

СРЕДНЕЕ
ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ
ОБРАЗОВАНИЕ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



П. М. Саграев



E.LANBOOK.COM

П. М. САРГАЕВ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебник



ЛАНЬ

• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР •
• 2022 •

УДК 546

ББК 24.1я723

С 20 Саргаев П. М. Общая и неорганическая химия : учебник для СПО / П. М. Саргаев. — Санкт-Петербург : Лань, 2022. — 276 с. : ил. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-9401-9

Изложен материал, в котором имеются все разделы общей и неорганической химии, а также биологическая роль, свойства и методики идентификации ядовитых и нетоксичных препаратов, примесей и удобрений, ионов и радикалов, металлов и неметаллов, обеззараживание питьевой воды и другие особенности веществ неорганической природы, уравнения химических реакций, примеры решения задач и задания для самоподготовки. Используются сравнения и сопоставления: валентность и окислительное число, осадок белого и красно-кирпичного цвета, дисперсные системы и растворы неэлектролитов и электролитов, реакции замещения и окисления-восстановления.

Соответствует современным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования и профессиональным квалификационным требованиям.

Учебник предназначен для студентов средних профессиональных учебных заведений, обучающихся по специальностям, входящим в УГСН: «Химические технологии», «Промышленная экология и биотехнологии», «Сельское, лесное и рыбное хозяйство», «Ветеринария и зоотехния».

УДК 546

ББК 24.1я723

Рецензенты:

А. П. БЕЛЯЕВ — доктор технических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Санкт-Петербургского государственного химико-фармацевтического университета;

А. А. СЛОБODOV — доктор химических наук, профессор Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

Обложка

Ю. В. ГРИГОРЬЕВА

© Издательство «Лань», 2022

© П. М. Саргаев, 2022

© Издательство «Лань»,

художественное оформление, 2022

ПРЕДИСЛОВИЕ

Современная ветеринарная медицина охватывает широкий круг практических задач, которые обусловлены разнообразием животного мира, форм заболеваний животных, способов питания, усвоения и переработки питательных веществ.

Урбанизация и насыщение различных экосистем промышленными выбросами способствуют попаданию в организм токсичных веществ и отравлению животных. Специалисты среднего звена ветеринарной медицины, которым приходится иметь дело с животными, должны быть знакомы с химическими и физическими свойствами разнообразных неорганических веществ для оценки возможности и эффективности использования их в лечебных целях и прогнозирования последствий случайного попадания в организм животного ядовитых и токсичных веществ, в том числе неорганической природы.

Необходимые знания с учетом особенностей профессиональной подготовки специалистов среднего звена даёт предлагаемый учебник по общей и неорганической химии, в основу которого положены учебные пособия автора, в том числе «Неорганическая химия» (второе издание).

Учебник содержит материал, предусмотренный ФГОС СПО для подготовки специалистов среднего звена по специальности «ветеринария». Состоит из семи глав, тематика которых соответствует последовательности изложения материала, предложенной в типовой программе по курсу общей и неорганической химии.

Каждая из семи глав заканчивается заданием для самоподготовки, которое содержит вопросы и задачи по темам главы. В темах, в которых имеется материал, связанный с расчётами, приведены примеры решения задач. Например, приведены примеры расчёта степени окисления элементов в молекулах и ионах, эквивалентных масс, концентраций ионов H^+ и OH^- , pOH и pH в растворах, методики нахождения коэффициентов окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса и методом полуреакций. Приведены примеры гидролиза, нахождения окислителей и восстановителей путём сравнения свойств реагентов. Учебник содержит таблицу Д. И. Менделеева, таблицы растворимости солей и оснований.

Учебник начинается с изложения основных понятий, определений и законов химии (в том числе сохранения массы, эквивалентов, Гесса, термодинамики), понятия энтальпии, энтропии. Далее рассматрива-

ются вопросы общей и неорганической химии: строение атома и Периодическая система элементов, химическая связь и агрегатные состояния вещества, дисперсные системы, растворы, электролитическая диссоциация, принципы современной химической номенклатуры, кинетики и химического равновесия, основные химические реакции. Эти знания необходимы для изучения свойств неорганических соединений, методов качественного и количественного анализа, применяемых в практике ветеринарной медицины.

В главе «Металлы и неметаллы» приведены методы и уравнения идентификации для макро- и микроэлементов, а также элементов, которые используются для анализа официальных препаратов. Отмечена роль соединений макроэлементов в формировании клеток костной и других тканей организма, роль буферных систем в поддержании pH внутренней среды и различных органов животного. Подробно рассмотрены свойства воды, необходимость и методы обеззараживания, уменьшения жесткости, биологическая роль.

Особое внимание уделено химическим свойствам и способам обнаружения наиболее токсичных веществ. В отдельные пункты выделены соединения ртути, мышьяка, кадмия, свинца, цианиды, сероводород.

Учебник предназначен для студентов средних профессиональных заведений и соответствует типовому образовательному стандарту страны по курсу общей и неорганической химии для очной формы обучения.

П. М. Саргаев,
доктор химических наук,
профессор

ГЛАВА 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

1.1. Предмет химии. Химические вещества

Химия — наука, которая изучает вещества, их свойства, строение и взаимные превращения. Превращение веществ в химии называется *химической реакцией*.

Вещества бывают простые и сложные. Первые можно получить разложением вторых. *Простыми*, или *элементарными*, называются *вещества*, содержащие атомы одного химического элемента, например He, N₂, H₂, O₂. Сложные вещества состоят из атомов разных элементов.

Химическим элементом называется вид атомов, имеющих одинаковый заряд ядра. Известные в настоящее время химические элементы приведены в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Каждому химическому элементу присвоен свой символ, состоящий из одной или двух букв латинского названия элемента, например H — водород (*Hydrogenium*), He — гелий (*Helium*), Cd — кадмий (*Cadmium*).

Атом является наименьшей частицей химического элемента. Атомы элементов характеризуются зарядом ядра и относительными атомными массами. Атомы одного и того же элемента, имеющие разные атомные массы, называются *изотопами* этого элемента. Например, изотопами хлора являются атомы с относительной массой 35 и 37.

Относительная атомная масса элемента — число, показывающее, во сколько раз масса одного атома данного элемента больше 1/12 части массы атома углерода ¹²C. Ее выражают в атомных единицах массы.

Относительные атомные (и молекулярные) массы можно измерить с высокой точностью методами масс-спектрометрии.

Наименьшая частица вещества, обладающая всеми его химическими свойствами, называется *молекулой*. Молекула вещества может быть химическим соединением двух и более атомов или состоять из одного атома (например, H₂O, He, Ne и др.). Количественный и качественный состав молекул записывают посредством символов химических элементов, а также числовых, буквенных и других знаков.

Все вещества делят на два класса: *неорганические* и *органические*. К органическим веществам причисляют природные соединения углерода, образующиеся при развитии растений и жизнедеятельности живых организмов, а также многие искусственно полученные соединения углерода. Их изучением занимается *органическая химия*. Все остальные вещества называются *неорганическими*. К ним в виде исключения относятся некоторые соединения углерода, в частности угольная кислота (H_2CO_3), карбонаты, карбиды, оксиды углерода. ***Раздел химии, в котором изучаются состав, свойства, строение и превращения неорганических веществ, называется неорганической химией.***

1.2. Основные понятия и законы в химии

В процессе химической реакции количество одних веществ уменьшается, а количество других — увеличивается. Единицей количества вещества в СИ (Международная система единиц) является *моль*.

Моль — это количество вещества, содержащее *число структурных единиц* (молекул, атомов, ионов, электронов), *равное числу Авогадро*.

Число Авогадро: $N_A = 6,0221 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Отношение массы вещества к его количеству называется *молярной массой* M этого вещества. Единицей измерения молярной массы является г/моль. Молярная масса вещества численно равна относительной атомной или молекулярной массе этого вещества. Например, молярная масса атомного углерода ^{12}C равна 12 г/моль, молекулы кислорода O_2 — 31,9988 г/моль.

Число молей (n) химического элемента находится делением массы элемента (m , в граммах) на его атомную массу:

$$n = m/A \text{ (моль)}.$$

Аналогично можно найти число молей вещества:

$$n = m/M \text{ (моль)}.$$

В практике иногда используют *абсолютную атомную единицу массы* — *дальтон*. Один дальтон соответствует 1/12 массы атома изотопа ^{12}C и в единицах массы в СИ составляет $1,66 \cdot 10^{-27}$ кг.

Раздел химии, изучающий *количественные отношения*, в которых вещества вступают в химические взаимодействия друг с другом, называется *стехиометрией*.

Стехиометрия включает в себя законы Авогадро, сохранения массы, постоянства состава, кратных отношений, эквивалентов и другие.

Открытие закона эквивалентов (1792 г.), первые количественные уравнения химических реакций и термин «стехиометрия» (*от греч. «элемент» + «измеряю»*) принадлежат немецкому химику Рихтеру. Существенный вклад в становление и развитие стехиометрии внесли отечественные учёные М. В. Ломоносов, Г. И. Гесс, А. М. Бутлеров, Д. И. Менделеев и др.

Закон Авогадро: в равных объёмах любого газа, взятого при одинаковых температурах и давлениях, содержится одно и то же количество молекул.

В частности, при нормальных условиях, то есть при 0°C (273,15 K) и 101,325 кПа, объём 1 моля газа равен 22,4 л.

Химия изучает процессы, в которых состав ядер атомов остаётся постоянным, соблюдается закон сохранения массы. *Закон сохранения массы* формулируется так:

масса веществ до реакции равна массе веществ после реакции.

Отметим, что *закон сохранения массы* является частным случаем более общего *закон сохранения массы и энергии*. Масса (m) и энергия (E) по Эйнштейну связаны соотношением $E = m \cdot c^2$, где c — скорость света в вакууме. В общей и неорганической химии рассматриваются процессы, которые сопровождаются настолько низкими энергетическими эффектами, что изменение массы не обнаруживается даже с помощью самых чувствительных приборов.

Закон сохранения массы, как и закон Авогадро, является одним из фундаментальных законов, на которых основываются количественные расчеты в химии.

Другим основным законом химии является *закон постоянства состава*:

химические соединения с молекулярной структурой имеют постоянный качественный и количественный состав независимо от способа их получения.

Вещества, подчиняющиеся этому закону, называются соединениями постоянного состава (дальтониды) в отличие от соединений переменного состава (бертоллиды).

Большинство веществ относятся к первому типу, например N_2 , H_2O , HCl . Их состав при постоянстве изотопного состава исходных веществ не зависит от способа и условий получения соединений. Состав бертоллидов зависит от условий и времени синтеза. К бертоллидам относятся сплавы, соединения металлов с углеродом, кислородом (например, оксиды титана), азотом, серой и другие.

Частицы вещества (атомы, молекулы, элементарные частицы), имеющие электрический заряд, называются *ионами*. Заряд иона запи-

сывают *справа сверху* от символа частицы в последовательности: численное значение заряда (арабская цифра), затем *знак заряда*. Если численное значение заряда равно единице, то приводится только *знак заряда*. Например, в случае атома водорода (H) возможны два иона (H^+ и H^-). Первый из них имеет единичный положительный заряд (+), второй — единичный отрицательный (–). Ион натрия записывается в виде Na^+ . В случае атома магния (Mg) возможен ион Mg^{2+} , в котором численное значение заряда равно 2. Частицы Fe^{2+} и Fe^{3+} являются ионами железа.

Ионы существуют в различных состояниях вещества, в том числе в ионных кристаллах, растворах, и могут быть обнаружены экспериментально.

Частица (атом или группа атомов), имеющая неспаренный электрон, называется *радикалом*. Атом щелочного металла, например Na, в свободном состоянии имеет неспаренный электрон, является радикалом. Атом водорода H и частица OH, в отличие от ионов H^+ и OH^- , имеют неспаренные электроны, являются радикалами. Радикалы — химически активные частицы. Для живого организма особенно опасны радикалы H и OH. Эти частицы образуются в процессе радиолиза воды, которым сопровождается воздействие радиоактивных излучений на воду и живой организм.

1.3. Валентность и степень окисления элементов

К числу важнейших понятий химии, определяющих количественные соотношения атомов в химических соединениях, относятся *валентность* и *степень окисления*.

Под *валентностью* понимают способность атома образовывать определенное число химических связей с другими атомами.

Степенью окисления называется *условный заряд атома*, рассчитанный из предположения, что молекула состоит только из ионов.

В химических формулах степень окисления указывают в такой последовательности: знак заряда, затем численное значение заряда (*окислительное число*, арабская цифра). Например, степень окисления алюминия (Al^{+3}), водорода (H^{+1} и H^{-1}), в отличие от заряда иона алюминия (Al^{3+}), водорода (H^+ и H^-).

При расчете степени окисления исходят из *электрической нейтральности молекулы*: сумма степеней окисления всех атомов в соединении равна нулю.

Для расчета степени окисления того или иного атома в соединении необходимо найти элементы с постоянной степенью окисления.

Вспомним, какие элементы имеют *постоянные степени окисления* в химических соединениях. Это *щелочные* и *щелочноземельные* металлы. Они имеют степени окисления (+1) и (+2) соответственно. Постоянную степень окисления имеют: цинк (Zn^{+2}), алюминий (Al^{+3}), фтор (F^{-1}), водород (H^{+1} , в гидридах — H^{-1}), кислород (O^{-2} , в пероксидах — O^{-1} , с фтором — O^{+2}). Атомы остальных элементов могут проявлять переменную степень окисления.

Пример 1. Расчёт степени окисления атома элемента в молекуле.

Рассчитаем степень окисления серы в молекуле H_2SO_4 .

Четыре атома кислорода несут заряд ($4 \cdot (-2) = -8$). Заряд двух атомов водорода ($2 \cdot (+1) = +2$). Найдём заряд атома серы (q_s).

Суммарный заряд молекулы равен нулю. Составляем сумму зарядов всех частиц, входящих в молекулу H_2SO_4 , и приравниваем её к нулю:

$$2 \cdot (+1) + 1 \cdot (q_s) + 4 \cdot (-2) = 0.$$

Откуда заряд атома серы в молекуле H_2SO_4 равен $q_s = 8 - 2 = +6$.

Сера в соединении H_2SO_4 имеет степень окисления +6 и записывается в виде S^{+6} .

Пример 2. Расчёт степени окисления атома элемента в ионе.

Рассчитаем степень окисления фосфора в ионе PO_4^{3-} .

Четыре атома кислорода несут заряд ($4 \cdot (-2) = -8$). Найдём заряд атома фосфора (q_p).

Суммарный заряд иона отличается от нуля. В данном случае он равен -3. Составляем сумму зарядов всех частиц, входящих в ион PO_4^{3-} , и приравниваем её к -3.

$$1 \cdot (q_p) + 4 \cdot (-2) = -3.$$

Откуда заряд атома фосфора в ионе PO_4^{3-} равен $q_p = 8 - 3 = +5$.

В ионе PO_4^{3-} фосфор имеет степень окисления +5 и записывается в виде P^{+5} .

1.4. Вариации валентности и окислительных чисел элементов

В большинстве химических соединений *валентность* атомов совпадает с *окислительным числом*.

Например, в случае молекулы аммиака NH_3 валентность атома азота равна числу 3, так как атом азота имеет по одной связи с каждым из атомов водорода. Такое же значение (3) имеет окислительное число

азота. Поскольку каждый атом водорода имеет степень окисления +1, то из расчёта по методике примера 1 следует, что степень окисления атома азота -3. Записываем N^{-3} .

1.4.1. Вариации валентности атома азота

Имеются соединения, в которых значения валентности и окислительного числа не совпадают. Например, в случае иона аммония NH_4^+ валентность атома азота равна числу 4, так как число атомов водорода и число связей азота равно числу 4.

Окислительное число атома азота в NH_4^+ , как и в молекуле NH_3 , равно числу 3. Это следует из расчёта степени окисления атома азота (q_N) в ионе NH_4^+ по методике примера 2. Четыре атома водорода несут заряд ($4 \cdot (+1) = +4$). Суммарный заряд в случае иона NH_4^+ равен +1. Расчётное уравнение имеет вид $1 \cdot (q_N) + 4 \cdot (+1) = +1$, из которого степень окисления азота $q_N = -3$.

Уникальное явление увеличения валентности *при сохранении постоянного значения окислительного числа атома элемента* обнаруживается в *комплексных соединениях*. Вещества, в составе которых содержатся ионы аммония NH_4^+ , также относятся к комплексным соединениям.

1.4.2. Вариации окислительного числа атома кислорода и рутути

Более распространено явление изменения (*уменьшения*) окислительного числа *при постоянстве валентности атома*. Это явление обусловлено тем, что *связи между одноимёнными атомами* в химическом соединении не учитываются при расчёте степени окисления атома элемента.

Для доказательства оценим степень окисления атома A (q_A) в двухатомной молекуле A_2 . По методике примера 1 расчётное уравнение имеет вид: $2 \cdot q_A = 0$, откуда заряд атома A равен $q_A = 0$.

Степень окисления и окислительное число атома A в *двухатомной молекуле* A_2 равны нулю и не зависят от валентности атома A .

Решим задачу. Найти степень окисления атома кислорода (q_O) в молекуле пероксида водорода H_2O_2 . Сравнить полученный результат с валентностью атома кислорода.

Решение. Воспользуемся методикой примера 1. Два атома водорода несут заряд ($2 \cdot (+1) = +2$). Расчётное уравнение имеет вид $2 \cdot q_O + 2 = 0$, откуда $q_O = -1$. Степень окисления кислорода в молеку-

ле пероксида водорода H_2O_2 равна -1 . Записываем O^{-1} . Окислительное число атома кислорода равно 1 .

Для оценки валентности представим молекулу H_2O_2 в виде схемы $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, из которой следует, что валентность кислорода равна числу 2 , так как каждый атом кислорода имеет по две связи.

Из сравнения валентности и окислительного числа кислорода в молекуле пероксида водорода H_2O_2 следует, что при образовании пероксидов валентность атома кислорода остаётся постоянной и равной числу 2 , как и в случае оксидов, тогда как окислительное число атома кислорода уменьшается до значения 1 . Причиной понижения окислительного числа является образование связи между атомами кислорода.

Аналогичным образом понижается окислительное число в случае атомов других элементов. Например, ртуть Hg имеет две степени окисления: $+2$ и $+1$, которым соответствуют ионы Hg^{2+} и Hg_2^{2+} в соединениях и растворах.

1.4.3. Вариации окислительного числа атома углерода

Образование связей между одноимёнными атомами характерно для соединений *органической химии*. По теории Бутлерова атомы углерода в соединениях органической химии имеют постоянную валентность, равную числу 4 . Вариации окислительного числа атома углерода, вследствие образования связей между атомами углерода, входят в число факторов, с которыми связано разнообразие свойств химических соединений органической химии, в том числе зависимость химической активности атомов от длины, разветвлённости цепи и места расположения (порядкового номера) в последовательности атомов углерода в соединении.

В случае *углеводородов* только в соединении CH_4 (метан) окислительное число углерода (4) совпадает с валентностью углерода. В соединении $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ (этан) окислительное число атомов углерода равно числу 3 . Дальнейшее удлинение углеродной цепи можно осуществить (или оно происходит) добавлением групп $-(\text{CH}_2)-$, в которых окислительное число атомов углерода равно числу 2 . Переходом нормальной углеводородной цепи в изомерную можно получить атомы углерода с окислительными числами 1 и 0 .

Вариации окислительного числа углерода могут быть одной из причин различной активности атомов элементов в цепи углеводородов. Это можно доказать экспериментально.

В соединении $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ понизим окислительное число атомов углерода до числа 0 . Для этого все связи атомов углерода с водородом ($\text{C}-\text{H}$) заменим таковыми углерода с углеродом ($\text{C}-\text{C}$), используя со-

единение R вместо H . В качестве частицы R может быть, например, C_6H_5 (фенил). В итоге получим новое соединение R_3C-CR_3 , в котором два атома углерода имеют нулевые значения окислительного числа. Экспериментально установлено, что в таком случае связь $C-C$ может быть легко разорвана с образованием двух частиц $R_3C\cdot$, в каждой из которых обнаруживается один неспаренный электрон и валентность атома углерода, равная числу 3 (вместо числа 4). Частицы с неспаренным электроном ($R_3C\cdot$) в органической химии получили название *свободные радикалы*.

1.4.4. Закон кратных отношений

В том случае, когда атомы элементов проявляют переменную степень окисления, синхронно с окислительным числом может изменяться валентность атомов. Наличие нескольких степеней окисления атомов элемента обнаруживается в экспериментально установленном законе кратных отношений. Этот закон формулируется так:

Если два элемента образуют друг с другом несколько соединений, то массы вступающего в реакцию одного из элементов, приходящиеся на одну и ту же массу другого элемента, относятся как целые числа.

Например, сера образует с кислородом соединения SO , SO_2 , SO_3 . В этом случае массы кислорода, приходящиеся на постоянную массу серы (32) относятся как $((16/32) : (32/32) : (48/32)) \cdot 2 = 1 : 2 : 3$.

1.5. Закон эквивалентов

Количественные расчеты в химии соединений постоянного состава основаны на понятии эквивалента вещества и законе эквивалентов.

Эквивалентом вещества называют такое его количество, которое соединяется с 1 молем атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях.

Масса вещества, соответствующая одному эквиваленту, называется *эквивалентной массой* этого вещества.

Объём, соответствующий одному эквиваленту вещества, называется *эквивалентным объёмом* данного вещества.

Формулировка закона эквивалентов:

если два вещества взаимодействуют без остатка, то число эквивалентов первого вещества равно числу эквивалентов второго вещества.

По закону эквивалентов для реакции, в которой вещества A и C взаимодействуют без остатка, будет справедливо равенство

$$n_A = n_C, \quad (1.1)$$

где n_A и n_C — число эквивалентов вещества A и C соответственно.

Число эквивалентов вещества A находится по формуле

$$n_A = m_A / \mathcal{E}_A, \text{ моль}, \quad (1.2)$$

где m_A — масса вещества A (г); \mathcal{E}_A — эквивалентная масса вещества A (г/моль).

По аналогии находится число эквивалентов вещества C :

$$n_C = m_C / \mathcal{E}_C, \text{ моль}. \quad (1.3)$$

Подставив правые части формул (1.2) и (1.3) в уравнение (1.1), можно получить новое, *удобное для расчетов* выражение *закона эквивалентов*:

$$m_A / m_C = \mathcal{E}_A / \mathcal{E}_C, \quad (1.4)$$

которому соответствует формулировка: **массы вступающих в реакцию веществ относятся как их эквивалентные массы.**

Если требуется найти эквивалентную массу вещества C , то формулу (1.4) можно представить в виде

$$\mathcal{E}_C = \mathcal{E}_A \cdot (m_A / m_C). \quad (1.5)$$

Задача нахождения эквивалентной массы вещества C легко решается, если эквивалентная масса вещества A известна.

Чтобы воспользоваться формулой (1.5), необходимо найти эквивалентную массу вещества A . Для этих целей вводятся дополнительные понятия и определения.

Эквивалентным числом называется число z , которое показывает, сколько химических эквивалентов содержится в структурной или формульной единице.

Для *элемента* в данном химическом соединении эквивалентное число z равно окислительному числу B . Используем это равенство для определения эквивалентной массы элемента в химическом соединении.

