** – содержание в организме 3,1%. Это – макроэлемент, органоген номер входит в состав аминокислот  $\text{R}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ , которые, полимеризуясь, образуют пептиды, белки, являющиеся основой жизни. Азот входит в состав РНК и ДНК, гормонов, ферментов, витаминов и многих других жизненно важных субстратов. Во многих бионеорганических комплексах (ферменты, гормоны) атомы азота по донорно-акцепторному механизму связывают органическую и неорганическую части молекулы. Круговорот азота в природе: азот воздуха усваивают только растения семейства бобовых. В растениях из ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  происходит синтез аминокислот, на основе которых образуются все жизненно важные азотсодержащие органические соединения.

Нитраты в ЖКТ превращаются в нитрозамины  $\text{R}_2\text{N}-\text{NO}$ , являющиеся сильными канцерогенами.

**Фосфор** – по содержанию в организме (0,95%) – макроэлемент, органоген, играет важную роль в обмене веществ, входит в состав нуклеиновых кислот, нуклеотидов. АТФ представляет собой аденозинтрифосфат



Фосфатная буферная система является одной из основных буферных систем крови. Источниками энергии сахара и жирные кислоты могут быть только при пред-

варительном фосфорилировании. Суточная потребность в фосфоре 1,3 г. Однако, не весь фосфор, содержащийся в продуктах, может всасываться, поскольку его всасывание зависит от многих факторов: pH, соотношения между содержанием кальция и фосфора в пище, наличия в пище жирных кислот. Фосфор в виде  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  является основой скелета и зубов животных и человека.

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

#### **Биологическая роль мышьяка, сурьмы, висмута**

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

#### **Лекарственные препараты**

**Solutio Ammonii caustici** ( $\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ ) – раствор аммиака 10% (нашатырный спирт). Применяется при обморочных состояниях, входит в состав нашатырно-анисовых капель, применяемых в качестве отхаркивающего средства.

**Nitrogenium oxydulatum** ( $\text{N}_2\text{O}$ ) – закись азота, веселящий газ, применяется в качестве средства для кратковременного наркоза.

**Natrii nitris** ( $\text{NaNO}_2$ ) – натрия нитрит, применяется как сосудорасширяющее средство при стенокардии в виде 1-2% раствора. Однако, из-за побочного действия (метгемоглобиновая гипоксия) применяется ограниченно и редко.

**Ammonii chloridum** ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) – аммония хлорид применяется в микстурах в качестве отхаркивающего средства.

**Natrii phosphas** ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$ ) – 12 гидрат гидрофосфата натрия. Применяется в качестве антацидного средства. Входит в состав препарата "Уродан", который применяется при подагре, мочекаменной болезни.

**Solutio Natrii phosphatis Phosphoro – 32 notati pro injectionibus** – раствор натрия фосфата с меченым изотопом "фосфор-32" для инъекций – применяется для диагностики злокачественных заболеваний крови.

**Acidum arsenicosum anhydricum** ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) – ангидрид мышьяковистой кислоты. Применяется наружно как некротизирующее средство при кожных заболеваниях. В стоматологической практике используется для некротизации мягких тканей зуба. Входит в состав таблеток БЛО с мышьяком, применяется при малокровии, истощении, упадке сил.

**Liquor arsenicalis Fowleri, Kalii arsenitis** ( $\text{KAsO}_2$ ) – Фаулеров раствор мышьяка (калия арсенита) применяется при упадке сил, малокровии, как тонизирующее средство.

**Natrii arsenas** ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ ) – натрия арсенат применяется обычно в лек. форме **Solutio "Duplex" pro injectionibus** – раствор «Дуплекс» (1% натрия арсената и 0.1% стрихнина нитрата) для инъекций в качестве общеукрепляющего и тонизирующего средства.

**Bismuthi subnitras** ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times \text{Bi}(\text{OH})_3$ ) – висмута нитрат основной применяется как вяжущее и антисептическое средство.

### ЭЛЕМЕНТЫ VIA-ГРУППЫ

#### Физико-химические характеристики *p*-элементов VIA–группы

|  | O               | S           | Se                | Te                | Po                |
|--|-----------------|-------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Строение внешнего энергетического уровня   | $2s^2 2p^4$     | $3s^2 3p^4$ | $4s^2 4p^4$       | $5s^2 5p^4$       | $6s^2 6p^4$       |
| Энергия ионизации, эВ                      | 13,63           | 10,36       | 9,75              | 9,01              | 8,43              |
| Сродство атомов к электрону, эВ            | 1,44            | 2,08        | 2,02              | 2,0               | 1,32              |
| Относительная электроотрицательность (ОЭО) | 3,5             | 2,5         | 2,4               | 2,0               | 2,0               |
| Радиус атома, нм                           | 0,074           | 0,103       | 0,116             | 0,143             | 0,167             |
| Радиус иона $\text{Э}^{-2}$ , нм           | 0,126           | 0,170       | 0,184             | 0,207             | –                 |
| Степени окисления                          | -1, -2, +1, +2, | -2, +4, +6  | -2, +4, +6        | -2, +4, +6        |                   |
| Температура плавления, °С                  | -219            | 115         | 217               | 450               | 282               |
| Температура кипения, °С                    | -183            | 445         | 685               | 990               | 962               |
| Содержание в организме человека, % (масс)  | 62              | 0,16        | $10^{-6}$         | –                 | –                 |
| Содержание в земной коре, %                | 47,2            | 0,047       | $5 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-1}$ |

#### Изменение свойств элементов VIA-группы и их соединений

| Свойства  | Характер изменений   |
|---|--|
| Металлические свойства                                  | С возрастанием атомных радиусов, уменьшением ионизационных потенциалов и ОЭО нарастает металличность. Если O, S – типичные неметаллы, то Se и Te имеют как неметаллические, так и металлические модификации. Po по своим физическим свойствам похож на свинец и висмут.  |
| Окислительно-восстановительные свойства простых веществ | Окислительные свойства уменьшаются, восстановительные возрастают. Если $\varphi^\circ(\text{O}_2/2\text{O}^{2-}) = +1,23 \text{ В}$ , то $\varphi^\circ(\text{Po}/\text{Po}^{-2}) = -1,143 \text{ В}$ . S и Se не окисляются ни разбавленными кислотами, ни окислителями, ни, тем более, водой. Te окисляется водой при нагревании: $\text{Te} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{TeO}_2 + 2\text{H}_2$ , а Po реагирует с соляной кислотой как типичный металл:<br>$\text{Po} + 2\text{HCl} = \text{PoCl}_2 + \text{H}_2$ .<br>Подобно сере, селен и теллур окисляются концентрированной азотной кислотой до кислот:<br>$\text{Э} + 6\text{HNO}_3(\text{к}) = \text{H}_2\text{ЭO}_4 + 6\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,<br>а полоний образует в этих условиях солеподобные соединения:<br>$\text{Po} + 8\text{HNO}_3 = \text{Po}(\text{NO}_3)_4 + 4\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ .<br>Подобно сере, селен и теллур диспропорционируют при кипячении в растворах щелочей:<br>$3\text{Э} + 6\text{KOH} = \text{K}_2\text{ЭO}_3 + 2\text{K}_2\text{Э} + 3\text{H}_2\text{O}$ |
| Водородные соединения                                   | В ряду $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{Se} - \text{H}_2\text{Te}$ по мере увеличения длины и уменьшения энергии связи $\text{Э}-\text{H}$ устойчивость молекул падает, кислотные и восстановительные свойства возрастают. Ядовиты.  |

|   |  |
|---|--|
| <p>Соединения элементов(IV)<br/> <math>\text{SeO}_2</math> – оксид Se(IV)<br/> <math>\text{TeO}_2</math> – оксид Te(IV)<br/> <math>\text{PoO}_2</math> – оксид Po(IV)<br/> <math>\text{H}_2\text{SeO}_3</math> – селенистая кислота<br/> <math>\text{H}_2\text{TeO}_3</math> – теллуристая кислота.<br/>         Соли: селениты, теллуриты.</p> | <p>В ряду соединений <math>\text{SO}_2</math>–<math>\text{SeO}_2</math>–<math>\text{TeO}_2</math>–<math>\text{PoO}_2</math> кислотный характер оксидов ослабевает.<br/> <math>\text{SeO}_2</math> легко растворяется в воде, образуя селенистую кислоту:<br/> <math>\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SeO}_3</math><br/> <math>\text{TeO}_2</math> – амфотерен с преобладанием кислотных свойств, в воде не растворяется, взаимодействует с растворами щелочей:<br/> <math>\text{TeO}_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{TeO}_3 + \text{H}_2\text{O}</math>.<br/>         При взаимодействии с кислотами образует гидроксо- и оксо-соли:<br/> <math>\text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{ClO}_4</math>.<br/> <math>\text{PoO}_2</math> – амфотерен с преобладанием основных свойств: с щелочами взаимодействует только при сплавлении, а с кислотами – как основной оксид:<br/> <math>\text{PoO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Po}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}</math>.<br/>         В этом ряду окислительные свойства возрастают, восстановительные – уменьшаются, что можно доказать с помощью реакции:<br/> <math>\text{H}_2\text{ЭO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_3 = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Э}\downarrow + \text{H}_2\text{O}</math>,<br/>         где Э – Se, Te</p> |
| <p>Соединения элементов(VI)<br/> <math>\text{H}_2\text{SeO}_4</math> – селеновая кислота<br/> <math>\text{H}_2\text{TeO}_4</math> – метателлуровая кислота<br/> <math>\text{H}_6\text{TeO}_6</math> – ортотеллуровая кислота</p>  | <p>В ряду соединений <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math>–<math>\text{H}_2\text{SeO}_4</math>–<math>\text{H}_6\text{TeO}_6</math> происходит уменьшение кислотных свойств.<br/>         Метателлуровая кислота <math>\text{H}_2\text{MoO}_4</math> сильнее орто-формы <math>\text{H}_6\text{TeO}_6</math>.<br/>         Устойчивость соединений элементов в степени окисления +6 уменьшается в ряду <math>\text{S}^{+6}</math>–<math>\text{Se}^{+6}</math>–<math>\text{Te}^{+6}</math>, поэтому селеновая и теллуровая кислоты по окислительной активности превосходят серную кислоту, в отличие от которой они окисляют HCl до хлора и растворяют металлическое золото:<br/> <math>\text{H}_2\text{SeO}_4 + 2\text{HCl} = \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}</math><br/> <math>2\text{Au} + 6\text{H}_2\text{SeO}_4 = \text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3 + 3\text{SeO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}</math></p>   |

### Кислород

|                             |   |   |   |   |
|-----------------------------|---|---|---|---|
| <b>Физические свойства</b>  | Бесцветный газ, жидкий $\text{O}_2$ – светло-голубого цвета, $t_{\text{кип}} = -182,9^\circ\text{C}$ .  |   | Твердый $\text{O}_2$ – кристаллы синего цвета, $t_{\text{плавл.}} = -218,8^\circ\text{C}$ .               |   |
| Растворимость в воде        | Низкая: в 100 объемах воды при $20^\circ\text{C}$ растворяется 3 объема $\text{O}_2$ .  |   |   |   |
| Молекулярная формула        | $\text{KK}(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\pi^* 2p_x)^1(\pi^* 2p_y)^1$<br>порядок связи = 2, парамагнитен, содержит неспаренные электроны |   |   |   |
| Возможные степени окисления | -2<br>$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,<br>KOH и т.п.<br>(большинство соединений)   | -1<br>$\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,<br>$\text{BaO}_2$<br>перекисные соединения | +2<br>$\text{OF}_2$ фторид<br>кислорода   | +4<br>$\text{O}^{+4}\text{O}_2(\text{O}_3)$<br>озон |
| Валентности                 | II – в подавляющем большинстве соединений   |   | III<br>$\text{CO}(\text{C}\leftarrow\text{O})$ ; $\text{H}_3\text{O}^+$ ( $\text{H}^+\text{O}-\text{H}$ ) |   |

|  |  |        |
|--|--|--------|
|  |  | ↓<br>Н |
|--|--|--------|

### Химические свойства кислорода

| Реагенты  | Химизм процессов  | Примечание  |
|---|---|---|
| He, Ne, Ar  | Не образует соединений с этими элементами   |   |
| Галогены, благородные металлы, благородные газы           | Непосредственно с этими веществами не реагирует, но соединения существуют   | Примеры соединений: Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , XeO <sub>3</sub> , XeO <sub>4</sub> , Ag <sub>2</sub> O, Au <sub>2</sub> O, Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Щелочные, щелочноземельные металлы                        | $\text{Li} + \text{O}_2 = \text{Li}_2\text{O}$ $2\text{Na} + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}_2$ $\text{K} + \text{O}_2 = \text{KO}_2$ $\text{Ca} + \text{O}_2 = \text{CaO}_2$  | Реакции протекают при обычных условиях, поэтому происходит разрушение этих металлов на воздухе  |
| Металлы с переменной степенью окисления                   | $\text{Fe} + \text{O}_2 \begin{cases} \longrightarrow \text{FeO} \\ \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \\ \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \end{cases}$ $\text{Cr} + \text{O}_2 \begin{cases} \longrightarrow \text{CrO} \\ \longrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \end{cases}$  | В зависимости от количества O <sub>2</sub> образуется смесь оксидов   |
| Неметаллы   | $\text{N}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{3000^\circ\text{C}} 2\text{NO}$ $\text{C} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} \text{CO}_2$ $\text{P} + \text{O}_2 \begin{cases} \longrightarrow \text{P}_2\text{O}_3 \\ \longrightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \end{cases}$ $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$  | Некоторые неметаллы в зависимости от количества кислорода могут образовывать высшие и промежуточные оксиды  |
| Сложные вещества  | $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t} 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow{t, \text{Pt}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ $2\text{PH}_3 + 4\text{O}_2 \xrightarrow{t} \text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$ $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t} 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$ $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} 2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ $2\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + 7,5\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ | В зависимости от условий окисление может протекать до различных степеней окисления элементов восстановителей  |
| Оксиды и гидроксиды элементов в низших степенях окисления | $\text{FeO} + \text{O}_2 \begin{cases} \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \\ \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \end{cases}$ $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$ $2\text{CO} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} 2\text{CO}_2$ $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{t, \text{V}_2\text{O}_5} 2\text{SO}_3$   | В избытке кислорода окисление может происходить до более высоких степеней окисления элементов восстановителей   |

### Получение кислорода

| Способы получения   | Химизм процессов   | Примечание  |
|---------------------|--|---|
| Получение в природе | $m\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} m\text{O}_2 + \text{C}_m(\text{H}_2\text{O})_n$ | Фотосинтез  |
| Регенерация воздуха | $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$                         | Получение кислорода в герметически замкнутых помещениях (под- |



|                      |  |  |
|----------------------|--|--|
|                      |  | водных лодках, космических аппаратах)                              |
| Промышленные способы | Фракционная перегонка жидкого воздуха  | $t_{\text{кип}}(\text{O}_2) = -183^\circ\text{C}$                  |
|                      | Электролиз воды<br>$2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{э}} 2\text{H}_2 + \text{O}_2$   | Электролитом служит 30%-ный раствор KOH, катодом – Fe, анодом – Al |
| Лабораторные способы | $2\text{HgO} \xrightarrow{t} 2\text{Hg} + \text{O}_2$<br>$2\text{KClO}_3 \xrightarrow{t, \text{MnO}_2} 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$<br>$2\text{KMnO}_4 \xrightarrow{t} \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$<br>$2\text{KNO}_3 \xrightarrow{t} 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2$ | Термический распад оксидов, пероксидов, солей                      |

### Соединения кислорода

| Название                                   | Характеристика соединений   |
|--|---|
| Оксиды ( $\text{O}^{2-}$ )                 | Оксиды неметаллов имеют ковалентный характер связи, поэтому в основном это газы, легколетучие жидкости или легкоплавкие твердые вещества. В большинстве случаев это кислотные оксиды. Некоторые оксиды индифферентны к воде (CO, NO, N <sub>2</sub> O и др.)<br>Основные оксиды щелочных и щелочноземельных металлов имеют преимущественно ионный характер связи. С ростом степени окисления металлического элемента возрастает ковалентный вклад в химическую связь, увеличивается кислотный характер оксидов. |
| Пероксиды ( $\text{O}_2^{2-}$ )            | $\text{O}_2 + 2e \rightarrow \text{O}_2^{2-} \Delta H^\circ = 160 \text{ кДж/моль}$ , процесс эндотермичен, поэтому энергетически невыгоден. Порядок связи равен 1, энергия диссоциации и устойчивость уменьшаются.   |
| Надоксид или супероксид ( $\text{O}_2^-$ ) | $\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O}_2^- \Delta H^\circ = -48,1 \text{ кДж/моль}$ , процесс экзотермичен, поэтому энергетически выгоден. Порядок связи равен 1,5. Супероксиды образуют на воздухе элементы подгруппы калия: $\text{K} + \text{O}_2 = \text{KO}_2$ . Сильные окислители, бурно реагируют с водой: $4\text{KO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{KOH} + 3\text{O}_2$   |
| Озониды ( $\text{O}_3^-$ )                 | $\text{O}_3 + e \rightarrow \text{O}_3^- \Delta H^\circ = -188,3 \text{ кДж/моль}$ , процесс экзотермичен, энергетически выгоден, поэтому образование озонидов происходит самопроизвольно   |

### Пероксид водорода

$\text{H}_2\text{O}_2$  – вязкая сиропообразная жидкость,  $t_{\text{пл}} = -0,43^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} = 150^\circ\text{C}$ .

| Особенности строения   | Обусловленные этими особенностями свойства  |
|--|---|
| Развитая система водородных связей   | Высокие вязкость и температура кипения. Хорошая растворимость в воде. Из растворов выделяются в виде неустойчивых кристаллогидратов $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  |
| Промежуточная степень окисления атома «О», равная –1   | Окислительно-восстановительная двойственность:<br>$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O} \quad E = 1,77 \text{ В}$<br>$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}_2 \quad E = 0,68 \text{ В}$<br>Окислительные свойства сильнее восстановительных |
| Большие полярность и электрический момент диполя вследствие нелинейности молекулы: две связи ОН расположены не | Хороший ионизирующий растворитель, но применение его в этом качестве ограничено из-за неустойчивости.<br>В водных растворах пероксид проявляет слабые кислотные свойства:   |

|   |   |
|---|---|
| симметрично, а в двух плоскостях под углом 120°         | $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}_2^-$ $pK = 11,65$ .<br>Ионизация по второй ступени практически не протекает  |
| Наличие неподеленных электронных пар на атоме кислорода | $\text{H}_2\text{O}_2$ может за счет донорно-акцепторного взаимодействия выступать в качестве нейтральных лигандов, например, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_2\text{O}_2)]^{3+}$ и образовывать аналогичные кристаллогидратам пероксигидраты: $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |

### Химические свойства пероксидов

| Реагенты, условия проведения реакций  | Химизм процессов   | Примечание   |
|---|--|--|
| Восстановители  | $2\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$<br>$2\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 3\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{KOH} + 8\text{H}_2\text{O}$<br>$4\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HI} = \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$<br>$4\text{H}_2\text{O}_2 + \text{PbS} = \text{PbSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$<br>$4\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{COOH} = 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | $\text{H}_2\text{O}_2$ проявляет сильные окислительные свойства особенно в кислой среде:<br>$\varphi^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,77\text{В}$ .<br>Концентрированные водные растворы $\text{H}_2\text{O}_2$ окисляют органические вещества до $\text{CO}_2$ и $\text{H}_2\text{O}$ |
| Окислители  | $5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{O}_2 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$<br>$3\text{H}_2\text{O}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{O}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$<br>$3\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KClO}_3 = 3\text{O}_2 + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$<br>$3\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{AuCl}_3 = 3\text{O}_2 + 2\text{Au} + 6\text{HCl}$   | Восстановительные свойства $\text{H}_2\text{O}_2$ слабее окислительных:<br>$\varphi^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,68\text{В}$ , поэтому $\text{H}_2\text{O}_2$ взаимодействует только с сильными окислителями   |
| Освещение, нагревание, наличие катализаторов ( $\text{MnO}_2$ , ионы d-элементов $\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Fe}^{+3}$ , $\text{Mn}^{+2}$ ) | $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$   | Разложение идет по типу диспропорционирования. Растворы $\text{H}_2\text{O}_2$ хранят обычно в темной посуде и на холоде   |
| Гидроксиды  | $2\text{LiOH} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Li}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{MgO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  | Пероксиды металлов получают при действии концентрированных растворов $\text{H}_2\text{O}_2$ на гидроксиды  |

### Получение $\text{H}_2\text{O}_2$

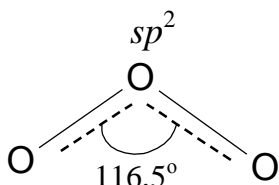
| Химизм процесса   | Примечание  |
|---|---|
| $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{t, \text{кат}} \text{H}_3\text{C}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ | Каталитическое окисление пропанола-2. Ценный побочный продукт – ацетон              |
| $2\text{SO}_4^{2-} - 2e \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  | Слабое нагревание раствора надсерной кислоты, образовавшейся при электролизе серной |

|  |  |
|--|--|
| $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ | кислоты, приводит к выделению $\text{H}_2\text{O}_2$ |
| $\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  | Используется в основном в лаборатории                |

### Озон

$\text{O}_3$  ( $\text{O}^{+4}\text{O}_2$ ) – газ синего цвета с резким раздражающим запахом, токсичен.

Озон сильно эндотермичен ( $\Delta H = +142,3$  кДж/моль), поэтому очень реакционноспособен. По окислительным свойствам уступает только фтору. Непосредственно не реагирует только с галогенами, благородными газами, платиной и золотом.



### Химические свойства озона

| Реагенты | Химизм процессов   | Примечание  |
|----------|--|---|
| Металлы  | $8\text{Ag} + 2\text{O}_3 = 4\text{Ag}_2\text{O} + \text{O}_2$<br>$\text{Hg} + \text{O}_3 = \text{HgO} + \text{O}_2$                               | В отличие от $\text{O}_2$ озон при нормальных условиях окисляет малоактивные металлы  |
| Соли     | $\text{PbS} + 4\text{O}_3 = \text{PbSO}_4 + 4\text{O}_2$<br>$2\text{KI} + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{I}_2 + 2\text{KOH} + \text{O}_2$ | Взаимодействие с $\text{KI}$ – качественная реакция на $\text{O}_3$ : смоченная крахмальным клейстером бумага синет в атмосфере озона |

### Получение озона

В естественных условиях озон образуется из атмосферного кислорода при грозовых разрядах, а на высоте 10-30 км – под действием ультрафиолетовых лучей. Озон задерживает ультрафиолетовое излучение Солнца и поглощает инфракрасное излучение Земли, препятствуя её охлаждению.

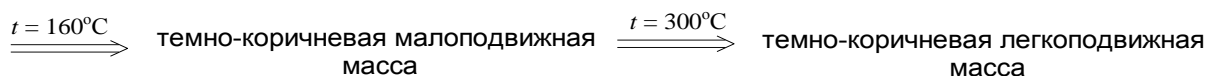
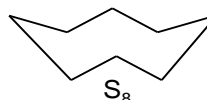
В технике  $\text{O}_3$  получают в озонаторах действием тихого электрического разряда на кислород  $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$ . Выход составляет 10%.

### Сера

#### Аллотропные модификации



Обе модификации состоят из циклических коронообразных молекул  $\text{S}_8$  и отличаются взаимным расположением  $\text{S}_8$  в кристалле



Эти изменения обусловлены тем, что разорвавшиеся кольца  $\text{S}_8$  превращаются в цепочечные структуры, смыкающиеся кольцевыми атомами серы, причем нагревание приводит к постепенному уменьшению длины цепей.

#### Особенности строения серы

Появление вакантного  $3d$ -подуровня приводит к:

а) увеличению валентных возможностей и положительных степеней окисления серы за счет ее перехода в возбужденное состояние:

| Электронная формула | Валентность | Примеры  |
|---------------------|-------------|--|
| $3s^2 3p^4$         | II          | $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{SO}$   |
| $3s^2 3p^3 3d^1$    | IV          | $\text{SO}_2$ , $\text{H}_2\text{SO}_3$ , $\text{SOCl}_2$ , $\text{SF}_4$            |
| $3s^1 3p^3 3d^2$    | VI          | $\text{SF}_6$ , $\text{SO}_3$ , $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , |

б) увеличению числа типов гибридизации –  $sp^3$ ,  $sp^3d^2$ ;

в) дополнительному  $\pi$ -взаимодействию, упрочнению связи между атомами серы и образованию гомоцепных производных ( $S_8$ , полисульфаны, полисульфиды).

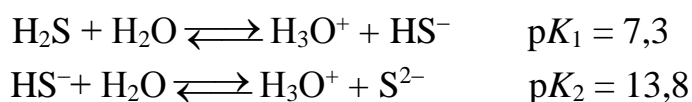
### Химические свойства серы

| Реагенты       | Химизм процессов   | Примечание   |
|----------------|--|--|
| Восстановители | $Zn + S \xrightarrow{t} ZnS$<br>$H_2 + S \xrightarrow{t} H_2S$<br>$Fe + S \xrightarrow{t} FeS$<br>$Hg + S \xrightarrow{t} HgS$<br>$C + 2S \xrightarrow{t} CS_2$                              | Сера более слабый окислитель, чем $O_2$ . Но при нагревании многие металлы реагирует с серой быстрее, чем с кислородом, т.к. прочность связи в $S_8$ меньше, чем в $O_2$ |
| Окислители     | $S + O_2 \xrightarrow{t} SO_2$<br>$S + 2Cl_2 \xrightarrow{t} SCl_4$<br>$S + 3F_2 = SF_6$<br>$S + 2H_2SO_4(\text{конц.}) = 3SO_2 + 2H_2O$<br>$S + 6HNO_3(\text{к}) = H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O$ | Сера хорошо окисляется кислородом, галогенами и кислотами-окислителями   |
| Щелочь         | $3S + 6NaOH \xrightarrow{t} 2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2O$   | Реакция диспропорционирования  |

**Получение серы:** выплавление самородной серы горячей водой под давлением ( $t_{пл} = 119^\circ C$ ).

### Соединения со степенью окисления серы –2

Сероводород  $H_2S$  – бесцветный газ с запахом гниющего белка, токсичен. Молекула имеет угловую форму ( $\angle = 92^\circ$ ), степень гибридизации и полярность намного ниже, чем у воды, поэтому водородные связи в сероводороде практически отсутствуют в любом агрегатном состоянии. Водный раствор  $H_2S$  – слабая сероводородная кислота:



### Химические свойства сероводорода

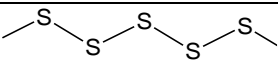
| Реагенты       | Химизм процессов  | Примечание   |
|----------------|---|--|
| Окислители     | $2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2$<br>$2H_2S + O_2(\text{нед.}) = 2S + 2H_2O$<br>$5H_2S + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5S + 8H_2O$<br>$2H_2S + H_2SO_4(\text{конц.}) = 3S + 4H_2O$<br>$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$<br>$H_2S + 2HNO_3(\text{к}) = S + 2NO_2 + 2H_2O$<br>$H_2S + 2FeCl_3 = 2FeCl_2 + S + 2HCl$<br>$3H_2S + 4HClO_3 = 3H_2SO_4 + 4HCl$<br>$H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 8HCl$<br>$H_2S + I_2 = 2HI + S$<br>$H_2S + Br_2 = 2HBr + S$ | За счет атома $S^{2-}$ , находящегося в низшей степени окисления, $H_2S$ проявляет сильные восстановительные свойства. В зависимости от типа окислителя $S^{2-}$ может окисляться до $S^0, S^{+4}, S^{+6}$ . |
| Восстановители | $Zn + H_2S = ZnS + H_2$   | За счет $H^+H_2S$ проявляет очень слабые окислительные свойства  |
| Основания      | $2NaOH + H_2S = Na_2S + H_2O$<br>$NaOH + H_2S = NaHS + H_2O$  | Как двухосновная кислота $H_2S$ образует два типа солей  |
| Соли           | $2Ag^+ + S^{2-} = Ag_2S \downarrow$<br>черный<br>$Pb^{+2} + S^{2-} = PbS \downarrow$<br>черный  | Реакции с растворимыми солями указанных металлов являются качественными на сульфиды  |

|  |   |          |
|--|---|----------|
|  | $Cd^{+2} + S^{2-} = CdS \downarrow$<br>желтый | фиданион |
|--|---|----------|

### Химические свойства сульфидов

| Реагенты                | Химизм процессов   | Примечание   |
|-------------------------|--|--|
| H <sub>2</sub> O        | $Na_2S + H_2O \rightleftharpoons NaHS + NaOH$<br>$NaHS + H_2O \rightleftharpoons NaOH + H_2S$<br>$(NH_4)_2S + H_2O \rightleftharpoons NH_4HS + NH_4OH$<br>$NH_4HS + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H_2S$ | Гидролизуются растворимые в воде сульфиды щелочных металлов и аммония  |
|                         | $Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S$<br>$Cr_2S_3 + 6H_2O = 2Cr(OH)_3 + 3H_2S$   | Гидролиз сульфидов, содержащих элементы в высоких степенях окисления, идет необратимо до конца   |
| Кислоты – не окислители | $FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$<br>$ZnS + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2S$<br>$MnS + 2HCl = MnCl_2 + H_2S$  | Некоторые нерастворимые в воде сульфиды растворяются в растворах кислот, не являющихся окислителями  |
| Кислоты окислители      | $CuS + 10HNO_3 =$<br>$Cu(NO_3)_2 + H_2SO_4 + 8NO_2 + 4H_2O$<br>$Ag_2S + 4HNO_3 =$<br>$S + 2NO_2 + 2AgNO_3 + 2H_2O$   | Сульфиды, имеющие очень низкое значение $K_s$ , не растворяются в кислотах – неокислителях, но растворяются в «царской водке» или в азотной кислоте при нагревании |
| Кислород                | $2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2$<br>$4FeS + 7O_2 = 2Fe_2O_3 + 4SO_2$   | Сульфиды легко окисляются  |