Эквивалентная масса элемента \mathcal{E}_B в данном химическом соединении равна отношению молярной массы *атома элемента* M к его окислительному числу B в этом соединении:

$$\mathcal{E}_B = M / B, \text{ г/моль}. \quad (1.6)$$

Напомним, что некоторые элементы имеют *постоянные значения* окислительного числа B в химических соединениях. Это *щелочные* и *щелочноземельные* металлы. Они имеют окислительные числа $B = 1$ и $B = 2$ соответственно. Постоянные окислительные числа имеют: цинк

($B_{Zn} = 2$), алюминий ($B_{Al} = 3$), фтор ($B_F = 1$), водород ($B_H = 1$), кислород ($B_O = 2$, в пероксидах $B_O = 1$). Атомы остальных элементов могут проявлять переменные значения окислительных чисел.

Окислительное число водорода в любом химическом соединении, образованном с другими элементами, равно 1, поэтому эквивалентная масса водорода \mathcal{E}_H равна $\mathcal{E}_H = M_H/B_H = 1,008/1 = 1,008$ г/моль.

1.5.1. Эквивалентные массы. Решение задач

Задача. Определить эквивалентную массу серы в молекуле H_2SO_4 .

Решение. Воспользуемся формулой (1.6). Масса атома серы $M_S = 32$ г/моль. Окислительное число серы B_S в молекуле H_2SO_4 равно 6 (см. пример 1, в котором приведена методика расчёта степени окисления и, соответственно, окислительного числа атома серы в молекуле H_2SO_4). По формуле (1.6) эквивалентная масса серы в молекуле H_2SO_4 равна: $\mathcal{E}_S = M_S/B_S = 32/6 = 5,33$ г/моль.

Эквивалентная масса оксида равна сумме эквивалентных масс элемента и кислорода:

$$\mathcal{E}_{ок} = \mathcal{E}_э + \mathcal{E}_O. \quad (1.7)$$

Задача. Определить эквивалентную массу оксида водорода H_2O .

Решение. Воспользуемся формулой (1.7). Эквивалентная масса водорода известна ($\mathcal{E}_H = 1,008 \approx 1$ г/моль). Окислительное число кислорода B_O в случае оксидов равно числу 2, атомная масса кислорода $M_O = 16$ г/моль, поэтому эквивалентная масса кислорода по формуле (1.6) имеет значение $\mathcal{E}_O = M_O/B_O = 16/2 = 8$ г/моль.

Подставляя полученные значения эквивалентов водорода и кислорода в формулу (1.7), получим эквивалентную массу оксида водорода $\mathcal{E}_{H_2O} = \mathcal{E}_H + \mathcal{E}_O = 1 + 8 = 9$ г/моль.

В обменных реакциях эквивалентное число z отвечает суммарному заряду ионов, который обменивает с данным веществом другой реагент. Это учитывается при определении эквивалентной массы соли, основания и кислоты.

Эквивалентная масса соли равна отношению молярной массы соли к произведению числа атомов n металла на его окислительное число (численное значение заряда иона металла, B):

$$\mathcal{E}_c = M_c/(n \cdot B). \quad (1.8)$$

Задача. Определить эквивалентную массу соли $Fe_2(SO_4)_3$.

Решение. Из формулы соли $Fe_2(SO_4)_3$ следует, что число атомов металла (Fe, железо) $n_{Fe} = 2$ и окислительное число $B_{Fe} = 3$. Молярная

масса соли $2 \cdot 55,85 + 3 \cdot (32 + 4 \cdot 16) = 111,7 + 288 = 399,7$ г/моль. Подставляя полученные значения в формулу (1.8), получим

$$\mathcal{E}_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = M_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} / (n_{\text{Fe}} B_{\text{Fe}}) = 399,7 / (2 \cdot 3) = 66,62 \text{ г/моль.}$$

В понятиях *эквивалентная масса основания* и *эквивалентная масса кислоты* учитывается возможность образования основных и кислых солей в процессе химических реакций.

Эквивалентное число z основания приравняется к кислотности основания, а в случае кислоты — к основности кислоты.

Эквивалентная масса основания равна отношению молярной массы основания к числу замещённых гидроксогрупп чЗОН :

$$\mathcal{E}_{\text{ос}} = M_{\text{ос}} / (\text{чЗОН}). \quad (1.9)$$

Эквивалентная масса кислоты равна отношению молярной массы кислоты к числу замещённых атомов водорода чЗН :

$$\mathcal{E}_{\text{к}} = M_{\text{к}} / (\text{чЗН}). \quad (1.10)$$

Задача. Написать уравнение химической реакции, если на 7,8 г препарата $\text{Al}(\text{OH})_3$ расходуется 7,3 г хлороводородной кислоты HCl .

Решение. По формуле (1.10) эквивалентная масса хлороводородной кислоты равна её молярной массе ($\mathcal{E}_{\text{к}} = 1 + 35,5 = 36,5$ г/моль), так как кислота HCl одноосновная ($\text{чЗН} = 1$). Основание $\text{Al}(\text{OH})_3$ многокислотное. Число ионов OH^- в молекуле $\text{Al}(\text{OH})_3$, которое в данной реакции может заместиться на кислотные остатки (Cl^-), может быть равно 1, 2 или 3. Чтобы написать уравнение реакции, необходимо найти число замещённых гидроксогрупп (чЗОН). Для этого по закону эквивалентов ((1.4)–(1.5)) следует найти эквивалентную массу основания $\mathcal{E}_{\text{ос}}$, а затем по формуле (1.9) найти чЗОН .

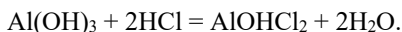
По уравнению (1.5) находим эквивалентную массу основания:

$$\mathcal{E}_{\text{ос}} = \mathcal{E}_{\text{к}} \cdot m_{\text{ос}} / m_{\text{к}} = 36,5 \cdot 7,8 / 7,3 = 39 \text{ г/моль.}$$

По формуле (1.9) находим число чЗОН :

$$\text{чЗОН} = M_{\text{ос}} / \mathcal{E}_{\text{ос}} = 78 / 39 = 2.$$

В результате реакции образовалась основная соль AlOHCl_2 , так как только два иона OH^- в молекуле $\text{Al}(\text{OH})_3$ заместились на ионы Cl^- . Уравнение реакции имеет вид



Отметим, что *при приготовлении растворов оснований и кислот* реакции образования солей не протекают. Учёт возможности образования основных и кислых солей теряет смысл. В таких случаях при

расчёте концентраций оснований и кислот формулы (1.9) и (1.10) имеют вид

$$\mathcal{E}_{\text{ос}} = M_{\text{ос}}/(\text{числ.ОН});$$

$$\mathcal{E}_{\text{к}} = M_{\text{к}}/(\text{числ.Н}),$$

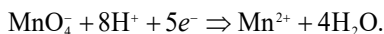
где числ.ОН и числ.Н — число содержащихся ОН^- и Н^+ соответственно.

В окислительно-восстановительных реакциях эквивалентное число z окислителя (восстановителя) равно числу электронов, которое принимает (отдаёт) одна молекула окислителя (восстановителя). Эквивалентная масса окислителя $\mathcal{E}_{\text{Ох}}$ (восстановителя \mathcal{E}_{Red}) равна отношению молярной массы окислителя (восстановителя) к числу принятых (отданных) электронов z одной молекулой окислителя (восстановителя):

$$\mathcal{E}_{\text{Ох}} = M_{\text{Ох}}/z; \quad (1.11)$$

$$\mathcal{E}_{\text{Red}} = M_{\text{Red}}/z. \quad (1.12)$$

Задача. Найти эквивалентную массу препарата KMnO_4 , если взаимодействию с восстановителем в кислой среде соответствует полуреакция



Решение. В одной молекуле KMnO_4 содержится один ион MnO_4^- , который принимает 5 электронов, поэтому по формуле (1.11) эквивалентная масса препарата KMnO_4 равна частному от деления молярной массы KMnO_4 ($M_{\text{Ох}} = 39 + 55 + 4 \cdot 16 = 158$ г/моль) на $z = 5$:

$$\mathcal{E}_{\text{Ох}} = M_{\text{Ох}}/z = 158/5 = 31,6 \text{ г/моль}.$$

Эквивалентный объём вещества C ($V_{\text{экв}}(C)$) может быть найден делением эквивалентной массы \mathcal{E}_C вещества на плотность ρ_C или делением объёма (V_C) на число эквивалентов $n_{\text{экв}}(C)$ этого вещества:

$$V_{\text{экв}}(C) = \mathcal{E}_C/\rho_C \text{ (л/моль)}. \quad (1.13)$$

$$V_{\text{экв}}(C) = V_C/n_{\text{экв}}(C) \text{ (л/моль)}. \quad (1.14)$$

Вспомним, что при нормальных условиях один моль любого газа занимает объём 22,4 л. Масса газа равна молярной массе M_C , плотность $\rho_C = M_C/22,4$ (г/л), отсюда эквивалентный объём газа C составляет

$$V_{\text{экв}}(C) = 22,4 \cdot \mathcal{E}_C/M_C \text{ (л/моль)}. \quad (1.15)$$

При нормальных условиях эквивалентный объем водорода равен $V_{\text{экв}}(\text{H}_2) = 22,4 \cdot 1/2 = 11,2$ л/моль, кислорода — $V_{\text{экв}}(\text{O}_2) = 22,4 \cdot 8/32 = 5,6$ л/моль.

1.6. Закон Гесса. Понятия энтальпии и энтропии

1.6.1. Основные термодинамические характеристики

Химической термодинамикой называется раздел химии, изучающий законы превращения энергии из одной формы в другую в химических процессах. Термодинамика изучает в основном конечные (*равновесные*) состояния. Объектами исследования химической термодинамики являются макросистемы. Отдельные частицы — молекулы, атомы, ионы — в ней не рассматриваются.

Законы термодинамики позволяют предсказать возможность и направление химических процессов, а также выяснить, можно ли использовать данную реакцию для получения полезной работы или же для осуществления реакции требуется энергия, которая должна поставляться каким-то внешним источником.

Энергетические процессы, протекающие в живом организме, изучает *биохимическая термодинамика*. Совокупность превращений веществ и энергии в организме называется *метаболизмом*. Процессы окисления, протекающие в живой клетке, имеют два основных назначения: обеспечить энергией все нуждающиеся в ней формы жизнедеятельности и превратить вещества пищи в компоненты клетки. Метаболические превращения протекают в соответствии с химическими законами. Сама же возможность осуществления этих превращений и полнота их протекания зависят от количества энергии, получаемой системой.

Для понимания процессов преобразования энергии в биологических системах рассмотрим некоторые основные понятия термодинамики.

1.6.2. Термодинамические системы

Макроскопическое тело или совокупность тел, которые могут энергетически взаимодействовать с другими телами и обмениваться с ними веществом, называются *термодинамической системой*. От окружающей среды термодинамическая система отделена реальной или воображаемой оболочкой (поверхностью раздела). Вещества, образующие систему, называют *компонентами*. Окружающие систему тела называют *внешней средой*.

Если состав и свойства системы не изменяются в течение достаточно длительного промежутка времени, то считают, что система находится в *равновесии* или в *равновесном состоянии*. В равновесном состоянии системы скорости прямой и обратной химических реакций равны.

Термодинамические системы подразделяют по агрегатному состоянию (*гомогенные, гетерогенные*) и по возможности обмена системы с окружающей средой веществом и энергией (*открытые, закрытые и изолированные*).

Система, в которой все входящие в нее вещества находятся в одинаковом агрегатном состоянии и не имеют поверхностей раздела, называется *гомогенной*. Во всех ее частях свойства либо одинаковы, либо непрерывно изменяются во всем объеме (как, например, плотность столба воздуха). К свойствам системы относится размер (объем), температура, плотность, давление, цвет, наличие магнитного, электрического или гравитационного полей и др.

Система называется *гетерогенной*, если состоит из двух или более областей (фаз), имеющих поверхность раздела. Например, гетерогенной является система, состоящая из твердой соли и насыщенного раствора соли.

Если термодинамическая система не обменивается с окружающим пространством ни массой, ни энергией, то она называется *изолированной*. Вся выделенная энергия в изолированной системе расходуется на ее нагревание. В *неизолированных* системах возможен обмен веществом или энергией при взаимодействии с внешней средой.

Различают *закрытые* и *открытые* системы. В *закрытой* системе масса остается постоянной, энергия может изменяться. В *открытой* системе могут изменяться как масса, так и энергия. Животное является открытой системой. В большинстве случаев реальные химические системы — открытые.

1.6.3. Термодинамические параметры

Величины, которыми характеризуется состояние термодинамической системы, называются *термодинамическими параметрами*. Термодинамическим параметром может быть любое свойство системы. Свойства, которые можно непосредственно измерить, относятся к основным *параметрам состояния*. Это температура, давление, плотность, молярный (удельный) объем, концентрация. Такие параметры, как *внутренняя энергия, энтальпия, энтропия* и другие, рассматриваются как функция основных свойств.

Параметры, которые зависят от количества вещества, например объем, называются *экстенсивными*. Значение экстенсивного свойства равно сумме значений этого же свойства отдельных частей системы. Параметры, которые не зависят от массы или объема вещества, называются *интенсивными*, например температура, давление, плотность, концентрация. Интенсивными параметрами также являются молярный (удельный) объем и другие молярные или удельные величины.

Давлением называется величина, равная силе, действующей по нормали на единицу площади поверхности. Нормалью называется перпендикуляр, опущенный в точку пересечения любых двух прямых, расположенных в плоскости поверхности. Давление p характеризует взаимодействие системы с внешней средой. Единица давления в системе СИ — паскаль (Па), $1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2$. Атмосферное давление (нормальное) равно $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$. В качестве единицы давления используют также бар, внесистемную единицу, $1 \text{ бар} = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Температура — одна из важнейших величин термодинамики — определяет меру интенсивности теплового движения молекул. Единица измерения абсолютной температуры T — градус Кельвина (К). Если между телами системы имеется разность температур (ΔT), то система переходит в состояние термического равновесия за счет перехода теплоты от более нагретого тела к менее нагретому телу.

1.6.4. Термодинамические процессы

Всякое изменение системы, связанное с изменением хотя бы одного термодинамического параметра, называют *термодинамическим процессом*.

Процессы классифицируют как *равновесные* и *неравновесные*, *обратимые* и *необратимые*.

По условиям проведения различают процессы: при постоянной температуре — *изотермические*, при постоянном давлении — *изобарные*, при постоянном объеме — *изохорные*.

Термодинамически обратимым является процесс, после которого система и окружающая среда могут возвратиться в начальное состояние. *Необратимым* называется процесс, при протекании которого в прямом и обратном направлении в окружающей среде или в самой системе остаются какие-либо изменения.

Равновесным называется процесс, в котором система проходит через последовательный ряд равновесных состояний. В равновесном процессе системой совершается максимально возможная работа. Равновесные процессы *обратимы*.

Процесс, в котором система не получает и не отдает теплоту, называется адиабатическим (*адиабатным*).

В изотермических процессах энергия может выделяться во внешнюю среду (*экзотермический* процесс) или поглощаться системой из окружающего пространства (*эндотермический* процесс).

Большинство реальных химических процессов происходит при *атмосферных условиях*. Колебания атмосферного давления составляют небольшую долю абсолютного его значения, поэтому в практике приходится иметь дело преимущественно с *изобарными* процессами. Учитывая также постоянство температуры в системе, рассматриваемые процессы можно характеризовать как *изобарно-изотермические*. Изохорные и изохорно-изотермические процессы более характерны для закрытых систем, чем для открытых.

1.6.5. Энергетические величины. Энтальпия

В химической термодинамике одной из важнейших величин является внутренняя энергия системы. Как известно, энергия системы состоит из трех частей:

- 1) кинетической энергии движения системы в целом;
- 2) потенциальной энергии, обусловленной положением системы в потенциальном поле;
- 3) внутренней энергии U .

В химической термодинамике рассматривают системы в состоянии покоя в отсутствие внешнего поля. В таком случае вся энергия системы равна *внутренней энергии*. *Внутренняя энергия* системы состоит из кинетической энергии молекулярного движения (поступательного и вращательного), энергии межмолекулярного взаимодействия (притяжения и отталкивания), внутримолекулярной (химической) энергии, энергии электронного возбуждения, внутриядерной энергии, энергии электромагнитного излучения и энергии гравитационного тяготения частиц вещества.

Внутренняя энергия является функцией состояния системы. Определить абсолютное значение внутренней энергии невозможно. Для химии представляет интерес не само значение внутренней энергии, а ее изменение. Изменение внутренней энергии ΔU равно разности значений внутренней энергии системы в конечном U_2 и начальном U_1 состояниях системы:

$$\Delta U = U_2 - U_1. \quad (1.16)$$

Внутренняя энергия системы изменяется в ходе химических реакций, при изменении температуры, агрегатного состояния вещества,

аллотропических видоизменений. Единицей внутренней энергии в СИ является джоуль (Дж).

Теплота процесса. Энергия, передаваемая одним телом другому при их взаимодействии, зависящая лишь от температуры этих тел и не связанная с переносом вещества от одного тела другому, называется *теплотой процесса*.

Теплота является формой передачи энергии, а не формой энергии, поэтому она является характеристикой процесса, а не состояния системы. Не существует понятия «теплота системы». Нельзя говорить о запасе теплоты, о приращении теплоты системы, нельзя использовать термин «тепловая энергия». Но есть понятия «теплота парообразования», «теплота нагревания».

Выделение и поглощение теплоты Q системой связано с отсутствием термического равновесия между системой и внешней средой. При поглощении теплоты энергия системы возрастает, протекает *эндотермический процесс* ($Q > 0$). При выделении теплоты энергия системы уменьшается — совершается *экзотермический процесс* ($Q < 0$). В адиабатическом процессе система не получает и не отдает теплоту, т. е. $Q = 0$.

Работа процесса. *Работа*, как и теплота, является формой передачи энергии, а не формой энергии, поэтому она также является характеристикой процесса, а не состояния системы. Количественно *работа* W определяется как произведение интенсивного (например, давления) и экстенсивного (например, объема) свойств системы. Работа, совершаемая системой против внешних сил (расширение, диссоциация, увеличение площади свободной поверхности и т. д.), является положительной величиной. Она производится за счет убыли внутренней энергии системы. Работа, производимая внешними силами, имеет отрицательный знак.

1.6.5.1. Энтальпия системы

Энтальпией системы H называется величина, равная сумме внутренней энергии и произведения объема на давление:

$$H = U + p \cdot V. \quad (1.17)$$

Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния системы, т. е. ее изменение определяется лишь начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути процесса.

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 + p_2 \cdot V_2) - (U_1 + p_1 \cdot V_1), \quad (1.18)$$

где 1 и 2 — начальное и конечное состояние системы.

При изобарных процессах теплота, сообщённая системе, Q_p , равна изменению энтальпии системы: $Q_p = \Delta H$.

1.6.6. Термохимия

1.6.6.1. Тепловой эффект реакции

Процесс протекания любой химической реакции сопровождается выделением или поглощением количества теплоты Q , которое в случае *постоянного объёма* или *давления системы* называется *тепловым эффектом реакции*. Раздел химической термодинамики, в котором изучаются тепловые явления, сопровождающие химические реакции, называется *термохимией*.

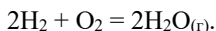
В условиях *постоянного давления* тепловой эффект химической реакции Q численно равен *изменению энтальпии системы* ΔH .

Уравнение химической реакции, в котором учитывается тепловой эффект химической реакции Q или изменение энтальпии системы ΔH , называется *термохимическим*.

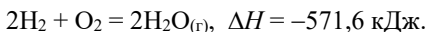
Тепловой эффект реакции может выражаться в килоджоулях (кДж), килокалориях (ккал). Соотношение этих величин таково: $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$.

В случае *экзотермической* реакции энтальпия системы понижается ($\Delta H < 0$), тепловой эффект реакции имеет отрицательный знак, т. е. $Q < 0$. Выделившееся количество теплоты идёт на нагревание химической системы и окружающей среды. Температура реакционной смеси и сосуда, в котором протекает реакция, повышается.

Пример. Химическая реакция окисления водорода является экзотермической.

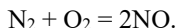


При постоянном давлении тепловой эффект реакции $Q = -571,6 \text{ кДж}$. Термохимическое уравнение реакции записывается так:

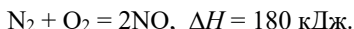


В процессе *эндотермической* реакции энтальпия системы повышается, $\Delta H > 0$, тепловой эффект реакции положителен, $Q > 0$. Для повышения энтальпии системы требуется энергия, которая восполняется за счет теплоты процессов, протекающих в системе и окружающей среде. В результате происходит охлаждение системы и окружающей среды.

Пример. Химическая реакция окисления азота является эндотермической.

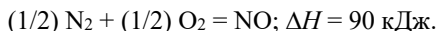


При постоянном давлении тепловой эффект реакции $Q = 180$ кДж. Термохимическое уравнение реакции имеет вид



Тепловой эффект реакции получения одного моля вещества из простых веществ называется *теплотой образования* этого вещества.

Пример. Теплота образования оксида азота по реакции при постоянном давлении имеет положительное значение, равное 90 кДж/моль.



В справочной литературе приводятся таблицы, содержащие изменение энтальпии системы при получении одного моля вещества из простых веществ, по которым можно рассчитать изменение энтальпии системы в реакции.

Изменение энтальпии системы зависит от условий проведения химической реакции (температуры и давления). Приводимые в справочниках термодинамические величины (ΔH°_{298}) отнесены к стандартным условиям: $T = 298,15 \text{ К}$ (25°C) и $p = 1 \text{ атм}$ ($101,3 \text{ кПа}$). Примеры таких величин приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1

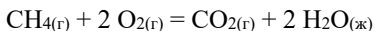
**Изменение энтальпии системы
в некоторых процессах в стандартных условиях**

Процесс	Пример процесса (фаза: тв — твёрдая, ж — жидкая, г — газообразная)	Изменение энтальпии системы (ΔH°_{298} , кДж/моль)
Плавление	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	6,01
Кристаллизация	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}$	–6,01
Испарение	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	44,00
Конденсация	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	–44,00
Сублимация	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	50,01
Синтез вещества	$\text{H}_{2(\text{г})} + (1/2) \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	–241,84
Синтез вещества	$\text{H}_{2(\text{г})} + 1/2 \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	–285,84
Синтез вещества	$\text{H}_{2(\text{г})} + (1/2) \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}$	–291,85
Синтез вещества	$(1/2) \text{N}_{2(\text{г})} + (1/2) \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{NO}_{(\text{г})}$	90,37
Синтез вещества	$\text{C}_{(\text{тв, графит})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{г})}$	–393,51
Синтез вещества	$\text{C}_{(\text{тв, алмаз})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{г})}$	–395,3

Некоторые значения ΔH_{298}° относятся к несуществующим формам вещества. Так, например, водяной пар не может иметь давление 1 атм при 25°C. Табличные значения ΔH_{298}° , содержащие такие состояния вещества, являются рассчитанными.

Тепловой эффект реакции можно рассчитывать не только по теплоте образования продуктов реакции и реагентов, но и по теплоте сгорания веществ, участвующих в реакции. *Теплота сгорания* вещества в кислороде с образованием высших оксидов элементов является важной характеристикой многих веществ, в частности топлив. Теплота сгорания $\Delta H_{\text{сг}}$ характеризует изменение энтальпии системы, происходящее при сгорании 1 моль вещества. Стандартные значения $\Delta H_{\text{сг}}$ приведены в химических справочниках.

Пример. В стандартных условиях реакции горения метана



соответствует теплота сгорания $\Delta H_{298}^{\circ} = -890,31 \text{ кДж/моль}$.

1.6.6.2. Закон Гесса

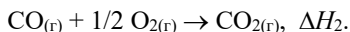
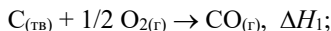
Часто из одних исходных веществ можно получить другое вещество несколькими способами. Зависит или не зависит теплота образования вещества от способа его получения? На этот вопрос ответил в 1840 г. русский ученый Г. И. Гесс.

Закон Гесса: *Тепловой эффект химической реакции не зависит от пути реакции, а зависит только от вида и начального и конечного состояния веществ.*

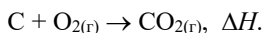
Для реакций, протекающих при постоянном давлении, тепловой эффект равен изменению энтальпии химической системы в результате протекания реакции.

Рассмотрим изменение энтальпии системы на примере получения оксида углерода (IV) из углерода в твердом состоянии $\text{C}_{(\text{тв})}$ и газообразного кислорода $\text{O}_2(\text{г})$ по двум способам.

Первый способ получения CO_2 осуществляется по двум реакциям с изменением энтальпии системы соответственно на величину ΔH_1 и ΔH_2 .



Второй способ получения CO_2 основан на одной реакции с изменением энтальпии системы на величину ΔH .



Исходные состояния реагирующих веществ и конечные состояния продукта химических реакций совпадают.

По закону Гесса должно быть

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2.$$

Этот результат подтверждается экспериментальными измерениями: для первого способа

$$\Delta H_1^\circ = -110,50 \text{ кДж}; \Delta H_2^\circ = -283,01 \text{ кДж}; \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = -393,51 \text{ кДж};$$

для второго способа

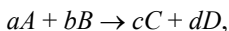
$$\Delta H^\circ = -393,51 \text{ кДж}.$$

Закон Гесса является законом сохранения энергии в химических реакциях. Он справедлив не только в случае химических реакций, но и во всех процессах, которые сопровождаются тепловыми эффектами: фазовых превращениях, растворении, сорбции (поглощении) и т. д. Этот закон используется для расчётов теплот образования сложных веществ, которые нельзя получить непосредственно из простых веществ, или когда определение теплот их образования затруднено из-за сложности разделения смеси продуктов химической реакции. В расчётах по закону Гесса необходимо учитывать агрегатные состояния веществ и условия проведения реакций. Энтальпии нагревания обычно рассчитывают, используя средние значения теплоёмкостей веществ.

Из закона Гесса следует, что изменение энтальпии системы в химической реакции ΔH равно разности между суммарным значением энтальпии продуктов реакции ΔH_2 и суммарным значением энтальпии исходных веществ ΔH_1 .

$$\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1.$$

При расчётах суммарных значений энтальпии (ΔH_1 и ΔH_2) учитываются стехиометрические коэффициенты. Так, для реакции, протекающей в изобарно-изотермических условиях,



изменение энтальпии системы вычисляется по уравнению

$$\Delta H = (c \cdot \Delta H_C + d \cdot \Delta H_D) - (a \cdot \Delta H_A + b \cdot \Delta H_B).$$

Для расчетов значений ΔH химических реакций обычно используют стандартные значения теплоты образования веществ ΔH_{298}° (см. табл. 1.1).

1.6.7. Законы термодинамики

1.6.7.1. Первый закон термодинамики

Как отмечалось, поглощение и выделение теплоты Q системой связано с отсутствием термического равновесия между системой и внешней средой. В процессе установления равновесия изменяется внутренняя энергия системы на величину ΔU и производится работа W . *Первый закон термодинамики* устанавливает связь между этими величинами:

Количество теплоты, переданное системе, идёт на изменение внутренней энергии системы и на совершаемую системой работу против внешних сил:

$$Q = \Delta U + W. \quad (1.19)$$

Первый закон термодинамики является экспериментальным, представляет собой частный случай закона сохранения и превращения энергии в применении к процессам, протекающим с выделением, поглощением или преобразованием теплоты.

Рассмотрим выражение этого закона применительно к процессам, протекающим при различных условиях.

При изобарном процессе давление p не изменяется, формулу (1.19) с учётом формулы (1.18) можно представить в виде

$$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V = \Delta H, \quad (1.20)$$

где $\Delta V = V_2 - V_1$ — изменение объема; V_1 и V_2 — объем системы в начальном и конечном состояниях соответственно.

Подавляющее большинство химических процессов протекает при постоянном внешнем давлении, а другие силы отсутствуют, или их влиянием можно пренебречь.

При *адиабатическом процессе* отсутствует теплообмен с окружающей средой, т. е. $Q = 0$. Преобразовав (1.20), получаем

$$p \cdot \Delta V = -\Delta U. \quad (1.21)$$

Откуда следует, что работа ($p \cdot \Delta V$) производится за счет убыли внутренней энергии системы.

При *изохорном процессе* объем системы не изменяется, $\Delta V = 0$.

Подставив это значение в (1.20), получаем

$$Q_V = \Delta U. \quad (1.22)$$

Следовательно, вся сообщенная системе теплота идет на изменение внутренней энергии системы.

1.6.7.2. Энтропия. Второй закон термодинамики

Прежде чем сформулировать второй закон термодинамики, рассмотрим еще один термодинамический параметр, а именно энтропию.

Энтропией называется функция S , полный дифференциал которой равен отношению элементарного количества *теплоты равновесного процесса* к абсолютной температуре:

$$dS = \delta Q/T. \quad (1.23)$$

Определение энтропии и формулу (1.23) дал немецкий физик Р. Ю. Клаузиус в 1865 г.

Уравнение (1.23) представляет собой аналитическое выражение второго закона термодинамики.

Энтропия, как и внутренняя энергия, есть функция состояния системы. Энтропия является *аддитивной величиной*: энтропия системы равна сумме значений энтропии ее компонентов. Исключение составляют растворы.

В равновесных адиабатических процессах энтропия системы не изменяется, $\delta Q = 0$; $dS = \delta Q/T = 0$; $S = \text{const}$. Такие процессы называются *изоэнтропийными*.

В равновесных изотермических процессах изменение энтропии системы ΔS равно отношению теплоты процесса Q к температуре T :

$$\Delta S = Q/T.$$

При этом если система поглощает теплоту, то ее энтропия увеличивается, а энтропия окружающей среды уменьшается на такую же величину.

Примерами изотермических процессов являются фазовые переходы чистых веществ, в том числе плавление и парообразование (испарение при температуре кипения).

В *изобарно-изотермических* процессах изменение энтропии связано с изменением энтальпии системы соотношением

$$\Delta S = \Delta H / T.$$

Энтропия измеряется в Дж/К, а в расчете на 1 моль вещества — в Дж/(моль·К), в расчете на 1 кг вещества — в Дж/(кг·К).

Если первый закон термодинамики устанавливает количественное соотношение различных форм энергии при протекании процесса, то второй закон термодинамики определяет возможность и направление самопроизвольного протекания процессов.

В соответствии с первым законом термодинамики возможен любой процесс, при котором не нарушается закон сохранения энергии, в том

числе и такой процесс, единственным результатом которого было бы выделение некоторого количества теплоты (например, в процессе охлаждения водоема) и преобразование ее в эквивалентную работу. Периодически действующий механизм, преобразующий теплоту в работу, называется *тепловой машиной*. *Воображаемый механизм*, превращающий все количество теплоты в работу, называется *вечным двигателем второго рода*.

Второй закон термодинамики имеет несколько формулировок, которые в той или иной форме утверждают, что вечный двигатель второго рода невозможен.

Второй закон термодинамики характеризует направленность реальных (необратимых) процессов теплообмена.

Невозможен процесс, единственным результатом которого является передача энергии в форме теплоты от менее нагретого тела к более нагретому.

С использованием понятия энтропии изолированной системы второй закон термодинамики наиболее просто формулируется так.

Возможны лишь такие (реальные) процессы, которые ведут к увеличению энтропии изолированной системы:

$$\Delta S \geq 0 \text{ (неравенство Клаузиуса).} \quad (1.24)$$

Равенство $\Delta S = 0$ справедливо только для идеальной обратимой системы, которая, будучи переведённой в новое состояние путем поглощения энергии, может вновь возвратиться в исходное состояние, освободив то же самое количество ранее поглощенной энергии, причем эта энергия может быть использована для совершения новой работы. В природе полностью обратимых систем не существует. Некоторая доля приращения энтальпии системы, получаемая в процессе теплопередачи, не может быть использована для выполнения полезной работы при протекании процесса в обратном направлении. Большинство физических и химических процессов протекает самопроизвольно только в одном направлении: жидкость стекает вниз; катионы и анионы притягиваются и соединяются, выделяя энергию.

1.6.7.2.1. Статистический характер энтропии и второго закона термодинамики

Из соотношения Клаузиуса (1.23) и формулировки второго закона термодинамики (1.24) трудно уяснить физический смысл энтропии. Истолкование энтропии и второго закона термодинамики дано Л. Больцманом на основе статистической физики. Он связал энтропию с термодинамической вероятностью состояния системы:

энтропия S пропорциональна натуральному логарифму термодинамической вероятности состояния P системы:

$$S = k \cdot \ln P + \text{const}, \quad (1.25)$$

где k — постоянная Больцмана; $k = R/N_A = 1,381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; R — универсальная газовая постоянная; N_A — число Авогадро.

Термодинамическая вероятность состояния P системы равна числу всевозможных распределений её частиц по координатам и скоростям, соответствующих данному термодинамическому состоянию. Величина P есть целое положительное число не меньше единицы, $P \geq 1$.

Из уравнения (1.25) следует, что *энтропия — мера вероятности состояния системы, мера хаотичности (неупорядоченности) системы.*

Изменение энтропии системы связано с изменением термодинамической вероятности состояния системы простым соотношением

$$\Delta S = k \cdot \ln(P_2/P_1).$$

Термодинамическая вероятность состояния изолированной системы в случае обратимых процессов остаётся постоянной:

$$\Delta S = 0, P_2/P_1 = 1,$$

а в случае необратимых процессов — возрастает:

$$\Delta S > 0, P_2/P_1 > 1$$

Это означает, что необратимый процесс переводит систему из менее вероятного состояния в более вероятное. *Наиболее вероятным состоянием системы является равновесное. В равновесном состоянии энтропия системы максимальна.* Равновесие устанавливается тогда, когда энтропия достигает максимального значения. Никаких дальнейших самопроизвольных изменений происходить не может, если только к системе не подводится извне дополнительная энергия.

Таким образом, второй закон термодинамики имеет статистический характер. Он справедлив для систем, содержащих большое число частиц. В системах, содержащих небольшое число частиц, наблюдаются отклонения от второго закона термодинамики, проявляющиеся в виде флуктуаций.

Второй закон термодинамики применим и к процессам жизнедеятельности живого организма, неразрывно связан с окружающей средой. Высокоструктурированный живой организм представляет собой самоорганизующуюся, неравновесную термодинамическую систему. В условиях гомеостаза суммарное изменение энтропии живого организма и окружающей среды имеет положительное значение. Однако в

процессе роста и развития живой организм непрерывно синтезирует сложные молекулы, создает высокоупорядоченные клеточные структуры. Такие процессы сопровождаются понижением энтропии системы. Следовательно, в процессе жизнедеятельности живой организм аккумулирует так называемую *отрицательную энтропию* (негэнтропию), повышая энтропию окружающей среды.

1.6.7.3. Третий закон термодинамики

На основании многочисленных экспериментов немецкий ученый Нернст пришел к выводу, что в реакциях, протекающих между чистыми (совершенными) кристаллическими или жидкими веществами в области температур, близких к абсолютному нулю, энтропия системы практически не изменяется. Этот вывод формулируется как третий закон термодинамики:

в конденсированных системах при абсолютном нуле и вблизи него процесс протекает без изменения энтропии.

1.6.8. Термодинамические потенциалы

Термодинамические потенциалы — это функции параметров системы (объема, давления, температуры, энтропии и др.), выражающие термодинамические свойства системы. Помимо внутренней энергии системы и энтальпии в термодинамике рассматриваются изохорно-изотермический потенциал, или энергия Гельмгольца, и изобарно-изотермический потенциал, или энергия Гиббса.

Энергия Гельмгольца. Выражение для *энергии Гельмгольца*, описывающее термодинамическое поведение системы *при постоянном объеме*, получается путем объединения первого и второго законов термодинамики.

Соотношение (1.23), подобно неравенству Клаузиуса (1.24), может быть представлено в общем виде

$$dS \geq \delta Q/T,$$

который можно преобразовать:

$$T \cdot dS \geq \delta Q; \quad d(T \cdot S) - S \cdot dT \geq \delta Q.$$

Объединив полученное выражение с первым законом термодинамики (1.19), получаем

$$d(T \cdot S) - S \cdot dT \geq dU + \delta W.$$

Отсюда следует формула для элементарной работы процесса

$$\delta W \leq -d(U - T \cdot S) - S \cdot dT, \quad (1.26)$$

$$\delta W \leq -dA - S \cdot dT,$$

где $A = (U - T \cdot S)$ — энергия Гельмгольца, свободная энергия, или *изохорно-изотермический потенциал*.

Элементарная работа изохорно-изотермического процесса связана с энергией Гельмгольца соотношением

$$\delta W \leq -dA.$$

Изохорно-изотермический потенциал определяет направление и предел течения самопроизвольных процессов при постоянной температуре и объеме.

Энергия Гиббса. Для *изобарных процессов* ($p = \text{const}$) соотношение (1.26) имеет вид

$$\delta W' \leq -d(H - T \cdot S) - S \cdot dT, \quad (1.27)$$

$$\delta W' \leq -dG - S \cdot dT,$$

где $\delta W' = \delta W - p \cdot dV$ — элементарная работа изобарного процесса; $G = (H - T \cdot S)$ — энергия Гиббса, свободная энергия (Гиббса), или *изобарно-изотермический потенциал*.

Работа изобарно-изотермического процесса связана с изменением энергии Гиббса соотношением

$$\delta W' \leq -dG; \quad W' \leq -\Delta G; \quad W' \leq -(G_2 - G_1), \quad (1.28)$$

где равенство $W' = -\Delta G$ соответствует обратимому процессу, неравенство $W' < -\Delta G$ — необратимому процессу.

Из соотношений (1.28) следует:

максимальная работа изобарно-изотермического процесса равна убыли свободной энергии системы.

В *изотермических условиях* ($T = \text{const}$) энтальпия системы равна сумме свободной G и связанной энергии $T \cdot S$:

$$H = G + T \cdot S.$$

В изотермическом процессе свободная энергия системы может быть передана в форме работы, тогда как связанная энергия представляет ту часть энтальпии, которая не может быть передана в форме работы процесса. Такие «потери» подводимой энергии объясняются тем, что энергия расходуется на усиление беспорядочного движения молекул в системе. Произведение $T \cdot S$ при постоянной температуре выражает энергию, «потерянную» в результате беспорядочного движения молекул.

Изменение свободной энергии (ΔG) используется при оценке направленности химических реакций, в том числе в условиях живого организма.

1.7. Задания для самоконтроля

1. Рассчитать молярную массу сульфата алюминия и медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
2. Рассчитать эквивалентную массу кальция, азотной кислоты, гидроксида аммония.
3. Эквивалент. Эквивалентная масса. Эквивалентный объём (привести примеры). Закон эквивалентов.
4. Привести примеры расчёта эквивалента элемента, оксида, основания, кислоты, соли, окислителя, восстановителя.
5. Основные термодинамические характеристики. 1-й, 2-й и 3-й законы химической термодинамики.
6. Энергия Гиббса. Направленность протекания самопроизвольных химических процессов.
7. Термохимический закон Гесса. Тепловой эффект реакции.

ГЛАВА 2

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА.

СТРОЕНИЕ АТОМА

2.1. Периодический закон и Периодическая система Д. И. Менделеева

В конце XIX в. многими учеными предпринимались попытки систематизировать известные к тому времени химические элементы на основании сходства свойств образуемых ими соединений. Закономерную связь между химическими элементами удалось выявить русскому ученому Д. И. Менделееву. Расположив известные элементы в порядке возрастания их атомных масс, он обнаружил, что свойства образуемых элементами простых и сложных соединений периодически изменяются по мере увеличения атомных масс элементов. В этом состоит периодический закон — один из основных законов природы, сформулированный Д. И. Менделеевым в 1869 г.

Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов.

Выявленная периодическая закономерность позволила Менделееву создать классификацию химических элементов — периодическую систему элементов. При построении периодической системы — таблицы элементов — Менделеев располагал элементы не только по принципу возрастания атомных масс, но и учитывал свойства элементов.

Каждому элементу в таблице Д. И. Менделеев присвоил *порядковый*, или *атомный*, номер.

В процессе построения периодической таблицы Д. И. Менделееву пришлось исправить атомные массы и формулы химических соединений ряда элементов, часть клеток в таблице оставить пустыми, предсказать свойства неизвестных еще элементов, а некоторые элементы расположить не в порядке возрастания атомной массы.

Дальнейшие экспериментальные работы подтвердили правильность расположения элементов в таблице Д. И. Менделеева. Каждый элемент имеет несколько изотопов. В зависимости от соотношения изотопов атомная масса элемента может изменяться. Поэтому атомная масса элемента не совсем подходит для однозначного определения понятия «химический элемент».

Фундаментальной величиной в таблице Д. И. Менделеева является *порядковый номер химического элемента*. Он совпадает с числом элементарных положительных электрических зарядов ядра атома этого элемента. Это учитывается в современной формулировке периодического закона Д. И. Менделеева:

свойства элементов находятся в периодической зависимости от заряда их атомных ядер.

Открытие периодического закона и периодической системы элементов имеет фундаментальное значение для развития современной химии.

В настоящее время число вариантов изображения периодической системы Д. И. Менделеева исчисляется сотнями. Однако основными остаются два варианта, предложенные самим Д. И. Менделеевым. Первый вариант системы элементов имеет длиннопериодную (развернутую) форму из 18 колонок. В ней периоды располагаются одной строкой.

Второй вариант — короткопериодная форма таблицы элементов — состоит из восьми вертикальных столбцов — групп элементов (I–VIII) и семи горизонтальных периодов элементов (1–7). Периоды разбиваются на ряды, а группы — на подгруппы.

В России наиболее распространен вариант короткопериодной формы периодической системы как более компактный. Короткопериодная форма периодической системы воспроизведена на форзаце книги.

2.2. Развитие представлений о строении атома

В 1911 г. Э. Резерфорд предложил планетарную модель строения атома. Согласно этой модели, атом состоит из положительно заряженного ядра и вращающихся вокруг него электронов. Число электронов в атоме численно равно заряду ядра. Планетарная модель атома была развита затем в работах Н. Бора и других.

В 1913 г. А. Ван ден Брук выдвинул гипотезу, согласно которой заряд ядра атома численно равен порядковому номеру элемента в периодической системе.

Экспериментально определить порядковые номера элементов удалось английскому учёному Генри Дж. Мозли в 1913 г. ***Закон Мозли: корень квадратный из частоты ν рентгеновских лучей, испускаемых атомами, линейно зависит от порядкового номера Z элемента.***

Формула Мозли имеет вид

$$\nu^{1/2} = a \cdot (Z - b),$$

где a, b — постоянные.

Из закона Мозли следует, что Д. И. Менделеев правильно расположил элементы в периодической системе и что *главной характеристикой элемента является порядковый номер (заряд ядра)*, а не атомная масса элемента.

Электрический заряд ядра атома определяется *числом протонов*. Ядра изотопов атома водорода содержат только один протон и имеют положительный заряд, равный заряду электрона по абсолютной величине. Электрические заряды ядер атомов других элементов в целом число раз превосходят заряд ядра атома водорода.

Объём ядра атома в 10^{12} раз меньше объёма всего атома. Однако основная масса атома сосредоточена в его ядре. Она определяется числом нуклонов (протонов и нейтронов), образующих ядро атома.

Атомы, *отличающиеся* составом ядра, называются *нуклидами*. Нуклиды, имеющие одинаковые массы, но разное число протонов, называются *изобарами*. Изотопы бывают у одного химического элемента, изобары — нуклиды разных элементов.

Вокруг ядра атома располагается *электронная оболочка*, представляющая собой совокупность электронов атома.

Свойства атомов элементов, молекул и других частиц определяются строением электронных оболочек этих частиц. Современные представления о строении атомов основаны на корпускулярно-волновой природе электрона. Квантовая механика учитывает двойственную природу электрона в атоме: как частицы (наличие массы и заряда) и волны (проявляется в явлениях дифракции и интерференции электронов). По Луи де Бройлю (1924 г.) длина волны λ электрона зависит от его импульса p :

$$\lambda = h/p = h/(m \cdot v),$$

где h — постоянная Планка; m, v — масса и скорость электрона.

Для описания свойств *частиц в микромире* используется *уравнение австрийского учёного Эрвина Шредингера* (1926 г.). В этом уравнении учитываются длина волны и кинетическая энергия E частицы, а также потенциальная энергия U поля, в котором движется частица. Электрон в атоме движется в потенциальном поле, которое образовано ядром и другими электронами атома. В таком случае *уравнение Шредингера* имеет вид

$$\Delta\Psi + (8\pi^2m/h^2) \cdot (E - U) \cdot \Psi = 0, \quad (2.1)$$

где $\Delta\Psi$ — сумма вторых частных производных волновой функции Ψ по координатам.

Сама функция Ψ не имеет физического смысла, но её квадрат (Ψ^2), умноженный на объём (ΔV), показывает вероятность нахождения электрона в определённой области пространства (ΔV) вокруг ядра атома. Квантовая механика отказывается от понятия орбиты, скорости: *каждый электрон в атоме образует стоячую волну, занимает определённую область пространства вокруг ядра атома, которая называется электронное облако, атомная орбиталь.*

Атомной орбиталью называется область пространства вокруг ядра атома, в которой находится электрон с вероятностью 95%, т. е. $\Psi^2 \cdot \Delta V = 0,95$.

2.3. Квантовые числа. Принцип Паули

Решения уравнения Шредингера (2.1) содержат постоянные (n, l, m), которые называются квантовыми числами. Всего квантовых чисел четыре.

Число n называется *главным* квантовым числом. Оно принимает значения целых чисел начиная с единицы ($n = 1, 2, 3, \dots$) и показывает номер атомной орбитали, определяет уровень энергии электрона на этой орбитали. Так, если имеются решения уравнения Шредингера только с $n = 1$, то в атоме существует один-единственный уровень, обладающий запасом энергии. Величина n является энергетической характеристикой атома, показывает уровень электронной энергии атома. С величиной n связано и возможное число электронов (N) на этом уровне: $N = 2 \cdot n^2$. В атоме на уровне $n = 1$ может быть не более двух электронов, на $n = 2$ уровне — 8 электронов, на $n = 3$ уровне — 18 электронов и т. д.