### Полисульфиды. Полисульфаны

|  |   |
|--|---|
| Получение полисульфидов                | $Na_2S + (n-1)S = Na_2S_n$ , где $n = 2 \div 9$   |
| Получение полисульфатов                | $Na_2S_n + 2HCl = 2NaCl + H_2S_n$<br>$H_2S_n$ – тяжелая маслянистая жидкость  |
| Строение полисульфанов и полисульфидов | <br>Зигзагообразные цепи из атомов серы, находящихся в $sp^3$ -гибридизации. Цепи замыкаются либо атомами водорода (полисульфаны), либо атомами щелочных металлов (полисульфиды) |
| Строение дисульфана (персульфида)      | $H_2S_2$ – аналог $H_2O_2$  |

### Химические свойства полисульфидов, полисульфана

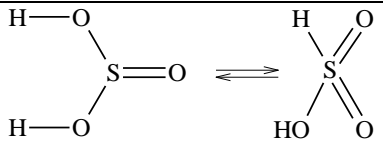
| Реагенты       | Химизм процессов   | Примечание   |
|----------------|--|--|
| Восстановители | $Na_2S_2 + SnS = SnS_2 + Na_2S$<br>$(NH_4)_2S_2 + GeS = (NH_4)_2GeS_3$ | Полисульфиды устойчивее полисульфанов. Окислительные свойства персульфидов слабее, чем у $H_2O_2$    |
| Окислители     | $4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$                                    | $FeS_2$ – пирит или персульфид железа(II)  |
| Нагревание     | $Na_2S_2 = Na_2S + S$  | Диспропорционирование  |
| Основания      | $2NaOH + H_2S_x = Na_2S_x + 2H_2O$                                     | Водные растворы полисульфанов – кислоты, причем сила кислот растет с увеличением числа атомов серы в |

|  |                    |
|--|--------------------|
|  | полисульфид-анионе |
|--|--------------------|

### Получение сероводорода и сульфидов

| Химизм процесса  | Примечание  |
|--|---|
| $\text{FeS} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$  | Реакцию проводят в аппарате Киппа. Полученный $\text{H}_2\text{S}$ содержит примеси $\text{AsH}_3$ , $\text{SiH}_4$ и др., т.к. $\text{FeS}$ – технический препарат |
| $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S}$  | Гидролизом $\text{Al}_2\text{S}_3$ получают небольшие количества чистого сероводорода   |
| $\text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{S} = \text{MnS} \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$<br>$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{S} = \text{ZnS} + 2\text{KNO}_3$ | По обменным реакциям с солями получают те сульфиды, которые растворимы в кислотах-неокислителях   |
| $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{CuS} + \text{H}_2\text{SO}_4$<br>$\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{HgS} + 2\text{HCl}$                           | Таким образом получают сульфиды с низким значением $K_s$ , нерастворимые в кислотах-неокислителях   |
| $\text{BaSO}_4 + 4\text{C} \xrightarrow{t} \text{BaS} + 4\text{CO}$  | Восстановлением сульфатов коксом можно получить сульфиды активных металлов  |

### Соединения со степенью окисления серы (+ 4)

| Название                                    | Характеристика   |
|---|--|
| $\text{SO}_2$ – оксид серы(IV)              | Бесцветный газ с удушливым запахом, легко превращающийся в жидкость.<br>$t_{\text{пл}} =$ $-75^\circ\text{C}$ ,<br>$t_{\text{кип}} = -10^\circ\text{C}$ . Ядовит   |
| $\text{H}_2\text{SO}_3$ – сернистая кислота |  <p><math>\text{H}_2\text{SO}_3</math> – кислота средней силы (<math>pK_1 = 1,7</math>; <math>pK_2 = 7,3</math>), в свободном состоянии не выделена. Соли – сульфиты и гидросульфиты.</p>      |
| $\text{SOCl}_2$ – тионил-хлорид             | Бесцветная жидкость с резким запахом, преимущественно проявляет восстановительные свойства, бурно реагирует с водой:<br>$\text{SOCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_3$ .<br>Получение: $\text{SO}_2 + \text{PCl}_5 = \text{POCl}_3 + \text{SOCl}_2$ |

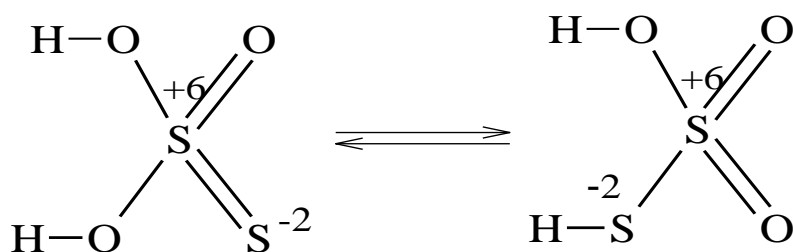
### Химические свойства оксида серы (IV), сернистой кислоты, сульфитов

| Реагенты, условия проведения | Химизм процессов  | Примечание  |
|------------------------------|---|---|
| $\text{H}_2\text{O}$         | $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$  | $\text{SO}_2$ хорошо растворим в воде, но лишь небольшая часть взаимодействует с $\text{H}_2\text{O}$ . Равновесие сильно смещено влево |
| Основания                    | $\text{SO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$<br>$\text{SO}_2 + \text{NaOH} = \text{NaHSO}_3$<br>$\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHSO}_3 + \text{CO}_2$ | Растворимы только сульфиты и гидросульфиты щелочных металлов. Сернистая кислота сильнее угольной  |
| Кислоты                      | $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  | Таким образом получают небольшие количества $\text{SO}_2$ в лаборатории   |

|                |  |  |
|----------------|--|--|
| Окислители     | $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{t, \text{V}_2\text{O}_5} 2\text{SO}_3$ $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 = \text{SO}_3 + \text{NO}$ $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{SO}_2\text{Cl}_2$ хлористый сульфурил<br>$\text{SO}_2 + \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HBr}$ $\text{SO}_2 + 2\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}_2$ $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4$ $5\text{SO}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} =$ $2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HBr}$ $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $5\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 =$ $5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ $2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ | В силу нестабильности степени окисления +4 соединения серы проявляют сильные восстановительные свойства.<br>Обесцвечивание $\text{Br}_2$ и $\text{KMnO}_4$ – качественные реакции на соединения серы (IV). |
| Восстановители | $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 3\text{C} = \text{Na}_2\text{S} + 3\text{CO}$ $\text{Zn} + \text{SO}_2 = \text{ZnS}_2\text{O}_4$ дитионит Zn<br>$2\text{NaHSO}_3 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{ZnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ дитионит Na  | Окислительные свойства соединения серы (IV) проявляют только с сильными восстановителями. Дитиониты – соли дитионистой кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4^{+3}$ , являющейся сильным восстановителем  |
| Нагревание     | $4\text{Na}_2\text{SO}_3 \xrightarrow{t = 600^\circ\text{C}} \text{Na}_2\text{S} + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$  | Диспропорционирование  |
| S – сера       | $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} \xrightarrow{t} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  | При кипячении растворов сульфитов с тонкоизмельченной серой получают тиосульфаты   |

### Тиосерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Существует в двух формах

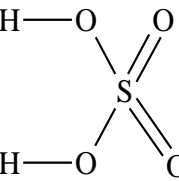


Один из атомов серы эквивалентен атому кислорода, поэтому считают, что его степень окисления равна  $-2$ , а степень окисления центрального атома серы  $+6$ . Таким образом, тиосульфат-ион проявляет окислительно-восстановительную двойственность.

## Химические свойства тиосульфатов

| Реагенты       | Химизм процессов   | Примечание  |
|----------------|--|---|
| Кислота        | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + [\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3]$ $\begin{array}{c} / \ \downarrow \ \backslash \\ \text{S} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \end{array}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl} = [\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3] + 2\text{NaCl}$ $\downarrow$ $\text{S} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | Образующаяся при подкислении солей тиосерная кислота неустойчива и разлагается даже при комнатной температуре. Эта реакция используется для лечения больных чесоткой, т.к. образующиеся S и SO <sub>2</sub> обладают противопаразитарным действием  |
| Соли металлов  | $\text{AgBr} + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 =$ $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{NaBr}$ $\text{Pb}^{+2} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{PbS}_2\text{O}_3$ $\text{Hg}^{+2} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{HgS}_2\text{O}_3$  | С катионами металлов – токсикантов: Cd(II), Cu(I), Hg(II), Pb(II), Ag(I) S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> образует прочные комплексы, поэтому используется при отравлении свинцом, ртутью, а также для обработки кино- и фотопленок. С ионами Pb <sup>+2</sup> , Hg <sup>+2</sup> он может образовывать не только комплексы, но и малорастворимые нетоксичные осадки |
| Восстановители | $\text{KCN} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 =$ $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KNCS}$  | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> оказывает антитоксическое действие, т.к. окисляет цианид-ион в менее ядовитый тиоцианат-ион   |
| Окислители     | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O} =$ $2\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{HCl} + 2\text{NaCl}$   | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – сильный восстановитель. Если Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> взят в избытке, то образовавшиеся H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> и HCl могут реагировать с ним с образованием S и SO <sub>2</sub> .  |
|                | $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 = 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ <p style="text-align: center;">тетратионат<br/>натрия – соль<br/>тетратионовой<br/>кислоты</p>   | Эта реакция протекает строго количественно и лежит в основе иодометрии: к анализируемому веществу добавляют избыток раствора KI и выделившийся при действии окислителя I <sub>2</sub> оттитровывают раствором Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в присутствии крахмала  |

## Соединения со степенью окисления серы (+6)

| Название   | Характеристика   |
|--|--|
| SO <sub>3</sub><br>оксид серы(VI)  | Летучая жидкость, $t_{\text{кип}} = 44,8^\circ\text{C}$ . В парообразном состоянии SO <sub>3</sub> имеет молекулярное строение, тип гибридизации АО серы – $sp^2$  |
| SF <sub>6</sub><br>гексафторид серы (VI)                                 | Бесцветный газ, $t_{\text{кип}} = -64^\circ\text{C}$ . неполярная молекула SF <sub>6</sub> высоко-симметрична, имеет форму октаэдра с атомом серы в центре. SF <sub>6</sub> химически очень устойчив: он не реагирует с водой, щелочами, кислотами, водородом, металлами.  |
| SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub><br>хлористый сульфурин (сульфурилхлорид) | Бесцветная ядовитая жидкость с удушающим запахом, $t_{\text{кип}} = 69,3^\circ\text{C}$ . Полностью гидролизуется<br>$\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>серная кислота                         |  <p>Вязкая маслянистая жидкость без запаха и цвета. Межмолекулярная водородная связь, <math>t_{\text{кип}} = 340^\circ\text{C}</math>. Собственная ионизация незначительная, поэтому почти не проводит электрический ток. В водных растворах сильная двухосновная кислота (K<sub>1</sub> = 1·10<sup>3</sup>; K<sub>2</sub> = 1,2·10<sup>-2</sup>). Гидратация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> сопровождается выделением большого количества тепла за счет образования гидратов, наиболее прочный из которых H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O.</p> |



| Реагенты   | Химизм процессов   | Примечание  |
|--|--|---|
| H <sub>2</sub> O                                 | SO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O = H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | Реакция идет легко, очень экзотермична  |
| Оксиды, основания                                | SO <sub>3</sub> + CaO = CaSO <sub>4</sub><br>SO <sub>3</sub> + 2NaOH = Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O<br>SO <sub>3</sub> + NaOH = NaHSO <sub>4</sub>   | Как типичный кислотный оксид SO <sub>3</sub> взаимодействует с основными и амфотерными оксидами, основаниями  |
| Восстановители                                   | SO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> S = SO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O<br>5SO <sub>3</sub> + 2P = 5SO <sub>2</sub> + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (конц.) + S = 3SO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O<br>2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (конц.) + C = 2SO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O<br>2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (конц.) + Cu = CuSO <sub>4</sub> + SO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O<br>4H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (конц.) + 3Zn = 3ZnSO <sub>4</sub> + S + 4H <sub>2</sub> O<br>5H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (конц.) + 8Na = 4Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> S + 4H <sub>2</sub> O<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (разб.) + Zn = ZnSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub><br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (разб.) + Fe = FeSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> | SO <sub>3</sub> – сильный окислитель. Концентрированная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> является окислителем за счет SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> . Неметаллы она окисляет до высшей степени окисления, восстанавливаясь при этом до SO <sub>2</sub> . Степень восстановления H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (конц.) металлами зависит от их активности: неактивные металлы восстанавливают SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> до SO <sub>2</sub> , а активные – до H <sub>2</sub> S. На холоду H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (конц.) пассивирует Fe, Al, Cr, Co, Ni. Разбавленная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – окислитель за счет ионов водорода, поэтому взаимодействует с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода, кроме свинца. |
| Органические соединения                          | C <sub>n</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>m</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = nC + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·mH <sub>2</sub> O<br>C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH $\xrightarrow[t=170^{\circ}\text{C}]{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})}$ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O<br>2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH $\xrightarrow[t=140^{\circ}\text{C}]{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})}$ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O<br>HCOOH $\xrightarrow{t, \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})}$ CO + H <sub>2</sub> O   | Концентрированная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – сильный водоотнимающий реагент, поэтому она используется также для осушения не взаимодействующих с ней газов   |
| Оксиды, основания, соли                          | CuO + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = CuSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O<br>2Al(OH) <sub>3</sub> + 3H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 6H <sub>2</sub> O<br>BaCl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = BaSO <sub>4</sub> + 2HCl   | Образование белого, нерастворимого ни в кислотах, ни в щелочах осадка BaSO <sub>4</sub> – качественная реакция на SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -анион  |
| SO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | nSO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (конц.) = H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·nSO <sub>3</sub>   | При растворении SO <sub>3</sub> в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (конц.) образуется смесь полисерных кислот, называемая олеумом   |

## Серосодержащие кислоты

| Название   | Характеристика  |
|--|---|
| Полисерные кислоты   | $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{OH}$ <p><math>\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}</math> – трисерная кислота</p> $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{OH}$ <p><math>\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7</math> – дисерная (пиросерная) кислота</p> <p>Полисерные кислоты образуются за счет соединения тетраэдрических структурных единиц <math>[\text{SO}_4^{2-}]</math> через атом «О». Входят в состав олеума – густой маслянистой, дымящей на воздухе жидкости. Под действием воды связи S–O–S разрываются и полисерные кислоты превращаются в серную</p>  |
| Пероксодисерная кислота<br>$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$        | $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{OH}$ <p>Тетраэдрические структурные единицы соединены через пероксидную группировку.</p> <p>Бесцветное кристаллическое вещество, сильнейший окислитель <math>\varphi^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2 \text{ В}</math>: окисляет ионы многих металлов до высших степеней окисления, например:</p> $2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 5(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 8\text{H}_2\text{O} = 2\text{HMnO}_4 + 5(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{HNO}_3$ $2\text{CrCl}_3 + 3\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 16\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 6\text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ <p><math>\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8</math> гидролизуется с образованием <math>\text{H}_2\text{O}_2</math>:</p> $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ |
| Полиотионовые кислоты $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ ( $n > 2$ ) | $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{S}(n-2)-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{OH}$ <p>Тетраэдрические структурные единицы соединены через атомы серы. При пропускании сероводорода в разбавленный раствор <math>\text{SO}_2</math> в воде образуется жидкость Вакенродера, в состав которой входят коллоидная сера и полиотионовые кислоты. Эти кислоты довольно сильные, но в свободном состоянии не выделены. Значительно более стабильны полиотионаты.</p>  |

## Получение серной кислоты

| Химизм процесса  | Характеристика   |
|--|--|
| $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$           | Обжиг пирита   |
| $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow[t, \text{V}_2\text{O}_5]{} 2\text{SO}_3$ | Газовая смесь $\text{SO}_2$ с $\text{O}_2$ в специальных аппаратах вступает в контакт с твердым катализатором $\text{V}_2\text{O}_5$ , поэтому способ производства $\text{H}_2\text{SO}_4$ называют контактным                           |
| $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$                       | Реакция протекает бурно с образованием мельчайших капелек трудноуловимого сернокислотного тумана, поэтому при производстве серной кислоты $\text{SO}_3$ растворяют в 98,3%-ном растворе $\text{H}_2\text{SO}_4$ , получая при этом олеум |

## Биологическая роль элементов VIA-группы

**Кислород** входит в состав всех жизненно важных органических веществ – белков, жиров, углеводов. Без кислорода невозможны процессы дыхания, окисления аминокислот, жиров, углеводов. У высших животных кислород проникает в кровь, соединяясь с гемоглобином, образуя оксигемоглобин. Оксигемоглобин  $\text{HbO}_2$  в капиллярах отдает кислород  $\text{HbO}_2 \rightarrow \text{Hb} + \text{O}_2$  через стенки капилляров.  $\text{O}_2$  (кислород) поступает в клетки, где он расходуется на окисление, различных веществ, в результате этих процессов образуются  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , выделяется энергия:  $\text{Hb} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HbCO}_2$  (карбоксигемоглобин)

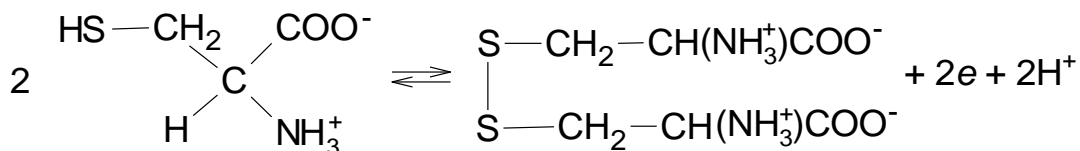
Аллотропная модификация кислорода озон –  $\text{O}_3$  играет определенную роль в образовании радикалов. Эти радикалы инициируют радикально-цепные реакции с биоорганическими молекулами – липидами, белками, ДНК, что приводит к гибели клеток. На этом основано действие озона на микроорганизмы, содержащиеся в воздухе, воде. Поэтому  $\text{O}_3$  применяется для озонирования воздуха, обеззараживания питьевой воды, воды бассейнов. В атмосфере с избыточным содержанием озона (его источник - выхлопные газы) в организме человека идет образование радикалов ( $\text{RO}_2\bullet$ ;  $\text{OH}\bullet$ ), что может инициировать опухолевые заболевания. Кроме того озон играет важную роль в защите биологических объектов Земли от жесткого рентгеновского излучения, т.к. на высоте ~25 км образуется озоновый слой, поглощающий лучи с  $\lambda \leq 260$  нм.

Из соединений кислорода очень важны  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . В организме человека около 80% воды. Благодаря своему строению (две  $sp^3$  – гибридные орбитали связаны, две содержат неподеленную пару электронов) вода имеет очень высокий дипольный момент поэтому является универсальным растворителем. В организме человека и животных растворяет органические и неорганические вещества, способствует их ионизации (диссоциации). Вода является одновременно средой, в которой осуществляются биохимические реакции и участником реакций гидролиза жиров, АТФ, АДФ и др.

**Сера** – по содержанию в организме человека (0,16% или ~112 г на 70 кг веса) относится к макроэлементам. Суточная потребность взрослого человека в сере около 4-5 г. Она входит в состав белков, аминокислот (цистеина, цистина, метионина и др.), гормонов (инсулина), кофермента А.

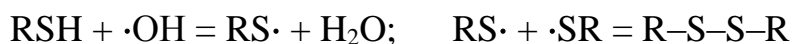
В организме соединения, содержащие тиольную группу, окисляются легко, образуя дисульфиды:  $2\text{R-SH} \rightleftharpoons \text{R-S-S-R} + 2e^- + 2\text{H}^+$

Таким образом может окисляться цистеин, превращаясь в цистин:



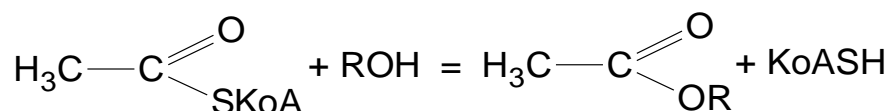
Цистеинсодержащие белки образуют дисульфидные связи, вследствие чего изменяются их конформация и биологическая функция. Для защиты таких белков в организме существуют так называемые тиоловые протекторы: глутатион (G-SH) – трипептид, содержащий цистеин, и дигидролипоевая кислота. Окисляясь сами, они предотвращают окисление белков, т.е. «берут удар» на себя. Так как процесс окисления обратим, то в организме поддерживается тиол-дисульфидное равновесие, которое позволяет регулировать активность ферментов и гормонов, свертываемость крови, проницаемость мембран.

Тиоловые протекторы защищают организм и от радиационного воздействия, т.к. в результате взаимодействия радикалов  $\cdot\text{O}_2^-$ ,  $\text{HO}_2^\cdot$ ,  $\cdot\text{OH}$  с тиолами образуются менее активные радикалы  $\text{RS}\cdot$ , которые могут самоликвидироваться, взаимодействуя друг с другом.



Тиолы являются также хорошими нуклеофильными реагентами благодаря высокой поляризуемости серы, поэтому в организме они хорошо взаимодействуют с алкилирующими реагентами, в том числе и с отравляющими веществами, нейтрализуя их действие.

Особенности свойств серы обуславливают высокий положительный заряд на карбонильном атоме углерода в ацетилкоферменте, который за счет этого является хорошим переносчиком ацильной группы на кислородсодержащие субстраты



Благодаря KoASH в организме синтезируются жирные кислоты, стероиды, белки.

Эндогенная серная кислота, образующаяся в организме при окислении серосодержащих аминокислот, обезвреживает в кишечнике ядовитые соединения (фенол, крезол, индол и др.), связывает многие лекарственные препараты и их метаболиты, образуя относительно безвредные вещества (конъюгаты), выводимые из организма с мочой.

**Сероводород  $\text{H}_2\text{S}$**  – это сильный нейротоксичный яд, т.к. связывая атомы меди в цитохромоксидазе блокирует перенос электронов с этого фермента дыхательной цепи на кислород. При содержании в воздухе  $6 \cdot 10^{-3}$  мг/л сероводорода возникают головная боль, боль в глазах, а при содержании 1 мг/л – судороги, потеря сознания и паралич дыхания.

При сжигании угля, нефтяного мазута выделяется  $\text{SO}_2$ , который далее образует сернистую и серную кислоты:



Наличие в атмосфере кислотных продуктов, высокая влажность воздуха, инверсия температуры в приземном слое и отсутствие ветра приводят к образованию токсического смога, который чаще всего образуется зимой. Так, например, при концентрации  $SO_2$  в воздухе  $0,5 \text{ мг/м}^3$  заболеваемость бронхитом у населения составляет 6%, а при  $5 \text{ мг/м}^3$  – 100%.

### Лекарственные препараты

**Oxygenium ( $O_2$ ) – кислород.** Вводится в организм ингаляционно при сердечно-сосудистой недостаточности, снимает кислородное голодание (гипоксию). Через зонд вводится в желудочно-кишечный тракт при гельминтозах (аскариды, власоглавы).

**Aqua purificata ( $H_2O$ ) – вода очищенная.** Используется для приготовления жидких лекарственных форм.

**Solutio Hydrogenii peroxydi diluta (3%)** – раствор перекиси водорода (3%).

**Perhydrolum (33-35%) пергидрол.** Раствор водорода перекиси 33-35%.

**Magnesii peroxydum, ( $MgO_2 \times MgO$ )** – магнезия пероксид.

**Hydroperitum ( $H_2O_2 \times NH_2-CO-NH_2$ )** – гидроперит (содержит 0,08% лимонной кислоты).

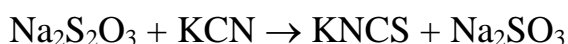
Препараты водорода пероксида применяют наружно для обработки ран, полосканий полости рта и горла в качестве антисептического и дезодорирующего средства.

В медицинской практике применяют серу очищенную и серу осажденную. Действие серы основано на ее взаимодействии с органическими веществами. При этом образуются сульфиды и пентатионовая кислота, которая проявляет антимикробную активность.  $S + O_2 \xrightarrow{\text{ферменты}} H_2SxO_6$  ( $x = 3-6$ )

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

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

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



При отравлении солями тяжелых металлов (ртути, свинца, таллия) под воздействием тиосульфата натрия образуются малорастворимые сульфиды и сульфиты. Механизм действия объясняют возможным окислением тиосульфат-иона до сульфит-иона и элементарной серы, с которыми ионы металлов образуют мало растворимые соединения:  $S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_3^{2-} + S \downarrow$

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

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

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

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

**Ferrous Sulfate, Ferri (II) sulfas** ( $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ) – железа (II) сульфат. Прозрачные кристаллы голубовато-зеленого цвета. На воздухе выветриваются. Препарат может окисляться во влажном воздухе с образованием основной соли  $\text{Fe}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ . Fe (II) – играет важную роль в процессах кроветворения, поэтому препараты железа используют в комплексной терапии железодефицитных анемий. Назначают препарат по 0,05-0,3 г.

**Magnesium Sulfate, Magnesii sulfas** ( $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ) – магния сульфат. Бесцветные призматические выветривающиеся кристаллы. Магния сульфат оказывает слабительное действие при введении внутрь больших доз (10-30 г). При парентеральном введении 20-25 %-ных растворов магния сульфат оказывает успокаивающее действие, поэтому его назначают в качестве седативного, противосудорожного, спазмолитического средства.

**Barium Sulfate, Barii sulfas pro roentgeno** ( $\text{BaSO}_4$ ) – бария сульфат для рентгеноскопии. Белый, тонкий рыхлый порошок без запаха и вкуса. **Adsobarium** ( $\text{BaSO}_4$ ) – адсобар. Оба препарата практически не растворяются ни в одном из растворителей: воде, разведенных кислотах и щелочах, а также в органических растворителях. Бария сульфат для рентгеноскопии назначают при рентгенологическом исследовании желудка и кишечника (до 100 г) в виде водной суспензии, которую, готовят перед приемом. Адсобар используют как антидот в виде такой же суспензии (до 25 г).

**Aluminii et Kalii sulfas** ( $\text{KAl}(\text{SO}_4) \times 12\text{H}_2\text{O}$ ) – калия-алюминия сульфат. Бесцветные прозрачные кристаллы, выветривающиеся на воздухе. Легко растворим в горячей воде, нерастворим в спирте. Водный раствор имеет кислую реакцию и сладковато-вяжущий вкус. Применяют наружно в качестве вяжущего средства в водных растворах (0,5-1 %) для полосканий, промываний, примочек и спринцеваний, при воспалительных заболеваниях слизистых оболочек и кожи.