Квантовое число l называется *орбитальным* квантовым числом. Оно принимает значения целых чисел от 0 до $n - 1$: $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$. Число l характеризует энергию электронов на подуровне. Подуровни энергии в атоме принято обозначать буквами:

Численные значения l	0	1	2	3
Буквенные значения l , подуровни	s	p	d	f

Число l характеризует также форму электронного облака: s -облако ($l = 0$) имеет форму сферы, p -облако ($l = 1$) имеет форму гантели; d -облако ($l = 2$) имеет форму четырёх лепестков и более сложную.

Квантовое число m называется *магнитным* квантовым числом. Оно характеризует поведение электронов во внешнем магнитном поле и определяет расположение орбитали в пространстве. Число m принимает все значения целых чисел от $-l$ до $+l$. Электронам s -подуровня

соответствует $l = 0$, поэтому $m = 0$. В случае p -электронов $l = 1$, m принимает значения $-1, 0, +1$. На подуровне p имеется три орбитали; p -электроны, электронное облако которых имеет вид гантели, можно расположить тремя способами вокруг ядра атома. Подобным образом можно найти, что на подуровне d имеется пять, а на подуровне f — семь орбиталей. Всего значений m может быть $(2l + 1)$, из чего следует, что в атоме не может быть бесконечно большого числа орбиталей.

Четвёртое квантовое число — *спиновое*. Оно имеет обозначение s (не путать с s -орбиталью). Оно характеризует два возможных направления вращения электронов вокруг собственной оси. Спиновое квантовое число принимает значения $s = +1/2$ и $s = -1/2$. Этим значениям соответствуют обозначения в виде стрелок \uparrow и \downarrow . Значения спина характеризуют магнитный момент электрона, не связанный с орбитальным магнитным моментом. Значения спина можно суммировать: суммарный спин пары электронов с антипараллельными спинами ($\uparrow\downarrow$) равен 0. Спин пары электронов с параллельными спинами ($\uparrow\uparrow$) равен 1.

При переходах электронов атома с одного уровня на другой атомы излучают и поглощают энергию ϵ в виде квантов $\epsilon = h \cdot \nu$, где ν — частота излучения электромагнитных волн рентгеновского, ультрафиолетового, видимого и инфракрасного диапазонов. Именно значения ν и несут информацию об уровнях энергии в атомах. Из спектров излучения и поглощения получают информацию о строении электронных оболочек атомов. Уровни энергии и соответствующие им спектральные линии атома расщепляются, если атомы поместить в сильное электрическое поле (эффект Штарка) или магнитное поле (эффект Зеемана). Различие между уровнями энергии атома очень велико, а между подуровнями существенно меньше.

Все четыре квантовых числа объединяет принцип Паули:

в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырёх квантовых чисел.

В соответствии с принципом Паули:

- 1) на одной орбитали может быть не более двух электронов (электроны одной орбитали должны иметь антипараллельные спины);
- 2) число электронов на l -подуровне $N_l = 2 \cdot (2l + 1)$ и на n -уровне $N_n = 2n^2$.

2.4. Порядок заполнения электронных оболочек атомов

Химические свойства элемента связаны со структурой электронной оболочки атома этого элемента. Электронные оболочки атомов заполняются электронами по мере увеличения атомного номера элемента. Заполнение энергетических уровней и подуровней в атомах идет в условиях минимума энергии. При описании электронных оболочек атомов можно воспользоваться принципом Паули и правилами В. М. Клечковского и Ф. Хунда.

Правило В. М. Клечковского: *последовательность заполнения электронных уровней атомов связана с увеличением суммы $(n + l)$, а при постоянстве последней — с ростом n .*

Этому правилу соответствует ряд подуровней минимума энергии: $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p$.

Правило Хунда: *при заполнении подуровня невозбужденного атома электроны располагаются так, что абсолютная величина их суммарного спина имеет максимальное значение.*

2.4.1. Электронные формулы атомов элементов

Различают электронные и структурные электронные формулы элементов. *Электронные формулы* не учитывают особенности расположения спинов электронов, но отражают последовательность заполнения подуровней и число электронов в подуровне. Например, электронная оболочка атома азота (N), содержащая семь электронов, в соответствии с принципом Паули и правилом В. М. Клечковского может быть представлена электронной формулой $1s^2 2s^2 2p^3$, где число электронов в подуровне представлено верхним индексом.

В *структурной электронной формуле* элемента учитываются особенности расположения спинов электронов по правилу Хунда. Например, из структурной электронной формулы атома азота N

1s	2s	2p		
↑↓	↑↓	↑	↑	↑

следует, что суммарный спин уровня $1s$ и подуровня $2s$ равен нулю, тогда как суммарный спин подуровня $2p$ (и электронов всего атома) равен $3/2$.

Задача. Найти число s -электронов и суммарный спин в атоме магния.

Решение. В таблице Д. И. Менделеева магний (Mg) под номером 12 расположен во второй группе третьего периода. В оболочке магния из

12 электронов, расположенных на 3 уровнях $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, на s -подуровнях находится 6 электронов.

Оценим суммарный спин атома магния. В данном случае структурная электронная формула имеет вид

1s	2s	2p			3s	3p			3d				
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓								

из которого следует, что подуровни $3p$ и $3d$ свободны. Все имеющиеся на подуровнях $1s$, $2s$, $2p$ и $3s$ электроны образуют пары с антипараллельными спинами ($\uparrow\downarrow$), поэтому суммарный спин атома магния равен нулю.

2.5. Строение атома и периодичность свойств элементов

Сравнивая электронные или структурные электронные формулы элементов, расположенных в порядке возрастания атомного номера, можно заметить, что строение внешних электронных оболочек атомов периодически повторяется. Каждый новый период похож на предыдущий: начинается со щелочного элемента, затем следует щелочноземельный металл и т. д. Каждый период заканчивается инертным газом, атом которого имеет завершённую s - (в случае атома гелия (He)) или p -электронную оболочку.

Чем определяются свойства атомов элемента? Строением электронной оболочки верхнего энергетического уровня. Электроны атома, находящиеся на нижних энергетических уровнях, не участвуют в химических реакциях, поэтому их можно не представлять в структурных электронных формулах.

Наружные электронные оболочки атомов щелочных и щелочноземельных металлов (главные подгруппы I и II групп) представлены s -электронами, поэтому они называются s -элементами.

Ниже приведены примеры структурных электронных формул атомов лития ($1s^2 2s^1$) и бериллия ($1s^2 2s^2$) (второй период), а также натрия ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) и магния ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$) (третий период) соответственно:

Li	2s	2p		
	↑			

Be	2s	2p		
	↑↓			

Na	3s	3p			3d				
	↑								

	3s	3p			3d			
Mg	↑↓							

Элементы главных подгрупп III–VIII групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева относятся к *p*-элементам — у них заполняется *p*-подуровень. В каждом периоде начиная со второго имеется по 6 таких элементов. Все *2p*-элементы являются неметаллами. Для других периодов с ростом номера группы металлические свойства ослабевают, а неметаллические — усиливаются.

Пример. Кислород ($1s^2 2s^2 2p^4$) и сера ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$) относятся к *p*-элементам. Структурные электронные формулы атомов этих элементов имеют вид

	2s	2p		
O	↑↓	↑↓	↑	↑

	3s	3p			3d			
S	↑↓	↑↓	↑	↑				

Сумма электронов внешнего электронного слоя атома в случае *s*- и *p*-элементов, образующих главные подгруппы, равна номеру группы в таблице Д. И. Менделеева.

Элементы, у которых заполняется электронами подуровень *d*, называются *d*-элементами. В соответствии с правилом В. М. Клечковского подуровень *3d* заполняется электронами после подуровня *4s*. В каждом периоде таблицы Д. И. Менделеева начиная с четвёртого имеется по 10 *d*-элементов. Элементы с порядковыми номерами 21–30 являются *3d*-элементами, 39–48 — *4d*-элементами, лантан (57-й элемент) и элементы 72–80 являются *5d*-элементами, актиний (89-й элемент) и элементы начиная с 104 относятся к *6d*-элементам. Элементы с порядковыми номерами 58–71 (лантаноиды) являются *4f*-элементами, 90–103 (актиноиды) являются *5f*-элементами. У всех атомов *d*- и *f*-элементов заполняется внутренний электронный слой. Эти элементы называются переходными металлами. Они образуют побочные подгруппы таблицы элементов. Для большинства из них характерна переменная степень окисления. Гидроксиды этих элементов (в состоянии низших степеней окисления) являются слабыми электролитами.

Самый лёгкий элемент, водород, является *s*-элементом. У атома этого элемента заполняется *1s*-подуровень. С другой стороны, у атома

водорода не хватает одного электрона до завершения электронного слоя. По последнему признаку водород похож на элементы VII группы, поэтому он может быть отнесён как к I, так и к VII группе элементов.

По содержанию в живом организме химические элементы делятся на *макроэлементы* и *микроэлементы*. К **макроэлементам** относятся: водород H, кислород O, углерод C, азот N, фосфор P, сера S, хлор Cl, натрий Na, калий K, магний Mg и кальций Ca. Выделение макроэлементов в отдельный класс открывает возможность использовать строение периодической системы для сравнения роли элементов в живом организме. Так, например, сравнительная оценка биологической роли элементов первой и второй групп периодической системы может быть основана на различии химических свойств соединений, содержащих макроэлементы первой (Na, K) и второй (Mg, Ca) группы. Эти элементы образуют электроположительную часть в формулах сложных веществ, содержащихся во внутренней среде, тканях и органах животного и человека.

2.6. Характеристики реакционной способности атома

Процессы взаимодействия атомов сопровождаются смещением или переходом электронов от одного атома к другому. Реакционную способность атома характеризуют: *энергия ионизации*, *сродство к электрону* и *электроотрицательность*.

Энергией ионизации называется наименьшая энергия, необходимая для отрыва одного электрона от нейтрального атома, измеряется в эВ. Чем меньше энергия ионизации, тем легче отрывается электрон и тем сильнее выражены металлические свойства элемента. В случае элементов главных подгрупп в таблице Д. И. Менделеева по мере увеличения заряда ядра атома в одной и той же группе энергии ионизации уменьшаются (усиливаются металлические свойства элементов), а в одном и том же периоде — энергии ионизации атомов увеличиваются (металлические свойства элементов ослабевают).

Сродством к электрону называется энергия, которая выделяется при присоединении одного электрона к нейтральному атому. Чем больше рассматриваемая энергия, тем больше сродство к электрону и тем сильнее выражены неметаллические свойства атомов элемента, тем активнее неметалл. Наиболее активный неметалл — фтор.

Электроотрицательность χ — относительная количественная характеристика способности атома смещать к себе электронную пару.

Для лития эта величина принята равной 1. Наименьшая электроотрицательность у франция ($X_{\text{Fr}} = 0,86$), наибольшая — у фтора ($X_{\text{F}} = 4,10$). Чем больше электроотрицательность, тем ярче выражены неметаллические свойства элемента.

Энергия взаимодействия электрических зарядов обратно пропорциональна расстоянию между зарядами, поэтому реакционная способность атома зависит как от строения внешних электронных оболочек, так и от радиуса атома. Атомы не имеют резко очерченных границ. Однако размеры атомов можно оценить по межъядерным расстояниям в кристаллах простого вещества. Имеется закономерность в изменении атомных радиусов в таблице элементов: по мере увеличения заряда ядра атома в одном и том же периоде радиусы атомов уменьшаются, а в одной и той же группе — возрастают.

2.7. Задания для самоконтроля

1. Периодический закон Д. И. Менделеева (авторская и современная формулировка).
2. Строение периодической системы Д. И. Менделеева. Что показывают порядковый номер элемента, номер группы и номер периода?
3. Как и почему изменяются основные свойства по периоду и по группе? Примеры.
4. Как и почему изменяются кислотные свойства по периоду и по группе? Примеры.
5. Периодический закон с точки зрения строения атома. Причины периодичности.
6. *s*-, *p*-, *d*-, *f*-элементы, положение в периодической системе. Основные химические свойства.
7. Современная модель состояния электрона в атоме. Квантовые числа. Принцип Паули.
8. Распределение электронов в атоме. Правило Хунда.

ГЛАВА 3

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

3.1. Природа химической связи. Типы химической связи

В данной главе используем знания о строении электронных оболочек атомов и распространим эти знания на строение молекул и механизмы образования молекул. *Свойства молекул* зависят от их состава, строения и типа химической связи между атомами, образующими молекулы.

Процесс *образования связи* между атомами сопровождается уменьшением внутренней энергии системы на величину энергии связи. В обратном процессе, при *диссоциации молекул* на атомы, внутренняя энергия системы возрастает на величину энергии связи.

Природа химической связи одина: взаимодействие атомов в молекуле (ионах, кристаллах) осуществляется под действием электрических сил между электронами и ядрами атомов. В формировании химической связи принимают участие *валентные электроны*. Это электроны внешних электронных слоев, которые наименее прочно связаны с ядром атома.

Несмотря на единую электрическую природу связывания атомов, существуют *различные типы связей*, формируемые по разным механизмам. К основным типам связи относятся *ковалентная* (полярная и неполярная) и *ионная* связи. Разновидностями этих типов являются *донорно-акцепторная* (координационная), водородная и другие. Между атомами металлов в конденсированной фазе действует *металлическая* связь.

3.1.1. Ковалентная связь

Ковалентной называется химическая связь, которая осуществляется парой электронов, находящихся в общем владении двух атомов, образующих связь. *Пара электронов*, участвующая в образовании связи, называется *общей* или *поделённой*.

Свойства и характеристики химической связи рассчитываются методами *квантовой механики*. В квантовой теории образования кова-

лентной связи выделяют *метод валентных связей* и *метод молекулярных орбиталей*.

3.1.1.1. Метод валентных связей

Метод описания химической связи с помощью электронных пар в квантовой механике получил название «метод валентных связей». Метод базируется на двух положениях:

1) ковалентная химическая связь образуется парой электронов с антипараллельными спинами, принадлежащей двум атомам;

2) ковалентная связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются взаимодействующие электронные облака.

Энергия взаимодействия двух свободных атомов, находящихся в бесконечном удалении друг от друга, равна нулю. При сближении атомов, когда расстояние между ними становится меньше суммы двух радиусов атомов, электронные облака атомов перекрываются. При этом плотность электронного облака, располагающегося между ядрами взаимодействующих атомов, повышается, что вызывает стягивание положительно заряженных атомных ядер, уменьшение потенциальной энергии электронов и возникновение химической связи. В соответствии с принципом Паули это возможно только в том случае, когда электроны, образующие связь, имеют *антипараллельные спины*. В противном случае, когда спины электронов параллельны, система двух атомов обладает повышенной энергией.

Чем сильнее перекрываются электронные облака атомов, тем больше энергия возникающей связи. Равновесное расстояние между ядрами атомов, образующих связь, называется *длиной связи*. Длина связи меньше двух радиусов свободных атомов. Энергия, которая выделяется при сближении бесконечно удаленных атомов на расстояние, равное длине связи, называется *энергией связи*. Длина связи и энергия связи являются основными характеристиками химической связи.

По числу пар электронов, участвующих во взаимодействии двух связываемых атомов, ковалентная связь может быть одинарной, двойной и тройной.

Одинарная связь образуется за счет одной пары электронов. Примером одинарной связи является связь между атомами водорода в молекуле H_2 . Одинарная связь изображается в формуле двумя точками, обозначающими пару электронов, или заменяющей их одной чертой между символами элементов, т. е. $H:H$ или $H-H$.

Двойную связь образуют две поделенные пары электронов. Двойная связь имеется между атомами углерода в молекуле этилена C_2H_4 .

Двойную связь обозначают двумя черточками $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ или двумя парами точек $\text{H}_2\text{C}::\text{CH}_2$.

Тройную связь образуют соответственно три поделенные пары электронов. Примером соединения, в котором имеется тройная связь, является молекула азота N_2 . Тройную связь представляют в виде формул $\text{N}\equiv\text{N}$ и $\text{N}:::\text{N}$.

Ковалентная связь бывает неполярная и полярная.

Неполярная связь формируется между атомами с одинаковой электроотрицательностью. Такую связь имеют молекулы, состоящие из атомов одного и того же элемента, например H_2 , N_2 .

Полярную связь образуют атомы, различающиеся по электроотрицательности, например $\text{H}-\text{Cl}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{Cl}$. В этом случае электронная пара смещена в сторону атома с большей электроотрицательностью.

В указанных молекулах общая электронная пара смещена к атому хлора, более электроотрицательному, чем атомы H и C . Смещение электронной пары приводит к тому, что атом, к которому сместились электроны, приобретает избыточный отрицательный заряд, в наших примерах это атом хлора. Соответственно, второй связанный атом (водород или углерод), от которого отошла электронная пара, приобретает избыточный положительный заряд, равный по величине отрицательному заряду. Как известно, системы из двух зарядов, равных по величине, но противоположных по знаку, называются *диполями*, дипольными (бипольными), или полярными. Они характеризуются *дипольным моментом*.

Дипольным моментом μ называется произведение заряда электрона q на расстояние l между центрами положительного и отрицательного зарядов в молекуле:

$$\mu = q \cdot l.$$

Дипольный момент количественно характеризует степень полярности молекулы и измеряется в Кл·м и дебаях (D): $1 \text{ Кл}\cdot\text{м} = 3 \cdot 10^{29} D$. Дипольные моменты H_2O , HCl , HBr , HI равны 1,84; 1,04; 0,79 и 0,38 D соответственно.

Помимо длины и энергии связи, к основным характеристикам ковалентной связи относятся *насыщаемость* и *направленность*.

Способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей называют *насыщаемостью* ковалентной связи. Нельзя присоединить ещё один атом к молекуле H_2 или HCl .

Ковалентная связь обладает *направленностью*, благодаря которой многоатомные молекулы могут иметь не только линейную, но также угловую и более сложную форму. Так, в молекуле H_2O валентный

угол, т. е. угол между связями Н–О–Н, равен $104,5^\circ$, в молекуле NH_3 угол Н–Н–Н равен $107,3^\circ$.

Направленность ковалентной связи обусловлена особенностью пространственного расположения электронных облаков и взаимной ориентацией взаимодействующих электронных облаков при образовании связи.

3.1.1.2. Ковалентные σ - и π -связи

В зависимости от пространственного расположения, типа электронных облаков (s , p , d) и способа их перекрывания при образовании химической связи различают σ -связь (сигма-связь) и π -связь (пи-связь) (рис. 3.1).

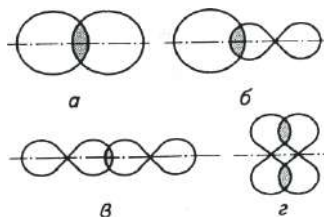


Рис. 3.1

Схемы перекрывания s - (а, б) и p -электронных оболочек атомов при образовании σ - (а, б, в) и π -связи (г)

Ковалентная σ -связь образуется при перекрывании электронных облаков, расположенных вдоль линии связи. В образовании σ -связи могут принимать участие s -электронные облака, например двух атомов водорода в случае молекулы H_2 (рис 3.1а), p -электронные облака, расположенные вдоль оси связи, например двух атомов фтора в молекуле F_2 (рис 3.1б); s -электронное облако атома водорода и p -электронное облако, расположенное вдоль оси связи, например атомов водорода и фтора в молекуле HF (рис 3.1в).

Ковалентная π -связь возникает при взаимодействии p -электронных облаков, ориентированных перпендикулярно оси связи. В этом случае образуются две области перекрывания электронных облаков, расположенные вне оси по обе стороны от нее. Так, молекула азота $\text{N}\equiv\text{N}$ имеет одну σ -связь, в образовании которой участвуют по одному p -электрону от каждого атома азота (рис 3.1в) и две π -связи (рис 3.1г), имеющие *взаимно перпендикулярное* расположение в пространстве между атомами, которые образуют остальные два p -электрона каждого атома азота.

3.1.1.3. Гибридизация атомных орбиталей

При образовании молекулы вместо исходных атомных s -, p - и d -электронных валентных облаков одного и того же атома образуются «смешанные» гибридные электронные облака, вытянутые по направлению к соседним атомам. Такая деформация электронных облаков обеспечивает более полное их перекрывание при образовании химической связи и, следовательно, большую прочность связи.

С позиций современной химии говорят, что происходит *гибридизация атомных орбиталей*. В зависимости от характеристик атомных орбиталей, участвующих в гибридизации, различают несколько ее типов.

Рассмотрим типы гибридизации на примере образования молекул фторида бериллия BeF_2 , фторида бора BF_3 и метана CH_4 .

Невозбужденный атом бериллия ($1s^2 2s^2$) не имеет неспаренных электронов. При взаимодействии с атомами фтора атомы бериллия возбуждаются: один электрон подуровня $2s$ переходит на подуровень $2p$. Электронная конфигурация возбужденного состояния бериллия $1s^2 2s^1 2p^1$.

Таким образом, появляются два неспаренных электрона на s - и p -орбиталях. Эти орбитали могут преобразовываться в две одинаковые гибридные sp -орбитали, вытянутые в противоположных направлениях. Перекрывание этих гибридных орбиталей с p -электронными облаками атома фтора приводит к образованию линейной молекулы BeF_2 .

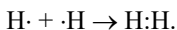
В молекуле BF_3 реализуется другой тип гибридизации. При взаимодействии атомов фтора с атомами бора, имеющего в невозбужденном состоянии электронную конфигурацию $2s^2 2p^1$, происходят переход атома бора в возбужденное состояние $2s^1 2p^2$ и последующая гибридизация одной s - и двух p -орбиталей атома бора с образованием трех равноценных sp^2 -орбиталей. Поэтому молекула BF_3 имеет форму правильного треугольника.

В молекуле метана атом углерода имеет четыре гибридные sp^3 -орбитали, ориентированные друг к другу под тетраэдрическим углом ($109^\circ 28'$). Молекула CH_4 имеет форму тетраэдра. Синтез молекулы воды также сопровождается образованием гибридных sp^3 -орбиталей атома кислорода: валентный угол $\text{H}-\text{O}-\text{H}$, равный $104^\circ 35'$ в парообразной фазе и около $109^\circ 28'$ — в твердой, близок к тетраэдрическому.

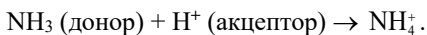
3.1.1.4. Механизмы образования ковалентной связи

Образование ковалентной связи может осуществляться по двум механизмам — обменно и донорно-акцепторному.

Обменный механизм предполагает, что связь образуется из двух неспаренных электронов, которые поставляет по одному каждый атом — партнер по связи. Например, таким способом образуется ковалентная связь в молекуле водорода:



При *донорно-акцепторном* (координационном) механизме *пару электронов* для образования связи поставляет один атом (*донор*), а другой атом (*акцептор*) предоставляет *свободную орбиталь*:



Разновидностью донорно-акцепторной связи является *дативная* связь, когда один и тот же атом является одновременно *донором* и *акцептором* электронной пары.

В молекуле Cl_2 электроны каждого атома участвуют в образовании связи как по обменно, так и по донорно-акцепторному механизму. В случае молекулы F_2 в образовании связи участвуют только неспаренные электроны по обменно механизму. Энергия связи F_2 (156,5 кДж/моль) меньше энергии связи молекул Cl_2 (239,3 кДж/моль).

3.1.1.5. Метод молекулярных орбиталей

Методом валентных связей не удаётся объяснить природу некоторых образующихся химических связей, например в случае иона H_2^+ , и причину увеличения прочности связи при потере одного электрона молекулами F_2 , O_2 . Более того, метод валентных связей приводит к неверным заключениям о свойствах некоторых молекул. Например, *парамагнитные* свойства молекул кислорода связаны с наличием свободных, неспаренных электронов, тогда как по методу валентных связей в молекуле O_2 их не должно быть.

Подобные и другие экспериментальные факты получили более удовлетворительное объяснение на основе *метода молекулярных орбиталей* — метода МО. Одной из разновидностей метода МО является метод линейной комбинации атомных орбиталей — метод ЛКАО МО, в котором молекулярные орбитали получают линейной комбинацией атомных орбиталей. Как и в случае атома, орбиталь здесь — это геометрический образ, отвечающий объёму пространства с 95%-ной вероятностью нахождения в нем электрона. Согласно этому методу, в

молекулах могут быть *связывающие* и *разрыхляющие* орбитали (и электроны соответственно). Находящиеся на одном и том же подуровне разрыхляющие электроны имеют большую энергию по сравнению со связывающими электронами. Поэтому молекулы и ионы могут образоваться только в том случае, когда связывающие орбитали имеют заселённость электронами выше, чем разрыхляющие.

Пример. Молекула H_2 (рис. 3.2) и ион He_2^+ существуют, а молекула He_2 — нет, так как в последнем случае заселённости связывающих и разрыхляющих орбиталей одинаковы.

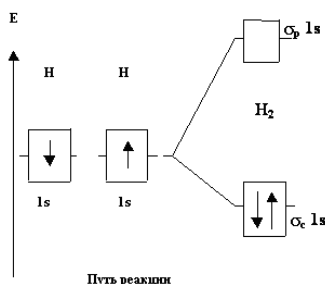


Рис. 3.2

Схема уровней энергии (E) и заселенностей атомных и молекулярных $1s$ -орбиталей водорода:

σ_g , σ_u — связывающая и разрыхляющая $1s$ -орбитали молекулы H_2 .

Парамагнитные свойства молекул кислорода метод МО объясняет образованием неспаренных электронов на основании правила Хунда, которое справедливо и в случае молекул.

3.1.2. Ионная связь

Ионная связь является предельной полярной ковалентной связью, когда электронная пара полностью смещена к одному из связываемых атомов. При этом атомы становятся заряженными частицами — ионами, между которыми возникает связь за счет электростатического притяжения.

Ионная связь в отличие от ковалентной связи не обладает направленностью и насыщенностью. Типичные соединения с ионной связью — неорганические соли, например хлорид натрия $NaCl$.

3.1.2.1. Поляризация ионов

Даже в таком типичном соединении с ионной связью, как NaCl, эффективный заряд аниона Cl^- меньше заряда электрона. Это объясняется поляризацией ионов — явлением, обусловленным электростатическим воздействием ионов друг на друга, приводящим к деформации электронных оболочек. Поляризуются как анионы, так и катионы. С ростом размера иона поляризуемость ионов увеличивается. Анионы имеют обычно большие размеры, чем катионы и атомы элементов, поэтому поляризуемость анионов выше.

В соединениях BaO, Al_2O_3 , ZnS, CuS не бывает чисто ионных связей, так как образование многозарядных простых ионов (O^{2-} , S^{2-}) энергетически невыгодно. Многозарядные сложные анионы (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} и другие) существуют, поскольку в этом случае избыточные электроны распределены между несколькими атомами и эффективный заряд каждого из атомов не превышает заряда электрона.

Поляризующая способность иона, т. е. способность иона смещать электронные оболочки окружающих частиц, пропорциональна заряду и обратно пропорциональна радиусу иона. Поляризующая способность иона влияет на свойства молекул, которые он образует с противоположно заряженными ионами: по мере поляризации ионов связь между ними становится менее ионной, более ковалентной, понижается диссоциация соединений на ионы в водной среде. Например, поляризующее действие катиона Hg^{2+} существенно больше, чем Ba^{2+} , что обуславливает слабую диссоциацию на ионы соединения HgCl_2 относительно BaCl_2 .

3.1.2.2. Биологическая роль ионов

Ионы имеют большое значение в жизнедеятельности живого организма. Они входят в состав тканей и внутренней среды организма, участвуют в формировании биологических потенциалов. Неорганические соединения с ионной связью используются в качестве ветеринарных препаратов. Ионы натрия Na^+ и хлора Cl^- входят в состав физиологического и гипертонических растворов.

Во внутренней среде организма ближайшими соседями ионов могут быть молекулы воды, органические вещества и фрагменты биологических клеток. При взаимодействии ионов с окружающими частицами вокруг ионов формируются *сольватные* (в общем случае) и *гидратные* (при взаимодействии с молекулами воды) *оболочки*. Поляризующее действие и особенности строения сольватных оболочек ионов существенно влияют на взаимодействие ионов с тканями животного и

на всевозможные процессы в живом организме. Если с химической точки зрения свойства хлоридов щелочных металлов близки, то по действию на организм они существенно различаются. Различие свойств катионов натрия Na^+ и калия K^+ лежит в основе работы калий-натриевого насоса, обеспечивающего, например, сердечную деятельность. Замещение ионов кальция ионами бериллия в тканях кожи приводит к разрушению ткани, образованию язв и развитию других патологических явлений. Сульфат натрия обладает слабительным действием, тогда как хлорид натрия входит в состав крови.

3.1.3. Водородная связь и межмолекулярные взаимодействия

Водородная связь является разновидностью ковалентной связи, образованной по донорно-акцепторному механизму. Такая связь возникает между молекулами, в состав которых входят атомы водорода и элементов с высокой электроотрицательностью (фтора, хлора, кислорода, азота). За счет разности электроотрицательности атомов, образующих молекулу, она (молекула) представляет собой диполь. Диполи двух или нескольких полярных молекул взаимодействуют друг с другом, образуя водородные связи, которые в формулах указываются тремя точками, например $\text{H}-\text{F} \cdots \text{H}-\text{F}$.

Водородная связь может быть как межмолекулярной, например между молекулами H_2O и многих органических соединений, так и внутримолекулярной, например между отдельными частями больших молекул.

Для воды следствиями образования межмолекулярных связей являются особенности температурной зависимости плотности, повышенные значения диэлектрической проницаемости, энтальпии парообразования, температур кристаллизации и кипения. Посредством водородных связей взаимодействуют спирали ДНК и РНК, белки, формируются мембраны биологических клеток. Таким образом, водородная связь имеет большое значение для жизнедеятельности живого организма.

К числу слабых (*вандерваальсовых*) неводородных связей относят ориентационное взаимодействие диполей, индукционное взаимодействие полярных молекул с неполярными частицами и дисперсионное взаимодействие неполярных молекул (за счет образования мгновенных диполей при движении электронов в молекулах). При температуре гомеостаза доля слабых (неводородных) межмолекулярных связей в воде не превышает 10%.

3.2. Агрегатные состояния вещества

Состояния одного и того же вещества, переходы между которыми сопровождаются скачкообразными изменениями объёма и других свойств вещества, называются *агрегатными*. Вещества могут существовать в твердом, жидком и газообразном (иногда еще плазменном) состояниях. Переходы вещества из одного состояния в другое обусловлены изменением характера теплового движения частиц и их взаимодействия.

3.2.1. Газ

Газообразное состояние вещества наименее упорядочено (газ *от греч.* chaos — хаос). Газом называют состояние вещества, из которого без понижения температуры (ниже критической) не может быть получено твёрдое или жидкое состояние. Переход вещества из жидкого состояния в газообразное при температурах ниже критической называется *парообразованием* или *испарением*. Пар можно получить также *сублимацией* (возгонкой) твёрдого вещества. Обратный процесс перехода пара в жидкое или твёрдое состояние называется *конденсацией*.

В основе изучения газообразного состояния вещества лежит понятие об *идеальном газе*. К состоянию идеального газа приближается газ при низких давлениях, когда расстояния между молекулами настолько велики, что можно пренебречь силами притяжения между ними. Соотношение между параметрами идеального газа (давлением p , объёмом V , количеством вещества $n = m/M$ и температурой T) описывается *уравнением Клапейрона — Менделеева* (уравнением состояния идеального газа):

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T, \quad (3.1)$$

где $R = 8,31431$ Дж/(моль·К) — газовая постоянная.

К реальным газам этот закон применим только при условии, что они находятся при достаточно низком давлении.

Отметим, что, несмотря на простоту понятия идеального газа, Эйнштейну теоретически удалось выделить две разновидности идеального газа (насыщенного и ненасыщенного) и сформулировать условия перехода в новое состояние, которое называется «Бозе-Эйнштейна конденсат» (БЭК). Такие свойства веществ, как сверхтекучесть и сверхпроводимость, связывают с состоянием БЭК.

3.2.2. Жидкость

Жидкостям свойственны: текучесть, поверхностное натяжение σ , низкие значения сжимаемости. Поверхностное натяжение жидкости обусловлено межмолекулярным взаимодействием частиц жидкости. Оно проявляется на границе раздела фаз «жидкость — газ». Поверхностное натяжение жидкости, в частности воды, имеет большое значение для жизнедеятельности живого организма.

Структуру жидких и твёрдых тел исследуют методами рентгеноструктурного анализа.

Структура жидкостей при комнатных температурах характеризуется некоторой упорядоченностью во взаимном расположении молекул. О внутреннем строении жидкостей говорят, что в них существует *ближний порядок*.

3.2.2.1. Агрегатные переходы

Переход твёрдого вещества в жидкое состояние называется *плавлением*, обратный процесс — *кристаллизацией*. Температура, при которой сосуществуют три состояния (фазы) вещества (твёрдое, жидкое и паробразное), называется *тройной точкой*.

Связь между изменениями температуры T и давлением p чистого вещества при фазовых переходах (плавлении, испарении, сублимации) отражает *уравнение Клаузиуса — Клапейрона*.

В случае процесса плавления *уравнение* имеет вид

$$d(\ln T_{\text{пл}})/dp = (V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}})/\Delta H_{\text{пл}}. \quad (3.2)$$

При рассмотрении плавления производная $d(\ln T)/dp$ характеризует влияние давления на температуру перехода. При плавлении энтальпия $\Delta H_{\text{пл}} > 0$, а объём может как увеличиваться, так и уменьшаться. Вещества, для которых $\Delta V < 0$, немногочисленны. Для них характерны отрицательные значения величины $d(\ln T)/dp$, т. е. при увеличении давления температура плавления понижается. К таким веществам относится вода. Вот почему лёд и снег плавятся под давлением копыт животных, полозьев саней, коньков фигуристов.

Пар, находящийся в равновесии с жидкостью или твердой фазой, называется *насыщенным*, или *равновесным*. Температурная зависимость давления насыщенного пара жидкости p связана со стандартной энтальпией парообразования ΔH° :

$$\ln(p/p_0) = -\Delta H^\circ/(R \cdot T), \quad (3.3)$$

где p_0 = постоянная величина.

В случае воды $\Delta H^\circ \cong 43$ кДж/моль; $p_0 \cong 10^{11}$ Па = 10^5 МПа.

3.2.3. Твёрдое состояние

Твёрдые тела имеют более упорядоченную структуру, чем жидкости, они обладают способностью сохранять объём и форму. Различают *кристаллические* и *аморфные* твёрдые тела.

Структура кристаллических твёрдых тел характеризуется *дальним порядком*: кристаллическая решетка, которую образуют частицы твёрдого тела (молекулы, атомы, ионы), совершающие колебательные движения, распространяется на весь объём кристалла. Расстояния между частицами и другие параметры решетки зависят от выбранного направления, что придаёт кристаллам анизотропные свойства: некоторые свойства, например теплопроводность, данного кристалла неодинаковы для разных направлений в нём. Жидкости, в отличие от твёрдых тел, изотропны, т. е. их свойства одинаковы при всех направлениях воздействия.

3.2.3.1. Типы кристаллической решетки

По характеру связи между частицами кристалла различают ковалентные, ионные, металлические и ван-дер-ваальсовы кристаллы. Последняя группа включает молекулярные кристаллы, например лёд. Это деление условно, однако типичные представители разных групп резко различаются по свойствам. Кристаллы с ионной решеткой (KF, NaCl) хорошо растворимы в воде, обладают высокой температурой плавления. Кристаллы с ковалентной связью (алмаз, карборунд) обладают высокой твёрдостью, малой летучестью.

Кристаллическую решетку металлов образуют ионы атомов металлов и слабо связанные с ними электроны, которые, переходя от одного атома к другому, образуют металлическую связь. Такие кристаллы прочны, пластичны, обладают хорошей электро- и теплопроводностью.

В кристаллах частицы (молекулы, атомы, ионы) располагаются в определённых точках (*узлах*) на строго определённых расстояниях друг от друга, образуют пространственную кристаллическую решетку, параметры которой (расстояния, углы) проявляются в форме кристаллов вещества и в результатах рентгеноструктурного анализа. Решетка кристаллов соли NaCl имеет вид простой кубической. Различают также кристаллические решетки: гранецентрированную кубическую (ГЦК), объёмноцентрированную кубическую (ОЦК), гексагональную плотную упаковку (ГПУ) и другие.

В области низких температур в кристаллах могут образовываться домены (области размером $\approx 10^{-7} \dots 10^{-4}$ м) и другие структуры, с кото-

рыми связаны явления ферро- и антиферромагнетизма, сегнето- и пьезоэлектричества, сверхпроводимости. По мере увеличения температуры амплитуда колебаний частиц твердого тела увеличивается, домены разрушаются (в точках Кюри, Нееля), возрастает число дефектов в кристаллах, накопление которых приводит к плавлению вещества при температуре плавления.

Аморфные твёрдые тела (например, стекло и т. п.) получают переохлаждением жидкостей ниже температуры стеклования. При переходе жидкости в аморфное состояние отсутствует скачок плотности. Аморфное состояние вещества метастабильно, имеет повышенную относительно кристаллического состояния внутреннюю энергию.

Промежуточное положение между кристаллами, в которых существует дальний порядок расположения, и жидкостями занимают так называемые *жидкие кристаллы*. Они обладают свойствами как жидкости (текучесть), так и твёрдого тела (анизотропия свойств). Водные растворы полипептидов, липидов, белков, ДНК образуют жидкие кристаллы в определённом интервале концентраций.

3.2.3.2. Биокристаллы. Биополимеры

В организме животного и человека в процессе жизнедеятельности реализуются газообразное, жидкое и кристаллическое состояния веществ. К биокристаллам можно отнести целый ряд структур в организме животного. Анизотропными свойствами обладают кости, которые образовались в результате деятельности костеобразующих клеток. Клетки в тканях органов и сами клетки имеют вполне определённую структуру. Толщина клеточных высокоупорядоченных мембран достигает десятков нанометров.

Полимерами называются вещества, макромолекулы которых состоят из большого числа повторяющихся звеньев и имеют относительную молекулярную массу от нескольких тысяч до миллионов. Примерами *биополимеров* являются белки, нуклеиновые кислоты, натуральный каучук. *Олигомеры* — полимеры сравнительно небольшой молекулярной массы. К олигомерам относятся, например, антибиотики, некоторые гормоны.

В качестве ветеринарных препаратов часто используются твёрдые тела. Важным параметром является чистота препарата. В процессе кристаллизации кристаллическая решетка в основном формируется из частиц одного вещества. Примеси попадают вследствие соосаждения и адсорбции на поверхности кристаллов. Препараты очищают *перекристаллизацией*.

3.3. Дисперсные системы

В растворах частицы растворенного вещества раздроблены до молекулярных размеров. Это гомогенные системы, и они весьма устойчивы. Такие системы называются *истинными* растворами или просто растворами. В истинных растворах частицы растворенных веществ не обнаруживаются ни визуально, ни с помощью микроскопа.

С этих позиций растворы по строению сходны с чистыми жидкостями.

Вместе с тем существуют *дисперсные системы* — смеси веществ, в которых частицы одного вещества, распределённого в среде другого вещества, имеют размеры больше молекулярных. Такие системы являются *гетерогенными*. Они могут расслаиваться. Рассеянный ими свет обогащён короткими волнами (синий цвет), а прошедший — длинными волнами (красный цвет). Интенсивность рассеянного света *обратно пропорциональна четвёртой степени длины волны* — закон Рэлея. Явление рассеяния света дисперсными системами называется *эффектом Тиндаля*. В зависимости от размера и агрегатного состояния частиц дисперсные системы разделяют на коллоидные системы, взвеси, суспензии, эмульсии и др. Молоко, кровь и многие другие биологические жидкости являются дисперсными системами.

3.3.1. Коллоидные системы

Коллоидные системы (коллоиды) в жидком состоянии называются *золями*, а в твёрдом — *гелями*. Коллоидные системы состоят из *дисперсной фазы* и *дисперсионной среды*. Дисперсионной средой чаще всего бывают водные растворы электролитов. Дисперсную фазу образуют *мицеллы* — электрически нейтральные частицы размером 1–100 нм. В области поверхности мицеллы располагается *диффузный слой*, который легко отделяется от остальной части мицеллы, называемой *гранулой*. Суммарный электрический заряд диффузного слоя равен заряду гранулы, но противоположен по знаку. Это обнаруживается в явлении перемещения дисперсной фазы (*электрофорез*) и дисперсионной среды (*электроосмос*) под действием электрического поля, а также в явлении возникновения разности электрических потенциалов на концах капилляра (*потенциал течения*) при течении золя в капилляре.

В центральной части *гранулы* располагается *ядро*, которое состоит из m молекул твёрдой фазы. На поверхностях ядра прочно удерживается n *потенциалопределяющих ионов* и $(n - x)$ *противоионов*, где x — число противоионов в диффузном слое мицеллы.

Наличие зарядов у гранулы и диффузного слоя обуславливает устойчивость зольей к оседанию дисперсных частиц под действием силы тяжести (*седиментации*) и укрупнению агрегатов (*коагуляции*), способствует *пептизации* — образованию коллоидных систем в процессе промывания осадков.

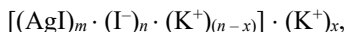
Ионный состав гранулы и диффузного слоя мицеллы зависит от целого ряда факторов, в том числе: природы поверхностей частиц твёрдой фазы, состава и концентрации электролитов в растворе, температуры и др. Наиболее важным фактором является *электролитный состав дисперсионной среды*, из которой в результате адсорбции возникают удерживаемые гранулой ионы. Рассмотрим влияние *электролитного состава дисперсионной среды* на знак заряда коллоидных частиц.

3.3.1.1. Коллоиды с отрицательным зарядом гранулы

Для приготовления коллоидной системы предварительно проводят реакцию получения осадка иодида серебра (AgI) путём взаимодействия раствора нитрата серебра (AgNO_3) и иодида калия (KI). Осадок (AgI) делят на две части.

Для приготовления коллоидной системы *с отрицательным зарядом гранулы* к осадку иодида серебра (AgI) добавляют водный раствор иодида калия (KI). Осадок растворяется.

В этом случае позицию потенциалопределяющих ионов занимают иодид-анионы (I^-), которые содержатся как в молекулах AgI, образующих частицу твёрдой фазы, так и в растворе KI. Мицелла имеет вид



где квадратными скобками выделена гранула.

Представим состав *коллоидной частицы (мицеллы)* в виде схемы, последовательно усложняя частицу. Наименьший размер имеет электрически нейтральный *агрегат* — $(\text{AgI})_m$.

Ядро — $(\text{AgI})_m \cdot (\text{I}^-)_n$, имеет наибольший (отрицательный) заряд $(-n)$.

Гранула — $[(\text{AgI})_m \cdot (\text{I}^-)_n \cdot (\text{K}^+)_{(n-x)}]$, имеет заряд $(-x)$, $x < n$.

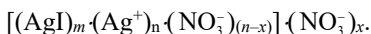
Мицелла — $[(\text{AgI})_m \cdot (\text{I}^-)_n \cdot (\text{K}^+)_{(n-x)}] \cdot (\text{K}^+)_x$ — электрически нейтральная частица.

$(\text{K}^+)_x$ — *диффузный слой*, имеет заряд $(+x)$, легко отделяется от гранулы.

3.3.1.2. Коллоиды с положительным зарядом гранулы

Для приготовления коллоидной системы с *положительным зарядом гранулы* к осадку иодида серебра (AgI) добавляют водный раствор нитрата серебра (AgNO_3). Осадок растворяется.

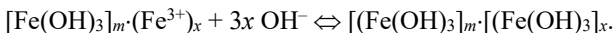
В рассматриваемом случае потенциалопределяющими ионами являются катионы Ag^+ , которые содержатся как в частицах твёрдой фазы, так и в растворе (AgNO_3). *Мицелла* имеет вид



В данном случае имеем: $(\text{AgI})_m$ — *агрегат*; $(\text{AgI})_m \cdot (\text{Ag}^+)_n$ — *ядро*, заряд $(+n)$; $[(\text{AgI})_m \cdot (\text{Ag}^+)_n \cdot (\text{NO}_3^-)_{(n-x)}]$ — *гранула*, заряд частицы $(+x)$, $x < n$; $[(\text{AgI})_m \cdot (\text{Ag}^+)_n \cdot (\text{NO}_3^-)_{(n-x)}] \cdot (\text{NO}_3^-)_x$ — *мицелла*, электрически нейтральная частица; $(\text{NO}_3^-)_x$ — легко отделяющийся от гранулы *диффузный слой*, имеет заряд $(-x)$.

3.3.1.3. Коллоиды в практике ветеринарной медицины

Одним из методов разрушения золей является прибавление к ним *электролитов-коагуляторов*. Например, если к коллоидной системе, содержащей гранулы $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m \cdot (\text{Fe}^{3+})_x$, добавить щёлочь NaOH , то ионы OH^- могут нейтрализовать положительно заряженные гранулы:



Нейтрализация электрического заряда гранулы способствует коагуляции золя. При избытке коагулятора имеется возможность перезарядки гранул, что может ускорить коагуляцию или привести к образованию и повышению устойчивости новых коллоидных частиц.

В ветеринарной медицине коллоидные системы находят широкое применение. Приготовленные *ex tempore* (тотчас) препараты, например гидроксид железа (III), принимаются внутрь. Коллоидная сера используется для лечения кожных заболеваний. Терапевтическим эффектом обладают корма в высокодисперсном состоянии, например белки, диспергированные (измельчённые) до аминокислот. Коллоидные системы используются для очистки препаратов ветеринарной медицины от примесей.

3.4. Задания для самоконтроля

1. Природа химической связи. Метод валентных связей.
2. Обменный и донорно-акцепторный механизмы образования ковалентной связи.
3. Ковалентная связь. Её разновидности и свойства.

4. Валентность атомов в стационарном и возбуждённом состояниях. Кратность связи. Сигма-связь и пи-связь.
5. Гибридизация атомных орбиталей. Примеры. Пространственная конфигурация молекул с sp -, sp^2 -, sp^3 -гибридизацией (примеры).
6. Ионная связь. Ненаправленность и ненасыщаемость ионной связи. Свойства веществ с ионным типом связи.
7. Виды межмолекулярного взаимодействия.
8. Водородная связь, её биологическая роль.