## ЭЛЕМЕНТЫ VIIA-ГРУППЫ

### Физико-химические характеристики *p*-элементов VIIA-группы

|  | F                | Cl  | Br                               | I                                | At          |
|--|------------------|---|----------------------------------|----------------------------------|-------------|
| Строение внешнего энергетического уровня   | $2s^2 2p^5$      | $3s^2 3p^5$   | $4s^2 4p^5$                      | $5s^2 5p^5$                      | $6s^2 6p^5$ |
| Энергия ионизации, эВ                      | 17,42            | 13,01   | 11,84                            | 10,44                            | 9,2         |
| Сродство атомов к электрону, эВ            | 3,45             | 3,61  | 3,37                             | 3,08                             | 2,81        |
| Относительная электроотрицательность (ОЭО) | 4,0              | 3,0   | 2,8                              | 2,5                              | 2,2         |
| Радиус атома, нм                           | 0,064            | 0,099   | 0,114                            | 0,133                            | –           |
| Радиус иона $\bar{E}$ , нм                 | 0,133            | 0,181   | 0,196                            | 0,220                            | 0,227       |
| Степени окисления                          | $\underline{-1}$ | $\underline{-1}, +1, +3, +4, +5, +6, +7$                        | $\underline{-1}, +1, +3, +5, +7$ | $\underline{-1}, +1, +3, +5, +7$ |             |
| Положение в молекулярных структурах        | лиганд           | лиганд или центральный атом в соединениях с фтором и кислородом |                                  |                                  |             |
| Температура плавления, °C                  | -220             | -100  | -7                               | +114                             |             |
| Температура кипения, °C                    | -188             | -34   | +60                              | +184                             |             |
| Содержание в организме человека, % (масс)  | $10^{-5}$        | 0,1   | $10^{-4}$                        | $10^{-4}$                        |             |
| Содержание в земной коре, %                | 0,066            | 0,05  | $2,1 \cdot 10^{-4}$              | $4 \cdot 10^{-5}$                |             |

### Изменение свойств элементов VIIA группы и их соединений

| Свойства  | Характер изменений  |
|---|---|
| Неметаллические свойства                                | С ростом электроотрицательности атомов галогенов происходит ослабление неметаллическости и нарастание признаков металличности. Так, если фтор и хлор газы, бром – жидкость, то иод – твердое вещество с металлическим блеском   |
| Окислительно-восстановительные свойства простых веществ | <p>Фтор, как самый электроотрицательный элемент, может быть только окислителем, проявляя две степени окисления: 0 и <math>-1</math>. Прочность молекулы фтора, несмотря на наименьшее межъядерное расстояние относительно других галогенов, намного меньше по сравнению с хлором и бромом и сравнима с молекулой иода, что объясняется отсутствием <i>d</i>-орбиталей у атома фтора. С другой стороны, за счет своего маленького радиуса и высокой электроотрицательности, фтор образует очень прочные соединения с атомами других элементов. Эти обстоятельства объясняют низкую энергию активации (<math>E &lt; 4</math> кДж/м) реакций с участием фтора и, как следствие, его высокую химическую активность. Увеличение энергии связи в молекуле <math>Cl_2</math> по сравнению со <math>F_2</math> объясняется дополнительным <math>\pi</math>-связыванием за счет <i>p</i>-электронов и <i>d</i>-орбиталей. <math>\pi</math>-связывание возникает по донорно-акцепторному механизму, когда каждый атом хлора является одновременно и донором, и акцептором электронной пары (дативная связь)</p> <div style="text-align: center;"> <p style="text-align: center;">по обменному механизму      ←      дополнительное <math>\pi</math>-связывание</p> </div> <p>Энергия связи атома хлора с атомами других элементов меньше, чем у атома фтора, поэтому энергия активации реакций с участием хлора будет намного выше, чем фтора и, соответственно, ниже будут окислительные свойства хлора. Бром является еще сильным, а иод – уже мягким окислителем</p> |

|  |  |
|--|--|
| <p>Кислотные свойства галогеноводородов</p>  | <p>В ряду HF–HCl–HBr–HI кислотные свойства увеличиваются, т.к. уменьшается прочность химической связи в молекуле. Об этом свидетельствует и нарастание отрицательных значений <math>\Delta G_{298}^{\circ}</math> ионизации HHal в воде от HF к HI (от –166 кДж/моль до –219,3 кДж/моль)</p> $\text{HHal} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Hal}^-$ <p>Слабая электролитическая ионизация HF объясняется большой склонностью полярных молекул HF к ассоциации за счет прочных водородных связей, которые затрудняют гетеролитический распад HF в воде. Кроме того, первичный акт ионизации HF в воде <math>\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-</math> осложняется образованием более сложных частиц вследствие образования водородных связей:</p> $\text{F}-\text{H} + \text{F}^- \rightarrow [\text{F}-\text{H}\cdots\text{F}] = \text{HF}_2^-$ $\text{FH} + \text{HF}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{F}_3^- \text{ и т.д.}$ <p>Другие галогеноводороды не образуют подобных гидропроизводных</p> |
| <p>Восстановительные свойства галогеноводородов</p>                                | <p>В ряду HF–HCl–HBr–HI увеличивается восстановительная способность галогенид-анионов, т.к. за счет увеличения радиуса аниона уменьшается энергия взаимодействия электрона с ядром (<math>\varphi^{\circ}(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ В}</math>; <math>\varphi^{\circ}(\text{Br}_2/2\text{Br}^-) = +1,09 \text{ В}</math>; <math>\varphi^{\circ}(\text{I}_2/2\text{I}^-) = +0,54 \text{ В}</math>).</p> <p>Продемонстрировать это можно на примере взаимодействия галогеноводородных кислот с концентрированной серной кислотой:</p> $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \neq \text{реакция не идет}$ $2\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{к}) = \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $8\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{к}) = 4\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ <p><math>\text{Br}^-</math>-анион восстанавливает <math>\text{S}^{+6}</math> до <math>\text{S}^{+4}</math>, а <math>\text{I}^-</math>-анион – до <math>\text{S}^{2-}</math></p>   |
| <p>Кислотные свойства кислородсодержащих соединений хлора</p>                      | <p>Уменьшение в ряду соединений HClO–HBrO–HIO электроотрицательности галогенов и увеличение их радиуса приводят к уменьшению стягивания электронных облаков к центральному атому, уменьшению полярности связи атомов водорода с кислородом в гидроксильной группе и, как следствие, уменьшению кислотных свойств. Очень слабая кислота HIO проявляет амфотерные свойства. Возрастание степени окисления атома хлора в ряду соединений +1 +3 +5 +7</p> <p style="text-align: center;"><math>\text{HClO}-\text{HClO}_2-\text{HClO}_3-\text{HClO}_4</math></p> <p>приводит к увеличению стягивания электронных облаков к центральному атому, возрастанию полярности связи O–H и увеличению кислотности</p>  |
| <p>Окислительно-восстановительные свойства кислородсодержащих соединений хлора</p> | <p>В ряду соединений HClO–HClO<sub>2</sub>–HClO<sub>3</sub>–HClO<sub>4</sub> окислительная способность снижается, т.к. возрастает устойчивость анионов за счет уменьшения числа неподелённых электронных пар центрального атома хлора,</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p>находящегося в <math>sp^3</math>-гибридизации. <math>\text{ClO}_4^-</math>, у которого уже отсутствуют неподеленные электронные пары, представляет собой правильный тетраэдр.</p> <p>В ряду соединений HClO–HBrO–HIO окислительная способность уменьшается</p> $\text{HOCl} + \text{H}^+ + 2e = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \varphi^{\circ} = 1,63 \text{ В}$ $\text{HOBr} + \text{H}^+ + 2e = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O} \varphi^{\circ} = 1,34 \text{ В}$ $\text{HOI} + \text{H}^+ + 2e = \text{I}^- + \text{H}_2\text{O} \varphi^{\circ} = 0,99 \text{ В}$  |
| <p>Комплексообразующие свойства</p>  | <p>Устойчивость галогенидных комплексов уменьшается в ряду <math>\text{F}^--\text{Cl}^--\text{Br}^--\text{I}^-</math>, т.к. уменьшается радиус анионов</p>   |

## Фтор



Фтор – светло-желтый газ с резким неприятным запахом,  $t_{пл.} = -219^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{кип.} = -188^{\circ}\text{C}$ . Фтор и его соединения ядовиты (исключение  $\text{CF}_4$ ,  $\text{SF}_6$  и некоторые другие химически инертные вещества). Возможные степени окисления 0 и  $-1$ , возможная валентность I.

### Химические свойства

| Реагенты                          | Химизм процессов   | Примечание   |
|-----------------------------------|--|--|
| Восстановители – простые вещества | $\text{C} + 2\text{F}_2 = \text{CF}_4$<br>$\text{Si} + 2\text{F}_2 = \text{SiF}_4$<br>$\text{S} + 3\text{F}_2 = \text{SF}_6$<br>$\text{Xe} + 2\text{F}_2 = \text{XeF}_4$<br>$\text{Ca} + \text{F}_2 = \text{CaF}_2$<br>$2\text{Li} + \text{F}_2 = 2\text{LiF}$<br>$\text{H}_2 + \text{F}_2 = 2\text{HF}$<br>$2\text{P} + 5\text{F}_2 = 2\text{PF}_5$ | Фтор реагирует со всеми простыми веществами за исключением $\text{O}_2$ , He, Ne, Ar. C, Si, P, S и другие неметаллы, а также большинство металлов в виде порошков воспламеняются в атмосфере фтора при $20-300^{\circ}\text{C}$ с образованием соответствующих фторидов |
| Восстановители – сложные вещества | $\text{H}_2\text{O} + \text{F}_2 = 2\text{HF} + \frac{1}{2}\text{O}_2$<br>$\llcorner\text{O}\llcorner + \text{F}_2 = \text{OF}_2$<br>$\text{H}_2\text{O} + 2\text{F}_2 = 2\text{HF} + \text{OF}_2$<br>$\llcorner\text{O}\llcorner + \text{O}_2 = \text{O}_3$<br>$\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2$                               | Фтор разлагает воду, причем образующийся в момент выделения атомарный кислород может взаимодействовать со $\text{F}_2$ с образованием $\text{OF}_2$ . Продуктом реакции может быть также озон и пероксид водорода  |
|                                   | $2\text{NH}_3 + 3\text{F}_2 = 6\text{HF} + \text{N}_2$<br>$2\text{NH}_3 + 6\text{F}_2 = 6\text{HF} + 2\text{NF}_3$   | Первая реакция протекает при более высоких температурах  |
|                                   | $\text{SiO}_2(\alpha\text{-кварц}) + 2\text{F}_2 = \text{SiF}_4 + \text{O}_2$  | Эта реакция идет за счет большой энергии связи Si-F. Катализатор – $\text{H}_2\text{O}$  |
|                                   | $2\text{F}_2 + 2\text{NaOH} = \text{OF}_2 + 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$  | $\text{OF}_2$ (фторид кислорода) – бесцветный токсичный газ с запахом фтора  |

### Соединения фтора

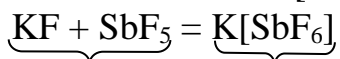
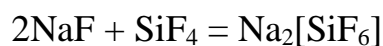
Фтористый водород HF – бесцветное вещество,  $t_{пл.} = -83^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{кип.} = 19,5^{\circ}\text{C}$ . Очень ядовит, т.к. растворяет белки и проникает глубоко внутрь тканей. Особенно опасен тем, что имеет в отличие от HCl сравнительно слабый запах. В жидком и газообразном состояниях значительно ассоциирован вследствие образования водородных связей  $(\text{HF})_n$ , где n изменяется от 1 до 4 в парах, а в жидком фтористом водороде  $n > 4$ . Жидкий HF – сильный ионизирующий растворитель. С водой HF смешивается в любых соотношениях за счет образования водородных связей, образуя плавиковую кислоту.

### Химические свойства HF

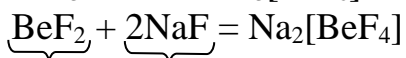
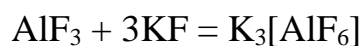
| Реагенты           | Химизм процессов  | Примечание  |
|--------------------|---|---|
| Основания          | $\text{KOH} + \text{HF} = \text{KF} + \text{H}_2\text{O}$<br>$\text{KOH} + 2\text{HF} =$<br>$\text{KHF}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | В не очень разбавленных растворах HF содержится больше ионов $\text{HF}_2^-$ , чем $\text{F}^-$   |
| Оксид кремния (IV) | $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + \text{H}_2\text{O}$   | Специфическая особенность плавиковой кислоты – взаимодействие с материалами, содержащими $\text{SiO}_2$ , поэтому ее используют для травления стекла и не хранят в стеклянной посуде  |
| Соли               | $\text{Ba}^{+2} + 2\text{F}^- = \text{BaF}_2$<br>белый студенистый осадок   | Качественная реакция на $\text{F}^-$ . Большинство фторидов металлов растворяется в воде, включая $\text{AgF}$ . Малорастворимы в воде фториды лития, меди, цинка, алюминия, щелочноземельных металлов. Фториды, содержащие элементы в высоких степенях окисления, сильно гидролизуются |

### Химические свойства фторидов

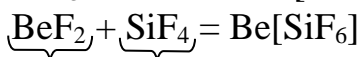
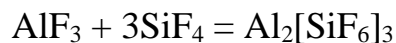
Ионные фториды – кристаллические вещества с высокой температурой плавления. Ковалентные фториды – газы и жидкости.



основной кислотный



амфотерный основной  
кислотный



амфотерный кислотный  
основной

### Хлор

Хлор – желто-зеленый ядовитый газ с резким раздражающим запахом,  $t_{\text{пл.}} = -101^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип.}} = -34,2^\circ\text{C}$ . Ограниченно растворим в воде.

### Химические свойства

| Реагенты                          | Химизм процессов   | Примечание   |
|-----------------------------------|--|--|
| Восстановители – простые вещества | $2\text{Na} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl}$  | Na сгорает в атмосфере фтора яркой вспышкой  |
|                                   | $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{t} 2\text{FeCl}_3$   | Сухой хлор при комнатной температуре не взаимодействует с железом, поэтому транспортируют хлор в стальных баллонах |
|                                   | $\text{Si} + 2\text{Cl}_2 = \text{SiCl}_4$<br>$2\text{P} + 5\text{Cl}_2 = 2\text{PCl}_5$   | Хлор непосредственно не взаимодействует с углеродом и кислородом   |
|                                   | $\text{Xe} + \text{Cl}_2 = \text{XeCl}_2$<br>$\text{Xe} + 2\text{Cl}_2 = \text{XeCl}_4$  | Реакция идет в жестких условиях  |
|                                   | $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{HCl}$  | Механизм реакции – цепной, радикальный   |
| Восстановители – сложные вещества | $2\text{NH}_3 + 3\text{Cl}_2 = \text{N}_2 + 6\text{HCl}$<br>$2\text{NH}_3 + 3\text{Cl}_2 = \text{N}_2 + 6\text{NH}_4\text{Cl}$   | При избытке $\text{NH}_3$ образуется $\text{NH}_4\text{Cl}$  |
|                                   | $\text{H}_2\text{S} + 4\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{HCl}$<br>$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$<br>$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$   | $\text{Cl}_2$ – сильный окислитель, поэтому может окислять до высших степеней окисления                            |
|                                   | $\text{Cl}_2 + 2\text{KBr} = 2\text{KCl} + \text{Br}_2$<br>$\text{Cl}_2 + 2\text{KI} = 2\text{KCl} + \text{I}_2$   | Хлор вытесняет анионы всех нижестоящих галогенов из растворов их солей   |
| $\text{H}_2\text{O}$              | $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$   | Равновесие сильно смещено влево. Хлорная вода содержит 70% $\text{Cl}_2$   |
| Щелочи                            | $\text{Cl}_2 + 2\text{KOH} = \text{KCl} + \text{KClO} + \text{H}_2\text{O}$<br>жавелевая вода<br>$2\text{Cl}_2 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{OCl})_2 + \text{H}_2\text{O}$<br>хлорная белильная известь $\text{CaOCl}_2$<br>$3\text{Cl}_2 + 6\text{KOH} \xrightarrow{t} 5\text{KCl} + \text{KClO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ | Добавление щелочи сдвигает равновесие вправо вследствие нейтрализации кислот и образования воды                    |

### Кислородсодержащие соединения хлора

| Название соединений                                   | Химизм процессов  | Примечание   |
|---|---|--|
| HClO<br>хлорноватистая кислота.<br>Соли – гипохлориты | $\text{HClO} \xrightarrow{h\nu} \text{HCl} + \langle \text{O} \rangle$  | Неустойчивая кислота, разлагается с образованием очень сильного окислителя – атомарного кислорода. Т.о. хлорная вода содержит три окислителя: $\text{Cl}_2$ , $\text{HClO}$ и «O», называемых в совокупности «активный хлор» |
|   | $\text{KClO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{KHCO}_3 + \text{HClO}$<br>$\text{CaOCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaCl}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{HClO}$ | Образованием на влажном воздухе под действием углекислого газа хлорноватистой кислоты объясняется дезинфицирующее действие «жавелевой» воды и хлорной извести  |
|   | $\text{R-CO-NH-R}_1 + \text{HClO} \rightarrow \text{R-CO-NCl-R}_1 + \text{H}_2\text{O}$   | При хлорировании воды происхо-   |

|  |  |  |
|--|--|--|
|  | $2RH + 2HClO = ROH + RCl + HCl + H_2O$   | дит денатурация белков, из которых состоят микроорганизмы. Но при этом содержащиеся в качестве примесей органические соединения могут превращаться в более токсичные хлорорганические соединения |
| $HClO_2$<br>хлористая кислота.<br>Соли – хлориты   | $4HClO_2 = HCl + HClO_3 + 2ClO_2 + H_2O$   | Кислота средней силы. Неустойчива, быстро разлагается даже в разбавленном водном растворе  |
| $HClO_3$<br>хлорноватая кислота.<br>Соли – хлораты | $2KClO_3 \xrightarrow{t, MnO_2} 2KCl + 3O_2$<br>$4KClO_3 \xrightarrow{t} KCl + 3KClO_4$<br>$3P_4 + 10KClO_3 = 3P_4O_{10} + 10KCl$<br>$3S + 2KClO_3 = 3SO_2 + 2KCl$ | $HClO_3$ – сильная кислота, существует только в растворе. Соли при нагревании реагируют как сильные окислители   |
| $HClO_4$<br>хлорная кислота.<br>Соли – перхлораты  | $4HClO_4 = 4ClO_2 + 3O_2 + 2H_2O$  | Сильная кислота, известна в свободном виде. При нагревании легко разлагается   |

### Хлороводород

$HCl$  – бесцветный газ с резким запахом, раздражающе действует на дыхательные пути, дымит на воздухе. Водородные связи не образуются, поэтому растворимость в воде меньше, чем у  $HF$ . Раствор хлороводорода в воде – соляная кислота.

### Химические свойства соляной кислоты

| Реагенты       | Химизм процессов   | Примечание   |
|----------------|--|--|
| Восстановители | $Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2$<br>$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$   | $HCl$ окисляет металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода                      |
| Окислители     | $4HCl + MnO_2 = Cl_2 + MnCl_2 + 2H_2O$<br>$16HCl + 2KMnO_2 = 5Cl_2 + 2MnCl_2 + 2KCl + 8H_2O$<br>$6HCl + KClO_3 = 3Cl_2 + KCl + 3H_2O$<br>$14HCl + K_2Cr_2O_7 = 3Cl_2 + 2CrCl_3 + 2KCl + 7H_2O$ | Эти реакции лежат в основе лабораторных способов получения хлора                   |
| Соли           | $Ag^+ + Cl^- = AgCl \downarrow$  | Качественная реакция на хлорид-ион – образование белого творожистого осадка $AgCl$ |

### Химические свойства хлоридов

| Название хлорида   | Химизм процессов  | Примечание   |
|--------------------|---|--|
| Хлориды металлов   | $BeCl_2 + SnCl_4 = Be[SnCl_6]$<br>основный кислотный<br>$BeCl_2 + 2KCl = K_2[BeCl_4]$<br>кислотный основный | Хлориды металлов в зависимости от химической активности металла могут быть основными, амфотерными и кислотными. Ионные хлориды – кристаллические вещества с высокой температурой плавления |
| Хлориды неметаллов | $PCl_5 + 4H_2O = 5HCl + H_3PO_4$<br>$SiCl_4 + 4H_2O = H_4SiO_4 + 4HCl$                                      | Хлориды неметаллов – ковалентные летучие соединения, в основном кислоты Льюиса, гидролизуются с образованием соляной кислоты и кислородсодержащей кислоты элемента                         |

## Получение хлора и хлороводорода

| Химизм процесса  | Примечание  |
|--|---|
| $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} + \text{H}_2$   | Промышленный способ. Электролиз водных растворов хлоридов                         |
| $4\text{HCl} + \text{MnO}_2 = \text{Cl}_2 + \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$<br>$16\text{HCl} + 2\text{KMnO}_4 = 5\text{Cl}_2 + 2\text{MnCl}_2 + 2\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$<br>$6\text{HCl} + \text{KClO}_3 = 3\text{Cl}_2 + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$<br>$14\text{HCl} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 3\text{Cl}_2 + 2\text{CrCl}_3 + 2\text{KCl} + 7\text{H}_2\text{O}$ | Лабораторные способы. На концентрированный раствор HCl действуют восстановителями |
| $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{HCl}$  | Промышленный способ   |
| $\text{NaCl(тв.)} + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = \text{HCl} + \text{NaHSO}_4$  | Лабораторный способ   |

## Подгруппа брома

$\text{Br}_2$  – бурая коричневая тяжелая жидкость  $t_{\text{пл}} = -7^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 59^\circ\text{C}$ . Пары брома желто-бурого цвета с резким раздражающим запахом.

$\text{I}_2$  – черно-серое твердое вещество с металлическим блеском, имеет молекулярную решетку. Легко возгоняется, образуя фиолетовые пары, состоящие из молекул.

## Химические свойства брома и иода

| Реагенты                          | Химизм процессов   | Примечание   |
|-----------------------------------|--|--|
| Восстановители – простые вещества | $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \xrightleftharpoons{t} 2\text{HBr}$<br>$\text{H}_2 + \text{I}_2 \xrightleftharpoons{t} 2\text{HI}$<br>$2\text{Na} + \text{Br}_2 = 2\text{NaBr}$<br>$2\text{P} + 5\text{Br}_2 = 2\text{PBr}_5$  | Химическая активность $\text{Br}_2$ , а тем более $\text{I}_2$ , меньше, чем $\text{Cl}_2$ .<br>Непосредственно $\text{Br}_2$ не реагирует с $\text{O}_2$ , $\text{N}_2$ , $\text{C}$ , благородными газами.<br>Иод непосредственно не реагирует со многими веществами, а с некоторыми реагирует только при повышенных температурах ( $\text{H}_2$ , $\text{Si}$ , многие металлы) |
| Восстановители – сложные вещества | $\text{Br}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$<br>$\text{Br}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HBr} + \text{Na}_2\text{SO}_4$<br>$\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{HBr} + \text{S} \downarrow$<br>$3\text{Br}_2 + \text{Na}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O} = 6\text{HBr} + \text{Na}_2\text{SO}_3$ | Газообразные и растворимые в воде $\text{SO}_2$ и $\text{H}_2\text{S}$ , а также растворимые сульфиты и сульфиды обесцвечивают бромную воду  |
| $\text{H}_2\text{O}$              | $\text{Hal}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HHal} + \text{HOHal}$  | По сравнению с $\text{Cl}_2$ в случае $\text{Br}_2$ и $\text{I}_2$ , равновесие ещё в большей степени смещено влево ( $pK$ 8,2 и 12,7 соответственно для $\text{Br}_2$ и $\text{I}_2$ ).<br>Насыщенный раствор $\text{Br}_2$ в воде называется «бромной водой»   |
| Окислители                        | $\text{I}_2 + 10\text{HNO}_3 = 2\text{HIO}_3 + 10\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{I}_2 + 5\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{HIO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{I}_2 + 5\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{HIO}_3 + 10\text{HCl}$  | По сравнению с остальными галогенами иод имеет гораздо меньшую энергию ионизации, поэтому в реакциях с сильными окислителями ведет себя как восстановитель   |

### Химические свойства соединений галогенидов

| Название соединения   | Химизм процессов   | Примечание  |
|-----------------------|--|---|
| Галогеноводороды      | $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \neq$<br>$2\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) =$<br>$\text{Br}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$<br>$8\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = 4\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ | Восстановительные свойства в ряду галогенид-ионов возрастают.   |
|                       | $4\text{HI} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{I}_2$  | Восстановительные свойства HI проявляются и в том, что его раствор постепенно окисляется кислородом воздуха и бурлит от выделившегося иода                                      |
| Галогениды металлов   | $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} =$<br>$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{AgBr} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} =$<br>$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br} + 2\text{H}_2\text{O}$                                     | Образование галогенидов серебра – качественная реакция на галогенид-ионы. Белый осадок AgCl и светло-желтый AgBr растворяются в аммиаке, а желтый AgI – не растворяется         |
|                       | $2\text{NaBr} + \text{CdBr}_2 = \text{Na}_2[\text{CdBr}_4]$<br>основание кислота<br>$\text{BeI}_2 + \text{HgI}_2 = \text{Be}[\text{HgI}_4]$  | Бромиды и иодиды металлов по химической природе могут быть основными, амфотерными и кислотными; взаимодействие между ними приводит к образованию комплексных бромидов и иодидов |
| Галогениды неметаллов | $\text{PBr}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HBr}$   | По химической природе бромиды и иодиды неметаллов проявляют кислотные свойства. Гидролизом этих галогенидов получают HBr и HI   |

### Биологическая роль галогенов

**Фтор**, также как и иод, в организме человека находится преимущественно в связанном состоянии (хлор и бром – в виде гидратированных ионов) и по своему содержанию (~7 мг, 10<sup>-5</sup> %) относится к микроэлементам.

Фтор необходим для нормального развития человеческого организма, при его недостатке развивается анемия. Но основная биологическая роль этого элемента связана с его участием в процессах развития зубов, костей и ногтей не только у человека, но и у животных. Он встречается во всех органах человека, но наиболее богатые из них – кости и зубы. В эмали зубов (0,01%) и костных тканях (его содержание в 100000 раз больше, чем в мягких тканях) фтор находится в минеральной форме, в виде труднорастворимой и кислотоустойчивой соли кальция – фторапатите – Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F или 3Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> × CaF<sub>2</sub>.

Биологическое действие фтора тесно связано с его содержанием и поступлением в организм с питьевой водой и пищей. Исследования баланса фтора в человеческом организме показали, что потребление фтора с водой составляет в среднем 1 мг/л. 90% фтора, поступающего в организм с питьевой водой, выделяется мочой. Исключая питьевую воду, с пищевым рационом человек получает ~0,2-0,3 мг фтора в день. Из пищевых продуктов организм человека усваивает фтор на

20% меньше, чем из воды. Поэтому необходим постоянный контроль питьевой воды на содержание в ней фтора.

При содержании фтора в питьевой воде менее чем 1 мг/л у людей развивается кариес зубов. При содержании фтора выше предельно допустимой концентрации – более чем 1,2 мг/л (известны местности, содержащие залежи фторапатитов, в которых фтора содержится более 8 мг/л) нарушаются процессы обновления костной ткани и развивается опасное заболевание – фтороз или флуороз, связанное с повышенной хрупкостью костей, их деформацией и общим истощением всего организма, как результат нарушения фосфорно-кальциевого обмена. Зубная эмаль при этом становится хрупкой и легко разрушается (содержание в них фтора превышает норму в 3-5 раз). Появляются и другие симптомы этой болезни - поражение щитовидной железы, почек и др. органов.

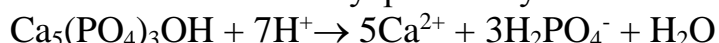
Содержание фтора в растительных и животных пищевых продуктах, так же как и в питьевой воде, несколько меняется, что зависит от условий среды их обитания.

Коровье молоко содержит фтора от 0,1-0,2 мг в 1 л. В рыбах, моллюсках и съедобных водорослях в среднем содержится 0,5-1,5 мг фтора на 100 г свежей массы. Наибольшее содержание фтора из растительных объектов отмечено в чае.

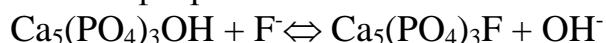
В местностях, обычно горных или сильно удаленных от моря, содержание фтора, в питьевых водах и пищевых продуктах обычно намного меньше необходимой концентрации (менее 0,5 мг/л). Этот недостаток фтора приводит к кариесу зубов.

Согласно исследованиям, в эмали здоровых зубов содержится 0,01% фтора, в кариозных – 0,0069% и меньше. Как известно, минеральную основу зубных тканей (дентина) составляют следующие соли:  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  – гидроксилapatит,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  – хлорапатит (содержатся в дентине), и  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  – фторапатит (содержится в эмали).

Фторапатит отличается большей твердостью и защищает эмалевый слой зубов от разрушения. При повреждении эмали под действием кислот, вырабатываемых бактериями, начинается кариес зубов – постепенное разрушение вследствие растворения минеральной основы его внутреннего участка:

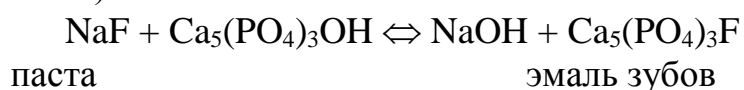


Имеются данные, согласно которым фторид-ионы сравнительно легко могут замещать гидроксид-ионы ( $\text{OH}^-$ ) в гидроксилapatите, образуя более твердые и менее растворимые кристаллы – фторапатита:



Поэтому в тех местностях, которые характеризуются недостаточным содержанием фтора в питьевой воде и повышенным заболеванием зубным кариесом, с профилактической целью осуществляют фторирование воды, путем добавления к ней определенных количеств NaF до нормы (1 мг/л).

Если эмаль повреждена незначительно, то возможна реминерализация зубной эмали путем употребления фторида натрия в качестве местного наружного средства (зубных паст):



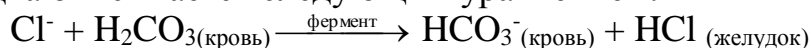
Одновременно с реминерализацией происходит подщелачивание среды ротовой полости и нейтрализация кислот вырабатываемых бактериями.

Таким образом, фтор как микроэлемент в виде фторапатитов входит в состав зубной эмали и костной ткани. Он необходим для нормального развития человеческого организма. Его биологическое действие связано, прежде всего, с образованием нерастворимого фторапатита, защищающего эмалевый слой зубов. В зависимости от необходимой физиологической концентрации фтора в организме (что связано с поступлением его с питьевой водой и пищевыми продуктами) возможно развитие таких заболеваний как кариес зубов (содержание фтора в питьевой воде меньше 1 мг/л) или фтороз - при более высоких концентрациях фтора.

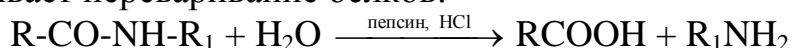
**Хлор** – необходимый и незаменимый для жизни макроэлемент. Его содержание в организме человека превышает 100 г (~0,15%), остальные галогены относятся к микроэлементам ( $10^{-5}\%$ ).

В организме он находится в степени окисления -1 в гидратированной форме, как и бромид-ион (фтор и йод преимущественно в связанном состоянии). Хлор, в виде растворимых солей натрия, кальция, калия и др. содержится в различных биологических жидкостях и выполняет важную биологическую роль - обеспечивает ионные потоки через клеточные мембраны, участвует в поддержании постоянства осмотического давления крови и других жидкостей (осмотический гомеостаз), участвует в обеспечении необходимой концентрации катионов (химический гомеостаз); активизирует некоторые ферменты (пепсин) в процессе выработки желудочного сока и регулировании водного обмена.

Хлороводородная кислота является составной частью желудочного сока человека и животных с  $W(\text{HCl})$  от 0,3 до 0,5%. Хлорид натрия необходим для выработки соляной кислоты в желудочном соке. Выделение  $\text{HCl}$  из клеток слизистой оболочки желудка описывается следующим уравнением:



Переход фермента пепсина в активную форму возможен в среде хлороводородной кислоты. В результате гидролитического расщепления пептидных связей пепсин обеспечивает переваривание белков:



Таким образом, соляная кислота играет важную роль в процессе пищеварения. Чистую разведенную кислоту с  $W(\text{HCl}) = 8,2-8,4\%$  применяют внутрь в каплях и микстурах (часто вместе с пепсином) при пониженной кислотности желудочного сока.

Вместе с другими ионами ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и др.) ионы хлора участвуют в передаче нервных импульсов через мембраны нервных клеток, поддерживая возбудимость мышечных клеток. Хлорид-ионы – главные отрицательно заряженные ионы внутриклеточного раствора и межклеточных жидкостей, они образуют тонкие ионные слои по обеим сторонам клеточных мембран и участвуют, таким образом, в создании электрического мембранного потенциала, который регулирует процессы переноса неорганических и органических веществ сквозь мембраны. Этим объясняется его участие (вместе с ионами  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ ) в создании определенного осмотического давления и регуляции водносолевого обмена. Гидратированные хлорид ионы участвуют в поддержании физиологически требуемой наполненности клетки водой.



Почти все ткани живых организмов обладают свойствами полупроницаемости, в том числе и клеточная мембрана, через которую могут проходить лишь частицы определенного размера.