ГЛАВА 4

ВОДА. РАСТВОРЫ.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

4.1. Вода

Вода (H_2O , оксид водорода, гидроксид водорода) — наиболее распространённое соединение водорода с кислородом. Направленные ковалентные связями молекулы образуют угол $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ $104,45^\circ$. При нормальных условиях вода представляет собой прозрачную жидкость без запаха и вкуса. Значения температуры замерзания (0°C , $273,15\text{ K}$) и кипения (100°C , $373,15\text{ K}$) при нормальном атмосферном давлении воздуха ($1013,25$ гектопаскалей) являются основой температурной шкалы по Цельсию.

При замерзании вода образует лёд, снег, иней. Плотность льда ($0,917\text{ г/мл}$) меньше плотности воды (1 г/мл): лёд плавает в воде (в виде айсбергов), покрывает водоёмы, защищает их от промерзания и обеспечивает сохранность жизни водных животных в зимнее время.

Вода участвует в глобальном кругообороте вещества и энергии, является хорошим растворителем. В природных условиях всегда содержит растворённые вещества (соли, газы, органические примеси), которые создают благоприятные условия для развития в воде болезнетворных микроорганизмов. Поэтому в ветеринарной практике применяется вода, освобожденная путем перегонки от содержащихся в ней органических и неорганических примесей. Такая вода называется *перегнанной*, или *дистиллированной* (*Aqua destillata*), используется как растворитель при изготовлении лекарств. ФХ (здесь и далее ФХ и ФХI — Государственная фармакопея СССР, издания X и XI соответственно) предъявляет определенные требования к ее качеству.

Более подробные сведения по многогранным свойствам воды изложены в седьмой главе книги (см. п. 7.2.5 и 7.2.6).

4.2. Понятие о растворах

Растворами называются гомогенные системы, состоящие из растворителя, растворённого вещества и продуктов их взаимодействия. Растворы могут быть твёрдыми и жидкими. Наибольший интерес для

ветеринарных врачей представляют жидкие, преимущественно водные растворы.

На природу раствора существуют физическая и химическая точки зрения. Обе они объединяются в *физико-химическую теорию* растворов. С *физической* точки зрения процесс растворения состоит в диффузии растворённого вещества в растворителе. Для растворения вещества необходимо разрушить его структуру, а затем ионы, атомы или молекулы в зависимости от строения вещества распределяются между молекулами растворителя. Однако *Д. И. Менделеев* доказал, что процесс растворения имеет и химическую природу. На опыте он показал, что при растворении обнаруживаются *три признака химической* реакции: тепловые эффекты, изменение объёма и изменение окраски системы. При образовании раствора разрушается структура как растворяемого вещества, так и растворителя. Такие процессы сопровождаются *поглощением теплоты*. Распределяемые в среде растворителя частицы растворяемого вещества образуют нестойкие соединения с молекулами растворителя — сольваты (в общем случае) или гидраты — в случае водных растворов. Процессы сольватации и гидратации сопровождаются *выделением теплоты*. *Тепловые эффекты* наблюдаются *при растворении* таких веществ, как NaOH , H_2SO_4 . Отсюда следует правило: *при растворении серную кислоту нужно лить в воду*. Плотность кислоты больше плотности воды — выделение теплоты будет происходить на дне сосуда, а не на поверхности жидкости. В противном случае будет наблюдаться разбрызгивание. При растворении нитратов (KNO_3 , NaNO_3) происходит понижение температуры раствора.

Образование большинства растворов сопровождается *изменением объёма* системы. Так, например, при растворении спирта в воде наблюдается уменьшение объёма из-за уплотнения структуры конденсированной фазы. Это уплотнение небольшое (в случае нашего примера 0,2%), но оно всё же имеется.

Наиболее ярким признаком химической реакции является *изменение окраски* системы при образовании раствора. Так, кристаллическая соль CuSO_4 — бесцветное вещество, которое при растворении в воде окрашивается в голубой цвет. Молекулы CuSO_4 взаимодействуют с молекулами воды (гидратируются), образуя окрашенные гидраты. Пентагидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ можно выделить из раствора в кристаллическом виде. Вещества, содержащие кристаллизационную воду, называются *кристаллогидратами*.

Примеры кристаллогидратов: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — железный купорос; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — кристаллическая сода; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — гипс.

4.3. Типы растворов

По содержанию растворенного вещества растворы разделяют на насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные.

Насыщенным называется раствор, находящийся в динамическом равновесии с избытком растворяемого твёрдого вещества. Дальнейшее растворение данного вещества при данных условиях в насыщенном растворе становится невозможным. Суть образования насыщенного раствора заключается в достижении равновесия между раствором и осадком, которое с *кинетических позиций* характеризуется равенством скорости процесса растворения v_1 , т. е. перехода вещества в раствор, и скорости кристаллизации v_2 . Когда эти скорости выравниваются, устанавливается равновесие — образуется насыщенный раствор. С *термодинамических позиций* равенству скоростей $v_1 = v_2$ соответствует равенство нулю свободной энергии растворения вещества $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 0$ (где ΔH — изменение энтальпии системы в процессе растворения, в условиях насыщенного раствора $\Delta H > 0$; ΔS — изменение энтропии). Величины ΔH и ΔS связаны со структурой раствора и исходных чистых веществ. Энтропия при образовании раствора возрастает вследствие распределения частиц растворенного вещества и продуктов их взаимодействия среди частиц растворителя. Это приводит к тому, что в условиях насыщенного раствора величина $(-T \cdot \Delta S)$ компенсирует изменение энтальпии в процессе растворения ΔH .

Из биологических жидкостей примером раствора является моча. Концентрация солей в моче при температуре тела животного может достигать насыщения. Понижение температуры и другие факторы вызывают появление осадка. Образование осадков в моче, в суставных жидкостях и некоторых других системах в пределах живого организма — это уже *патология*.

Концентрация растворённого вещества, соответствующая насыщенному раствору, называется *растворимостью*. Растворимость вещества измеряется в единицах концентрации, зависит от температуры, приводится в справочниках. *Коэффициент растворимости* показывает, сколько грамм вещества растворяется в 100 г воды при данных условиях. Растворимость зависит от температуры. Её значения для разных веществ можно найти в справочниках.

Ненасыщенным называется такой раствор, содержание растворенного вещества в котором ниже растворимости этого вещества при данных условиях. Ненасыщенные стабильнее насыщенных растворов, могут иметь различные концентрации, меньшие, чем растворимость.

Пересыщенным называется раствор, в котором концентрация растворенного вещества выше, чем концентрация данного вещества в насыщенном растворе при тех же условиях. Пересыщение достигается следующим образом: растворяют вещество полностью, получая ненасыщенный раствор при повышенной температуре. Затем раствор медленно охлаждают. Свободная энергия растворения вещества для ненасыщенного раствора имеет отрицательное значение $\Delta G < 0$, для насыщенного раствора $\Delta G = 0$, а для перенасыщенного раствора $\Delta G > 0$.

Возникновение пересыщенных растворов в организме животного может иметь неприятные последствия. Вымывание частиц твердой фазы из почек, селезенки, печени животного даже в виде песочной фракции сопровождается мучительными болями. Образование твердой фазы в области суставов нарушает их функции, вызывает острые боли.

4.4. Способы выражения состава растворов

Концентрация — основная характеристика раствора. Она характеризует количественный состав раствора. *Концентрацией* называют отношение количества растворенного вещества или его массы к объему раствора.

Соответственно, концентрацию выражают в моль/л — *молярная концентрация* — или в г/л — *массовая концентрация*. Кроме того, состав раствора выражают через безразмерные относительные величины — *доли*.

Массовая доля растворенного вещества ω — отношение массы растворенного вещества m к массе раствора m_p :

$$\omega = m/m_p. \quad (4.1)$$

Массовый процент растворенного вещества C (массовая доля, выраженная в процентах) показывает, сколько грамм вещества содержится в 100 г раствора:

$$C = (m/m_p) \cdot 100, \%. \quad (4.2)$$

Молярная доля N — отношение количества вещества, т. е. числа молей растворенного вещества (n_2) или растворителя (n_1) к числу молей раствора ($n_1 + n_2$).

Молярная (молярная) доля растворённого вещества:

$$N_2 = n_2 / (n_1 + n_2), \quad (4.3)$$

молярная (молярная) доля растворителя:

$$N_1 = n_1 / (n_1 + n_2). \quad (4.4)$$

Доли растворенного вещества выражают в долях единицы или в процентах.

Молярная концентрация C_M показывает, сколько молярных масс растворённого вещества (m/M) содержится в 1 л раствора:

$$C_M = m / (M \cdot V_p) \text{ (моль/л)}. \quad (4.5)$$

В аналитической практике используется также молярная концентрация и нормальная, или эквивалентная, концентрация.

Молярная концентрация, или C_m , показывает, сколько молей (молярных масс m/M) растворённого вещества содержится в 1 кг растворителя:

$$C_m = n/m' = m / (M \cdot m') \text{ (моль/кг)}, \quad (4.6)$$

где m' — масса растворителя в кг.

Нормальная концентрация C_n показывает, сколько эквивалентных масс растворённого вещества (m/\mathcal{E}) содержится в 1 л раствора:

$$C_n = m / (\mathcal{E} \cdot V_p) \text{ (моль/л)}, \quad (4.7)$$

где \mathcal{E} — эквивалентная масса растворённого вещества.

Отметим, что для нормальной концентрации также используется обозначение (N) и размерность (экв/л), чтобы не путать с молярной концентрацией.

При приготовлении раствора кислоты эквивалентную массу находят по формуле

$$\mathcal{E} = M / (\text{чсН}), \quad (4.8)$$

чсН — основность кислоты (число катионов водорода в формуле кислоты).

В случае приготовления раствора основания

$$\mathcal{E} = M / (\text{чсОН}) \quad (4.9)$$

чсОН — кислотность основания (число гидроксид-ионов в формуле основания).

Нормальная концентрация, как и молярная концентрация, измеряется в моль/л. Обычно вместо молярной и нормальной концентрации записывают молярность и нормальность раствора соответственно.

Молярность — это безразмерная величина, численно равная молярной концентрации. Обозначается символом М. Например, раствор в воде хлорида натрия с молярной концентрацией $C_{\text{NaCl}} = 1,25$ моль/л — это 1,25 М раствор хлорида натрия; 1,25 М читается как 1,25-молярный.

Нормальность — это безразмерная величина, численно равная нормальной концентрации. Обозначается символом Н.

Существуют и другие способы выражения состава раствора. В частности, в аналитической практике определения содержания вещества в растворе используют такую характеристику, как титр.

Титр раствора Т показывает массу растворённого вещества в одном миллилитре раствора:

$$T = m/V_p \text{ (г/мл)}. \quad (4.10)$$

Титр раствора связан с нормальной концентрацией соотношением

$$T = \Xi \cdot C_n / 1000. \quad (4.11)$$

Методики экспериментального определения содержания (титра, концентрации) растворённого вещества в растворе подробно рассматриваются в курсе «Аналитическая химия». Кратко остановимся на методе количественного анализа, называемом *титрованием*. Суть его заключается в том, что неизвестную концентрацию одного вещества определяют путем проведения химической реакции его с другим веществом, концентрация которого известна.

Для этого к точно измеренному объему раствора определяемого вещества 1 медленно прибавляют небольшими порциями раствор реагента 2 и измеряют его объем, пошедший на взаимодействие с определяемым веществом. Конечную точку титрования устанавливают различными способами, например по изменению окраски индикатора. Расчеты проводят *по закону эквивалентов*.

$$(C_n)_1 \cdot V_1 = (C_n)_2 \cdot V_2, \quad (4.12)$$

где V_1 — объем раствора определяемого вещества; V_2 — объем раствора второго вещества, пошедший на титрование.

В ветеринарной практике приходится иметь дело с широким интервалом концентраций веществ в растворах. Для выражения очень малых содержаний растворимого вещества используют следующие дольные единицы: милли (м — в сокращённой записи), м — 10^{-3} ; микро, мк — 10^{-6} ; нано, н — 10^{-9} ; пико, п — 10^{-12} .

Примеры. Массовая доля — мкг/г. Молярная концентрация — ммоль/л; мкмоль/л, нмоль/л, пмоль/л; титр — мг/мл, мкг/мл, нг/мл.

Биологическая активность некоторых веществ измеряется в международных (интернациональных) единицах МЕ. В этом случае массу вещества (в мкг), соответствующую 1 МЕ этого вещества, определяют экспериментально по существующим методикам.

4.4.1. Примеры решения задач на состав растворов

Задача 1

Для 2 н. водного раствора серной кислоты вычислить титр и молярную концентрацию, а также оценить массовый процент, используя приближённое значение плотности раствора $\rho = 1$ г/мл (при более точном решении плотность раствора следует взять по справочнику или измерить, соблюдая технику безопасности).

Дано:

— растворённое вещество — кислота H_2SO_4 ;

— концентрация нормальная $C_n = 2$ н. = 2 (моль/л).

Найти: титр (Т), молярную концентрацию (C_M) и массовый процент (С).

Решение

Вычисление титра.

В данном случае известна нормальная (C_n) концентрация раствора серной кислоты H_2SO_4 . По формуле (4.7) $C_n = m/(\mathcal{E} \cdot V_p)$ (моль/л).

Титр раствора находится по формуле (4.10) $T = m/V_p$ (г/мл) и связан с нормальной концентрацией соотношением (4.11)

$$T = \mathcal{E} \cdot C_n / 1000 \text{ (г/мл)},$$

которым и следует воспользоваться.

Эквивалентная масса H_2SO_4 находится по формуле (4.8)

$$\mathcal{E} = M/(\text{числ.}),$$

где $M = (2 \cdot 1 + 32 + 4 \cdot 16) = 98$ г/моль; $\text{числ.} = 2$;

$$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = M/(\text{числ.}) = 98/2 = 49 \text{ г/моль}.$$

Подставляя полученное значение $\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ в формулу (4.11), находим титр раствора:

$$T = \mathcal{E} \cdot C_n / 1000 = 49 \cdot 2 / 1000 = 98 \cdot 10^{-3} \text{ (г/мл)}.$$

Вычисление молярной концентрации.

Молярная концентрация $C_M = m/(M \cdot V_p)$ (моль/л) находится по формуле (4.5). Сравнивая C_M и C_n , получим

$$C_M / C_n = \mathcal{E} / M = (M/(\text{числ.})) / M = 1/(\text{числ.}).$$

Откуда следуют формула и результат расчёта:

$$C_M = C_H / (\text{чсН}) = 2/2 = 1 \text{ (моль/л)}.$$

Вычисление массового процента.

В данном случае сравниваем формулу $C = (m/m_p) \cdot 100 \text{ (\%)}$ (см. (4.2)) и $C_H = m/(\text{Э} \cdot V_p)$ (моль/л), в которых масса (m_p), объём (V_p) и плотность (ρ) раствора связаны соотношением ($m_p = \rho \cdot V_p$), учитывая которое, получим формулы

$$C_H = 10 \cdot C \cdot \rho / \text{Э} \text{ (моль/л)}; C = C_H \cdot \text{Э} / (10\rho) \text{ (\%)},$$

в которых (для удобства расчётов) плотность (ρ) представлена в единицах (г/мл).

Учитывая, что $\rho = 1$ г/мл, $C_H = 2$ моль/л, $\text{Э}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 49$ г/моль, находим

$$C = C_H \cdot \text{Э} / (10\rho) = 2 \cdot 49 / (10 \cdot 1) = 9,8\%.$$

Задача 2

По условию задачи 1 найти моляльную концентрацию (C_m) и молярную (мольную) долю растворённого вещества (N_2).

Решение

Вычисление моляльной концентрации.

Из задачи 1 следует, что в массе раствора ($m_p = 1$ кг) содержится $n = 1$ моль растворённого вещества (H_2SO_4). Поскольку молярная масса ($M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$) равна 98 г/моль, то в 1 кг раствора содержится масса растворённого вещества $m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = n \cdot M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98$ г, или 0,098 кг.

Напомним, что в знаменателе формулы моляльной концентрации $C_m = n/m' = m/(M \cdot m')$ (моль/кг) (см. (4.6)) содержится масса растворителя, но не раствора, масса которого в данном случае равна 1 кг. Чтобы найти массу растворителя (m'), нужно из массы раствора ($m_p = 1$ кг) вычесть массу растворённого вещества ($m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,098$ кг).

В результате получим $m' = m_p - m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1 - 0,098 = 0,902$ кг.

$$C_m = n/m' = 1/0,902 = 1,109 \text{ (моль/кг)}.$$

Вычисление мольной доли растворённого вещества.

Мольная доля растворённого вещества (N_2) находится по формуле $N_2 = n_2/(n_1 + n_2)$ (см. (4.3)), в которой используются обозначения n_2 — число молей растворённого вещества и n_1 — число молей растворителя. В данном случае ($n_2 = 1$) — число молей H_2SO_4 .

Величина n_1 (число молей растворителя) находится по формуле, которая с учётом используемых обозначений имеет вид $n_1 = m'/M_1$, где $M_1 = 18$ г/моль — молярная масса растворителя (воды).

$$n_1 = m'/M_1 = 902 \text{ г} / (18 \text{ г/моль}) = 50,1 \text{ моль}.$$

Находим мольную долю кислоты H_2SO_4 в растворе (N_2):

$$N_2 = n_2 / (n_1 + n_2) = 1 / (50,1 + 1) = 0,0196.$$

Результат расчёта можно представить в процентах.

$$N_2 \cdot 100 = 0,0196 \cdot 100 = 1,96\%.$$

4.5. Растворы неэлектролитов

Целый ряд свойств растворов веществ, которые не образуют в растворе ионов — неэлектролитов, не зависит от природы растворенного вещества, а зависит только от его концентрации. Такие свойства растворов называются коллигативными (*от англ. colligate* — связывать, обобщать факты). Каждое из них можно использовать для определения молекулярной массы и других характеристик растворенного вещества. Коллигативные свойства растворов имеют большое значение в жизнедеятельности живого организма. Остановимся на некоторых из них.

4.5.1. Явление осмоса

Рассмотрим поведение окрашенного вещества, например перманганата калия, при растворении в воде в следующем опыте. Приготовим насыщенный раствор этого вещества в цилиндре, затем осторожно прильем поверх раствора воду. В течение нескольких дней можно наблюдать постепенное исчезновение границы раздела между жидкостями. При этом происходят окрашивание воды и просветление насыщенного раствора перманганата калия. Наблюдаемый самопроизвольный процесс переноса вещества называется *диффузией*. Это двусторонний процесс, так как молекулы воды переходят в раствор, а растворенное вещество из нижнего слоя — в воду.

Частицы растворенного вещества находятся в сольватированном (гидратированном) состоянии и имеют размеры большие, чем частицы растворителя. Поэтому если на границе раздела растворителя и раствора поместить полупроницаемую перегородку — мембрану, пропускающую только частицы растворителя, то можно наблюдать односторонний процесс диффузии растворителя в раствор. Процесс односторонней диффузии растворителя в раствор называется *осмосом*. Результатом осмоса является выравнивание концентрации растворенного вещества.

Рассмотрим некоторые эффекты, сопровождающие явление осмоса. В качестве раствора возьмем разбавленный раствор сахара. В разбавленном растворе молекулы сахара находятся далеко друг от друга. Это состояние характеризуется слабым взаимодействием частиц рас-

творенного вещества и напоминает идеальный газ. Сходство с идеальным газом проявляется в свойствах разбавленных растворов.

Для исследования осмоса воспользуемся устройством, схема которого приведена на рисунке 4.1.

Сосуд 1 с полупроницаемой мембраной в нижней части заполним разбавленным раствором сахара и поместим его в сосуд 2 с водой таким образом, чтобы плоскости поверхностей раствора и растворителя (воды) оказались на одном уровне. Полупроницаемая мембрана будет пропускать только молекулы воды и не пропускать большие гидратированные молекулы сахара, и в системе начнется процесс осмоса. По мере поступления молекул воды через мембрану в раствор сахара уровень жидкости в сосуде 1 будет повышаться, в результате в нем возникнет избыточное гидростатическое давление, определяемое разностью уровней жидкости в сосудах 1 и 2. Это давление будет препятствовать дальнейшему проникновению молекул воды в раствор сахара, и в итоге осмос прекратится — наступит равновесие.

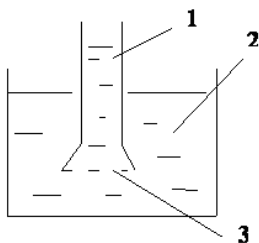


Рис. 4.1

Схема устройства для исследования осмоса:

1 — сосуд с раствором; 2 — сосуд с растворителем (H_2O); 3 — полупроницаемая мембрана.

То *противодавление, которое препятствует диффузии растворителя через полупроницаемую перегородку в раствор, называется осмотическим давлением*. В нашем случае его создает столб жидкости раствора в сосуде 1 относительно уровня жидкости в сосуде 2.

Закон Вант-Гоффа. Для разбавленных растворов неэлектролитов зависимость осмотического давления от их молярной концентрации выражается уравнением Вант-Гоффа:

$$p_{\text{осм}} = C_M \cdot R \cdot T,$$

где C_M — концентрация неэлектролита, T — температура, K ; $R = 8,31$ Дж/(моль·К) — газовая постоянная.

Молярную концентрацию можно представить в виде $C_M = m/(M \cdot V_p)$, где m и M — масса и молярная масса растворённого вещества, V_p — объём раствора, тогда получаем

$$p_{\text{осм}} = m \cdot R \cdot T/(M \cdot V_p).$$

Записанное уравнение совпадает по форме с уравнением Клапейрона — Менделеева для идеальных газов. В соответствии с этим Вант-Гофф пришел к выводу, получившему название *закона Вант-Гоффа*:

осмотическое давление разбавленного раствора равно такому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество при той же температуре, находясь в газообразном состоянии и занимая тот же объем, что и раствор.

Явление осмоса широко распространено в живой природе. Стенки растительных клеток и клеток живых организмов представляют собой полупроницаемые мембраны, через которые свободно проходят молекулы воды и почти полностью задерживаются вещества, растворенные в клеточном соке. Поэтому осмос является причиной плазмолиза (сжатия) клеток и тургора — напряженного состояния клеток, тканей и органов вследствие давления содержимого клеток на их эластичные оболочки и обратного давления оболочек на содержимое. Давление тургора у животных достигает 50–100 кПа, у растений — в 10 раз больше.

4.5.2. Давление пара над растворами неэлектролитов

Хорошо известно, что если стакан с водой не закрыть, то вся вода постепенно испарится. Если стакан закрыт крышкой, то над поверхностью воды образуется насыщенный пар. Его давление — это давление насыщенного пара над чистым растворителем p_0 . Приготовим разбавленный раствор сахара. В этом растворе поверхность (и объем) жидкости состоит из молекул воды и гидратированных молекул сахара. На поверхности раствора молекул воды меньше, чем на поверхности чистого растворителя, и, следовательно, меньшее их количество будет вылетать в единицу времени. В состоянии равновесия (испарение и обратный процесс конденсации пара) установится давление насыщенного пара растворителя над раствором p .

Закон Рауля. Французский учёный Ф. М. Рауль в 1883 г. экспериментально установил, что

при постоянной температуре относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества N :

$$(P_0 - P)/P_0 = N.$$

Это соотношение выражает закон Рауля. Растворы, для которых выполняется закон Рауля, называются идеальными.

4.5.3. Кипение и замерзание растворов неэлектролитов

Индивидуальные жидкости имеют строго определенную температуру кипения и строго определенную температуру замерзания. Так, вода при атмосферном давлении кипит при температуре 100°C , а замерзает при 0°C .

Иначе ведут себя растворы. Раствор кипит при более высокой температуре, чем растворитель, а замерзает при более низкой температуре. Рассмотрим диаграмму состояния воды и пара водного раствора нелетучего компонента (рис. 4.2).

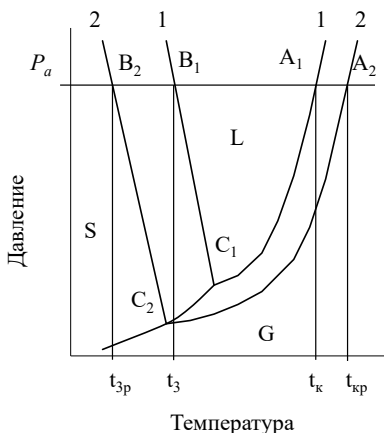


Рис. 4.2

Диаграмма состояния воды (1) и раствора нелетучего компонента (2):

t_k , t_{kp} — температуры кипения воды и раствора; t_3 , t_{3p} — температуры замерзания воды и раствора. Области: S — твёрдое вещество (лёд); L — жидкость; G — пар.

Точка C_1 на диаграмме соответствует тройной точке воды ($p = 610$ Па, $t = +0,01^\circ\text{C}$), в которой сосуществуют лёд, вода (жидкость) и пар. В атмосферных условиях вода замерзает при 0°C (точка B_1). Точ-

ка A_1 соответствует кипению воды. В этой точке давление водяного пара становится равным атмосферному P_a . Согласно закону Рауля, давление насыщенного пара над раствором при каждой температуре меньше, чем для чистого растворителя (воды). Поэтому кривая 2 (участок A_2C_2) для раствора проходит ниже кривой 1 для чистого растворителя (участок A_1C_1).

Горизонтальная линия (изобара, P_a), соответствующая атмосферному давлению, пересекает кривую для раствора в точке A_2 . Как следует из диаграммы, точка кипения раствора A_2 соответствует температуре ($t_{кр}$) большей, чем 100°C (t_k). Таким образом, раствор кипит при более высокой температуре, чем растворитель. Увеличение концентрации ведёт к дополнительному уменьшению давления насыщенного пара и к соответствующему повышению температуры кипения раствора при атмосферном давлении. Разность $\Delta t_k = t_{кр} - t_k$ называют повышением температуры кипения раствора.

При температуре замерзания (кристаллизации) жидкость находится в равновесии с твёрдой фазой. Кривая, проходящая по таким точкам, разделяет области твёрдого (S) и жидкого (L) состояний вещества (см. рис. 4.2, кривая 1, участок B_1C_1). Кривая 2 (участок B_2C_2), разделяющая области твёрдого и жидкого состояний раствора, смещена в низкотемпературную область относительно аналогичной кривой для растворителя. Точки B_1 и B_2 находятся на изобаре при атмосферном давлении (P_a). Первая соответствует температуре замерзания воды t_3 (0°C), вторая — температуре замерзания раствора ($t_{3р}$). Разность $\Delta t_3 = t_3 - t_{3р}$ называют понижением температуры замерзания раствора.

Явление понижения температуры замерзания раствора можно объяснить на основании принципа Ле-Шателье. Равновесие между твёрдой и жидкой фазами чистого растворителя в случае воды, например, можно представить в виде уравнения



Если растворить в воде некоторое количество какого-либо вещества, концентрация молекул воды в жидкой фазе понижается, равновесие нарушается. Плавление твердой фазы для достижения нового равновесия обеспечивает повышение концентрации воды в растворе. Это, в свою очередь, приводит к снижению температуры замерзания.

Следствия закона Рауля. Зависимость температуры кипения и замерзания растворов неэлектролитов от концентрации растворённого вещества экспериментально исследована Раулем. Полученные им соотношения называются следствиями закона Рауля.

Первое следствие закона Рауля. Повышение температуры кипения раствора (Δt_k) прямо пропорционально концентрации вещества в растворе:

$$\Delta t_k = E \cdot C_m,$$

где C_m — моляльная концентрация нелетучего неэлектролита; E — *эбуллиоскопическая постоянная растворителя* — величина, численно равная повышению температуры кипения раствора ($E = \Delta t_k$) при единичной концентрации неэлектролита в растворе.

Для воды $E = 0,52$ кг·К/моль. При $C_m = 1$ моль/кг водный раствор неэлектролита, например сахара, кипит при $100,52^\circ\text{C}$.

Второе следствие закона Рауля. Понижение температуры замерзания раствора (Δt_3) прямо пропорционально концентрации раствора:

$$\Delta t_3 = K \cdot C_m,$$

где K — *криоскопическая постоянная растворителя*, равная понижению температуры замерзания раствора ($K = \Delta t_3$) при единичной концентрации неэлектролита.

Для воды $K = 1,86$ кг·К/моль. При $C_m = 1$ моль/кг водный раствор неэлектролита, например сахара, замерзает при $-1,86^\circ\text{C}$.

Следствия закона Рауля используют для определения молярной массы неэлектролитов.

Явление понижения температуры замерзания раствора имеет существенное значение в жизнедеятельности растений и животных. Водные растворы, как и вода, при замерзании расширяются, что может быть причиной разрушения и гибели биологических клеток.

4.5.4. Растворимость газов в жидкостях

Каждый газ, входящий в состав смеси газов, имеет своё парциальное давление p_i . Парциальным давлением компонента газовой смеси называется то давление, которое создает этот компонент, если он один занимает весь объем, который имеет газовая смесь. При растворении смеси газов в жидкости каждый газ растворяется в количестве, пропорциональном его парциальному давлению. При этом концентрация газа в газовой фазе понижается, а в жидкой — повышается. Устанавливается равновесие, при котором при постоянной температуре парциальное давление газа пропорционально его мольной доле N в растворе (закон Генри).

$$p_i = k \cdot N, \quad (4.13)$$

где коэффициент пропорциональности k зависит от температуры.

Уравнение (4.13) может быть представлено в виде формулы

$$N = K \cdot p_i, \quad (4.14)$$

где N — мольная доля газа в насыщенном растворе, K — постоянная Генри. В этом случае (*закон Генри*): концентрация растворённого газа при данной температуре прямо пропорциональна парциальному давлению газа.

Кажущиеся отклонения от закона Генри указывают на химические превращения газа в растворе: процессы ассоциации, диссоциации, комплексообразования и другие.

Растворимость газов в водной среде играет существенную роль в животном и растительном мире. Особенно это важно для обитателей подводного мира, которые потребляют растворенный в воде кислород, выдыхая углекислый газ. Растворенный в воде диоксид углерода необходим для фотосинтеза растений и фитопланктона, в результате которого атмосферный воздух и водная среда вновь насыщаются кислородом. Растворение кислорода, углекислого газа и других газов во внутренней среде организма является неотъемлемой частью процессов метаболизма животных.

4.6. Растворы электролитов

4.6.1. Особенности свойств растворов электролитов

Электролитами называются вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток. Электролиты являются проводниками второго рода. Причины прохождения электрического тока в растворах и расплавах связаны с наличием в них ионов. К электролитам относятся вещества с ионной и ковалентной полярной связью. Электролитами являются кислоты, основания, соли.

Распад молекул растворённого вещества на ионы приводит к увеличению общего числа частиц в растворе электролита, что обуславливает существенное различие между свойствами растворов электролитов и неэлектролитов. В математических выражениях экспериментальных законов Вант-Гоффа и Рауля, связывающих свойства идеальных растворов с концентрацией растворенного вещества, особенно сти растворов электролитов учитываются множителем i , который называется *изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа* (табл. 4.1).

Осмотическое давление, понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов электролитов оказываются больше, чем для растворов неэлектролитов. Коэффициент $i > 1$,

он зависит от природы растворенного вещества и его концентрации в растворе. Для одного и того же раствора значение i одинаково во всех формулах, приведённых в таблице 4.1.

Таблица 4.1

**Сравнение математических выражений законов
для разбавленных растворов неэлектролитов и электролитов**

Закон	Формула	
	растворы неэлектролитов	растворы электролитов
Закон Вант-Гоффа	$P_{\text{осм}} = C_M \cdot R \cdot T$	$P_{\text{осм}} = i \cdot C_M \cdot R \cdot T$
Закон Рауля	$(P_0 - P)/P_0 = N$	$(P_0 - P)/P_0 = i \cdot N$
Закон Рауля, следствие 1	$\Delta t_k = E \cdot C_m$	$\Delta t_k = i \cdot E \cdot C_m$
Закон Рауля, следствие 2	$\Delta t_3 = K \cdot C_m$	$\Delta t_3 = i \cdot K \cdot C_m$

4.6.2. Теории электролитической диссоциации

В 1887 г. шведский химик Аррениус создал теорию электролитической диссоциации, которая позволила объяснить *электропроводность электролитов* и особенности свойств их растворов. *Электролитической диссоциацией* называется распад вещества в водных растворах или в расплавах на ионы.

Основные положения теории электрической диссоциации следующие.

В растворах молекулы растворенного вещества распадаются: диссоциируют на положительно и отрицательно заряженные частицы — *ионы*. На процесс диссоциации влияет *природа растворителя*. Только полярные растворители вызывают распад вещества на ионы. Примеры таких растворителей: вода, аммиак. Диполи растворителя, ориентируясь вокруг частиц растворенного вещества, разрушают кристаллическую решетку и тем самым высвобождают ионы, расположенные в узлах решеток.

Диссоциация — обратимый процесс. Наряду с распадом молекул на ионы происходит их взаимодействие — *ассоциация*:



Образующиеся в результате диссоциации ионы в растворе находятся в хаотическом движении. Если в раствор погрузить электроды и приложить к ним электрическое напряжение, то ионы, имеющие по-

ложительный электрический заряд, направляются к отрицательному электроду — катоду, соответственно, эти ионы называются *катионами*. Отрицательно заряженные частицы перемещаются к положительному электроду — аноду и, соответственно, называются *анионами*.

Ионы по своим свойствам отличаются от нейтральных атомов. Например, металлический Na при попадании в организм животного вызывает сильный ожог окружающих тканей, тогда как катионы натрия Na^+ регулируют осмотическое давление в живом организме.

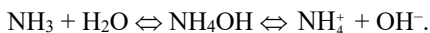
4.6.3. Классификация электролитов

Количественной характеристикой силы электролита является *степень электролитической диссоциации* α , которая равна отношению количества молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул растворённого вещества в растворе.

$$\alpha = N_{\text{дисс}} / N.$$

В зависимости от степени электролитической диссоциации все электролиты классифицируются как *сильные*, *средней силы* и *слабые*.

Если $\alpha < 5\%$, то вещества относятся к *слабым электролитам*. Не следует путать понятия «сила электролита» и «растворимость». Например, гидроксид аммония NH_4OH хорошо растворяется в воде, но плохо диссоциирует на ионы, в водном растворе находится преимущественно в молекулярном состоянии. Это ощущается и по запаху аммиачной воды, состояние которой можно представить в виде равновесия:

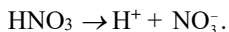


Все амфотерные гидроксиды — CH_3COOH , H_2CO_3 , вода H_2O — слабые электролиты.

Вещества, степень электролитической диссоциации которых находится в пределах $\alpha = 5\text{--}30\%$, относятся к электролитам *средней силы*. Кислоты H_3PO_4 и H_2SO_3 — электролиты средней силы.

К *сильным электролитам* относят вещества, степень электролитической диссоциации которых больше 30%. Сильными электролитами являются многие неорганические соли, некоторые кислоты, например H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , HClO_4 , основания, например NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Свойства растворов сильных электролитов преимущественно определяются ионной формой частиц, поэтому диссоциацию сильных электролитов можно представить как односторонний процесс (полный распад вещества на ионы). Например:



На самом деле в растворе существует равновесие, характеризующееся равенством скоростей химических реакций диссоциации (v_1) и ассоциации (v_2). Следствием этого является несовпадение расчётной концентрации C_M электролита в растворе с действующей концентрацией, или *активностью*, a .

$$a = f \cdot C_M,$$

где f — коэффициент активности.

Для очень разбавленных растворов коэффициент активности можно найти по формуле Дебая — Хюккеля:

$$\lg f \approx -0,5 \cdot z^2 \cdot I^{1/2},$$

где z — заряд иона; I — ионная сила раствора:

$$I = 0,5 \cdot \sum C_{M(i)} \cdot z_i^2,$$

где $C_{M(i)}$ — молярная концентрация i -го иона, z_i — заряд иона.

Ионная сила крови животных $I \approx 0,15$ моль/л.

Коэффициент активности зависит как от природы электролита, так и от концентрации. Явление ассоциации уменьшает, а явление гидратации повышает коэффициент активности растворённого электролита. Частицы растворённого вещества в растворе находятся в гидратированном состоянии. Это может означать, что молекулы воды в гидратной оболочке сильнее взаимодействуют с частицами растворённого вещества, чем с молекулами воды в объёме жидкости. В концентрированных растворах все молекулы воды оказываются в гидратных оболочках, что приводит к увеличению коэффициентов активности растворённого вещества. Отмеченные явления можно оценить также с помощью такой характеристики, как *степень электролитической диссоциации*, которая применительно к сильным электролитам называется *кажущейся*.

4.6.4. Связь между изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа и степенью диссоциации

Эффекты межчастичных взаимодействий в растворах электролитов отражает изотонический коэффициент Вант-Гоффа i . Установим связь между этим коэффициентом и степенью электролитической диссоциации α .

Изотонический коэффициент i можно представить в виде отношения числа частиц растворенного электролита β к полному числу молекул растворенного вещества N :

$$i = \beta/N.$$

Число частиц растворённого электролита β состоит из $N(1 - \alpha)$ недиссоциированных молекул и из $N \cdot \alpha \cdot n$ образовавшихся ионов, где n — число ионов, на которое распадается одна молекула электролита, т. е.

$$\beta = N(1 - \alpha) + N \cdot \alpha \cdot n = N(1 - \alpha + \alpha \cdot n) = N(1 + \alpha(n - 1)).$$

Таким образом, соотношение, связывающее изотонический коэффициент i , кажущуюся степень диссоциации электролита α и число ионов, на которое распадается молекула электролита в разбавленном растворе n , может быть представлено в виде:

$$i = \beta/N = 1 + \alpha(n - 1);$$

$$\alpha = (i - 1)/(n - 1).$$

Из полученной формулы следует, что изотонический коэффициент i не может быть меньше 1 и больше величины n : $1 < i < n$.

4.6.5. Электролитическая диссоциация слабых электролитов

4.6.5.1. Константа диссоциации слабых электролитов

Диссоциация слабого электролита — обратимый процесс. Например, уравнение диссоциации азотистой кислоты записывается в виде



В растворе слабого электролита существует химическое равновесие между молекулярной и ионной формами вещества. Количественной характеристикой любого химического равновесия является константа равновесия, которая по отношению к процессу электролитической диссоциации называется *константой диссоциации*:

$$K_d = [\text{H}^+] \cdot [\text{NO}_2^-]/[\text{HNO}_2].$$

Для хорошо растворимых сильных электролитов характеризовать диссоциацию с помощью константы диссоциации не имеет смысла, так как при полном распаде молекул на ионы эта величина будет стремиться к бесконечным значениям. По отношению к малорастворимым сильным электролитам константу равновесия используют для оценки растворимости вещества.

4.6.5.2. Закон разведения Оствальда

Константа диссоциации связана со степенью диссоциации — другой количественной характеристикой слабого электролита. Эту связь установил Оствальд при исследовании свойств разбавленных растворов электролитов. Для вывода соотношения Оствальда воспользуемся уравнением диссоциации азотистой кислоты.

Молярная концентрация кислоты в растворе C_M . В условиях равновесия при степени электролитической диссоциации α концентрация распавшихся на ионы молекул составит $\alpha \cdot C_M$. В нашем примере такую концентрацию будут иметь катионы H^+ и анионы NO_2^- . В условиях равновесия концентрация частиц кислоты, оставшихся в молекулярном виде, будет равна $(C_M - \alpha \cdot C_M) = (1 - \alpha) \cdot C_M$.

Подставляя указанные равновесные концентрации продуктов диссоциации и молекул в выражение для константы диссоциации, получим

$$K_d = \alpha \cdot C_M \cdot \alpha \cdot C_M / ((1 - \alpha) \cdot C_M) = \alpha^2 \cdot C_M / (1 - \alpha).$$

Для слабых электролитов $\alpha \ll 1$, $K_d \cong \alpha^2 \cdot C_M$, откуда

$$\alpha \cong (K_d / C_M)^{1/2}.$$

Полученная формула называется *законом разведения Оствальда*. Из этого закона следует, что при разбавлении раствора слабого электролита степень его диссоциации увеличивается. Это подтверждается экспериментально. Например, безводная («ледяная») уксусная кислота не проводит электрический ток, разбавленная кислота обладает электрической проводимостью.

4.6.5.3. Смещение равновесия слабого электролита

Для данного растворенного вещества степень электрической диссоциации помимо концентрации зависит от природы растворителя, температуры, присутствия в растворе других электролитов, влияющих на равновесие слабого электролита. Влияние этих факторов на процесс диссоциации подчиняется *принципу Ле Шателье*, который формулируется так (см. п. 6.6): *если на химическую систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие смещается в направлении, уменьшающем оказанное воздействие*.

Влияние природы растворителя может быть связано с диэлектрической проницаемостью растворителя, которая, например, для воды в 80 раз превосходит диэлектрическую проницаемость вакуума. Переход ионов из кристаллического состояния в разбавленный раствор со-

проводится уменьшением энергии электростатического притяжения в 80 раз только за счет высокой диэлектрической проницаемости воды.

Повышение температуры раствора приводит к увеличению степени диссоциации слабых электролитов. Например, диссоциация воды на ионы является эндотермическим процессом:



поэтому с ростом температуры равновесие (в полном согласии с принципом Ле Шателье) смещается в сторону ионной формы воды, степень диссоциации увеличивается.

Влияние *посторонних веществ* на степень диссоциации слабого электролита зависит от природы вводимых ионов. Здесь можно выделить два случая: присутствие либо *одноименных*, либо *связывающих* ионов.

4.6.5.3.1. Влияние одноименных ионов

Изменение концентрации одного из ионов, образующихся при диссоциации данного слабого электролита, согласно принципу Ле Шателье смещает положение равновесия. Если в систему вводятся *одноименные* ионы, т. е. увеличивается концентрация одного из образующихся при диссоциации ионов, то равновесие смещается в сторону недиссоциированных молекул этого электролита. Степень диссоциации слабого электролита уменьшается.

Пример. Слабым электролитом является гидроксид аммония



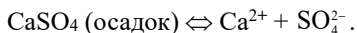
Добавим к раствору гидроксида аммония сильную щелочь



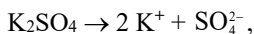
Это приводит к повышению концентрации гидроксид-ионов, которые являются продуктом диссоциации слабого электролита гидроксида аммония NH_4OH . Следовательно, в соответствии с принципом Ле Шателье равновесие диссоциации гидроксида аммония должно сместиться в сторону молекулярной формы. Этот вывод подтверждается появлением запаха аммиака при добавлении к раствору гидроксида аммония щелочи:



Аналогично нарушается равновесие и в случае малорастворимых соединений, например в растворе сульфата кальция:



Если ввести в эту систему хорошо растворимую соль (например K_2SO_4), содержащую сульфат-анион:



то по принципу Ле-Шателье концентрация продуктов диссоциации сульфата кальция (т. е. ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-}) в растворе будет уменьшаться. Таким образом, *растворимость малорастворимого электролита* уменьшается при введении *одноименных ионов*. Исключением является случай образования комплексных соединений, ведущих к растворению осадка. Например, осадок BaSO_4 растворяется в концентрированной серной кислоте, что применяют в производстве сульфата бария, используемого в практике ветеринарной медицины.

4.6.5.3.2. Влияние связывающих ионов

Если в раствор слабого электролита вводятся *связывающие* ионы, то происходит связывание одного из продуктов диссоциации слабого электролита, что приводит к смещению равновесия диссоциации этого вещества в сторону ионной формы. Степень диссоциации слабого электролита увеличивается.

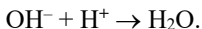
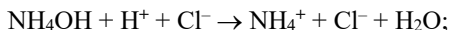
Пример. Раствор слабого электролита гидроксида аммония окрашивает полоску индикаторной лакмусовой бумаги в синий цвет вследствие образования гидроксид-ионов в обратимой реакции:



Добавим к раствору гидроксида аммония кислоту:



Происходит реакция нейтрализации, в результате которой связываются гидроксид-ионы:

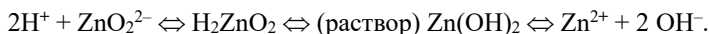
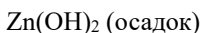


Равновесие диссоциации гидроксида аммония смещается в сторону ионной формы, *степень диссоциации NH_4OH увеличивается*.

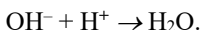
4.6.5.3.3. Диссоциация амфотерных гидроксидов

Особым случаем является смещение равновесия диссоциации амфотерных гидроксидов. Такие электролиты могут находиться в осадке и в растворе в виде молекул и диссоциировать по типу кислоты и ос-

нования. Например, слабым электролитом является гидроксид цинка. Его диссоциацию можно представить в виде схемы:



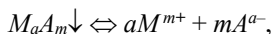
Добавление кислоты или щелочи вызывает растворение осадка, так как и в том, и в другом случае связываются ионы OH^- или H^+ , что приводит к образованию слабого электролита H_2O :



В первом случае равновесие диссоциации смещается в сторону ионной формы основания (вправо), во втором — в сторону ионной формы кислоты (влево).

4.6.6. Производство растворимости электролитов

В отличие от слабых электролитов, растворение сильных электролитов сопровождается электролитической диссоциацией при любой концентрации раствора. В насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита между твёрдой фазой и раствором устанавливается равновесие



которому соответствует константа равновесия

$$K_p = [M^{m+}]^a \cdot [A^{a-}]^m / [M_a A_m].$$

Знаменатель полученной формулы представлен равновесной концентрацией вещества в твёрдой фазе, которая является постоянной величиной при данной температуре. Отсюда и числитель правой части приведенного уравнения тоже есть величина постоянная и называется *произведением растворимости* (ПР).

$$\text{ПР} = [M^{m+}]^a \cdot [A^{a-}]^m.$$

Для хорошо растворимых сильных электролитов в выражении произведения растворимости вместо молярных концентраций ионов записывают активности ионов.