В отличие от бромид-ионов, хлорид-ионы обладают оптимальным радиусом для проникновения через мембраны клетки. Этим объясняется участие хлорид-ионов (вместе с ионами  $K^+$  и  $Na^+$ ) в создании определенного осмотического давления крови и других биологических жидкостей (тканевых, лимфе и др.). Благодаря осмосу регулируется поступление воды в клетки и межклеточные структуры. В процессах усвоения пищи, обмена веществ, осмотические явления также играют большую роль. Растворы лекарственных препаратов, которые вводятся внутривенно или подкожно, должны быть изотоничны (содержать одинаковое количество осмотически активных частиц). Хлорид-ионы нетоксичны в отличие от молекулярного хлора.

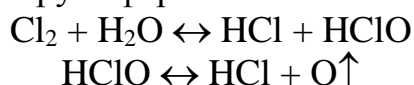
Газообразный хлор раздражающе действует на слизистую оболочку органов дыхания, разрушает легкие. Вдыхание воздуха, содержащего хлор 0,05% в течение 1-2 ч, может привести к удушью и смерти. Хлор – первое боевое отравляющее вещество, примененное в 1915 г. Германией в боях под Ипр (Бельгия). Предельно допустимая концентрация газообразного хлора в воздухе 0,001 мг/л.

Осмотическое давление крови человека при 310 К (37°C) составляет 780 кПа (7,7 атм). Такое же давление создает 0,9%-ный водный раствор NaCl (0,15 моль/л) который изотоничен с кровью и называется физиологическим раствором.

Однако, в крови кроме Cl-ионов и ионов  $Na^+$  имеются другие необходимые человеку вещества. В медицине используют обычно те растворы, которые содержат те же компоненты и в том же количестве, что и в крови. Иначе, в результате осмоса клетки будут или разбухать, пока не порвутся их стенки, или же сжиматься из-за потери воды. Разбухание (гемолиз) происходит в гипотонических растворах, т.е. в растворах с меньшей концентрацией, чем у изотонических растворов. Сжигание (плазмолиз) происходит в гипертонических растворах, концентрация которых больше концентрации изотонических. В лечебных целях, в качестве наружного средства используют гипертонические ( $W(NaCl) = 10\%$ ) растворы. Марлевые повязки, смоченные гипертоническим раствором NaCl, очищают раны по закону осмоса благодаря направлению тока жидкости наружу.

Суточная потребность хлорида натрия – 5-10 г. При заболеваниях желудка (гиперацидном гастрите) или язвенной болезни потребление NaCl должно быть сокращено из-за повышенной кислотности. Избыточное потребление NaCl способствует появлению гипертонии.

Хлорид-ионы не обладают токсическим действием, но простое вещество –  $Cl_2$ , как уже отмечалось, и его органические и кислородные соединения – высоко токсичны. Содержание хлора в воде ( $2 \times 10^{-6}$  г/мл) обуславливает антимикробные свойства воды и вызывает гибель самых разнообразных бактерий. При растворении хлора в воде образуется хлорноватистая кислота, которая легко проникает в микробную клетку и инактивирует ферменты:



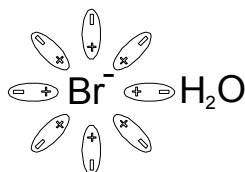
Интенсивность круговорота хлора в природе много больше других галогенов. Подвижный, не образующий (в большинстве случаев) нерастворимых солей,

хлор быстро выносится с атмосферными осадками, которые в виде пыли и аэрозолей поступают в почвы.

Экологически вредной формой хлора является хлороводород, выделяющийся многими производствами. В виде осадков он закисляет почвы. Но наибольшую экологическую опасность представляют хлорсодержащие пестициды, поэтому при их применении необходимо соблюдать нормы и технологию распределения.

**Брома** в организме человека ~7 мг, 10<sup>-5</sup>%, что позволяет отнести его к микроэлементам. Он локализуется преимущественно в железах внутренней секреции, в основном в гипофизе - небольшой железе (1x1,5 см) массой всего 0,6 г.

Наибольшей биологической активностью обладает неорганическая форма брома – бромид-ионы (Br<sup>-</sup>). В организме они, также как и хлорид-ионы, находятся в гидратированной форме за счет ориентации и координации полярных молекул воды:



Гидратация – взаимодействие веществ с молекулами воды, при котором молекулы воды не разрушаются. Различают слабую и сильную гидратацию. Слабая гидратация свойственна малозарядным ионам с большим радиусом. В случае бромид-ионов ( $r(\text{Br}^-) = 0,114 \text{ нм}$ ) ориентация диполей воды не приводит к образованию химической связи, поэтому число молекул воды в гидратной оболочке постоянно меняется. Бромид-ионы усиливают процессы торможения в центральной нервной системе (ЦНС), что нашло широкое применение соединений брома в медицинской практике. Долгое время механизм действия бромидов на ЦНС оставался неизвестным. И в настоящее время роль соединений брома в жизнедеятельности организма еще недостаточно выяснена.

В успокаивающем действии соединений брома находили сходство с действием снотворного, считая, что бромид-ионы понижают возбудимость двигательной сферы головного мозга и уменьшают возбудимость ЦНС.

Лишь в 1910 г. русскому физиологу И.П. Павлову и его ученикам удалось найти правильное объяснение действия брома на ЦНС. Бром не уменьшает возбудимость, а усиливает процесс торможения. Препараты брома оказались полезными при нарушении нормального соотношения между процессами возбуждения и торможения в коре головного мозга. В этом и заключается целительное действие бромидов на нервную систему. Однако механизм действия бромид-ионов окончательно не выяснен. В успокаивающем эффекте, помимо усиления процесса торможения ЦНС, может иметь значение влияние этих ионов на гипофиз, надпочечники и половые железы. Имеются данные, что соединения брома угнетают функцию щитовидной железы и усиливают активность коры надпочечников.

В организм человека бром попадает, главным образом, с пищей растительного происхождения. Большая часть брома нашей планеты сосредоточена в морях и в воде соляных озер (в поваренной соли брома содержится 0,1%), особенно высоко его содержание в морских водорослях – морской капусте. Она содержит не только бром, но и йод, а также микроэлементы, витамины и много других, ценных для ор-

ганизма веществ. Порошок ламинарии принимают для лечения и предупреждения атеросклероза и зоба и других заболеваний.

В качестве лечебных средств применяют препараты NaBr и KBr, хотя наиболее эффективны и менее раздражающие слизистые оболочки бром-органические препараты, которые в ряде случаев стали вытеснять неорганические бромиды. Состав и действие этих препаратов изучают в специальных курсах.

Препараты брома применяют также и при других заболеваниях, например, при сердечно-сосудистых, язвенной болезни и при эпилепсии.

В медицинской практике нашел применение радиоактивный изотоп брома –  $^{82}\text{Br}$  ( $T_{1/2} = 35,8$  час.) при лечении злокачественных опухолей. С его помощью изучают механизм действия некоторых бромсодержащих лечебных препаратов.

Бромиды хорошо всасываются из желудочно-кишечного тракта. Клеточные мембраны очень мало проницаемы для крупных бромид-ионов, поэтому они находятся, главным, образом, во внеклеточной жидкости и лишь частично проникают внутрь клеток.

Бром в течение длительного времени выделяется из крови, в тканях же головного мозга его содержится в 3-4 раза меньше. Бром легко задерживается в организме постепенно накапливаясь (кумулируясь). Это может привести к развитию отравления – "бромизму".

При длительном применении бромидов возможно следующее отрицательное влияние: возникает сонливость, ослабление памяти, тремор рук, языка, расстройство речи и общая слабость. В этом случае необходимо прекратить прием бромидов и ускорить их выведение из организма с помощью введения хлорида натрия в количестве 5-10-25 г. В организме человека, существует определенная динамическая связь между содержанием в нем бромид и хлорид-ионов:  $\text{Br} \leftrightarrow \text{Cl}$ .

Повышение содержания бромид-ионов в крови нарушает это равновесие и, согласно принципу Ле-Шателье, наступает быстрое выделение почками хлорид-ионов, а при избытке хлорид-ионов, наоборот, выделяются из организма бромид-ионы. Поэтому, большой избыток принятого хлорида натрия увеличивает скорость выделения из организма бромид-ионов, что используется при отравлении солями брома.

Бромиды в дозе 1-2 г вызывают психическое и двигательное успокоение; в дозе 3-4 г – сонливость и сон, вялость; в дозе 10-15 г – коматозное состояние, угнетение ЦНС и отравление всего организма. Лечебные дозы бромидов зависят от типа нервной системы больного и могут колебаться от нескольких миллиграммов до нескольких граммов. Учитывая эти показатели, дозы бромидов подбираются индивидуально.

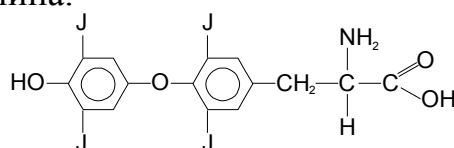
Токсичность бромид-ионов невысокая, однако, вследствие их медленного выведения из организма (в течение 30-60 суток), они способны накапливаться, вызывая хроническое отравление. При этом необходимо учитывать другое нежелательное явление – взаимозамещаемость галогенид ионов.

Близкие значения этих и других показателей, позволяют бромид-ионам при их избытке замещать иодид-ионы в гормонах щитовидной железы. Такое замещение приводит к недостатку йода в организме, что способствует гиперфункции железы (избыточное образование гормонов). В этом случае наблюдается явление синергизма – усиление активности щитовидной железы (гипертиреоз).

Таким образом, биологическое действие брома зависит от его количества в организме человека и его количественного нарастания при длительном применении соединений брома.

Молекулярный бром ( $\text{Br}_2$ ) в отличие от бромид-ионов очень ядовит. В работе с ним необходимо соблюдать осторожность и соблюдать технику безопасности. Концентрация паров брома  $\sim 0,001\%$  в воздухе приводит к головокружению, раздражению слизистых оболочек, кашлю и удушью. При легком отравлении необходимо осторожно вдыхать аммиак. При попадании жидкого брома на руки необходимо его смыть, большим количеством воды и раствором питьевой соды, затем пораженное местосмазать мазью, содержащей  $\text{NaHCO}_3$ .

**Йод.** Биологическая активность йода в организме человека, в основном, принадлежит органически связанному йоду: в виде гормонов щитовидной железы – тироксина и трийодтиронина.



L – тетраиодтиронин (тироксин)

Электроотрицательность йода по сравнению с другими галогенами наименьшая. Вследствие этого, связь углерода с йодом отличается небольшой полярностью (ОЭО углерода 2,5, а йода 2,7). Этим объясняется возможность образования ковалентной слабо полярной связи йода с углеродом (C-I) в элементарных соединениях, в том числе в тироксине.

В щитовидной железе эти гормоны синтезируются эпителиальными клетками фолликулов. Фолликулы – структурно-функциональные единицы щитовидной железы. Полости фолликулов заполнены коллоидом – тиреоглобулином и содержат иодид-ионы ( $\text{I}^-$ ). Из йодированного тиреоглобулина под влиянием окислительных ферментов (пероксидаз) образуются гормоны.

Гормоны щитовидной железы повышают основной обмен и усиливают деятельность симпатического отдела вегетативной нервной системы. Щитовидная железа концентрирует  $\sim 50\%$  всего йода организма, который находится в ней в связанном состоянии (в виде гормонов) и лишь  $1\%$  в виде иодид-ионов. Щитовидная железа, как и другие железы внутренней секреции в организме человека, не имеет выводного протока, и отдает свой секрет в кровеносное русло непосредственно или через лимфатические сосуды. Йод содержится также в крови, причем с постоянной концентрацией ( $10^{-5}$ - $10^{-6}\%$ ) – это так называемое "йодное зеркало" крови. Если ввести в организм с пищей значительное количество неорганических солей иодидов калия или натрия, то концентрация йода в крови повысится, но через 24 часа «йодное зеркало» придет к норме. Следовательно, уровень «йодного зеркала» крови строго подчиняется закономерностям внутреннего обмена. Тем не менее установлено, что содержание йода в крови человека зависит от времени года: с сентября по январь его концентрация снижается, а с февраля наблюдается подъем; в мае-июне йодное зеркало достигает наивысшего уровня. Причины этих колебаний до сих пор не выявлены.

Йод относится к числу незаменимых биогенных микроэлементов (его содержание в организме человека составляет  $\sim 25$  мг, около  $4 \times 10^{-5}\%$ ). Потребность в этом

элементе в среднем составляет 0,1 мг в сутки. В организм человека йод поступает с пищей и питьевой водой. Из пищевых продуктов сравнительно много йода содержат: яйцо, молоко, рыба и др. Йод содержится также в пшенице, кукурузе, огородной капусте и некоторых плодах. Много йода содержится в морских водорослях (морской капусте – ламинарии). В тонне высушенной морской капусты содержится до 5 кг йода (в тонне морской воды всего 20-30 мг).

Высокое содержание йода в морских водорослях делает их одним из источников его получения.

Недостаток йода в пище и питьевой воде, а также при недостаточном его всасывании в кровь, приводит к тяжелому заболеванию – эндемическому зобу. Установлено, что заболевание зобом находится в прямой зависимости от содержания йода в воде, почве, воздухе и потребляемой пище. Вначале недостаток йода в организме приводит лишь к небольшому увеличению щитовидной железы, но, прогрессируя, эта болезнь поражает многие системы организма. Прежде всего, снижается активность щитовидной железы (гипотиреоз); наблюдаются нарушения в обмене веществ, замедляется и ослабляется сердечная деятельность, понижается артериальное давление, возникает общая слабость и апатия. Вместе с этим происходит уменьшение "сгорания" жиров, увеличивается содержание холестерина в крови и развивается отек соединительной ткани, наблюдается шелушение кожи и выпадение волос. Наибольшее распространение эта болезнь получила в горных районах и местностях сильно удаленных от моря.

Болезнь может возникнуть в любом возрасте. В раннем она затрудняет нормальный рост, наблюдается отставание физического и психического развития (кретинизм). В зрелом возрасте болезнь ускоряет наступление атеросклероза и старости.

Борьба с эндемическим зобом ведется средствами профилактики. Так, недостаток йода в пище восполняется простым и надежным способом – добавлением к поваренной соли (NaCl) микродоз йодида калия (KI) или натрия (NaI) – 25 г на 1 тонну. В качестве лечебного средства применяют препарат – антиструмин в таблетках, содержащий по 0,001 г KI (по одной таблетке после еды 1 раз в неделю) и другие препараты.

При гипотиреозе, кроме иодидов калия и натрия, принимают аминокислоты содержащие йод – тирозин, а также порошок – тиреоидин из высушенных и обезжиренных щитовидных желез скота. Препараты щитовидной железы, назначенные врачом и применяемые в лечебных целях, нормализуют функции клеток, повышают обмен углеводов, белков и жиров.

Но для организма человека вреден не только недостаток йода, но и его избыток. В случае избыточного образования гормонов (гиперфункции щитовидной железы), наблюдается ускоренный обмен веществ, сопровождающийся повышением температуры тела, исхуданием, сердцебиением, нервозностью и увеличением щитовидной железы (базедова болезнь).

Йод относится к числу незаменимых биогенных элементов, необходим и полезен нашему организму лишь в малых дозах, а в больших он токсичен. Йод, как и остальные галогены – физиологически активен, его соединения играют важную роль в процессах обмена веществ и жизнедеятельности всего организма.

### **Лекарственные препараты**

**Acidum hydrochloricum (HCl) – кислота хлористоводородная (соляная).**

Бесцветная прозрачная летучая жидкость со своеобразным запахом, ( $\rho = 1,122 - 1,124 \text{ г/см}^3$ );  $w(\text{HCl}) = 24,8 - 25,2\%$  об. Для медицинских целей применяют разведенную кислоту.

**Acidum hydrochloridum dilutum – кислота хлористоводородная разведенная (кислота соляная разведенная).** Бесцветная прозрачная жидкость кислой реакции ( $\rho = 1,038 - 1,039 \text{ г/см}^3$ ;  $w(\text{HCl}) = 8,2 - 8,4\%$  об.) Назначают внутрь 2-4 раза в день во время еды по 10-15 капель (на 1/4-1/2 стакана воды) при недостаточной кислотности желудочного сока.

**Sodiumchloride, Natrii chloridum (NaCl) – натрия хлорид** – белые кубические кристаллы или порошок без запаха, соленого вкуса. Натрия хлорид – основная составная часть солевых и коллоидно-солевых растворов, применяемых в качестве плазмозамещающих жидкостей. В зависимости от концентрации натрия хлорида различают изотонический (физиологический) – 0,9%-ный и гипертонический растворы (3,5% и 10 %-ные). Изотонический раствор натрия хлорида применяют внутривенно и подкожно. Гипертонический раствор применяют наружно в виде компрессов и примочек при лечении гнойных ран. Гипертонический раствор оказывает противомикробное действие. В вену вводят гипертонический раствор (10-20 мл 10%-ного раствора) при легочных, желудочных, кишечных кровотечениях и для усиления диуреза (осмотический диурез).

**Potassium Chloride, Kalii chloridum (KCl) – калия хлорид** – бесцветные кристаллы или белый кристаллический порошок без запаха, соленого вкуса Калия хлорид является антиаритмическим средством и источником ионов  $\text{K}^+$  (при гипокалиемии). Он также входит в состав плазмозамещающих жидкостей. Калия хлорид оказывает умеренное диуретическое действие. При гипокалиемии, аритмии, интоксикации наперстянкой назначают внутрь (после еды) по 1 г 4-5-7 раз в день (т.к. быстро выводится из организма). Нельзя принимать калия хлорид больным с нарушением выделительной функции почек. Ионы калия влияют на сократительную способность миокарда.

**SodiumBromide, Natrii bromidum (NaBr) – натрия бромид** – белый кристаллический порошок без запаха, соленого вкуса. Гигроскопичен. Применяют в качестве седативного (успокаивающего) средства внутривенно. Также как и калия бромид, его выпускают в виде ампулированных 5,10 и 20%-ных растворов по 10 мл.

**PotassiumBromide, Kalii bromidum (KBr) – калия бромид** – бесцветные или белые кристаллы или мелкокристаллический порошок без запаха, соленого вкуса. Также как и натрия бромид, его применяют как средство успокаивающее центральную нервную систему при неврастении и повышенной возбудимости; KBr усиливает процессы торможения в коре головного мозга. В вену KBr не вводят из-за возможного угнетающего действия ионов калия ( $\text{K}^+$ ) на проводимость и возбудимость сердечной мышцы. Форма выпуска – порошок и таблетки по 0,5 г.

**SodiumIodide, Natrii iodidum (NaI) – натрия йодид** – белый кристаллический порошок без запаха, соленого вкуса, гигроскопичен.

**PotassiumIodide, Kalii iodidum (KI) – калия йодид** – бесцветные или белые кристаллы или мелкокристаллический порошок без запаха, солоно-горького вкуса. Гигроскопичен. Натрия и калия йодиды применяют как препараты йода при

гипертиреозе, эндемическом зобе, воспалительных заболеваниях дыхательных путей, глазных заболеваниях (катаракта и др.), бронхиальной астме. Эти препараты назначают внутрь в растворах и микстурах по 0,3-1 г на прием 3-4 раза в день после еды. Растворы калия йодида в вену не вводят из-за угнетающего действия ионов калия на сердце.

**Solutio iodi spirituosа 5%** – раствор йода спиртовый 5% – прозрачная жидкость красно-бурого цвета с характерным запахом. Йод в медицинской практике применяют в качестве антисептического средства. Спиртовый 5%-ный раствор йода используют для обработки ран, подготовки операционного поля. В воде йод плохо растворяется, чтобы повысить растворимость добавляют калия йодид, который с йодом образует растворимые в воде комплексные соли (полийодиды).

**Solutio iodi spirituosа 1 et 2%** – готовят растворением йода в 96 %-ном этиловом спирте без добавления калия йодида. Раствор йода в медицинской практике применяют как антисептическое средство. Спиртовый раствор йода используют для обработки ран.

### *р-элементы III и IV групп*

#### **Вопросы для самостоятельной внеаудиторной подготовки к занятию:**

1. Общая характеристика р-элементов III группы (положение в периодической системе, электронные формулы атомов, возможные степени окисления, валентность).

2. Оксид бора, борная кислота (получение, свойства), качественная реакция на борную кислоту.

3. Соли борной кислоты (метабораты, тетрабораты). Гидролиз тетрабората натрия (буры). Перлы.

4. Соединения алюминия: оксид, гидроксид. Амфотерные свойства гидроксида алюминия с позиций теории электролитической диссоциации и протолитической теории кислот и оснований. Качественная реакция на ион  $Al^{3+}$ .

5. Соли алюминия (средние, двойные – квасцы), их гидролиз.

6. Общая характеристика р-элементов IV группы (положение в периодической системе элементов, электронные формулы и электронно-структурные диаграммы атомов, проявляемые степени окисления и валентность).

7. Особенности строения атома углерода. Углерод, как основа органических соединений.

8. Аллотропия углерода. Что такое активированный уголь? Понятие об адсорбции.

9. Оксид углерода (IV). Строение молекулы, физические и химические свойства.

10. Угольная кислота и ее соли: карбонаты, гидрокарбонаты; растворимость в воде, гидролиз, термическое разложение.

11. Качественные реакции на оксид углерода (IV), карбонат- и гидрокарбонат-ионы.

12. Оксид кремния (IV). Кремниевые кислоты (орто-, мета- метадикремниевая). Силикагель. Силикаты: растворимость в воде, гидролиз. Стекло и его выщелачивание.

13. Качественная реакция на силикат-ион.
14. Соединения олова (II и IV) и свинца (II и IV), оксиды, гидроксиды (кислотно-основные свойства). Соли: растворимость в воде, гидролиз.
15. Качественные реакции на ионы  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ .
16. Применение соединений p-элементов III и IV групп в медицине и фармации.

**Изучив эти вопросы, выполните письменно следующие задания:**

### **Вариант №1**

1. Сульфид алюминия  $\text{Al}_2\text{S}_3$  получают только сухим путем, например, спеканием порошков алюминия с серой. Напишите уравнение этой реакции. Что произойдет с полученными желтыми кристаллами при их контакте с водой? Ответ подтвердите уравнением реакции.
2. Опишите качественные реакции на карбонат- и гидрокарбонат-ионы. Напишите уравнения соответствующих реакций. Укажите аналитический эффект.
3. Как можно получить гидроксид олова (II) в лаборатории? Укажите, какими свойствами он обладает с точки зрения теории электролитической диссоциации. Ответ подтвердите уравнениями реакций.

### **Вариант №2**

1. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:  $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Co}(\text{AlO}_2)_2$   
Назовите соединения алюминия, участвующие в превращениях, по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант).
2. Охарактеризуйте углерод, исходя из положения в периодической системе элементов: электронная формула и электронно-структурная диаграмма, особенности атома углерода, возможные степени окисления.
3. Как можно получить гидроксид свинца (II) в лаборатории? Укажите, какими свойствами он обладает с точки зрения теории электролитической диссоциации. Ответ подтвердите уравнениями реакций.

### **Вариант №3**

1. Допишите уравнение реакции  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ , учитывая, что гидролиз протекает до конца.
2. Составьте электронно-структурную диаграмму молекулы оксида углерода (IV). Укажите тип гибридизации атомных орбиталей углерода (валентный угол  $180^\circ$ ) и геометрическую форму молекулы. Сколько  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей образует атом углерода в этой молекуле?
3. Как можно получить гидроксид олова (II) в лаборатории? Укажите, какими свойствами он обладает с точки зрения теории электролитической диссоциации. Ответ подтвердите уравнениями реакций.

### **Вариант №4**

1. Как можно получить гидроксид алюминия в лаборатории? Укажите, какими свойствами он обладает с точки зрения теории электролитической диссоциации. Ответ подтвердите уравнениями реакций.



2. Допишите уравнение реакции  $\text{FeCl}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ , учитывая, что гидролиз протекает до конца.

3. Составьте электронно-структурную диаграмму молекулы  $\text{SnCl}_2$ . Укажите тип гибридизации атомных орбиталей олова в этой молекуле, если валентный угол составляет  $\sim 120^\circ$ . Изобразите перекрывание атомных орбиталей. Укажите тип связей по характеру перекрывания атомных орбиталей. Какую форму имеет молекула?

#### **Вариант №5**

1. Назовите кислоты бора:  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{HBO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Укажите, для какой из них не существуют соли.

2. Составьте электронно-структурную диаграмму молекулы  $\text{AlF}_3$ , укажите тип гибридизации атомных орбиталей, если валентный угол составляет  $120^\circ$ . Какую форму имеет молекула? Изобразите перекрывание атомных орбиталей алюминия и фтора.

3. Как можно получить гидроксид свинца (II) в лаборатории? Укажите, какими свойствами он обладает с точки зрения теории электролитической диссоциации. Ответ подтвердите уравнениями реакций.

#### **Вариант №6**

1. Составьте электронно-структурную диаграмму молекулы  $\text{BCl}_3$ , укажите тип гибридизации атомных орбиталей бора, если валентный угол составляет  $120^\circ$ . Какую форму имеет молекула? Изобразите перекрывание атомных орбиталей бора и хлора.

2. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:  $\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca(HCO}_3)_2$

Назовите соединения углерода, участвующие в превращениях, по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант).

3. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза нитрата свинца (II). Укажите значение pH раствора ( $\text{pH} > 7$ ,  $\text{pH} < 7$ ,  $\text{pH} \approx 7$ ). Рассмотрите процесс гидролиза с точки зрения протолитической теории кислот и оснований.

#### **Вариант №7**

1. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Al(OH)}_3 \rightarrow \text{Na[Al(OH)}_4] \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Назовите соединения алюминия, участвующие в превращениях, по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант).

2. Какая равновесная система возникает при растворении оксида углерода (IV) в воде? Укажите, куда сместится равновесие (влево или вправо), если в эту систему ввести катионы водорода.

3. Как можно получить гидроксид свинца (II) в лаборатории? Укажите, какими свойствами он обладает с точки зрения теории электролитической диссоциации. Ответ подтвердите уравнениями реакций.

#### **Вариант №8**

1. Как можно получить гидроксид алюминия в лаборатории? Укажите, какими свойствами он обладает с точки зрения теории электролитической диссоциации. Ответ подтвердите уравнениями реакций.

2. Охарактеризуйте кремний, исходя из положения в периодической системе элементов. Напишите электронную формулу и электронно-структурную диаграмму валентного слоя атома кремния. Укажите возможные степени окисления. Напишите уравнение реакции получения кремниевой кислоты.

3. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:  $\text{Pb}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{PbI}_2$

Назовите соединения свинца, участвующие в превращениях, по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант).

### *р-элементы V группы*

#### **Вопросы для самостоятельной внеаудиторной подготовки к занятию:**

1. Общая характеристика р-элементов V группы (положение в ПС элементов, электронные формулы и электронно-структурные диаграммы валентных слоев атомов и элементарных ионов, возможные и проявляемые степени окисления).

2. Строение молекулы азота по методу ВС. Зависимость химических свойств азота от строения молекулы.

3. Аммиак. Получение в лаборатории и в промышленности. Строение молекулы аммиака, способность образовывать водородную связь и ее влияние на растворимость. Физические и химические свойства аммиака (кислотно-основные свойства с позиций теории электролитической диссоциации, протолитической теории кислот и оснований; электронно-донорные свойства; окислительно-восстановительные свойства).

4. Гидролиз солей аммония.

5. Качественные реакции на аммиак и ион аммония.

6. Азотистая кислота. Нитриты. Строение нитрит-иона. Растворимость нитритов и их гидролиз. Окислительно-восстановительные свойства нитритов.

7. Азотная кислота. Строение молекулы азотной кислоты по методу ВС. Нитраты. Нитрат-ион, строение, способность к гидролизу. Растворимость нитратов. Окислительно-восстановительные свойства азотной кислоты различных концентраций и ее солей.

8. Качественные реакции на нитрит- и нитрат-ионы.

9. Соединения фосфора (V). Фосфорные кислоты (мета-, орто- и дифосфорная кислоты), соли фосфорных кислот. Растворимость ортофосфатов в воде, гидролиз.

10. Качественные реакции на анионы фосфорных кислот.

11. Оксиды и гидроксиды мышьяка (III и V), сурьмы (III и V), висмута (III и V). Их кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства.

12. Особенности гидролиза солей сурьмы (III) и висмута (III).

13. Качественные реакции на арсенит- и арсенат-ионы, на ионы сурьмы (III) и висмута (III).

14. Применение соединений р-элементов V группы в медицине и фармации.

**Изучив эти вопросы, выполните письменно следующие задания:**

#### **Вариант №1**

1. Составьте уравнения полуреакций (методом ионно-электронного баланса), на их основе допишите продукты реакции и расставьте коэффициенты:

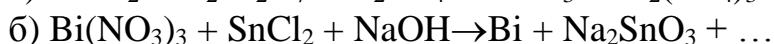


2. Объясните различие валентных углов в  $\text{NBr}_3$  ( $\angle 107,5^\circ$ ) и  $\text{PBr}_3$  ( $\angle 90^\circ$ ). Составьте электронно-структурную диаграмму молекулы  $\text{PBr}_3$ . Изобразите перекрывание атомных орбиталей, образующих связи в этой молекуле. Укажите тип связей по характеру перекрывания атомных орбиталей и форму молекулы.

3. Назовите КС  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , укажите его составные части, напишите уравнения первичной и вторичной диссоциации, выражение для общей константы нестойкости.

### Вариант №2

1. Составьте уравнения полуреакций (методом ионно-электронного баланса), на их основе допишите продукты реакции и расставьте коэффициенты:

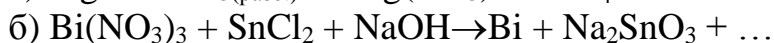
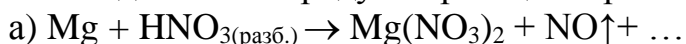


2. Используя поляризационные представления, теоретически обоснуйте способность ионов соли  $\text{K}_3\text{PO}_4$  к гидролизу. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза этой соли, а также рассмотрите гидролиз с позиций протолитической теории кислот и оснований. Укажите значение pH раствора  $\text{K}_3\text{PO}_4$  ( $\text{pH} > 7$ ,  $\text{pH} < 7$ ,  $\text{pH} \approx 7$ ).

3. Объясните различие валентных углов в  $\text{NH}_3$  ( $\angle 107,5^\circ$ ) и  $\text{AsH}_3$  ( $\angle 90^\circ$ ). Составьте электронно-структурную диаграмму молекулы  $\text{AsH}_3$ . Изобразите перекрывание атомных орбиталей, образующих связи в этой молекуле. Укажите тип связей по характеру перекрывания атомных орбиталей и форму молекулы.

### Вариант №3

1. Составьте уравнения полуреакций (методом ионно-электронного баланса), на их основе допишите продукты реакции и расставьте коэффициенты:

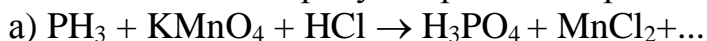


2. Используя поляризационные представления, теоретически обоснуйте способность ионов соли  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  к гидролизу. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза этой соли, а также рассмотрите гидролиз с позиций протолитической теории кислот и оснований. Укажите значение pH раствора  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  ( $\text{pH} > 7$ ,  $\text{pH} < 7$ ,  $\text{pH} \approx 7$ ).

3. Объясните различие валентных углов в  $\text{NH}_3$  ( $\angle 107,5^\circ$ ) и  $\text{AsH}_3$  ( $\angle 90^\circ$ ). Составьте электронно-структурную диаграмму молекулы  $\text{NH}_3$ . Изобразите перекрывание атомных орбиталей, образующих связи в этой молекуле. Укажите тип связей по характеру перекрывания атомных орбиталей и форму молекулы.

### Вариант №4

1. Составьте уравнения полуреакций (методом ионно-электронного баланса), на их основе допишите продукты реакции и расставьте коэффициенты:



2. Используя поляризационные представления, теоретически обоснуйте способность ионов соли  $\text{NaNO}_2$  к гидролизу. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза этой соли, а также рассмотрите гидролиз с по-

зиций протолитической теории кислот и оснований. Укажите значение pH раствора  $\text{NaNO}_2$  ( $\text{pH} > 7$ ,  $\text{pH} < 7$ ,  $\text{pH} \approx 7$ ).

3. Объясните различие валентных углов в  $\text{NCl}_3$  ( $\angle 107,5^\circ$ ) и  $\text{AsCl}_3$  ( $\angle 90^\circ$ ). Составьте электронно-структурную диаграмму молекулы  $\text{NCl}_3$ . Изобразите перекрывание атомных орбиталей, образующих связи в этой молекуле. Укажите тип связей по характеру перекрывания атомных орбиталей и форму молекулы.

#### Вариант №5

1. Составьте уравнения полуреакций (методом ионно-электронного баланса), на их основе допишите продукты реакции и расставьте коэффициенты:



2. Объясните различие валентных углов в  $\text{NCl}_3$  ( $\angle 107,5^\circ$ ) и  $\text{AsCl}_3$  ( $\angle 90^\circ$ ). Составьте электронно-структурную диаграмму молекулы  $\text{AsCl}_3$ . Изобразите перекрывание атомных орбиталей, образующих связи в этой молекуле. Укажите тип связей по характеру перекрывания атомных орбиталей и форму молекулы.

3. Назовите соединения по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант); укажите, к какому классу они относятся:  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ;  $\text{BiONO}_3$ ;  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NH}_4\text{CaPO}_4$ ;  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ;  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ ;  $\text{As}_2\text{O}_5$ ;  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ .

#### Вариант №6

1. Составьте уравнения полуреакций (методом ионно-электронного баланса), на их основе допишите продукты реакции и расставьте коэффициенты:



2. Объясните различие валентных углов в  $\text{NH}_3$  ( $\angle 107,5^\circ$ ) и  $\text{PH}_3$  ( $\angle 90^\circ$ ). Составьте электронно-структурную диаграмму молекулы  $\text{PH}_3$ . Изобразите перекрывание атомных орбиталей, образующих связи в этой молекуле. Укажите тип связей по характеру перекрывания атомных орбиталей и форму молекулы.

3. Назовите КС  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , укажите его составные части, напишите уравнения первичной и вторичной диссоциации, выражение для общей константы нестойкости.

#### Вариант №7

1. Составьте уравнения полуреакций (методом ионно-электронного баланса), на их основе допишите продукты реакции и расставьте коэффициенты:



2. Используя поляризационные представления, теоретически обоснуйте способность ионов соли  $\text{K}_3\text{AsO}_4$  к гидролизу. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза этой соли, а также рассмотрите гидролиз с позиций протолитической теории кислот и оснований. Укажите значение pH раствора  $\text{K}_3\text{AsO}_4$  ( $\text{pH} > 7$ ,  $\text{pH} < 7$ ,  $\text{pH} \approx 7$ ).

3. Назовите соединения по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант); укажите, к какому классу они относятся:  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{HPO}_3$ ;  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ;  $\text{KNO}_2$ ;  $\text{FeOH}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ;  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ;  $\text{SbOCl}$ .

#### Вариант №8

1. Составьте уравнения полуреакций (методом ионно-электронного баланса), на их основе допишите продукты реакции и расставьте коэффициенты:



2. Используя поляризационные представления, теоретически обоснуйте способность ионов соли  $\text{KNO}_2$  к гидролизу. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза этой соли, а также рассмотрите гидролиз с позиций протолитической теории кислот и оснований. Укажите значение pH раствора  $\text{KNO}_2$  ( $\text{pH} > 7$ ,  $\text{pH} < 7$ ,  $\text{pH} \approx 7$ ).

3. Объясните различие валентных углов в  $\text{NBr}_3$  ( $\angle 107,5^\circ$ ) и  $\text{PBr}_3$  ( $\angle 90^\circ$ ). Составьте электронно-структурную диаграмму молекулы  $\text{NBr}_3$ . Изобразите перекрывание атомных орбиталей, образующих связи в этой молекуле. Укажите тип связей по характеру перекрывания атомных орбиталей и форму молекулы.

### *р-элементы VI и VII групп*

#### **Вопросы для самостоятельной внеаудиторной подготовки к занятию:**

1. Общая характеристика р-элементов VI группы: электронные формулы и электронно-структурные диаграммы атомов, возможные степени окисления и валентность; особенность кислорода. Типы образуемых ионов.

2. Кислород. Оксиды, пероксиды, супероксиды.

3. Сероводород. Строение молекулы по методу ВС. Получение. Физические свойства. Сероводородная кислота. Сульфиды и гидросульфиды, растворимость в воде, гидролиз. Восстановительные свойства сероводорода и сульфидов. Качественные реакции на сероводород и растворимые сульфиды.

4. Кислородные соединения серы.

1) Оксид серы (IV). Получение. Физические свойства. Сернистая кислота. Сульфиты и гидросульфиты, гидролиз. Окислительно-восстановительные свойства соединений серы (IV). Качественные реакции на оксид серы (IV) и сульфит-ион.

2) Оксид серы (VI). Получение. Растворение в воде. Серная кислота. Окислительные свойства разбавленной и концентрированной серной кислоты. Сульфаты и гидросульфаты. Качественная реакция на сульфат-ион.

5. Тиосульфаты. Получение. Реакции с кислотами и окислителями. Качественные реакции на тиосульфат-ион.

6. Применение серы и её соединений в медицине и фармации.

7. Общая характеристика р-элементов VII группы: электронные формулы и электронно-структурные диаграммы атомов, возможные степени окисления и валентность; особенность фтора. Типы образуемых ионов.

8. Физические свойства галогенов. Растворимость галогенов в полярных и неполярных растворителях. Растворимость йода в растворе иодида калия.

9. Химические свойства галогенов: окислительные свойства; взаимодействие с водой и щелочами.

10. Галогеноводороды. Способы получения. Восстановительные свойства галогенид-ионов. Изменение силы галогеноводородных кислот от HF к HI. Качественные реакции на галогенид-ионы.

11. Соединения галогенов с кислородом. Оксокислоты. Изменение их силы, устойчивости, окислительной способности. Соли оксокислот галогенов.
12. Препараты «активного хлора». Получение, применение.
13. Применение галогенов и их соединений в медицине и фармации.

**Изучив эти вопросы, выполните письменно следующие задания:**

### **Вариант № 1**

1. Составьте уравнения полуреакций (методом ионно-электронного баланса), на их основе допишите продукты реакции и расставьте коэффициенты:  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \dots$

Укажите окислитель и его восстановленную форму, восстановитель и его окисленную форму.

2. Используя поляризационные представления, теоретически обоснуйте способность ионов соли  $\text{Na}_2\text{S}$  к гидролизу. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза этой соли, а также рассмотрите гидролиз с позиций протолитической теории кислот и оснований. Укажите значение pH раствора  $\text{Na}_2\text{S}$  ( $\text{pH} > 7$ ,  $\text{pH} < 7$ ,  $\text{pH} \approx 7$ ). Назовите продукты гидролиза по номенклатуре ИЮПАК.

3. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:  $\text{NaCl} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{AgCl} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

Назовите все полученные вещества по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант). Для КС укажите составные части, напишите уравнения первичной и вторичной диссоциации и выражение для общей константы нестойкости.

### **Вариант № 2**

1. Составьте уравнения полуреакций (методом ионно-электронного баланса), на их основе допишите продукты реакции и расставьте коэффициенты:  $\text{KI} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$

Укажите окислитель и его восстановленную форму, восстановитель и его окисленную форму.

Назовите химические соединения по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант); укажите, к какому классу они относятся:  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeOHSO}_4$ ,  $(\text{PbOH})_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Назовите ионы:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

2. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:  $\text{PBr}_5 \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{AgBr} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$

3. Назовите все полученные вещества по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант). Для КС укажите составные части, напишите уравнения первичной и вторичной диссоциации и выражение для общей константы нестойкости.

### **Вариант № 3**

1. Составьте уравнения полуреакций (методом ионно-электронного баланса), на их основе допишите продукты реакции и расставьте коэффициенты:  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 + \dots$

Укажите окислитель и его восстановленную форму, восстановитель и его окисленную форму.

2. Используя поляризационные представления, теоретически обоснуйте способность ионов соли  $K_2SO_3$  к гидролизу. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза этой соли, а также рассмотрите гидролиз с позиций протолитической теории кислот и оснований. Укажите значение pH раствора  $K_2SO_3$  ( $pH > 7$ ,  $pH < 7$ ,  $pH \approx 7$ ). Назовите продукты гидролиза по номенклатуре ИЮПАК.

3. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:  $PI_5 \rightarrow HI \rightarrow AgI \rightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$

Назовите все полученные вещества по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант). Для КС укажите составные части, напишите уравнения первичной и вторичной диссоциации и выражение для общей константы нестойкости.

#### Вариант № 4

1. Составьте уравнения полуреакций (методом ионно-электронного баланса), на их основе допишите продукты реакции и расставьте коэффициенты:  $H_2S + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow S + MnSO_4 + \dots$

Укажите окислитель и его восстановленную форму, восстановитель и его окисленную форму.

2. Напишите формулы химических соединений и ионов: оксид серы (IV), тиосерная кислота, сульфат хрома (III), сульфат гидроксомарганца (II), гидросульфид калия, сульфид гидроксокальция, сульфит аммония, гидросульфит железа (III), гексагидрат сульфата аммония железа (II), сульфид-ион, гидросульфит-ион, тиосульфат-ион.

3. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:  $PBr_3 \rightarrow HBr \rightarrow AgBr \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Br$

Назовите все полученные вещества по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант). Для КС укажите составные части, напишите уравнения первичной и вторичной диссоциации и выражение для общей константы нестойкости.

#### Вариант № 5

1. Составьте уравнения полуреакций (методом ионно-электронного баланса), на их основе допишите продукты реакции и расставьте коэффициенты:  $H_2S + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow S + Cr_2(SO_4)_3 + \dots$

Укажите окислитель и его восстановленную форму, восстановитель и его окисленную форму.

2. Используя поляризационные представления, теоретически обоснуйте способность ионов соли  $K_2S$  к гидролизу. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза этой соли, а также рассмотрите гидролиз с позиций протолитической теории кислот и оснований. Укажите значение pH раствора  $KHS$  ( $pH > 7$ ,  $pH < 7$ ,  $pH \approx 7$ ). Назовите продукты гидролиза по номенклатуре ИЮПАК.

3. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:  $KCl \rightarrow HCl \rightarrow AgCl \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl$

Назовите все полученные вещества по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант). Для КС укажите составные части, напишите уравнения первичной и вторичной диссоциации и выражение для общей константы нестойкости.

#### Вариант № 6

1. Составьте уравнения полуреакций (методом ионно-электронного баланса), на их основе допишите продукты реакции и расставьте коэффициенты:  $\text{Br}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{KBr} + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \dots$

Укажите окислитель и его восстановленную форму, восстановитель и его окисленную форму.

2. Назовите химические соединения по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант); укажите, к какому классу они относятся:  $\text{FeSO}_4$ ,  $(\text{FeOH})_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_2$ ,  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaOCl}_2$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{BiOCl}$ .

Назовите ионы:  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ .

3. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:  $\text{PI}_5 \rightarrow \text{HI} \rightarrow \text{AgI} \rightarrow \text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$

Назовите все полученные вещества по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант). Для КС укажите составные части, напишите уравнения первичной и вторичной диссоциации и выражение для общей константы нестойкости.

### Вариант № 7

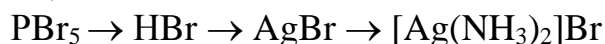
1. Составьте уравнения полуреакций (методом ионно-электронного баланса), на их основе допишите продукты реакции и расставьте коэффициенты:



Укажите окислитель и его восстановленную форму, восстановитель и его окисленную форму.

2. Составьте электронно-структурную диаграмму молекулы  $\text{H}_2\text{S}$ . Изобразите перекрывание атомных орбиталей, образующих связи в этой молекуле. Укажите форму молекулы ( $\angle 90^\circ$ ) и тип связей по характеру перекрывания атомных орбиталей.

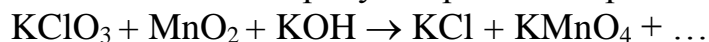
3. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:



Назовите все полученные вещества по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант). Для КС укажите составные части, напишите уравнения первичной и вторичной диссоциации и выражение для общей константы нестойкости.

### Вариант № 8

1. Составьте уравнения полуреакций (методом ионно-электронного баланса), на их основе допишите продукты реакции и расставьте коэффициенты:



Укажите окислитель и его восстановленную форму, восстановитель и его окисленную форму.

2. Напишите формулы химических соединений и ионов: оксид серы (VI), сульфид аммония, гидросульфид бария, сульфат гидроксожелеза (II), гидросульфат железа (III), сульфат дигидроксохрома (III), декагидрат сульфата натрия, сульфат гидроксоалюминия, гептагидрат сульфата марганца (II), сульфит-ион, гидросульфид-ион, гидросульфат-ион.

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





Назовите все полученные вещества по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант). Для КС укажите составные части, напишите уравнения первичной и вторичной диссоциации и выражение для общей константы нестойкости.

### Тестовый контроль на р-элементы

1. У КИСЛОТ ГАЛОГЕНОВ СО С.О. = +1 СНИЖЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ НАБЛЮДАЕТСЯ В РЯДУ:

- 1)  $\text{HOI}$ ;  $\text{HOBr}$ ;  $\text{HOCl}$
- 2)  $\text{HOCl}$ ;  $\text{HOBr}$ ;  $\text{HOI}$
- 3)  $\text{HOBr}$ ;  $\text{HOI}$ ;  $\text{HOCl}$

Правильный ответ: 2)

2. КАКАЯ ИЗ РЕАКЦИЙ НЕВОЗМОЖНА:

- 1)  $5\text{Cl}_2 + \text{Br}_2 + 6\text{HON} \rightarrow 10\text{HCl} + 2\text{HBrO}_3$
- 2)  $5\text{I}_2 + \text{Br}_2 + 6\text{HON} \rightarrow 10\text{HI} + 2\text{HBrO}_3$
- 3)  $5\text{Cl}_2 + \text{I}_2 + 6\text{HON} \rightarrow 10\text{HCl} + 2\text{HIO}_3$

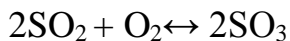
Правильный ответ: 2)

3. ХЛОРНАЯ ВОДА ИМЕЕТ ЗАПАХ ХЛОРА. ПРИ ДОБАВЛЕНИИ ЕДКОГО НАТРА ЗАПАХ ИСЧЕЗАЕТ, А ПРИ ПОДКИСЛЕНИИ ПОЯВЛЯЕТСЯ. ЭТО ОБЪЯСНЯЕТСЯ:

- 1) смещением равновесия реакции хлора с водой
- 2) ионы  $\text{OH}^-$  окисляют газообразный хлор
- 3) растворимость хлора в щелочах уменьшается, а в кислотах увеличивается.

Правильный ответ: 1)

4. КАК ВЛИЯЕТ УВЕЛИЧЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ОКИСЛЕНИЕ  $\text{SO}_2$ ?



- 1) смещает равновесие вправо
- 2) смещает равновесие влево
- 3) не влияет

Правильный ответ: 1)

5. СЕРА В СВОБОДНОМ СОСТОЯНИИ ОБРАЗУЕТ НАИБОЛЕЕ СТАБИЛЬНЫЕ МОЛЕКУЛЫ:

- 1)  $\text{S}_2$
- 2)  $\text{S}_4$
- 3)  $\text{S}_6$
- 4)  $\text{S}_8$

Правильный ответ: 4)

6. СМЕСЬ  $\text{SO}_2$  И  $\text{Cl}_2$  РЕАГИРУЕТ НА СОЛНЕЧНОМ СВЕТУ, ПРИ ЭТОМ ОБРАЗУЕТСЯ:

- 1)  $\text{SO}_3$
- 2)  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$
- 3)  $\text{SOCl}_2$
- 4)  $\text{S}$

Правильный ответ: 3)

7. КАКУЮ МАССУ (Г) СУЛЬФИДА ЦИНКА (П) МОЖНО ПОЛУЧИТЬ ПРИ НАГРЕВАНИИ 10 Г ЦИНКА И 10 Г СЕРЫ:

- 1) 10,0

- 2) 14,9
- 3) 20,0
- 4) 88,0

Правильный ответ: 2)

8. СКОЛЬКО МОЛЕЙ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ (Ш) ОБРАЗУЕТСЯ ИЗ ОДНОГО МОЛЯ АЛЮМИНИЯ ПО РЕАКЦИИ:  $4\text{Al} + 3\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3$

- 1) 0,5
- 2) 2,0
- 3) 3,0
- 4) 4,0

Правильный ответ: 2)

9. В РЯДУ  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{SE} - \text{H}_2\text{TE}$  СИЛА КИСЛОТ:

- 1) уменьшается;
- 2) возрастает;
- 3) остается неизменной;
- 4) уменьшается, затем возрастает

Правильный ответ: 2)

10. ПРИ РАЗБАВЛЕНИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ВСЕГДА ПРИЛИВАЮТ КИСЛОТУ К ВОДЕ. ЧЕМ ОПАСНО РАЗБАВЛЕНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ПРИЛИВАНИЕМ К НЕЙ ВОДЫ:

- 1) может возникнуть пожар;
- 2) может произойти разложение воды;
- 3) может выделиться ядовитый газ;
- 4) может произойти разбрызгивание раствора вследствие выделения теплоты.

Правильный ответ: 4)

11. ПРОПУСКАНИЕ, КАКОГО ГАЗА ЧЕРЕЗ РАСТВОР СОЛИ СВИНЦА ВЫЗЫВАЕТ ОБРАЗОВАНИЕ ЧЕРНОГО ОСАДКА:

- 1)  $\text{CO}_2$
- 2)  $\text{N}_2$
- 3)  $\text{H}_2\text{S}$
- 4)  $\text{O}_2$

Правильный ответ: 3)

12. КИСЛОРОД ОБРАЗУЕТСЯ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ:

- 1)  $\text{CaCO}_3$
- 2)  $\text{HgO}$
- 3)  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- 4)  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$

Правильный ответ: 2)

13. СМЕШАЛИ 8 Г ВОДОРОДА И 8 Г КИСЛОРОДА И ПОДОЖГЛИ. МАССА (Г) ОБРАЗОВАВШЕЙСЯ ВОДЫ РАВНА:

- 1) 8
- 2) 9
- 3) 16
- 4) 3

ответ: 2)

14. КАКОЙ ИЗ УКАЗАННЫХ ГАЗОВ НЕ СПОСОБЕН ГОРЕТЬ В АТМОСФЕРЕ КИСЛОРОДА:

- 1) оксид углерода (II);
- 2) метан
- 3) водород;
- 4) оксид углерода(IV).

Правильный ответ: 4)

15. В КАКОМ ИЗ СОЕДИНЕНИЙ НАИБОЛЬШАЯ МАССОВАЯ ДОЛЯ (%) СЕРЫ:

- 1)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$
- 2)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- 3)  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$
- 4)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Правильный ответ: 4)

16. КАКОЙ ОБЪЕМ (Л) ЗАНИМАЮТ 1,5 МОЛЬ ГАЗООБРАЗНОГО КИСЛОРОДА ПРИ Н.У.

- 1) 11,2
- 2) 22,4
- 3) 16
- 4) 33,6

Правильный ответ: 4)

17. ЧЕМУ РАВНА МАКСИМАЛЬНАЯ МАССА (Г) ОЗОНА, КОТОРУЮ МОЖНО ПОЛУЧИТЬ ИЗ 16 Г КИСЛОРОДА:

- 1) 12,0
- 2) 16,0
- 3) 24
- 4) 32

Правильный ответ: 2)

18. МЕТАН ВЫДЕЛЯЕТСЯ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ВОДОЙ СЛЕДУЮЩЕГО КАРБИДА:

- 1)  $\text{CaC}_2$
- 2)  $\text{BaC}_2$
- 3)  $\text{Al}_4\text{C}_3$
- 4)  $\text{Ag}_2\text{C}_2$

Правильный ответ: 3)

19. ПРИ ОБРАБОТКЕ КАРБОНАТА МЕТАЛЛА КИСЛОТОЙ ОБРАЗУЕТСЯ:

- 1) С (тв)
- 2)  $\text{O}_2$ (г)
- 3) СО (г)
- 4)  $\text{CO}_2$ (г)

Правильный ответ: 4)

20. НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ АММИАКОМ ПОЗВОЛЯЕТ ПОЛУЧИТЬ ЦЕННОЕ УДОБРЕНИЕ:

- 1) селитру;
- 2) аммофос

- 3) костную муку;  
4) фосфоритную муку  
Правильный ответ: 2)

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА *D*-ЭЛЕМЕНТОВ

Семейство *d*-элементов включает более 30 элементов, расположенных в 3-м, 4-м и 5-м периодах в виде вставных декад по 10 элементов. Несколько *d*-элементов находится в незаконченном 7-м периоде.

Характерной особенностью переходных элементов является тот факт, что в их атомах заполняются орбитали не внешнего, а предвнешнего  $(n-1)d$ -подуровня. У *d*-элементов валентными являются энергетически близкие девять орбиталей: одна *ns*-орбиталь, три *np*-орбитали и пять  $(n-1)d$ -орбиталей.

На внешнем уровне атомы *d*-элементов имеют, как правило, по два *s*-электрона, но у некоторых элементов на внешнем уровне остаётся по одному *s*-электрону в результате «провала» электрона с *ns*- на  $(n-1)d$ -подуровень, например, у элементов подгруппы меди ( $ns^1(n-1)d^{10}$ ) и подгруппы хрома ( $ns^1(n-1)d^5$ ). В этом случае образуются устойчивые конфигурации  $d^5$  и  $d^{10}$ . Подобное строение электронных оболочек атомов *d*-элементов определяет ряд их общих свойств, например, металличность. Для  $3d$ -элементов ярко выражен эффект проникновения  $4s$ -электронов под  $3d$ -электронный слой, а для  $4d$ - и  $5d$ -элементов – эффект проникновения  $6s$  и  $7s$ -электронов под двойной «экран»  $5d$ -,  $4f$ -электронов и  $6d$ -,  $5f$ -электронов соответственно. Этот фактор в соответствии с тем обстоятельством, что у *d*-элементов заполняется предвнешний  $(n-1)d$ -подуровень, позволяет сделать следующие выводы:

а) радиусы атомов и потенциалы ионизации сравнительно мало изменяются при переходе в периоде от одного элемента к другому;

б) значения потенциалов ионизации вставных декад выше, чем у металлов главных подгрупп. Особенно это проявляется у следующих за лантаноидами  $4d$ - и  $5d$ -элементов;

в) свойства  $3d$ -элементов отличаются от свойств  $4d$ - и  $5d$ -элементов. Сходство последних обусловлено тем, что увеличение радиусов в результате возрастания числа электронных слоёв при переходе от V-го к VI-му периоду компенсируется  $4f$ -сжатием при заполнении *f*-орбитали у лантаноидов. Лантаноидное «сжатие» возникает за счёт увеличения взаимодействия низко лежащих  $4f$ -электронов с ядром по мере возрастания его заряда. Поскольку лантаноиды вклиниваются в самом начале *d*-элементов VI-го периода, то последующие за ним элементы вставной декады характеризуются аномально низкими величинами атомных радиусов, что приводит к практическому совпадению радиусов элементов, принадлежащих к различным периодам, а именно, циркония и гафния, ниобия и тантала, молибдена и вольфрама, технеция и рения. Металлы этих пар очень близки по физическим и химическим свойствам, часто встречаются в одних рудных месторождениях, трудно разделяются.

Наличие неспаренных *d*-электронов обуславливает возрастание числа ковалентных связей и увеличение за счёт этого температуры плавления.

Высокую температуру плавления имеют металлы VB- и VI-B групп, имеющие максимальное число неспаренных электронов. Напротив, спаренные элект-

троны цинка, кадмия и ртути не участвуют в образовании ковалентных связей, поэтому эти металлы легкоплавки, а ртуть – жидкий металл.

Все атомы элементов *d*-блока за исключением элементов IБ- и IIБ-групп имеют незавершённый *d*-подуровень. Такие электронные оболочки неустойчивы, поэтому *d*-элементы имеют переменную валентность, набор разных степеней окисления и, как следствие этого, изменение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений в широких пределах.

Вследствие незаполненности *d*-оболочек и наличия близких по энергии, незаполненных *ns*- *np*-подуровней, *d*-элементы являются хорошими комплексообразователями.

## ЭЛЕМЕНТЫ I-Б ГРУППЫ

### Физико-химические характеристики *d*-элементов I-Б группы

|  | <b>Cu</b>                        | <b>Ag</b>                              | <b>Au</b>                        |
|--|----------------------------------|--|----------------------------------|
| Строение внешнего электронного слоя        | 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup> | 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>       | 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup> |
| Энергия ионизации, эВ                      | 7,73                             | 7,58                                   | 9,23                             |
| Сродство атома к электрону, эВ             | 1,2                              | 1,3                                    | 2,3                              |
| Относительная электроотрицательность (ОЭО) | 1,50                             | 1,48                                   | 1,93                             |
| Радиус атома, нм                           | 0,128                            | 0,144                                  | 0,144                            |
| Радиус иона Э <sup>+</sup> , нм            | 0,096                            | 0,126                                  | 0,137                            |
| Степень окисления                          | +1, +2                           | +1, +2                                 | +1, +3                           |
| Координационное число                      | 2, 4, 6                          | 2                                      | 2, 4                             |
| Конфигурация комплексных соединений        | линейная тетраэдр                | линейная                               | линейная квадрат                 |
| Содержание в организме человека, %         | 1·10 <sup>-4</sup>               | 1·10 <sup>-6</sup> –1·10 <sup>-5</sup> | –                                |
| Содержание в земной коре, %                | 1,2·10 <sup>-2</sup>             | 1·10 <sup>-5</sup>                     | 5·10 <sup>-7</sup>               |

### Химические свойства металлов IБ-группы

| Реагент  | Химизм процессов   | Примечание  |
|----------|--|---|
| Кислород | $2\text{Cu} + \text{O}_2 \xrightarrow{t \sim 600^\circ\text{C}} 2\text{CuO}$ $2\text{Cu} + \text{O}_2 \xrightarrow{t \sim 1100^\circ\text{C}} 2\text{Cu}_2\text{O}$  | С O <sub>2</sub> реагирует только Cu: при температуре красного каления образуется CuO, при более высокой температуре – Cu <sub>2</sub> O                                  |
| Галогены | $\text{Cu} + \text{Cl}_2 = \text{CuCl}_2$ $2\text{Ag} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{t} 2\text{AgCl}$ $2\text{Au} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{t} 2\text{AuCl}_3$   | Cu с Cl <sub>2</sub> взаимодействует при комнатной температуре, а со F <sub>2</sub> практически не взаимодействует вследствие образования прочной защитной пленки фторида |
| Сера     | $2\text{Cu} + \text{S} \xrightarrow{t} \text{Cu}_2\text{S}$ $2\text{Ag} + \text{S} \xrightarrow{t} \text{Ag}_2\text{S}$  | Au с серой не взаимодействует   |
| Кислоты  | $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \text{разб} = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ag} + 2\text{HNO}_3 \text{конц.} = \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Au} + \text{HNO}_3 + 3\text{HCl} = \text{AuCl}_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ | Cu, Ag, Au не вытесняют водород из растворов кислот. Cu и Ag легко растворяются в азотной кислоте. Au растворяется только в «царской водке»                               |

### Химические свойства оксидов и гидроксидов металлов IB-группы

| Реагенты, условия | Химизм процессов   | Примечание   |
|-------------------|--|--|
| NH <sub>3</sub>   | $\text{Cu}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ $\text{CuO} + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ $\text{Ag}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ | Оксиды легко растворяются в аммиаке  |
| Нагревание        | $\text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow{t} \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{AgOH} = \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$   | Cu(OH) <sub>2</sub> разлагается при нагревании, AgOH существует только в очень разбавленном растворе, при выделении он разлагается на Ag <sub>2</sub> O и H <sub>2</sub> O |
| Щелочи            | $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$ $\text{Au}(\text{OH})_3 + \text{KOH} = \text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4]$   | Гидроксиды Cu(OH) <sub>2</sub> и Au(OH) <sub>3</sub> амфотерны   |

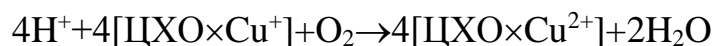
### Химические свойства солей металлов IB-группы

| Реагенты        | Химизм процессов  | Примечание   |
|-----------------|---|--|
| NH <sub>3</sub> | $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$   | Растворимость AgHal падает при переходе от AgF к AgI: AgF растворим в воде, AgCl и AgBr растворимы в аммиаке, а AgI нерастворим даже в NH <sub>3</sub>   |
| Соли            | $2\text{CuSO}_4 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2$  | За счет протекания совместного гидролиза образуется карбонат гидроксомеди(II) (малахит)  |
|                 | $2\text{CuSO}_4 + 4\text{KI} = 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4$  | Образование белого осадка иодида меди(I) объясняется неустойчивостью CuI <sub>2</sub> , который сразу разлагается на Cu и I <sub>2</sub>   |
|                 | $\text{CuI} + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_3[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{NaI}$ $\text{AgHal} + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{NaHal}$   | В отличие от аммиака тиосульфат натрия растворяет все галогениды серебра. Образующийся комплексный анион практически очень важен, т.к. образуется при закреплении фотоматериалов тиосульфатов: неразложившийся под действием света AgBr связывается в прочный комплекс и переходит в раствор |
| Альдегиды       | $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \xrightarrow{t} \text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{ONH}_4 \end{array} + 2\text{Ag} + 3\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array} + 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow{t} \text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array} + \text{Cu}_2\text{O} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ | Реакция «серебряного зеркала» и образование кирпично-красного осадка оксида меди(I) являются качественными реакциями на альдегиды.<br>Реактивы: аммиачный раствор оксида серебра (реактив Толленса); щелочной раствор гидроксида меди(II) (реактив Феллинга)                                 |

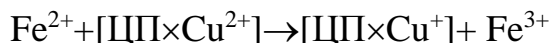
### Биологическая роль элементов IB группы

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

ный дыхательный фермент как цитохромоксидаза (ЦХО), которая катализирует завершающий этап тканевого дыхания и осуществляет перенос электронов на кислород



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



одновременно идет процесс окисления протонированных субстратов (RH) с образованием свободнорадикальных промежуточных продуктов:  $\text{HR} \rightarrow \text{R} + \text{H}^+ + \text{e}^-$  и восстановление кислорода до воды:  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \xrightarrow{\text{ЦП}} 2\text{H}_2\text{O}$

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

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

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

#### Лекарственные препараты

**Cupri sulfas (CuSO<sub>4</sub>×5H<sub>2</sub>O) – меди (II) сульфат** – применяют в виде растворов с массовой долей 0,25% в глазной практике и урологии в качестве антисептического, вяжущего и прижигающего средства. При ожогах кожи белым фосфором применяют 5%-ный раствор CuSO<sub>4</sub>:



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

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

**Silver Nitrate, Argenti nitras (AgNO<sub>3</sub>)** – серебра нитрат. В медицинской практике применяют в виде 1-2% - ных водных растворов для лечения заболеваний глаз, как прижигающее и антисептическое средство.

**Протаргол, колларгол** – используют как бактерицидное средство при конъюнктивитах, инфекционных заболеваниях слизистых оболочек, для лечения кожных и венерических заболеваний.

**Соединения золота (I)** используются для лечения ревматоидного артрита, бактериальных заболеваний, в частности, туберкулеза. Основной вклад в лечебный эффект вносит взаимодействие Au<sup>+</sup> с SH-группами ферментов белковой природы, которые влияют на ход болезни.

$^{198}\text{Au}$  изотоп золота – индикаторный изотоп для изучения биохимических процессов, а также для лечения злокачественных опухолей в виде коллоидных растворов, гранул, игл. Период полураспада  $\tau_{1/2} = 2,69$  дня.

## ЭЛЕМЕНТЫ ПЬ-ГРУППЫ

### Физико-химические характеристики *d*-элементов ПЬ-группы

|  | Zn                | Cd                  | Hg                  |
|--|-------------------|---------------------|---------------------|
| Строение внешнего электронного слоя        | $3d^{10}4s^2$     | $4d^{10}5s^2$       | $5d^{10}6s^2$       |
| Энергия ионизации, эВ                      | 9,39              | 8,99                | 10,44               |
| Сродство атома к электрону, эВ             | 0,09              | -0,27               | -0,19               |
| Относительная электроотрицательность (ОЭО) | 1,59              | 1,46                | 1,71                |
| Радиус атома, нм                           | 0,139             | 0,156               | 0,160               |
| Радиус иона $\text{Э}^+$ , нм              | 0,083             | 0,099               | 0,112               |
| Степень окисления                          | +2                | +2                  | +2                  |
| Координационное число                      | 4                 | 4, 6                | 2, 4                |
| Конфигурация комплексных соединений        | тетраэдр          | тетраэдр<br>октаэдр | линейная<br>квадрат |
| Содержание в организме человека, %         | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1,3 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-5}$   |
| Содержание в земной коре, %                | $2 \cdot 10^{-2}$ | $1,3 \cdot 10^{-5}$ | $8,3 \cdot 10^{-6}$ |

### Химические свойства металлов П-Б группы

| Реагент  | Химизм реакций   | Примечание  |
|----------|--|---|
| Кислород | $2\text{Zn} + \text{O}_2 = 2\text{ZnO}$<br>$2\text{Cd} + \text{O}_2 = 2\text{CdO}$<br>$2\text{Hg} + \text{O}_2 = 2\text{HgO}$  | Zn и Cd устойчивы на воздухе за счет образования оксидной пленки, но при нагревании сгорают до ЭО, причем термическая устойчивость в ряду ZnO-CdO-HgO уменьшается. При разложении HgO впервые Шееле был получен $\text{O}_2$  |
| Сера     | $\text{Zn} + \text{S} \xrightarrow{t} \text{ZnS}$<br>$\text{Cd} + \text{S} \xrightarrow{t} \text{CdS}$<br>$\text{Hg} + \text{S} = \text{HgS}$  | Сульфиды Zn и Cd синтезируют сплавлением компонентов, а HgS получают при растирании в ступке серы с ртутью на холоде, т.к. жидкое состояние облегчает химическое взаимодействие   |
| Кислоты  | $\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$<br>$\text{Cd} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) = \text{CdSO}_4 + \text{H}_2$<br>$4\text{Zn} + 10\text{HNO}_3(\text{оч. разб.}) = 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Hg} + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) = \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$<br>$6\text{Hg} + 8\text{HNO}_3(\text{разб.}) = 3\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ | Zn и Cd вытесняют водород из кислот, ртуть же растворяется только в кислотах, содержащих анион-окислитель: при действии на Hg конц. $\text{HNO}_3$ образуется нитрат Hg(II), а при действии на избыток Hg разбавленной $\text{HNO}_3$ образуется $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ . Zn взаимодействует с $\text{HNO}_3$ очень активно |
| Щелочи   | $\text{Zn} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$  | Zn при нагревании растворяется в щелочах, Cd и Hg – не растворяются   |
| Металлы  | $3\text{Au} + \text{Hg} = \text{HgAu}_3$<br>$2\text{Au} + 3\text{Hg} = \text{Hg}_3\text{Au}_2$<br>$\text{K} + 2\text{Hg} = \text{KHg}_2$   | Сплавы ртути с другими металлами – амальгамы – можно получить растиранием или даже простым перемешиванием металла с ртутью. При этом может образоваться несколько интерметаллидов. На растворимости в Hg золота основан один из методов выделения его из руды.  |



|      |   |   |
|------|---|---|
| Соли | $2\text{Hg} + 2\text{FeCl}_3 = 2\text{FeCl}_2 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ | Для ликвидации загрязнения помещений металлической ртутью необходима их обработка $\text{FeCl}_3$ |
|------|---|---|

### Химические свойства оксидов и гидроксидов металлов II-B группы

| Реагент       | Химизм реакций   | Примечание   |
|---------------|--|--|
| Щелочи        | $\text{ZnO} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$<br>$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$<br>$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} \xrightarrow{t} \text{Na}_2[\text{Cd}(\text{OH})_4]$ | $\text{ZnO}$ и $\text{Zn}(\text{OH})_2$ легко растворяются в щелочах. Кислотные свойства $\text{Cd}(\text{OH})_2$ гораздо слабее, поэтому он будет растворяться только в концентрированных щелочах при длительном нагревании. Гидроксид $\text{Hg}(\text{II})$ неизвестен, т.к. уже при получении разлагается на $\text{HgO}$ и $\text{H}_2\text{O}$                                       |
| Кислоты       | $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{CdCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  | Эти реакции доказывают амфотерный характер соединений  |
| $\text{NH}_3$ | $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OH})_2$<br>$2\text{HgO} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = [\text{Hg}_2\text{N}]\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                         | $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Cd}(\text{OH})_2$ легко растворяются в водных растворах аммиака. Иначе реагирует с аммиаком $\text{HgO}$ : в этом случае образуется желтое малорастворимое соединение, называемое основанием Миллона. Ион $[\text{Hg}_2\text{N}]^+$ можно рассматривать как ион $\text{NH}_4^+$ , в котором все четыре атома водорода заменены двумя атомами $\text{Hg}$ |

### Химические свойства солей металлов II-B группы

| Реагент | Химизм реакций  | Примечание  |
|---------|---|---|
| Щелочи  | $\text{ZnCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$<br>$\text{ZnCl}_2 + 4\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + 2\text{NaCl}$   | Благодаря своей амфотерности образовавшийся при прилипании недостатка щелочи белый осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$ будет растворяться в избытке щелочи  |
|         | $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KOH} = \text{HgO} + \text{Hg} + 2\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  | Гидроксид $\text{Hg}_2^{2+}$ неустойчив и при образовании сразу превращается в смесь соединений   |
|         | $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KOH} = \text{HgO} + 2\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  | Образуется высокодисперсный $\text{HgO}$ за счет разложения $\text{Hg}(\text{OH})_2$  |
| Аммиак  | $\text{ZnCl}_2 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{HgCl}_2 + 2\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{NH}_4\text{Cl}} [\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$<br>плавкий белый преципитат<br>$\text{HgCl}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{H}_2\text{NHg}]\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl}$<br>неплавкий белый преципитат | При наличии в растворе значительного количества $\text{NH}_4\text{Cl}$ образуется «плавкий белый преципитат», а в отсутствие $\text{NH}_4\text{Cl}$ – амидное соединение                                  |
|         | $2\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{NH}_3 + 3\text{KOH} = [\text{Hg}_2\text{N}]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O} + 7\text{KI} + 2\text{H}_2\text{O}$   | Образование бурого осадка иодида основания Миллона является очень чувствительной реакцией обнаружения $\text{NH}_3$ . Для этого используют реактив Несслера – щелочной раствор $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ |

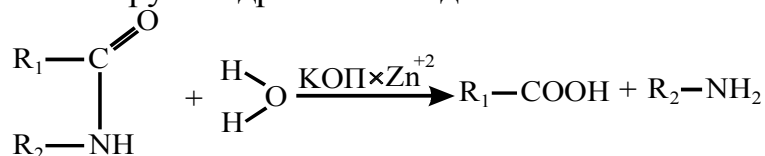
|         |  |   |
|---------|--|---|
| Кислоты | $\text{ZnS} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$ $\text{CdS} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = \text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$ $3\text{HgS} + 8\text{HNO}_3 + 6\text{HCl} =$ $3\text{HgCl}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ | ZnS растворяется в разбавленных кислотах. CdS – в концентрированных, а прочный HgS растворяется только при действии сильных окислителей, например, «царской водки»                            |
| Соли    | $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KI} = \text{HgI}_2 + 2\text{KNO}_3$ $\text{HgI}_2 + 2\text{KI} = \text{K}_2[\text{HgI}_4]$  | Эта реакция используется для качественного определения иона ртути: при недостатке KI образуется характерный красный осадок, который в избытке KI растворяется вследствие комплексообразования |
|         | $2\text{HgCl}_2 + \text{SnCl}_2 = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{SnCl}_4$ $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{SnCl}_2 = 2\text{Hg} \downarrow + \text{SnCl}_4$   | Соединения ртути легко восстанавливаются: при этом сначала образуется $\text{Hg}^{2+}$ , а затем $\text{Hg}^0$  |

### Биологическая роль элементов ПБ-группы

**Цинк** относится к микроэлементам. В организме человека он депонируется в печени, мышцах, поджелудочной и предстательной железе. Цинк входит в состав приблизительно 40 ферментов, которые катализируют реакции, не связанные с переносом электронов, в частности, реакции гидратации и гидролиза. Участие цинка в этих процессах объясняется постоянством его степени окисления. Одним из наиболее изученных металлоферментов, в активный центр которых входит ион  $\text{Zn}^{2+}$ , является карбоангидраза. Существует две теории механизма действия фермента в процессе обратимой гидратации оксида  $\text{CO}_2$ : механизм "цинк-гидроксид" и механизм "цинк-вода". Если реакцию проводить вне организма, т.е. в отсутствие фермента, то скорость реакции равна  $0,03 \sim \text{с}^{-1}$ , а в присутствии катализатора  $-10^6 \sim \text{с}^{-1}$ :



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



Кроме того, цинк входит в состав фермента инсулина, который регулирует содержание сахара в крови. При нарушении синтеза инсулина развивается тяжелое заболевание – сахарный диабет.

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

### Лекарственные препараты

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

**Zinc Sulfate, Zinci sulfas (ZnSO<sub>4</sub>×7H<sub>2</sub>O)** – цинка сульфат. Применяется в виде растворов как вяжущее и антисептическое средство в глазной практике и урологии.

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

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

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

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

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

## ЭЛЕМЕНТЫ VIБ-ГРУППЫ

### Физико-химические характеристики d-элементов VIБ-группы

|  | <b>Cr</b>                       | <b>Mo</b>                              | <b>W</b>                        |
|--|---------------------------------|--|---------------------------------|
| Строение внешнего электронного слоя        | 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup> | 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>        | 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup> |
| Энергия ионизации, эВ                      | 6,77                            | 7,10                                   | 7,98                            |
| Сродство атома к электрону, эВ             | 0,98                            | 1,18                                   | 0,5                             |
| Относительная электроотрицательность (ОЭО) | 1,29                            | 1,38                                   | 1,42                            |
| Радиус атома, нм                           | 0,127                           | 0,139                                  | 0,140                           |
| Радиус иона Э <sup>+</sup> , нм            | 0,035                           | 0,065                                  | 0,065                           |
| Степень окисления                          | +2, +3, +6                      | +6                                     | +6                              |
| Координационное число                      | 4, 6                            | 4, 6                                   | 4, 6                            |
| Конфигурация комплексных соединений        | тетраэдр<br>октаэдр             | тетраэдр<br>октаэдр                    | октаэдр                         |
| Содержание в организме человека, %         | 1·10 <sup>-5</sup>              | 1·10 <sup>-6</sup> –1·10 <sup>-5</sup> | –                               |
| Содержание в земной коре, %                | 3,3·10 <sup>-2</sup>            | 1·10 <sup>-3</sup>                     | 7·10 <sup>-3</sup>              |

### Химические свойства металлов VIБ-группы

| Реагент   | Химизм процессов  | Примечание  |
|-----------|---|---|
| Неметаллы | 4Cr + 3O <sub>2</sub> = 2Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>2Mo + 3O <sub>2</sub> = 2MoO <sub>3</sub><br>2W + 3O <sub>2</sub> = 2WO <sub>3</sub> | Если в компактном состоянии металлы довольно устойчивы, то порошки легко сгорают в кислороде при нагревании, причем Mo и W образуют высшие оксиды, вслед- |

|         |   |   |
|---------|---|---|
|         |   | ствие увеличения устойчивости высшей степени окисления  |
|         | $2Cr + 3Cl_2 = 2CrCl_3$<br>$Mo + 3F_2 = MoF_6$<br>$W + 3Cl_2 = WCl_6$   | Увеличение степени окисления элементов приводит к росту ковалентности связи, поэтому галогениды ЭF <sub>6</sub> отличаются высокой летучестью, гидролизуемостью   |
| Кислоты | $Cr + 2HCl = CrCl_2 + H_2$<br>$Cr + H_2SO_4 = CrSO_4 + H_2$<br>$Mo + 6HNO_3 + 8HF = H_2[MoF_8] + 6NO_2 + 6H_2O$<br>$W + 8HF + 2HNO_3 = H_2[WF_8] + 2NO_2 + 4H_2O$ | Хром реагирует с разбавленными растворами HCl и H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , т.к. в этих условиях пассивирующая пленка поверхностного оксида (близкая по составу к Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), постепенно разрушается.<br>У Mo и W коррозионная устойчивость в кислых средах резко возрастает, т.к. состав их пассивирующих пленок близок к кислотообразующим оксидам (MoO <sub>3</sub> и WO <sub>3</sub> ). По этой причине Mo и W лучше растворяются в горячей смеси HNO <sub>3</sub> +HF |
| Щелочи  | $Э + 3NaNO_3 + 2NaOH = Na_2ЭO_4 + 3NaNO_2 + H_2O$<br>$2Э + 2Na_2CO_3 + 3O_2 = 2Na_2ЭO_4 + 2CO_2$  | По причине образования поверхностных кислотообразующих оксидов Mo и W легче взаимодействуют с расплавами щелочей в присутствии окислителей с образованием соответствующих молибдатов и вольфрамов, чем хром, для которого не характерно образование высших оксидов на поверхности   |

### Химические свойства соединений металлов VIВ-группы

| Названия соединений               | Химизм процессов  | Примечание   |
|-----------------------------------|---|--|
| Оксиды и гидроксиды металлов (II) | $CrO + 2HCl = CrCl_2 + H_2O$<br>$Cr(OH)_2 + H_2SO_4 = CrSO_4 + 2H_2O$             | Черный оксид Cr(II) и гидроксид Cr(II) желтого цвета обладают только основными свойствами и легко растворяются в кислотах  |
|                                   | $4Cr(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Cr(OH)_3$<br>$3CrO = Cr_2O_3 + Cr$                    | Т.к. степень окисления +2 для Cr неустойчива, то Cr(OH) <sub>2</sub> легко окисляется кислородом воздуха, а CrO диспропорционирует при небольшом нагревании.<br>Кислородсодержащих соединений Mo(II) и W(II) не образуют в силу чрезвычайной неустойчивости и склонности к диспропорционированию |
| Соли Cr(II)                       | $4CrCl_2 + O_2 + 4HCl = 4CrCl_3 + 2H_2O$<br>$2CrCl_2 + 2H_2O = 2Cr(OH)Cl_2 + H_2$ | Будучи сильными восстановителями соли Cr(II) в растворах легко окисляются кислородом воздуха, а при отсутствии окислителя даже восстанавливают воду  |

|                                    |  |   |
|------------------------------------|--|---|
| Оксиды и гидроксиды металлов (III) | $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH}_{\text{расплав}} = 2\text{NaCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{расплав}) = 2\text{NaCrO}_2 + \text{CO}_2$ <p>метахромит</p> $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} = \text{CrCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH}_{\text{изб.}} = \text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  | Оксид Cr(III) амфотерен. В высокодисперсном состоянии он растворяется в сильных кислотах и растворах щелочей. При сплавлении $\text{Cr}_2\text{O}_3$ с оксидами щелочных металлов, щелочами и карбонатами щелочных металлов образуются зеленые метахромиты. Амфотерный $\text{Cr}(\text{OH})_3$ при взаимодействии с щелочами может образовывать комплексные соединения различного состава в зависимости от концентрации щелочи.  |
|                                    | $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{KNO}_3 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 3\text{KNO}_2 + 2\text{CO}_2$ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KClO}_3 + 4\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$   | $\text{Cr}_2\text{O}_3$ проявляет восстановительные свойства при сплавлении с окислителями в щелочной среде   |
| Соли Cr(III)                       | $\begin{array}{ccc} & [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O} & \\ & \swarrow \quad \searrow & \\ [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 & & [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O} \\ \text{сине-фиолетовый} & & \text{темно-зеленый} \end{array}$   | Твердый шестиводный кристаллогидрат $\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от ориентации воды и хлорид-ионов имеет различные изомерные формы. Доказать существование этих изомеров можно с помощью $\text{AgNO}_3$ , который осаждает соответственно 3, 2 и 1 моль ионов $\text{Cl}^-$ , находящихся во внешней сфере   |
|                                    | $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{CO}_2$ $\text{Cr}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S}$  | При попытке получить в водном растворе по обменным реакциям $\text{Cr}_2\text{S}_3$ или $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$ вследствие гидролиза образуется гидроксид  |
| Соединения хрома(VI)               | $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{CrO}_3} \text{H}_2\text{CrO}_4 \text{ желтый}$ $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{CrO}_3} \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ оранжевый}$ $\text{H}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{CrO}_4^{2-}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $3\text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{S} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ $6\text{KI} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{I}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ $6\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ $3\text{SO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 14\text{HCl} = 2\text{CrCl}_3 + 2\text{KCl} + 3\text{Cl}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ $2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 3\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KCrO}_2 + 3\text{KNO}_3 + 2\text{KOH}$ | В разбавленных водных растворах для хрома характерно образование иона $\text{CrO}_4^{2-}$ , в концентрированных – дихромат-ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$<br>Растворы дихроматов имеют кислую реакцию за счет взаимодействия дихромат-иона с водой, поэтому за счет смещения равновесия в кислой среде образуется $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , а в щелочной – $\text{CrO}_4^{2-}$ , т.о. можно осуществлять взаимные превращения хроматов и дихроматов<br>Все хроматы являются сильными окислителями, причем наиболее энергичное окислительное действие они оказывают в кислой среде, восстанавливаясь при этом до производных $\text{Cr}^{+3}$ . Именно по этой причине устойчивые в кислой среде дихроматы являются более сильными окислителями. Устойчивые в щелочной среде хроматы являются менее сильными окислителями |

## Биологическая роль элементов VIБ группы

**Хром** является условно эссенциальным элементом. Содержание его в организме человека условно бмг.

Метаболизм хрома сложен из-за различных его степеней окисления в соединениях. Cr(III) необходим для функционирования протеолитических ферментов нормального использования глюкозы. В образуемых им комплексных соединениях в организме лигандами являются изоникотиновая кислота и некоторые аминокислоты. Эти комплексы действуют синергически с инсулином. Ионы Cr<sup>+3</sup> не способны проникать через клеточные мембраны, а гидроксид Cr<sup>+3</sup> плохо растворим, поэтому токсичность соединений Cr(III) незначительна. Токсичность соединений Cr(VI) обусловлена реакциями восстановления до Cr(III) с одновременным окислением биогенных соединений. На реакции восстановления Cr(VI) до Cr(III) основан экспресс-метод экспертизы алкогольного опьянения. Соли Cr(VI) вызывают раздражение и некротические процессы кожи и других оболочек. Результатом хронического отравления являются фиброз и рак лёгких. Смертельная доза от 1 до 8 г.

**Молибден** – один из десяти металлов жизни. В организме взрослого человека содержится около 9 мг молибдена. Предполагается, что важнейшее участие молибдена в биохимических процессах возможно благодаря его способности существовать в различных степенях окисления. В организме он существует в форме сложных по составу комплексов, в которых степень окисления молибдена +5 и +6. В этих комплексах молибден связан, как правило, через кислород, поэтому предполагают, что в биохимических реакциях молибден образует связи с карбоксильными и гидроксильными группами белков. Вместе с тем он может образовывать связи с галогенными, тиоцианатными (NCS<sup>-</sup>), цианидными (CN<sup>-</sup>) лигандами, а также с SH-группами.

В организме животных и человека молибден входит в состав ферментов: а) ксантиноксидазы, катализирующей окисление ксантина до мочевой кислоты; б) сульфитоксидазы, катализирующей окисление сульфита до сульфата; в) альдегидоксидазы, катализирующей окисление альдегидов.

В ходе ферментативных реакций молибден со степенью окисления +6 восстанавливается сначала до степени окисления +5 или даже +4.

При избыточном поступлении молибдена в организм активизируется синтез ксантиноксидазы, возрастает количество образующейся мочевой кислоты, что может привести к возникновению заболевания «молибденовой подагры». Избыток молибдена приводит также к уменьшению концентрации меди и кобальта. Молибден совместно с медью участвует в обмене гормонов. Взаимодействие между молибденом и медью может приводить к образованию в желудочно-кишечном тракте малорастворимого соединения CuMoO<sub>4</sub>, что используется в терапевтической практике для вывода из организма избытка молибдена.

Важным микроэлементом молибден является для растений. Молибденсодержащие ферменты катализируют процесс превращения молекулярного азота в аммиак и другие азотсодержащие продукты.

Таким образом, молибден – жизненно необходимый элемент, а хром – примесный токсичный элемент. Как лекарственные препараты соединения молибдена в медицинской практике не применяются.

## ЭЛЕМЕНТЫ VII-B ГРУППЫ

### Физико-химические характеристики *d*-элементов VIIБ-группы

|  | <b>Mn</b>           | <b>Tc</b>   | <b>Re</b>         |
|--|---------------------|-------------|-------------------|
| Строение внешнего электронного слоя        | $3d^5 4s^2$         | $4d^5 5s^2$ | $5d^5 6s^2$       |
| Энергия ионизации, эВ                      | 7,44                | 7,28        | 7,88              |
| Сродство атома к электрону, эВ             | -0,97               | 1,00        | 0,15              |
| Относительная электроотрицательность (ОЭО) | 1,08                | 1,38        | 1,34              |
| Радиус атома, нм                           | 0,130               | 0,136       | 0,137             |
| Радиус иона $\text{Э}^{7+}$ , нм           | 0,046               | 0,056       | 0,056             |
| Степень окисления                          | +2, +4, +6, +7      | +7          | +7                |
| Координационное число                      | 4, 6                | 4, 6, 7, 8  | 4, 6, 7, 8        |
| Конфигурация комплексных соединений        | тетраэдр<br>октаэдр | октаэдр     | октаэдр           |
| Содержание в организме человека, %         | $1 \cdot 10^{-5}$   | –           | –                 |
| Содержание в земной коре, %                | $9 \cdot 10^{-2}$   | следы       | $1 \cdot 10^{-7}$ |

### Химические свойства металлов

| Реагент                       | Химизм процессов  | Примечание   |
|-------------------------------|---|--|
| Простые вещества – окислители | $3\text{Mn} + 2\text{O}_2 = \text{Mn}_3\text{O}_4$<br>$4\text{Tc} + 7\text{O}_2 = 2\text{Tc}_2\text{O}_7$<br>$4\text{Re} + 7\text{O}_2 = 2\text{Re}_2\text{O}_7$<br>$\text{Mn} + \text{Cl}_2 = \text{MnCl}_2$<br>$\text{Mn} + 2\text{F}_2 = \text{MnF}_4$<br>$\text{Re} + 3\text{F}_2 = \text{ReF}_6$<br>$\text{Mn} + \text{S} = \text{MnS}$<br>$2\text{Mn} + \text{C} = \text{Mn}_2\text{C}$<br>$3\text{Mn} + \text{N}_2 = \text{Mn}_3\text{N}_2$<br>$2\text{Mn} + \text{Si} = \text{Mn}_2\text{Si}$ | <p>Все три металла устойчивы на воздухе в обычных условиях. Но при нагревании на воздухе до 300°C они сгорают, причем высшие оксиды <math>\text{Э}_2\text{O}_7</math> летучи и не предохраняют металл от дальнейшего окисления.</p> <p>Mn активен при нагревании только в высокодисперсном состоянии, т.к. покрыт оксидной пленкой <math>\text{Mn}_2\text{O}_3</math></p>  |
| Кислоты                       | $\text{Mn} + 2\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + \text{H}_2$<br>$\text{Mn} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) = \text{MnSO}_4 + \text{H}_2$<br>$3\text{Mn} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$<br>$3\text{Э} + 7\text{HNO}_3 = 3\text{ЭO}_4 + 7\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$  | <p>Как активный металл, марганец энергично взаимодействует с неокисляющими разбавленными кислотами, образуя при этом только производные (+2). Подобным же образом действует на Mn и разбавленная <math>\text{HNO}_3</math>. Технеций и рений с неокисляющими кислотами не взаимодействуют, т.к. стоят в ряду напряжений после водорода. С <math>\text{HNO}_3</math> они образуют соответственно технециевую <math>\text{HTcO}_4</math> и рениевую <math>\text{HReO}_4</math> кислоты</p> |

### Химические свойства соединений марганца (II)

| Реагенты   | Химизм реакций  | Примечание  |
|------------|---|---|
| Кислоты    | $\text{MnO} + 2\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ | Оксиды и гидроксиды Mn(II) проявляют основные свойства  |
| Окислители | $2\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Mn}(\text{OH})_4$  | Гидроксид Mn(II) легко окисляется кислородом воздуха до $\text{Mn}(\text{OH})_4$ бурого цвета |

|  |  |  |
|--|--|--|
|  | $3\text{MnSO}_4 + 2\text{KClO}_3 + 12\text{KOH} \xrightarrow{\text{сплавление}} 3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{KCl} + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  | В сильнощелочной среде соединения Mn(II) окисляются до устойчивых в этой среде манганатов  |
|  | $2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 5\text{PbO}_2 + 6\text{HNO}_3 \xrightarrow{t} 2\text{HMnO}_4 + 5\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 5(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 8\text{H}_2\text{O} = 2\text{HMnO}_4 + 10\text{NH}_4\text{HSO}_4 + 4\text{HNO}_3$ | Сильные окислители в кислой среде переводят соединения Mn(II) в перманганаты. Эти реакции используются как качественные на соединения марганца |

### Химические свойства соединений элементов(IV)

| Реагенты   | Химизм реакций   | Примечание   |
|------------|--|--|
| Щелочи     | $\text{MnO}_2 + \text{CaO} = \text{CaMnO}_3$ $\text{MnO}_2 + 2\text{KOH} \xrightarrow{\text{распл. } t} \text{K}_2\text{MnO}_3 + \text{H}_2\text{O}$   | MnO <sub>2</sub> амфотерен, но кислотные свойства проявляет слабые и взаимодействует с основными оксидами и щелочами только при сплавлении |
| Кислоты    | $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = 2\text{MnSO}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$   | С кислотами оксиды и гидроксиды Mn(II) взаимодействуют не по типу реакций обмена, а по типу ОВР  |
| Окислители | $3\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + 6\text{KOH} \xrightarrow{\text{сплавление}} 3\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ $2\text{MnO}_2 + 4\text{KOH} + \text{O}_2 = 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_2 + 2\text{KOH} + \text{KNO}_3 = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | При действии сильных окислителей в щелочной среде MnO <sub>2</sub> окисляется до устойчивых в этой среде манганатов                        |
|            | $2\text{MnO}_2 + 3\text{PbO}_2 + 6\text{HNO}_3 = 2\text{HMnO}_4 + 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$   | При действии сильных окислителей в кислой среде MnO <sub>2</sub> окисляется до устойчивых в этой среде перманганатов                       |

### Химические свойства соединений элементов(VI)

| Реагенты                   | Химизм реакций  | Примечание  |
|----------------------------|---|---|
| H <sub>2</sub> O<br>Щелочи | $3\text{K}_2\text{ЭO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KЭO}_4 + \text{ЭO}_2 + 4\text{KOH}$ $3\text{ЭCl}_6 + 20\text{KOH} = 2\text{KЭO}_4 + \text{ЭO}_2 + 18\text{KCl} + 10\text{H}_2\text{O}$ | Производные MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , TcO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> и ReO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (темно-зеленого цвета) в водных растворах существуют лишь при большом избытке щелочи, в противном случае диспропорционируют. Особенно легко этот процесс происходит в кислой среде, поэтому производных типа H <sub>2</sub> ЭO <sub>4</sub> в кислых средах не образуется. Диспропорционированием сопровождается также гидролиз галидов в щелочной среде |



|                |   |  |
|----------------|---|--|
| Восстановители | $\text{KNO}_2 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$                          | Соединения Mn(VI) – сильные окислители, в особенности в кислой среде $\varphi^\circ(\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2) = 2,26 \text{ В}$    |
| Окислители     | $2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Cl}_2 = 2\text{KMnO}_4 + 2\text{KCl}$<br>$4\text{K}_2\text{ЭО}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{KЭО}_4 + 4\text{KOH}$ | Окисляются манганаты сильными окислителями. Производные Tc(VI) и Re(VI), напротив, легко окисляются даже молекулярным кислородом воздуха |

### Химические свойства соединений элементов(VII)

| Реагенты, условия | Химизм процессов   | Примечание  |
|-------------------|--|---|
| Нагревание        | $2\text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$  | Перманганаты разлагаются при нагревании. Соли технециевой кислоты (пертехнаты) и рениевой кислоты (перренаты) в отличие от перманганатов плавятся при 500-600°C, не разлагаясь  |
| Восстановители    | $10\text{FeSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$<br>$5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 10\text{CO}_2 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$<br>$10\text{KI} + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{I}_2 + 2\text{MnSO}_4 + 6\text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$<br>$5\text{CH}_3\text{OH} + 6\text{KMnO}_4 + 9\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{CO}_2 + 6\text{MnSO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 19\text{H}_2\text{O}$ | <p>В зависимости от характера среды <math>\text{KMnO}_4</math> проявляет различную окислительную способность. В кислой среде <math>\text{KMnO}_4</math> проявляет максимальные окислительные свойства. Он обесцвечивается, восстанавливаясь до <math>\text{Mn}^{+2}</math></p> $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightarrow \text{Mn}^{+2} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\varphi^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}) = 1,51 \text{ В}$ |
|                   | $3\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnO}_2 + 2\text{KOH}$<br>$3\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KMnO}_4 = 3\text{O}_2 + 2\text{MnO}_2 + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}$  | <p>В нейтральной среде перманганат-анион восстанавливается до <math>\text{MnO}_2</math>, представляющего собой осадок бурого цвета</p> $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ $\varphi^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = +0,6 \text{ В}$  |
|                   | $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{KOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$<br>$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{KOH} = \text{O}_2 + 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  | <p>В нейтральной среде перманганат-анион восстанавливается до манганат-аниона.</p> $\text{MnO}_4^- + 3e \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ $\varphi^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) = +0,56 \text{ В.}$ <p>Таким образом максимальные окислительные свойства перманганат-анион проявляет в кислой среде, а минимальные – в щелочной</p>   |

## Биологическая роль марганца

**Марганец** является важным биогенным элементом. В организме человека содержится 12 мг марганца, причем 43% этого количества находится в костях, остальное – в мягких тканях.

Недостаток марганца в организме приводит к заболеваниям: развивается дегенерация яичников и семенников, происходит укорочение и искривление конечностей и другие деформации скелета.

В биологических системах марганец присутствует в виде ионов  $Mn^{+2}$  или его комплексов с белками, нуклеиновыми кислотами и аминокислотами. Хотя эти комплексы из-за большого радиуса катиона  $Mn^{+2}$  и его жесткости мало устойчивы, но они способствуют активации большого числа ферментов: трансфераз, гидролаз, изомераз. Ионы  $Mn^{+2}$  стабилизируют конформацию нуклеиновых кислот, участвуют в процессах репликации ДНК, синтезе РНК и белка. Таким образом, ионы марганца влияют на кроветворение, образование костей, минеральный обмен, рост, размножение и другие функции.

В отличие от  $Mn^{+2}$  катион  $Mn^{+3}$  очень прочно связывается с белками, поэтому входит в состав трансферина, супероксиддисмутазы и кислотной фосфатазы.

Суточная потребность марганца составляет 5-7 мг, она полностью удовлетворяется продуктами, которые человек употребляет в пищу. Больше всего марганца содержится в картофеле, моркови, красной свекле, печени, чае.

## Лекарственные препараты

**Kalii permanganas ( $KMnO_4$ )** – калия перманганат. Применяется как антисептик для полосканий при ларингитах и др. заболеваниях горла; для промываний мочевого пузыря и уретры; инфицированных ран, ожоговых поражений кожи; для промываний желудка при отравлениях опиумом, морфином; цианидами; для прижиганий мест укуса змей.

## ЭЛЕМЕНТЫ VIIIБ-ГРУППЫ

### Физико-химические характеристики *d*-элементов VIIIБ-группы (подгруппа железа)

|  | Fe                  | Co                                  | Ni                  |
|--|---------------------|-------------------------------------|---------------------|
| Строение внешнего электронного слоя        | $3d^64s^2$          | $3d^74s^2$                          | $3d^84s^2$          |
| Энергия ионизации, эВ                      | 7,89                | 7,87                                | 7,63                |
| Сродство атома к электрону, эВ             | 0,58                | 0,94                                | 1,10                |
| Относительная электроотрицательность (ОЭО) | 1,42                | 1,47                                | 1,46                |
| Радиус атома, нм                           | 0,126               | 0,125                               | 0,124               |
| Радиус иона $\overset{2+}{Э}$ , нм         | 0,080               | 0,078                               | 0,071               |
| Степень окисления                          | $+2, +3, +6$        | $+2, +3, +4$                        | $+2, +4$            |
| Координационное число                      | 4, 6                | 4, 6                                | 4, 6                |
| Конфигурация комплексных соединений        | тетраэдр<br>октаэдр | тетраэдр<br>октаэдр                 | тетраэдр<br>октаэдр |
| Содержание в организме человека, %         | $3 \cdot 10^{-3}$   | $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-6}$   |
| Содержание в земной коре, %                | 5,1                 | $4 \cdot 10^{-3}$                   | $1,8 \cdot 10^{-2}$ |

### Химические свойства металлов VIIIБ-группы

| Реагент    | Химизм процессов   | Примечание                        |
|------------|--------------------|-----------------------------------|
| Окислители | $2Fe + O_2 = 2FeO$ | Оксиды ЭО можно получить для всех |

|   |  |   |
|---|--|---|
| простые вещества  | $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$<br>$4\text{Fe} + 3\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3$<br>$3\text{Co}_2\text{O}_3 = 2\text{Co}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$<br>$\text{Ni}_2\text{O}_3 = 2\text{NiO} + \text{O}_2$   | трех металлов, но оксид $\text{Э}_2\text{O}_3$ устойчив только для железа. Оксиды $\text{Co(III)}$ и $\text{Ni(III)}$ неустойчивы и разлагаются с отщеплением кислорода   |
|   | $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{t} 2\text{FeCl}_3$<br>$2\text{Fe} + 3\text{Br}_2 \xrightarrow{t} \text{FeBr}_3$<br>$\text{Fe} + \text{I}_2 \xrightarrow{t} \text{FeI}_2$<br>$2\text{Co} + 3\text{F}_2 = 2\text{CoF}_3$<br>$2\text{Co} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{CoCl}_3$<br>$\text{CoCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Co(OH)}_3 + 3\text{HCl}$<br>$\text{Ni} + \text{F}_2 \neq$<br>$\text{Ni} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{t} \text{NiCl}_2$  | $\text{FeCl}_3$ образуется только при нагревании, поэтому улетучивается. Без нагревания реакция не идет, поэтому $\text{Cl}_2$ перевозят в сухих баллонах.<br>Соединения $\text{Co(III)}$ неустойчивы, в присутствии влаги полностью гидролизуются.<br>$\text{Ni}$ вообще не образует соединения $\text{NiHal}_3$ |
|   | $3\text{Fe} + \text{C} \xrightarrow{t} \text{Fe}_3\text{C}$<br>$3\text{Fe} + \text{P} \xrightarrow{t} \text{Fe}_3\text{P}$<br>$3\text{Fe} + \text{Si} \xrightarrow{t} \text{Fe}_3\text{Si}$<br>$\text{Fe} + \text{N}_2 \begin{cases} \rightarrow \text{Fe}_4\text{N} \\ \rightarrow \text{Fe}_2\text{N} \end{cases}$   | С $\text{C}$ , $\text{Si}$ , $\text{N}$ , $\text{P}$ , $\text{H}$ железо образует соединения нестехиометрического состава (твердые растворы)  |
| $\text{H}_2\text{O}$  | $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}} \xrightarrow{t} \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$<br>$2\text{Fe} + 3/2 \text{O}_2 + n\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$<br>$3\text{Fe} + 2\text{O}_2 + n\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + n\text{H}_2\text{O}$   | В $\text{H}_2\text{O}$ железо корродирует, образуя при недостатке $\text{O}_2$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , при избытке – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  |
| Кислоты<br>$\text{HCl}$<br>$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.})$<br>$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})$<br>$\text{HNO}_3(\text{конц.})$<br>$\text{HNO}_3(\text{разб.})$ | $\text{Me} + 2\text{HCl} = \text{MeCl}_2 + \text{H}_2$<br>$\text{Me} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$<br>$2\text{Fe} + 6\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \xrightarrow{t} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Fe} + 6\text{HNO}_3(\text{конц.}) \xrightarrow{t} \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Fe} + 4\text{HNO}_3(\text{разб.}) = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$<br>$8\text{Fe} + 30 \text{HNO}_3(\text{оч. разб.}) = 8\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NH}_4\text{NO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ | $\text{HCl}$ и $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.})$ образуются соли $\text{Me(II)}$<br>Концентрированные растворы $\text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{HNO}_3$ пассивируют металлы, но при нагревании реакции идут<br>Разбавленные и очень разбавленные растворы $\text{HNO}_3$ окисляют металлы до с.о. +3          |
| $\text{CO}$   | $\text{Fe} + 5\text{CO} \xrightarrow{p, t} [\text{Fe}(\text{CO})_5]$<br>$2\text{Co} + 8\text{CO} \xrightarrow{p, t} [\text{Co}_2(\text{CO})_8]$<br>$\text{Ni} + 4\text{CO} \xrightarrow{p, t} [\text{Ni}(\text{CO})_4]$  | Карбонилы металлов получают в виде жидкостей при пропускании потока $\text{CO}$ над порошками металла. Эти соединения отвечают нулевой степени окисления элементов, поэтому при нагревании разлагаются с выделением особо чистых металлов   |

### Химические свойства оксидов и гидроксидов металлов VIIIБ-группы

| Реагент | Химизм процессов | Примечание |
|---------|------------------|------------|
|---------|------------------|------------|

|                            |   |  |
|----------------------------|---|--|
| Кислород<br>O <sub>2</sub> | $6\text{FeO} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4$<br>$4\text{FeO} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3$<br>$4\text{Fe} + 3\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3$<br>$4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 6\text{Fe}_2\text{O}_3$<br>$4\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Co}(\text{OH})_3$<br>$2\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} + \text{Br}_2 = 2\text{Ni}(\text{OH})_3 + 2\text{NaBr}$  | Fe(OH) <sub>2</sub> и Co(OH) <sub>2</sub> могут окисляться даже кислородом воздуха, а Ni(OH) <sub>2</sub> окисляется только сильными окислителями в щелочной среде   |
| Кислоты                    | $\text{FeO} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + 2\text{FeCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$<br>$3\text{FeO} + 10\text{HNO}_3(\text{разб.}) = 3\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + 5\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 10\text{HNO}_3(\text{конц.}) = 3\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$<br>$2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} = \text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$<br>$4\text{Co}(\text{OH})_3 + 4\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) = 4\text{CoSO}_4 + \text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$<br>$2\text{Ni}(\text{OH})_3 + 6\text{HCl} = 2\text{NiCl}_2 + \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ | Разбавленные растворы кислот HCl и H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> не окисляют соединения Fe(II), а соединения Co(III) и Ni(III), напротив, восстанавливают. Разбавленные и концентрированные растворы HNO <sub>3</sub> окисляют соединения Fe(II) и Fe(II, III) до более устойчивой степени окисления +3 |
| Щелочи.<br>Соли            | $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \xrightarrow[\text{сплав}]{t} 2\text{NaFeO}_2$ <p>феррит</p> $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow[\text{сплав}]{t} 2\text{NaFeO}_2 + \text{CO}_2$ $\text{NaFeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{Fe}(\text{OH})_3$   | Амфотерные свойства оксид и гидроксид железа (III) проявляет в основном только при сплавлении с щелочами, образуя легко и необратимо гидролизующиеся ферриты   |

### Химические свойства солей металлов

В водных растворах Fe<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> образуют октаэдрические комплексы [Э(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>. Так, например, купоросы являются комплексными соединениями

[Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O – железный купорос бледно-зеленого цвета

[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O – кобальтовый купорос красного цвета

[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O – никелевый купорос темно-зеленого цвета

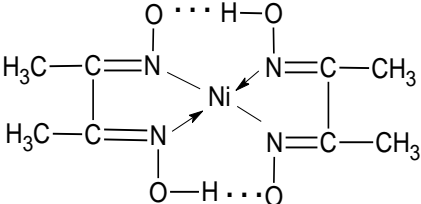
(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·6H<sub>2</sub>O – соль Мора

| Реагент | Химизм процессов | Примечание |
|---------|------------------|------------|
|---------|------------------|------------|

|  |   |   |
|--|---|---|
| Соли                                   | $\text{FeCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{FeCO}_3 + 2\text{NaCl}$ $\text{FeCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ $2\text{CoCl}_2 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} =$ $(\text{CoOH})_2\text{CO}_3 + 4\text{NaCl} + \text{CO}_2$ $2\text{NiSO}_4 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} =$ $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2$ $\text{FeCl}_2 + \text{Na}_2\text{S} = \text{FeS} + 2\text{NaCl}$ $2\text{FeCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} =$ $2\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{CO}_2 + 6\text{NaCl}$ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Na}_2\text{S} + 6\text{H}_2\text{O} =$ $2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S} + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ | <p><math>\text{FeCO}_3</math>-минерал сидерит. Его кристаллическая решетка подобна <math>\text{CuCO}_3</math>. На воздухе <math>\text{FeCO}_3</math> превращается в растворимую соль <math>\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2</math>, присутствующую в природных водах. Соли <math>\text{Ni}^{+2}</math> и <math>\text{Co}^{+2}</math> при действии соды образуют мало-растворимые основные карбонаты.</p> <p>При пропускании <math>\text{H}_2\text{S}</math> в раствор солей <math>\text{Fe}(\text{II})</math> <math>\text{FeS}</math> не образуется, т.к. он растворяется в образующейся кислоте.</p> <p>Соли <math>\text{Fe}(\text{III})</math> не образуют в растворе карбонаты <math>\text{Fe}(\text{III})</math>, т.к. подвергаются полному и необратимому гидролизу</p> |
| $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | $\text{FeCl}_2 + 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} =$ $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} =$ $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{NH}_3$ $\text{FeCl}_3 + 3\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} =$ $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4\text{Cl}$  | <p>Устойчивость аммиачных комплексов возрастает в ряду <math>\text{Fe}^{+2} - \text{Co}^{+2} - \text{Ni}^{+2}</math>.</p> <p>Аммиачные комплексы <math>\text{Fe}(+2)</math> и <math>\text{Co}(+2)</math> устойчивы лишь в твердом состоянии и в насыщенных водных растворах аммиака. При растворении в воде они разрушаются.</p> <p><math>\text{Fe}^{+3}</math> вообще не образует аммиачных комплексов</p>   |
| Окислители                             | $10\text{FeSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 =$ $5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ $2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$ $4\text{FeCl}_2 + 4\text{HCl} + \text{O}_2 =$ $4\text{FeCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{Br}_2 + 10\text{KOH} =$ $2\text{K}_2\text{FeO}_4 + 6\text{KBr} + 8\text{H}_2\text{O}$   | <p>Соли <math>\text{Fe}^{+2}</math> даже в растворе легко окисляются кислородом воздуха.</p> <p>Соединения <math>\text{Fe}^{+3}</math> могут окисляться только в щелочной среде сильными окислителями</p>   |
| Восстановители                         | $2\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{FeCl}_2 + \text{S} + 2\text{HCl}$ $2\text{FeCl}_3 + 2\text{KI} = 2\text{FeCl}_2 + \text{I}_2 + 2\text{KCl}$ $2\text{FeCl}_3 + \text{Cu} = 2\text{FeCl}_2 + \text{CuCl}_2$ $2\text{Co}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{KI} =$ $2\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KNO}_3 + \text{I}_2$   | <p>Соли <math>\text{Fe}^{+3}</math> и <math>\text{Co}^{+3}</math> могут восстанавливаться до <math>\text{Fe}^{+2}</math> и <math>\text{Co}^{+2}</math>.</p> <p>Солей <math>\text{Ni}^{+3}</math> не существует</p>  |

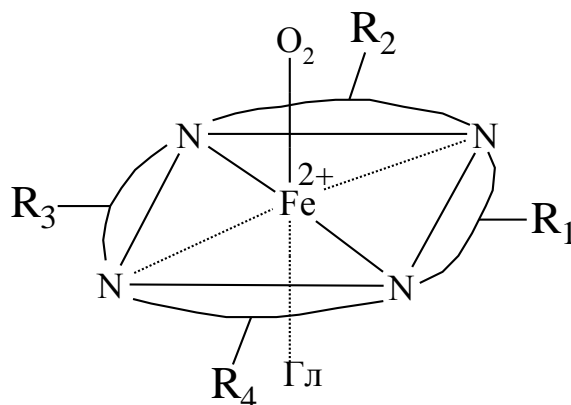
### Качественные реакции на катионы металлов

| Катион | Химизм процессов | Примечание |
|--------|------------------|------------|
|--------|------------------|------------|

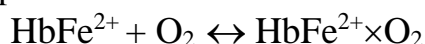
|                  |   |  |
|------------------|---|--|
| Fe <sup>+3</sup> | FeCl <sub>3</sub> + K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] =<br>KFe[Fe(CN) <sub>6</sub> ] + 3KCl   | При действии желтой кровяной соли образуются золь «берлинской лазури» синего цвета   |
|                  | FeCl <sub>3</sub> + 6KCNS =<br>K <sub>3</sub> [Fe(CNS) <sub>6</sub> ] + 3KCl  | Комплексное соединение гексатиоцианоферрата(III) имеет кроваво-красное окрашивание   |
| Fe <sup>+2</sup> | FeSO <sub>4</sub> + K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] =<br>KFe[Fe(CN) <sub>6</sub> ] + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                 | При действии красной кровяной соли образуется золь «турнбулевой сини» синего цвета. По сути дела берлинская лазурь и турнбулева синь имеют одинаковое строение, т.к. при осаждении происходит обмен Fe <sup>+3</sup> и Fe <sup>+2</sup> между внутренней и внешней сферами комплекса |
| Ni <sup>+2</sup> | Ni <sup>+2</sup> + 2HON=C(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>3</sub> C=N-OH =<br> | При действии диметилглиоксима на соли Ni <sup>+2</sup> в присутствии NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O образуется ярко-розовый осадок хелатного комплекса (реакция Чугуева)  |

### Биологическая роль элементов триады железа

Функции железа в живых организмах многочисленны и разнообразны. В организме человека содержится 3-5 г железа, из них 70% сосредоточено в эритроцитах, что составляет ~20мМ; в остальных тканях железа лишь ~0,3мМ. Суточный рацион человека составляет 15 мг железа, из них организм усваивает 1 мг. Железо в эритроцитах находится в виде внутрикомплексного соединения – гемоглобина. Гемоглобин в свою очередь включает белковую часть глобин (Гл) и протетическую небелковую группу – гем, на долю которой приходится 4% массы гемоглобина. Гем представляет собой хелатный комплекс железа (II) с порфирином:

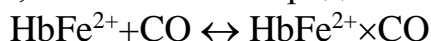


Физиологическая функция гемоглобина заключается в способности обратимо связывать кислород и переносить его от легких к тканям:



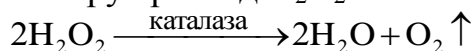
дезоксигемоглобин      оксигемоглобин

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



## карбоксигемоглобин

Для смещения равновесия влево необходимо увеличить парциальное давление кислорода. Существуют гемовые ферменты – цитохромы, которые содержат железо со степенью окисления +3. Это каталаза и пероксидаза. Каталаза выполняет защитные функции, катализируя распад  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



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

**Кобальт** в организме содержится в основном в витамине  $\text{B}_{12}$ , представляющем собой сложный азотсодержащий органический комплекс  $\text{Co}^{+3}$  с координационным числом, равным шести.

Витамин  $\text{B}_{12}$  необходим для нормального кроветворения и созревания эритроцитов, синтеза аминокислот, белков, РНК, ДНК. Его недостаток в организме вызывает злокачественную анемию.

Некоторые ферментативные системы содержат  $\text{B}_{12}$ -кофермент, который выполняет две функции:

а) роль переносчика метильных  $\text{CH}_3$ -групп (реакции метилирования);

б) роль переносчика ионов водорода  $\text{HRCO}^{+3} \xrightleftharpoons[-e]{+e} \text{RCO}^{+2} + \text{H}^+$ .

За счет этих функций кобальт влияет на углеводный, минеральный, жировой и белковый обмены, участвует в процессе кроветворения.

**Никель** относится к условно необходимым элементам. В организме человека содержится около 10 мг никеля. Преобладающая его форма в клетке – соединения никеля (II). Гидроксиды и оксиды имеют низкую токсичность в связи с малой растворимостью. Токсические свойства никеля обусловлены его способностью образовывать комплексные соединения с биолигандами. При контакте металлического никеля с кожей (украшения, браслеты часов и т.п.) могут возникнуть аллергические дерматиты. Особенно токсичен тетракарбонил  $\text{Ni(II)}$  ( $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ). Даже при невысоких его концентрациях появляются головные боли, при высоких – тошнота, рвота, одышка, повышение температуры. При отсутствии лечения на 10<sup>ый</sup>-14<sup>ый</sup> день может наступить летальный исход.

Таким образом, железо является жизненно необходимым элементом, а хром и никель-канцерогенами.

### Применение железа, кобальта и их соединений в медицине

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

Лекарственный препарат для лечения железодефицитных анемий. Растворяется в  $\text{HCl}$  желудочного сока

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

Препараты железа применяют при гипохромных (железодефицитных) анемиях.

**Cyancobalamini, Витамин В<sub>12</sub>**, цианкобаламин, применяется для леченияз-локачественной анемии.

### *d-элементы I и II групп*

#### **Вопросы для самостоятельной внеаудиторной подготовки к занятию:**

1. Положение меди и серебра в ПС. Особенность строения и электронные формулы атомов d-элементов I группы. Возможные и проявляемые степени окисления. Электронные формулы ионов, типы их оболочек.

2. Соединения меди (II): оксид, гидроксид, получение, кислотно-основные свойства; сульфат меди (II) и его окислительно-восстановительные свойства на примере взаимодействия с йодидом калия; КС меди (II) – аммиакат, гидроксокомплекс.

3. Соединения серебра (I): оксид, нитрат серебра (I), галогениды серебра. Качественная реакция на ион серебра (I). КС серебра с аммиаком, с тиосульфат-ионом.

4. Применение соединений меди и серебра в медицине и фармации.

5. Положение цинка и ртути в ПС. Электронные формулы атомов d-элементов II группы. Возможные и проявляемые степени окисления. Электронные формулы ионов, тип их оболочек.

6. Соединения цинка: оксид, гидроксид, сульфат – получение, свойства.

7. Соединения ртути (II). Оксид, получение, свойства. Хлорид ртути (II), получение, гидролиз, фотолиз, аммонолиз. Амидхлорид ртути (II).

8. Соединения ртути (I): хлорид ртути (I) – получение; диспропорционирование.

9. Применение соединений цинка в медицине. Применение соединений цинка, кадмия, ртути в фармации.

#### **Изучив эти вопросы, выполните письменно следующие задания:**

##### **Вариант № 1**

1. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:  $\text{Cu} \rightarrow \text{CuSO}_4 \rightarrow (\text{CuOH})_2\text{SO}_4 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$

2. Используя поляризационные представления, теоретически обоснуйте способность ионов соли  $\text{ZnSO}_4$  к гидролизу. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакции гидролиза этой соли, а также рассмотрите гидролиз с позиций протолитической теории кислот и оснований. Укажите ориентировочное значение pH раствора ( $\text{pH} > 7$ ,  $\text{pH} < 7$ ,  $\text{pH} \approx 7$ ).

3. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:  $\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{HgNH}_2\text{Cl}$

##### **Вариант № 2**

1. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:  $\text{Ag} \rightarrow \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgBr} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$

2. Используя поляризационные представления, теоретически обоснуйте способность ионов соли  $\text{CuSO}_4$  к гидролизу. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакции гидролиза этой соли, а также рассмотрите гидро-



лиз с позиций протолитической теории кислот и оснований. Укажите ориентировочное значение pH раствора ( $pH > 7$ ,  $pH < 7$ ,  $pH \approx 7$ ).

3. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:  $Hg \rightarrow HgO \rightarrow HgCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 \rightarrow HgNH_2Cl$

### Вариант № 3

1. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:  $Ag \rightarrow AgNO_3 \rightarrow AgCl \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl$

2. Используя поляризационные представления, теоретически обоснуйте способность ионов соли  $Cu(NO_3)_2$  к гидролизу. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакции гидролиза этой соли, а также рассмотрите гидролиз с позиций протолитической теории кислот и оснований. Укажите ориентировочное значение pH раствора ( $pH > 7$ ,  $pH < 7$ ,  $pH \approx 7$ ).

3. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:  $Zn \rightarrow ZnSO_4 \rightarrow K_2[Zn(OH)_4] \rightarrow Zn(NO_3)_2 \rightarrow Zn(OH)_2$

### Вариант № 4

1. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:  $CuO \rightarrow CuCl_2 \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2$

2. Используя поляризационные представления, теоретически обоснуйте способность ионов соли  $Zn(NO_3)_2$  к гидролизу. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакции гидролиза этой соли, а также рассмотрите гидролиз с позиций протолитической теории кислот и оснований. Укажите ориентировочное значение pH раствора ( $pH > 7$ ,  $pH < 7$ ,  $pH \approx 7$ ).

3. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:  $Hg \rightarrow Hg(NO_3)_2 \rightarrow HgO \rightarrow HgCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2$

### Вариант № 5

1. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:  $Ag \rightarrow AgNO_3 \rightarrow AgI \rightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$

2. Используя поляризационные представления, теоретически обоснуйте способность ионов соли  $Cu(NO_3)_2$  к гидролизу. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакции гидролиза этой соли, а также рассмотрите гидролиз с позиций протолитической теории кислот и оснований. Укажите ориентировочное значение pH раствора ( $pH > 7$ ,  $pH < 7$ ,  $pH \approx 7$ ).

3. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:  $Zn \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO \rightarrow ZnSO_4$

### Вариант № 6

1. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:  $Cu \rightarrow CuO \rightarrow CuCl_2 \rightarrow Cu(OH)_2$

2. Используя поляризационные представления, теоретически обоснуйте способность ионов соли  $ZnCl_2$  к гидролизу. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакции гидролиза этой соли, а также рассмотрите гидролиз с позиций протолитической теории кислот и оснований. Укажите ориентировочное значение pH раствора ( $pH > 7$ ,  $pH < 7$ ,  $pH \approx 7$ ).

3. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:  $\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{HgO} \rightarrow \text{HgCl}_2 \rightarrow \text{HgNH}_2\text{Cl}$

#### **Вариант № 7**

1. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:  $\text{Ag} \rightarrow \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgBr} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$

2. Используя поляризационные представления, теоретически обоснуйте способность ионов соли  $\text{CuSO}_4$  к гидролизу. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакции гидролиза этой соли, а также рассмотрите гидролиз с позиций протолитической теории кислот и оснований. Укажите ориентировочное значение pH раствора ( $\text{pH} > 7$ ,  $\text{pH} < 7$ ,  $\text{pH} \approx 7$ ).

3. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnCl}_2 \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$

#### **Вариант № 8**

1. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:  $\text{AgCl} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} \rightarrow \text{AgI} \rightarrow \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$

2. Используя поляризационные представления, теоретически обоснуйте способность ионов соли  $\text{ZnSO}_4$  к гидролизу. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакции гидролиза этой соли, а также рассмотрите гидролиз с позиций протолитической теории кислот и оснований. Укажите ориентировочное значение pH раствора ( $\text{pH} > 7$ ,  $\text{pH} < 7$ ,  $\text{pH} \approx 7$ ).

3. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:  $\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Hg}_2\text{NH}_2\text{Cl}_2$

### *d-элементы VI и VII групп*

#### **Вопросы для самостоятельной внеаудиторной подготовки к занятию:**

1. Положение хрома, молибдена, вольфрама в ПС элементов. Электронные формулы и электронно-структурные диаграммы валентных слоев атома хрома и ионов хрома (III) и (VI).

2. Соединения хрома (II). Оксид и гидроксид хрома (II). Кислотно-основные свойства, устойчивость гидроксида хрома (II).

3. Соединения хрома (III). Оксид и гидроксид хрома (III). Амфотерные свойства гидроксида хрома (III) с позиций теории электролитической диссоциации и протолитической теории кислот и оснований. Окислительно-восстановительные свойства соединений хрома (III), влияние pH среды на вид образующихся продуктов.

4. Соединения хрома (VI). Оксид хрома (VI). Хромовая и дихромовая кислоты. Хроматы и дихроматы. Окислительные свойства, влияние pH среды на вид образующихся продуктов. Качественные реакции на хромат-ионы.

5. Применение соединений хрома в фармации.

6. Положение марганца в ПС элементов. Электронные формулы и электронно-структурные диаграммы валентных слоев атома марганца и его ионов (реальных и гипотетических).

7. Соединения марганца (II). Оксид и гидроксид марганца (II), их кислотно-основные свойства. Гидролиз солей марганца (II). Окислительно-восстановительные свойства соединений марганца (II). Качественная реакция на ион марганца (II).

8. Соединения марганца (IV). Оксид и гидроксид, их кислотно-основные свойства. Соли марганцеватистой кислоты. Окислительно-восстановительные свойства соединений марганца (IV).

9. Соединения марганца (VI) и (VII). Марганцовистая и марганцевая кислоты, их соли. Окислительно-восстановительные свойства соединений марганца (VI) и (VII).

10. Применение перманганата калия в медицине и фармации.

**Изучив эти вопросы, выполните письменно следующие задания:**

### **Вариант № 1**

1. Напишите уравнений реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{PbCrO}_4$

Назовите соединения хрома, участвующие в превращениях, по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант).

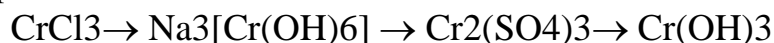
2. Используя поляризационные представления, теоретически обоснуйте способность ионов соли  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  к гидролизу. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакций гидролиза этой соли, а также рассмотрите гидролиз с позиций протолитической теории кислот и оснований. Укажите ориентировочное значение pH раствора  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  ( $\text{pH} > 7$ ,  $\text{pH} < 7$ ,  $\text{pH} \approx 7$ ).

3. Составьте уравнения полуреакций (методом ионно-электронного баланса), на их основе допишите продукты реакции и расставьте коэффициенты:  $\text{MnSO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{PbSO}_4 + \dots$

Укажите окислитель и его восстановленную форму, восстановитель и его окисленную форму.

### **Вариант № 2**

1. Напишите уравнений реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Назовите соединения хрома, участвующие в превращениях, по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант).

2. Напишите электронные формулы атома хрома, его ионов (реальных и возможного гипотетического), укажите типы электронных оболочек ионов. Рассмотрите гидролиз иона  $\text{Cr}(\text{III})$  с позиций протолитической теории кислот и оснований.

3. Составьте уравнения полуреакций (методом ионно-электронного баланса), на их основе допишите продукты реакции и расставьте коэффициенты:  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{S} + \dots$

Укажите окислитель и его восстановленную форму, восстановитель и его окисленную форму.

### Вариант № 3

1. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:  $K_2CrO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7 \rightarrow Na_2CrO_4 \rightarrow Ag_2CrO_4$

Назовите соединения хрома, участвующие в превращениях, по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант).

2. Используя поляризационные представления, теоретически обоснуйте способность ионов соли  $MnSO_4$  к гидролизу. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакции гидролиза этой соли, а также рассмотрите гидролиз с позиций протолитической теории кислот и оснований. Укажите ориентировочное значение pH раствора  $MnSO_4$  ( $pH > 7$ ,  $pH < 7$ ,  $pH \approx 7$ ).

3. Составьте уравнения полуреакций (методом ионно-электронного баланса), на их основе допишите продукты реакции и расставьте коэффициенты:  $KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + \dots$

Укажите окислитель и его восстановленную форму, восстановитель и его окисленную форму.

### Вариант № 4

1. Напишите уравнений реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:  $NaCrO_2 \rightarrow CrCl_3 \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow K[Cr(OH)_4]$

Назовите соединения хрома, участвующие в превращениях, по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант).

2. Напишите электронные формулы атома марганца, его реальных и возможных гипотетических ионов, укажите типы электронных оболочек ионов. Рассмотрите гидролиз иона  $Mn(II)$  с позиций протолитической теории кислот и оснований.

3. Составьте уравнения полуреакций (методом ионно-электронного баланса), на их основе допишите продукты реакции и расставьте коэффициенты:  $KMnO_4 + AsH_3 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + H_3AsO_4 + \dots$

Укажите окислитель и его восстановленную форму, восстановитель и его окисленную форму.

### Вариант № 5

1. Напишите уравнений реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:  $Na_2CrO_4 \rightarrow Na_2Cr_2O_7 \rightarrow Na_2CrO_4 \rightarrow Ag_2CrO_4$

Назовите соединения хрома, участвующие в превращениях, по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант).

2. Используя поляризационные представления, теоретически обоснуйте способность ионов соли  $CrCl_3$  к гидролизу. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакций гидролиза этой соли, а также рассмотрите гидролиз с позиций протолитической теории кислот и оснований. Укажите ориентировочное значение pH раствора  $CrCl_3$  ( $pH > 7$ ,  $pH < 7$ ,  $pH \approx 7$ ).

3. Составьте уравнения полуреакций (методом ионно-электронного баланса), на их основе допишите продукты реакции и расставьте коэффициенты:  $KMnO_4 + MnSO_4 + H_2O \rightarrow MnO_2 + \dots$

Укажите окислитель и его восстановленную форму, восстановитель и его окисленную форму.

### Вариант № 6

1. Напишите уравнений реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{KCrO}_2$

Назовите соединения хрома, участвующие в превращениях, по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант).

2. Используя поляризационные представления, теоретически обоснуйте способность ионов соли  $\text{MnCl}_2$  к гидролизу. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения реакции гидролиза этой соли, а также рассмотрите гидролиз с позиций протолитической теории кислот и оснований. Укажите ориентировочное значение pH раствора  $\text{MnCl}_2$  ( $\text{pH} > 7$ ,  $\text{pH} < 7$ ,  $\text{pH} \approx 7$ ).

3. Составьте уравнения полуреакций (методом ионно-электронного баланса), на их основе допишите продукты реакции и расставьте коэффициенты:  $\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{FeO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KMnO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$

Укажите окислитель и его восстановленную форму, восстановитель и его окисленную форму.

### Вариант № 7

1. Напишите уравнений реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{CrCl}_3$

Назовите соединения хрома, участвующие в превращениях, по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант).

2. Используя поляризационные представления, теоретически обоснуйте способность ионов соли  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  к гидролизу. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакции гидролиза этой соли, а также рассмотрите гидролиз с позиций протолитической теории кислот и оснований. Укажите ориентировочное значение pH раствора  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $\text{pH} > 7$ ,  $\text{pH} < 7$ ,  $\text{pH} \approx 7$ ).

3. Составьте уравнения полуреакций (методом ионно-электронного баланса), на их основе допишите продукты реакции и расставьте коэффициенты:  $\text{MnSO}_4 + \text{NaBiO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \dots$

Укажите окислитель и его восстановленную форму, восстановитель и его окисленную форму.

### Вариант № 8

1. Напишите уравнений реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:  $\text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{PbCrO}_4$

Назовите соединения хрома, участвующие в превращениях, по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант).

2. Используя поляризационные представления, теоретически обоснуйте способность ионов соли  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  к гидролизу. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакции гидролиза этой соли, а также рассмотрите гидролиз с позиций протолитической теории кислот и оснований. Укажите ориентировочное значение pH раствора  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  ( $\text{pH} > 7$ ,  $\text{pH} < 7$ ,  $\text{pH} \approx 7$ ).

3. Составьте уравнения полуреакций (методом ионно-электронного баланса), на их основе допишите продукты реакции и расставьте коэффициенты:  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{H}_3\text{AsO}_4 + \dots$

Укажите окислитель и его восстановленную форму, восстановитель и его окисленную форму.

### *d-элементы VIII группы*

#### **Вопросы для самостоятельной внеаудиторной подготовки к занятию:**

1. Особенность конструкции VIII группы ПС Д.И. Менделеева. Семейства железа и платиновых металлов.

2. Электронные формулы и электронно-структурные диаграммы валентных слоев атомов железа, кобальта, никеля и ионов железа (II, III, VI), кобальта (II и III), никеля (II и III).

3. Соединения железа (II, III, VI): получение, свойства, устойчивость. Изменение характера гидроксидов железа с увеличением степени окисления.

4. Качественные реакции на ионы железа (II) и (III).

5. Соединения кобальта (II) и (III): получение, свойства, устойчивость.

6. Соединения никеля (II) и (III): получение, свойства, устойчивость.

7. Применение железа и его соединений в медицине и фармации. Применение соединений кобальта в медицине и фармации.

#### **Изучив эти вопросы, выполните письменно следующие задания:**

##### **Вариант № 1**

1. Назовите вещества по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант):  $\text{FeONO}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_3$ ,  $(\text{CoOH})_2\text{SO}_4$ .

2. Используя поляризационные представления, теоретически обоснуйте способность ионов соли сульфата железа (II) к гидролизу. Напишите ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакции гидролиза этой соли, а также рассмотрите гидролиз с позиций протолитической теории кислот и оснований. Укажите ориентировочное значение pH раствора ( $\text{pH} > 7$ ,  $\text{pH} < 7$ ,  $\text{pH} \approx 7$ ).

3. Напишите уравнение качественной реакции на ион железа (II). Приведите тривиальные названия и названия по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант) комплексных соединений, встречающихся в этой реакции.

##### **Вариант № 2**

1. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{FeSO}_4 \rightarrow \text{FeOHSO}_4 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$

Для окислительно-восстановительной реакции определите коэффициенты методом ионно-электронного баланса (методом полуреакций). Назовите все вещества в цепочке превращений по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант).

2. Используя поляризационные представления, теоретически обоснуйте способность ионов соли сульфата железа (III) к гидролизу. Напишите ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакции гидролиза этой соли, а также рас-

смотрите гидролиз с позиций протолитической теории кислот и оснований. Укажите ориентировочное значение рН раствора ( $\text{pH} > 7$ ,  $\text{pH} < 7$ ,  $\text{pH} \approx 7$ ).

3. Напишите уравнение качественной реакции на ион железа (III) с желтой кровяной солью. Приведите тривиальное название комплексного соединения, образующегося в результате реакции.

### Вариант № 3

1. Назовите вещества по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант):  $\text{Fe}(\text{ClO}_3)_3$ ,  $(\text{FeOH})_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CoOHNO}_3$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NiBr}_2$ .

2. Составьте уравнения полуреакций (методом ионно-электронного баланса), на их основе допишите продукты реакции и расставьте коэффициенты:  $\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$

Укажите окислитель и его восстановленную форму, восстановитель и его окисленную форму.

3. Напишите уравнение качественной реакции на ион железа (III) с тиоцианатом (роданидом) аммония. Назовите образующееся комплексное соединение, укажите его составные части.

### Вариант № 4

1. Назовите вещества по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант):  $\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $(\text{CoOH})_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NiSO}_4$ .

2. Используя поляризационные представления, теоретически обоснуйте способность ионов соли хлорида железа (III) к гидролизу. Напишите ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакции гидролиза этой соли, а также рассмотрите гидролиз с позиций протолитической теории кислот и оснований. Укажите ориентировочное значение рН раствора ( $\text{pH} > 7$ ,  $\text{pH} < 7$ ,  $\text{pH} \approx 7$ ).

3. Составьте уравнения полуреакций (методом ионно-электронного баланса), на их основе допишите продукты реакции и расставьте коэффициенты:  $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$

Укажите окислитель и его восстановленную форму, восстановитель и его окисленную форму.

### Вариант № 5

1. Назовите вещества по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант):  $\text{FeOCl}$ ,  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $(\text{CoOH})_2\text{CO}_3$ .

2. Используя поляризационные представления, теоретически обоснуйте способность ионов соли сульфата железа (III) к гидролизу. Напишите ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакции гидролиза этой соли, а также рассмотрите гидролиз с позиций протолитической теории кислот и оснований. Укажите ориентировочное значение рН раствора ( $\text{pH} > 7$ ,  $\text{pH} < 7$ ,  $\text{pH} \approx 7$ ).

3. Напишите уравнение качественной реакции на ион железа (II). Приведите тривиальные названия и названия по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант) комплексных соединений, встречающихся в этой реакции.

### Вариант № 6

1. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$

Для окислительно–восстановительной реакции определите коэффициенты методом ионно–электронного баланса (методом полуреакций). Назовите все вещества в цепочке превращений по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант).

2. Используя поляризационные представления, теоретически обоснуйте способность ионов соли хлорида кобальта (II) к гидролизу. Напишите ионно–молекулярное и молекулярное уравнения реакции гидролиза этой соли, а также рассмотрите гидролиз с позиций протолитической теории кислот и оснований. Укажите ориентировочное значение pH раствора ( $\text{pH} > 7$ ,  $\text{pH} < 7$ ,  $\text{pH} \approx 7$ ).

3. Напишите уравнение качественной реакции на ион железа (III) с желтой кровяной солью. Приведите тривиальное название комплексного соединения, образующегося в результате реакции.

### Вариант № 7

1. Назовите вещества по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант):  $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Fe}$ ,  $(\text{FeOH})_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ .

2. Составьте уравнения полуреакций (методом ионно–электронного баланса), на их основе допишите продукты реакции и расставьте коэффициенты:  $\text{CoCl}_2 + \text{NaClO} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_3 + \text{NaCl} + \dots$

Укажите окислитель и его восстановленную форму, восстановитель и его окисленную форму.

3. Напишите уравнение качественной реакции на ион железа (III) с тиоцианатом (роданидом) аммония. Назовите образующееся комплексное соединение, укажите его составные части.

### Вариант № 8

1. Назовите вещества по номенклатуре ИЮПАК (адаптированный вариант):  $\text{CoCl}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{CoOH})_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ .

2. Используя поляризационные представления, теоретически обоснуйте способность ионов соли сульфата кобальта (II) к гидролизу. Напишите ионно–молекулярное и молекулярное уравнения реакции гидролиза этой соли, а также рассмотрите гидролиз с позиций протолитической теории кислот и оснований. Укажите ориентировочное значение pH раствора ( $\text{pH} > 7$ ,  $\text{pH} < 7$ ,  $\text{pH} \approx 7$ ).

3. Составьте уравнения полуреакций (методом ионно–электронного баланса), на их основе допишите продукты реакции и расставьте коэффициенты:  $\text{NiSO}_4 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_3 + \text{NaBr} + \dots$

Укажите окислитель и его восстановленную форму, восстановитель и его окисленную форму.



### Тестовый контроль по теме d-металлы

1. ПИРИТ ЖЕЛЕЗА (П) ИМЕЕТ ФОРМУЛУ:

- 1)  $\text{FeSO}_4$
- 2)  $\text{Fe}_2\text{S}$
- 3)  $\text{FeS}_2$
- 4)  $\text{FeO}$

Правильный ответ: 3)

2. ВЫСШУЮ СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ МАРГАНЕЦ ПРОЯВЛЯЕТ В:

- 1)  $\text{K}_2\text{MnO}_4$
- 2)  $\text{MnSO}_4$
- 3)  $\text{KMnO}_4$
- 4)  $\text{MnO}_2$

Правильный ответ: 3)

3. РЕАКЦИЯ ГИДРОЛИЗА ПО ПЕРВОЙ СТУПЕНИ  $\text{FeCl}_3$ :

- 1)  $\text{FeOHCl}_2$
- 2)  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$
- 3)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$
- 4) не гидролизуется

Правильный ответ: 1)

4. СОКРАЩЕННОЕ ИОННОЕ УРАВНЕНИЕ  $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$  СООТВЕТСТВУЕТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ:

- 1)  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{KOH}$
- 2)  $\text{FeS}$  и  $\text{KOH}$
- 3)  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{NaOH}$
- 4)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$

Правильный ответ: 1)

5. ИОН  $\text{Cu}^{2+}$  ИМЕЕТ ЭЛЕКТРОННУЮ ФОРМУЛУ:

- 1)  $3d^94s^2$
- 2)  $3d^{10}4s^14p^0$
- 3)  $3d^94s^04p^0$
- 4)  $3d^{10}4s^0$

Правильный ответ: 3)

6. К. Ч.  $\text{Fe}^{2+}$  В ГЕМОГЛОБИНЕ

- 1) +2
- 2) +3
- 3) 4
- 4) 6

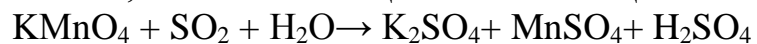
Правильный ответ: 4)

7. КАКОМУ ИОНУ СООТВЕТСТВУЕТ ФОРМУЛА:  $1s^22s^22p^63s^23p^63d^6$

- 1)  $\text{As}^{5+}$
- 2)  $\text{Ca}^{2+}$
- 3)  $\text{Fe}^{2+}$
- 4)  $\text{Br}^{-3}$

Правильный ответ: 3)

8. УКАЖИТЕ СУММУ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПЕРЕД ФОРМУЛАМИ, ВСЕХ ВЕЩЕСТВ В ОВР, ПРОТЕКАЮЩЕЙ ПО РЕАКЦИИ:



1) 10

2) 12

3) 14

4) 13

Правильный ответ: 3)

9. УКАЗАТЬ СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ ЦИНКА В  $\text{K}_2 [\text{Zn}(\text{OH})_4]$ :

1) 0

2) +2

3) -2

4) +4

Правильный ответ: 2)

10. ИОН  $\text{Mn}^{7+}$  В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛИТЕЛЯ В КИСЛОЙ СРЕДЕ ОКРАШИВАЕТСЯ В:

1) бурый цвет

2) зеленый цвет

3) малиновый

4) образует осадок

Правильный ответ: 3)

### Список литературы:

1. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия: учебник / Н.С. Ахметов. - 4-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2001. – 743 с.
2. Вайс, Е.Ф. Общая и неорганическая химия: лабораторный практикум для студентов 1 курса, обучающихся по специальности 060301- Фармация (очная форма обучения) / Е.Ф. Вайс, Н.Н. Попова, А.Б. Салмина. – Красноярск: тип. КрасГМУ, 2014. - 130 с.
3. Вайс Е.Ф. Общая и неорганическая химия: учеб, пособие для студентов 1 курса, обучающихся по специальности 060301 - Фармация (заочная форма обучения)/ Е.Ф. Вайс, А.Б. Салмина – Красноярск: тип. КрасГМУ, 2013. - 121 с.
4. Глинка, Н.Л. Общая химия: учебное пособие / Н.Л. Глинка; под ред. А.И. Ермакова. – 29-е изд., испр. – М.: Интеграл – Пресс, 2002. – 728 с.
5. Компанцев, В.А., Гокжаева, Л.П., Щербак, С.Н. Химия элементов: учебно-методическое пособие для студентов – Пятигорск: Пятигорская ГФА, 2007. – 170 с.
6. Машковский, М.Д. Лекарственные средства: пособие для врачей / М.Д. Машковский. – 15-е изд., перераб., испр. И доп. – М.: Новая волна, 2005. – 1216 с.
7. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник для вузов / под ред. Ю.А. Ершова. – 3-е изд., испр. И доп. – М.: Высш. шк., 2002. – 560 с.
8. Практикум по неорганической химии: учеб. Пособие для вузов по спец. «Фармация» / под ред. Н.А. Остапкевича. – М.: Высш. шк., 1987. – 239 с.
9. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. Пособие для вузов / под ред. Попкова В.А., Бабкова А.В. –М.: «Высшая школа», 2006. –239 с.
10. Скальный, А.В. Биоэлементы в медицине / А.В. Скальный, И.А. Рудаков. –М.: Издательский дом «ОНИКС 21 век»; Мир, 2004. – 272 с.
11. Слесарев, В.И. Химия. Основы химии живого: учебник для вузов / В.И. Слесарев. – 2-е изд., испр. И доп. – СПб: Химиздат, 2001. – 768 с.
12. Угай, Я.А. Неорганическая химия: Учеб. Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по курсу «Химия». – М.: «Высшая школа», 1989. – 462 с.
13. Угай, Я.А. Общая химия: Учеб. Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по курсу «Химия». – М.: «Высшая школа», 1984. – 430 с.
14. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика): в 2-х 139Н. Кн. 1: Общие теоретические основы. Качественный анализ: учеб. Для вузов / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высш. Шк., 2001. – 615 с.
15. Химия элементов: Часть 1 *s*-, *p*- элементы. Учебно-методическое пособие для студентов I курса фармацевтического факультета / под ред. Т.Н. Литвиновой – Краснодар: КГМУ, 2008. – 177 с.
16. Химия элементов: Часть 2 *d*-элементы. Учебно-методическое пособие для студентов I курса фармацевтического факультета / под ред. Т.Н. Литвиновой – Краснодар: КГМУ, 2008. – 127 с.
17. Государственная фармакопея СССР: Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье / МЗ СССР. – 11-е изд., доп. – М.: Медицина, 1990. – Вып. 2. – 400 с.



| <b>Порядковый номер элемента</b> | <b>Символ</b> | <b>Русское название</b> | <b>Латинское название</b> |
|----------------------------------|---------------|-------------------------|---------------------------|
| 1                                | H             | Водород                 | Hydrogenium               |
| 2                                | He            | Гелий                   | Helium                    |
| 3                                | Li            | Литий                   | Lithium                   |
| 4                                | Be            | Бериллий                | Beryllium                 |
| 5                                | B             | Бор                     | Borum                     |
| 6                                | C             | Углерод                 | Carboneum                 |
| 7                                | N             | Азот                    | Nitrogenium               |
| 8                                | O             | Кислород                | Oxygenium                 |
| 9                                | F             | Фтор                    | Fluorum, Ftorum           |
| 10                               | Ne            | Неон                    | Neon                      |
| 11                               | Na            | Натрий                  | Natrium                   |
| 12                               | Mg            | Магний                  | Magnesium                 |
| 13                               | Al            | Алюминий                | Aluminium                 |
| 14                               | Si            | Кремний                 | Silicium                  |
| 15                               | P             | Фосфор                  | Phosphorus                |
| 16                               | S             | Сера                    | Sulfur                    |
| 17                               | Cl            | Хлор                    | Chlorum                   |
| 18                               | Ar            | Аргон                   | Argon                     |
| 19                               | K             | Калий                   | Kalium                    |
| 20                               | Ca            | Кальций                 | Calcium                   |
| 21                               | Sc            | Скандий                 | Scandium                  |
| 22                               | Ti            | Титан                   | Titanium                  |
| 23                               | V             | Ванадий                 | Vanadium                  |
| 24                               | Cr            | Хром                    | Chromium                  |
| 25                               | Mn            | Марганец                | Manganum                  |
| 26                               | Fe            | Железо                  | Ferrum                    |
| 27                               | Co            | Кобальт                 | Cobaltum                  |
| 28                               | Ni            | Никель                  | Niccolum                  |
| 29                               | Cu            | Медь                    | Cuprum                    |
| 30                               | Zn            | Цинк                    | Zincum                    |
| 31                               | Ga            | Галлий                  | Gallium                   |
| 32                               | Ge            | Германий                | Germanium                 |
| 33                               | As            | Мышьяк                  | Arsenicum                 |
| 34                               | Se            | Селен                   | Selenium                  |
| 35                               | Br            | Бром                    | Bromum                    |
| 36                               | Kr            | Криптон                 | Krypton                   |
| 37                               | Rb            | Рубидий                 | Rubidium                  |
| 38                               | Sr            | Стронций                | Strontium                 |
| 39                               | Y             | Иттрий                  | Yttrium                   |
| 40                               | Zr            | Цирконий                | Zirconium                 |
| 41                               | Nb            | Ниобий                  | Niobium                   |
| 42                               | Mo            | Молибден                | Molybdenum                |
| 43                               | Tc            | Технеций                | Technetium                |
| 44                               | Ru            | Рутений                 | Ruthenium                 |
| 45                               | Rh            | Родий                   | Rhodium                   |

|    |    |          |                        |
|----|----|----------|------------------------|
| 46 | Pd | Палладий | Palladium              |
| 47 | Ag | Серебро  | Argentum               |
| 48 | Cd | Кадмий   | Cadmium                |
| 49 | In | Индий    | Indium                 |
| 50 | Sn | Олово    | Stannum                |
| 51 | Sb | Сурьма   | Stibium, Antimonium    |
| 52 | Te | Теллур   | Tellurium              |
| 53 | I  | Иод      | Iodum                  |
| 54 | Xe | Ксенон   | Xenon                  |
| 55 | Cs | Цезий    | Caesium                |
| 56 | Ba | Барий    | Barium                 |
| 57 | La | Лантан   | Lanthanum              |
| 74 | W  | Вольфрам | Wolframium             |
| 75 | Re | Рений    | Rhenium                |
| 76 | Os | Осмий    | Osmium                 |
| 77 | Ir | Иридий   | Iridium                |
| 78 | Pt | Платина  | Platinum               |
| 79 | Au | Золото   | Aurum                  |
| 80 | Hg | Ртуть    | Hydrargyrum, Mercurium |
| 81 | Tl | Таллий   | Thallium               |
| 82 | Pb | Свинец   | Plumbum                |
| 83 | Bi | Висмут   | Bismuthum              |
| 84 | Po | Полоний  | Polonium               |
| 85 | At | Астат    | Astatium               |
| 86 | Rn | Радон    | Radon                  |
| 87 | Fr | Франций  | Francium               |
| 88 | Ra | Радий    | Radium                 |
| 89 | Ac | Актиний  | Actinium               |

## СОДЕРЖАНИЕ

|  |     |
|--|-----|
| ПРЕДИСЛОВИЕ .....  | 3   |
| ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА S-ЭЛЕМЕНТОВ .....                               | 3   |
| ВОДОРОД .....  | 5   |
| ЭЛЕМЕНТЫ IA-ГРУППЫ .....   | 9   |
| ЭЛЕМЕНТЫ IIA-ГРУППЫ .....  | 17  |
| Вопросы для самостоятельной внеаудиторной подготовки к занятию ..... | 23  |
| Тестовый контроль по теме s-элементы .....                           | 25  |
| ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА P-ЭЛЕМЕНТОВ .....                               | 27  |
| ЭЛЕМЕНТЫ IIIA-ГРУППЫ .....   | 28  |
| ЭЛЕМЕНТЫ IVA-ГРУППЫ .....  | 32  |
| ЭЛЕМЕНТЫ VA-ГРУППЫ .....   | 43  |
| ЭЛЕМЕНТЫ VIA-ГРУППЫ .....  | 62  |
| ЭЛЕМЕНТЫ VIIA-ГРУППЫ .....   | 79  |
| <b>p-элементы III и IV групп.</b> .....                              |     |
| Вопросы для самостоятельной внеаудиторной подготовки к занятию ..... | 95  |
| <b>p-элементы V группы.</b> .....                                    |     |
| Вопросы для самостоятельной внеаудиторной подготовки к занятию ..... | 98  |
| <b>p-элементы VI и VII групп.</b> .....                              |     |
| Вопросы для самостоятельной внеаудиторной подготовки к занятию ..... | 101 |
| Тестовый контроль на p – элементы .....                              | 105 |
| ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА D-ЭЛЕМЕНТОВ .....                               | 108 |
| ЭЛЕМЕНТЫ I-B ГРУППЫ .....  | 109 |
| ЭЛЕМЕНТЫ IIB-ГРУППЫ .....  | 112 |
| ЭЛЕМЕНТЫ VIIB-ГРУППЫ .....   | 115 |
| ЭЛЕМЕНТЫ VIIIB-ГРУППЫ .....  | 119 |
| ЭЛЕМЕНТЫ VIIIB-ГРУППЫ .....  | 122 |
| <b>d-элементы I и II групп.</b> .....                                |     |
| Вопросы для самостоятельной внеаудиторной подготовки к занятию ..... | 128 |
| <b>d-элементы VI и VII групп.</b> .....                              |     |
| Вопросы для самостоятельной внеаудиторной подготовки к занятию ..... | 130 |
| <b>d-элементы VIII группы.</b> .....                                 |     |
| Вопросы для самостоятельной внеаудиторной подготовки к занятию ..... | 134 |
| Тестовый контроль по теме d-металлы .....                            | 137 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....  | 139 |
| ПРИЛОЖЕНИЯ .....   | 140 |

**Темзокова Аида Вячеславовна, Литвинова Татьяна Николаевна**

**ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ**

**Учебное пособие**

Подписано в печать 16.05.2016 г.  
Бумага офсетная. Формат бумаги 60x84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Усл. печ. л. 9,0. Заказ 0138. Тираж 100 экз.

Издательство МГТУ  
385000, г. Майкоп, ул. Первомайская, 191