Отрицательный десятичный логарифм произведения растворимости называется *показателем произведения растворимости*, обозначается как $p\text{ПР}$:

$$p\text{ПР} = -\lg (\text{ПР}).$$

В ветеринарной медицине приходится иметь дело не только с определением концентраций сложных веществ, но и анализировать содержание химических элементов в тканях организма животного. Для этих целей в качестве растворимости можно использовать молярную концентрацию электролита в насыщенном растворе (s , моль/л). Подстановкой равновесной концентрации катионов $[M^{m+}] = a \cdot s$ и анионов $[A^{a-}] = m \cdot s$ в формулу произведения растворимости получим

$$\text{ПР} = (a^a \cdot m^m) \cdot s^{(a+m)}.$$

Откуда

$$s = (\text{ПР}/(a^a \cdot m^m))^{1/(a+m)}.$$

Таблица 4.2

Показатель произведения растворимости $\rho\text{ПР}$, растворимость s некоторых гидроксидов металлов и содержание элемента в водном растворе C при $t = 18-25^\circ\text{C}$

Элемент	Гидроксид (оксид)	$\rho\text{ПР}$	s , моль/л	C , мг/л
Mn	Mn(OH) ₄	56	$2,1 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
Fe	Fe(OH) ₃	37,2	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
Hg	HgO	25,5	$3 \cdot 10^{-9}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$
Cr	Cr(OH) ₃	30,2	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$
Cu	Cu(OH) ₂	19,7	$3 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Ni	Ni(OH) ₂	17,2	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-2}$
Zn	Zn(OH) ₂	16,9	$1,5 \cdot 10^{-6}$	0,1
Pb	Pb(OH) ₂	15,3	$5 \cdot 10^{-6}$	1,0
Cd	Cd(OH) ₂	13,7	$1,7 \cdot 10^{-5}$	1,9

Рассмотрим примеры перехода от молярной концентрации электролита к содержанию элемента.

Пример. Произведение растворимости фосфата свинца (II) $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ равно

$$\text{ПР}_{\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Pb}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = 7,9 \cdot 10^{-43}.$$

Молярная концентрация электролита при фиксированной температуре составляет

$$s = (\text{ПР}/(a^a \cdot m^m))^{1/(a+m)} = (7,9 \cdot 10^{-43} / (3^3 \cdot 2^2))^{1/(3+2)} = 1,49 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}.$$

Содержание элемента Pb в растворе составит

$$C_{\text{Pb}} = a \cdot s \cdot A \cdot 10^3 = 3 \cdot 1,49 \cdot 10^{-9} \cdot 207,2 \cdot 10^3 = 9,3 \cdot 10^{-4} \text{ мг/л},$$

где A — молярная масса атомов свинца, г/моль.

Растворимости гидроксидов некоторых металлов, применяемых в ветеринарной практике, приведены в таблице 4.2.

4.6.7. Диссоциация воды. Показатель pH

Вода является слабым электролитом, в незначительной степени она диссоциирует на ионы:



Запишем выражение константы диссоциации воды:

$$K_d = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}].$$

При температуре 25°C K_d имеет значение $1,8 \cdot 10^{-16}$ моль/л. Концентрация молекул воды в чистой воде составляет

$$[\text{H}_2\text{O}] = m/(M \cdot V) = (1 \text{ кг})/(18 \cdot 10^{-3} \text{ (кг/моль)} \cdot 1 \text{ л}) = 55,5 \text{ моль/л}.$$

Поскольку концентрация воды мало меняется при диссоциации, ее можно считать постоянной величиной и включить в *константу воды* K_v :

$$K_v = K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-].$$

Произведение молярных концентраций ионов H^+ и OH^- называют *ионным произведением воды*.

Ионное произведение воды при постоянной температуре — величина постоянная, она увеличивается при повышении температуры. При температуре 25°C величина K_v имеет значение

$$K_v = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ (моль/л)}^2.$$

Поскольку в чистой воде концентрации катионов водорода и гидроксид-ионов совпадают, то из ионного произведения можно определить концентрации этих ионов:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = (K_v)^{1/2} = (1 \cdot 10^{-14})^{1/2} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

Из-за неудобств в использовании столь малых величин (10^{-7}) ввели характеристику концентрации вещества — *показатель концентрации вещества*, (pB), который выражается *десятичным логарифмом молярной концентрации вещества, взятым с обратным знаком*:

$$\text{pB} = -\lg [\text{B}].$$

Концентрации $[\text{H}^+]$ соответствует показатель $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$: *десятичный логарифм молярной концентрации катионов водорода, взятый с обратным знаком ($-\lg[\text{H}^+]$), называется водородным показателем pH*.

Например, если концентрация катионов водорода в воде при 25°C равна $[H^+] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л, то показатель концентрации катионов водорода (pH) составляет

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(1 \cdot 10^{-7}) = 7.$$

Аналогичным образом находится показатель концентрации гидроксид-ионов: если $[OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л, то

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg(1 \cdot 10^{-7}) = 7.$$

Если концентрация ионов Cl^- равна $[Cl^-] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, то показатель концентрации хлорид-ионов составляет

$$pCl = -\lg[Cl^-] = -\lg(1 \cdot 10^{-3}) = 3.$$

4.6.7.1. Показатели концентраций. Применение в ветеринарии

Показатели концентраций широко используются в практике ветеринарной медицины. Это связано с тем, что концентрации многих веществ, в том числе микроэлементов, в организме животного и человека имеют низкие значения.

Удобство использования показателей концентрации состоит в простоте выражения концентрации вещества. Так, если показатель концентрации вещества равен pB, то концентрация вещества находится по формуле

$$[B] = 10^{-pB}, \text{ моль/л.}$$

Пример. Показатель концентрации катионов натрия (pNa) в растворе равен 2. В этом случае концентрация катионов Na^+ составляет $[Na^+] = 10^{-pNa} = 10^{-2}$, моль/л.

Для воды при температуре 25°C сумма показателей концентрации pH и pOH равна 14:

$$pH + pOH = 14.$$

Эта сумма уменьшается по мере повышения температуры. Несмотря на это, формулу используют для приближенных расчётов характеристик воды и водных растворов при различных температурах, в том числе при температурах гомеостаза.

Величина pH используется для оценки кислотности, нейтральности или основности водных растворов: в нейтральной среде $pH = 7$, в кислой среде $pH < 7$, в щелочной среде $pH > 7$.

Для приближенной оценки pH используют кислотно-основные индикаторы вещества, которые резко изменяют свою окраску в определенной области pH.

Показатель pH является важной характеристикой среды. С этой характеристикой связаны многие биологические процессы в живом организме. В организмах животных имеются специальные механизмы, поддерживающие постоянство pH крови и других тканей и биологических жидкостей.

В связи с этим остановимся более подробно на соотношениях, необходимых для расчётов показателя pH растворов кислот и щелочей.

Молярная концентрация катионов водорода $[H^+]$ связана с нормальной концентрацией (N_k) и степенью диссоциации (α) кислоты соотношением

$$[H^+] = \alpha \cdot N_k.$$

Аналогичный вид имеет формула связи молярной концентрации гидроксид-ионов $[OH^-]$ с нормальной концентрацией ($N_{щ}$) и степенью диссоциации (α) щелочи:

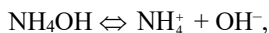
$$[OH^-] = \alpha \cdot N_{щ}.$$

Задача

Найти показатель pH раствора NH_4OH , имеющего нормальную концентрацию $N_{щ} = 0,1$ экв/л и степень электролитической диссоциации $\alpha = 0,001$.

Решение

В водном растворе NH_4OH протекает обратимая реакция электролитической диссоциации с образованием гидроксид-ионов



поэтому воспользуемся формулой

$$pH = 14 - pOH.$$

Величину pOH найдём, используя формулу $[OH^-] = \alpha \cdot N_{щ}$ для оценки молярной концентрации гидроксид-ионов:

$$[OH^-] = \alpha \cdot N_{щ} = 0,001 \cdot 0,1 = 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg(10^{-4}) = 4.$$

Далее находим величину pH:

$$pH = 14 - pOH = 14 - 4 = 10.$$

Результат расчёта pH = 10. Среда щелочная (pH > 7).

Обозначение молярности (M) удобно использовать для молярной концентрации раствора (M , моль/л), например в формулах для расчётов $[H^+]$ и $[OH^-]$ в растворах кислот и оснований.

Формула, связывающая молярную концентрацию катионов водорода $[H^+]$ с молярной концентрацией кислоты (M_k , моль/л), основностью (чсН) и степенью диссоциации (α), имеет вид

$$[H^+] = \alpha \cdot (\text{чсН}) \cdot M_k.$$

Молярная концентрация гидроксид-ионов $[OH^-]$ связана с молярной концентрацией щелочи ($M_{щ}$, моль/л), кислотностью (чсОН) и степенью диссоциации (α) формулой

$$[OH^-] = \alpha \cdot (\text{чсОН}) \cdot M_{щ}.$$

4.6.8. Буферные системы

Организм животного поддерживает постоянство рН в различных биологических жидкостях с помощью *буферных систем*. *Буферными системами* называются растворы, рН которых слабо изменяется при разбавлении раствора или при некотором (небольшом) добавлении кислот или щелочей.

В качестве примера рассмотрим *ацетатный буферный раствор*. Он состоит из смеси растворов уксусной кислоты CH_3COOH и её соли ацетата натрия CH_3COONa (концентрации 0,1 моль/л). Уксусная кислота CH_3COOH — слабый электролит. Константа ее диссоциации равна

$$K_d = [H^+] \cdot [CH_3COO^-] / [CH_3COOH].$$

Отсюда концентрация катионов водорода

$$[H^+] = K_d \cdot [CH_3COOH] / [CH_3COO^-].$$

Присутствие ацетата натрия CH_3COONa — сильного электролита — настолько увеличивает концентрацию ионов $[CH_3COO^-]$, что диссоциация самой кислоты подавляется практически полностью. Концентрация ацетат-аниона равна концентрации соли $[CH_3COO^-] = C_c$. Если C_k — концентрация кислоты, то

$$[H^+] = K_d \cdot C_k / C_c.$$

Логарифмируя последнее выражение и переходя к показателям рН и $pK = -\lg K_d$, получим

$$pH = pK - \lg(C_k / C_c).$$

Таким образом, используя простые соотношения, можно рассчитать рН среды. Для ацетатного буфера значение рН равно 4,73.

В живых организмах имеются карбонатная, фосфатная и другие буферные системы.

4.6.9. Гидролиз солей

Гидролизом соли называется обменная реакция соли с водой, сопровождающаяся образованием слабых электролитов и изменением pH среды. В большинстве случаев это обратимая реакция. Гидролиз является реакцией, обратной нейтрализации — взаимодействию кислот с основаниями. Гидролиз — эндотермический процесс, поэтому он усиливается с повышением температуры.

Возможность и характер протекания гидролиза определяется природой соли. Гидролизу подвергаются соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием, слабым основанием и сильной кислотой, слабой кислотой и слабым основанием. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются, так как в этом случае не образуются слабые электролиты.

Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием, рассмотрим на примере нитрита натрия NaNO_2 . В воде молекулы NaNO_2 диссоциируют на ионы:



Следующая стадия — взаимодействие нитрит-ионов NO_2^- с водой:



Данная запись показывает, что гидролизу подвергается анион слабой кислоты. В этом случае говорят, что гидролиз идет по аниону слабой кислоты.

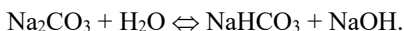
В результате рассматриваемой реакции образуется слабая малодиссоциирующая кислота, а раствор приобретает щелочную реакцию (ионы OH^-).

Если соль образована многоосновной слабой кислотой, то гидролиз идет ступенчато. В первой ступени образуется кислая соль. Последующие ступени могут протекать при нагревании и разбавлении раствора.

Уравнения гидролиза могут быть представлены в молекулярной, полной ионной и сокращенной ионной форме.

Пример. Гидролиз соли Na_2CO_3 .

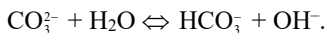
Соль образована сильным основанием NaOH и слабой двухосновной угольной кислотой. Реакция протекает обратимо в две ступени. В первой ступени образуются кислая соль NaHCO_3 и щелочь NaOH , среда щелочная ($\text{pH} > 7$).



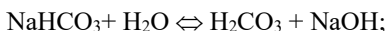
В ионной форме уравнение записывается так:



Сокращенная ионная форма:

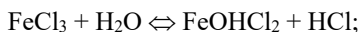


Для успешного протекания второй ступени гидролиза требуется нагревание или разбавление раствора, поскольку на этой стадии реакция протекает в условиях щелочной среды, образовавшейся на первой ступени гидролиза. Гидролизу подвергается кислая соль NaHCO_3 . Продуктами являются слабая угольная кислота H_2CO_3 и щелочь NaOH :

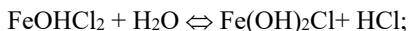


Пример. Гидролиз соли FeCl_3 .

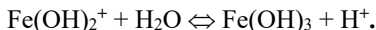
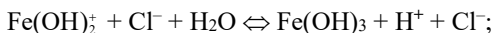
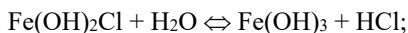
Соль образована слабым основанием трёхвалентного металла $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и сильной кислотой HCl . Реакция протекает обратимо в три ступени. В первой ступени образуется основная соль $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2$ и кислота HCl , среда кислая ($\text{pH} < 7$):



Для реализации второй ступени гидролиза требуется *нагревание* или разбавление раствора, так как кислая среда, образовавшаяся на первой ступени гидролиза, препятствует дальнейшему протеканию реакции гидролиза соли. Во второй ступени гидролизу подвергается основная соль FeOHCl_2 . Продуктами являются основная соль $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$ и кислота HCl ($\text{pH} < 7$):



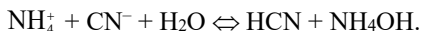
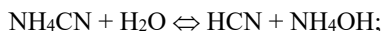
Без нагревания и разбавления раствора третья ступень гидролиза не протекает из-за высокой концентрации кислоты, образовавшейся на первых двух ступенях гидролиза. В третьей ступени подвергается гидролизу основная соль $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$. Продуктами являются слабое основание $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и кислота HCl ($\text{pH} < 7$):



Соли, образованные катионом слабого основания и анионом слабой кислоты, гидролизуются по катиону и аниону. Растворы таких солей имеют слабокислую или слабощелочную реакцию в зависимости от того, какой ион гидролизуются в большей степени.

Пример. Гидролиз соли NH_4CN .

Соль образована слабой кислотой HCN и слабым основанием NH_4OH . Уравнения гидролиза имеют вид:



4.6.9.1. Количественные характеристики гидролиза

Количественно гидролиз характеризуют *константой гидролиза* $K_{\text{г}}$, которая является константой равновесия данной реакции.

При гидролизе первых двух типов соли (соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием, и наоборот) один из продуктов реакции является сильным электролитом, поэтому в сокращенном ионном уравнении реагирующая соль должна быть представлена одним из ионов:



При гидролизе третьего типа соли оба иона соли участвуют в реакции и оба продукта реакции являются слабыми электролитами:



Пусть $[\text{H}_2\text{O}]$, $C_{\text{с}}$, $C_{\text{к}}$, $C_{\text{о}}$ — равновесные молярные концентрации воды, иона соли, кислоты и основания, соответственно. Константа равновесия, соответствующая уравнению (4.15), имеет вид

$$K_{\text{г}} = C_{\text{к}} \cdot C_{\text{о}} / (C_{\text{с}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]) = K_{\text{г}} / [\text{H}_2\text{O}].$$

Учитывая, что концентрация воды $[H_2O]$ — практически постоянная величина, можно записать:

$$K_r = K_p \cdot [H_2O] = C_k \cdot C_o / C_c. \quad (4.17)$$

Эта формула выражает константу гидролиза K_r , которая характеризует способность соли к гидролизу.

Уравнению (4.16) соответствуют константа равновесия

$$K_p = C_k \cdot C_o / (C_c^2 \cdot [H_2O]) = K_r / [H_2O]$$

и константа гидролиза

$$K_r = K_p \cdot [H_2O] = C_k \cdot C_o / C_c^2. \quad (4.18)$$

В результате гидролиза соли из слабой кислоты и сильного основания образуется слабая кислота HA и сильное основание. Основание полностью диссоциирует, поэтому равновесной концентрации основания соответствуют равенства

$$C_o = [OH^-] = K_b / [H^+], \quad (4.19)$$

где $K_b = [H^+][OH^-]$ — ионное произведение воды.

Концентрация аниона A^- равна равновесной концентрации иона соли C_c , а отношение C_k / C_c связано с константой диссоциации кислоты (K_k) выражением

$$C_k / C_c = [H^+] / K_k. \quad (4.20)$$

Подстановкой формул (4.19) и (4.20) в (4.17) получим

$$K_r = K_b / K_k. \quad (4.21)$$

Таким образом, константа гидролиза соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием, обратно пропорциональна константе диссоциации кислоты.

При гидролизе соли из слабого основания и сильной кислоты образуется слабое основание MOH и сильная кислота. В этом случае

$$C_o / C_c = [OH^-] / K_o, \quad C_k = [H^+] = K_a / [OH^-].$$

Следовательно, константа гидролиза обратно пропорциональна константе диссоциации основания:

$$K_r = K_b / K_o. \quad (4.22)$$

При гидролизе соли из слабой кислоты и слабого основания образуются слабая кислота и слабое основание. Подстановка их концентраций

$$C_k = C_c \cdot [H^+] / K_k; \quad C_o = C_c \cdot [OH^-] / K_o$$

в уравнение (4.18) даёт выражение

$$K_{\Gamma} = K_{\text{в}} / (K_{\text{к}} \cdot K_{\text{о}}). \quad (4.23)$$

Для солей этого типа константа гидролиза обратно пропорциональна произведению констант диссоциации кислоты и основания.

Возможность протекания химической реакции гидролиза солей во внутренней среде организма следует учитывать при терапии животных. Например, щелочная среда крови способствует гидролизу солей, в состав которых входят слабые основания многовалентных металлов (*p*- и *d*-элементов). Основные соли и гидроксиды таких металлов труднорастворимы (см. табл. 4.2.). Образование осадков (например, при случайном введении в кровь растворов таких солей) может привести к закупорке кровеносных сосудов, что может быть одной из причин летального исхода.

4.7. Задания для самоконтроля

Решите следующие задачи.

1. Сколько граммов соли и воды потребуется для приготовления 500 г 25%-ного раствора сульфата калия?

2. В мерную колбу на 500 мл внесли 560 мг KOH и добавили воду до метки. Каковы нормальность и титр полученного раствора?

3. Сколько мл 11 н. раствора концентрированной соляной кислоты требуется для приготовления 2 литров 0,1 н. раствора разбавленной HCl?

4. Вычислить pH 0,1 н. раствора HCl ($\alpha = 1$).

5. Найти нормальную концентрацию раствора H₂SO₄, если pH = 2, $\alpha = 1$.

6. Отметить соли, подверженные гидролизу: CuSO₄, Na₂CO₃, FeCl₃, K₂SO₄, NH₄NO₂, KCl.

7. Написать уравнение гидролиза солей: Na₂S, ZnCl₂, NH₄NO₃, Cu(NO₃)₂, Al₂(SO₄)₃. Указать среду растворов.

ГЛАВА 5

КЛАССИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ СВОЙСТВА

5.1. Основы химической номенклатуры

Химическая номенклатура включает формулы и названия химических веществ. В основу химической номенклатуры неорганических соединений положен состав вещества. Современная химическая номенклатура отражает степень окисления и некоторые другие особенности свойств атомов и их связей в химических соединениях.

5.1.1. Оксиды и гидроксиды

5.1.1.1. Классификация и свойства оксидов

Напомним, что оксиды элементов классифицируются как *не образующие соли* и *солеобразующие*.

Оксиды, *не образующие соли*, соответствуют элементам, расположенным в верхних рядах таблицы Д. И. Менделеева. Их легко запомнить: H_2O , N_2O , CO , SiO , NO , SO .

Солеобразующие оксиды могут иметь кислотный, основной и амфотерный характер. Оксидам данного класса соответствуют кислоты, основания и амфотерные гидроксиды. *Солеобразующие оксиды* могут взаимодействовать между собой, с кислотами, основаниями и амфотерными гидроксидами. В результате таких взаимодействий образуются соли.

Элементы, образующие *основные оксиды*, сосредоточены в левой и нижней части таблицы Д. И. Менделеева. Примерами основных оксидов являются оксиды *s*-элементов первой группы (Li_2O , Na_2O , K_2O и др.) и нижней части второй — MgO , CaO , SrO , BaO , RaO .

Элементы, оксиды которых имеют *кислотный характер*, сосредоточены в правой и верхней части таблицы Д. И. Менделеева. Примерами типичных кислотных оксидов являются оксиды *p*-элементов группы 7 и *солеобразующие оксиды* группы 6.

Кислотные оксиды — *солеобразующие оксиды* неметаллов или переходных металлов в высоких степенях окисления (от +5 до +7). У всех кислотных оксидов есть соответствующая кислородсодержащая кислота.

Элементы, образующие *амфотерные оксиды*, сосредоточены преимущественно в центре таблицы Д. И. Менделеева. Примерами типичных оксидов с амфотерными свойствами являются: BeO , ZnO , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , GeO , SnO , PbO , GeO_2 , SnO_2 , PbO_2 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO_2 .

Напомним также, что амфотерность оксидов можно обнаружить по **правилу** усиления кислотных свойств оксидов элемента по мере увеличения степени окисления элемента.

Примеры: оксиды As_2O_3 и Sb_2O_3 — амфотерные, тогда как As_2O_5 и Sb_2O_5 — кислотные. Оксид CrO — основной, Cr_2O_3 — амфотерный, CrO_3 — кислотный; MnO — основной, MnO_2 — амфотерный, MnO_3 и Mn_2O_7 проявляют кислотные свойства.

Некоторые оксиды проявляют *амфотерные* свойства только *при высоких температурах*. Примером является Fe_2O_3 , который при высоких температурах образует соли с металлами и в таком виде может попасть в организм животного.

5.1.1.2. Классификация и свойства гидроксидов

Гидроксиды — неорганические соединения, содержащие в составе гидроксид-анион OH^- . Термин «гидроксиды» часто применяют только по отношению к *основным* и *амфотерным* гидроксидам.

5.1.1.2.1. Свойства оснований

В общей и неорганической химии *основаниями* или *основными гидроксидами* называются сложные вещества, при диссоциации которых в водных растворах отщепляется только один вид анионов — *гидроксид-ионы* OH^- . *Растворимые основания* называются *щелочами*. Щелочами являются гидроксиды аммония, щелочных и щёлочноземельных металлов.

Известны гидроксиды большинства химических элементов, некоторые из которых встречаются в природе в виде минералов.

Силу основания элемента можно оценить по химическим свойствам, электролитической диссоциации и электропроводимости растворов.

Свойства оснований связаны со строением электронной оболочки атома элемента, образующего гидроксид.

Примерами *сильных оснований* являются гидроксиды *s*-элементов первой группы и некоторых (Ca , Sr , Ba , Ra) второй группы. Сильные основания в водном растворе полностью диссоциируют на ионы. Например, реакция диссоциации гидроксида натрия:



Растворы сильных оснований проводят электрический ток.

Слабыми основаниями являются $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и NH_4OH , а также существующие основания *d*- и *f*-элементов.

Гидроксид аммония NH_4OH хорошо растворяется в воде (является щелочью), но в растворе слабо диссоциирует на ионы



В водном растворе гидроксид аммония преимущественно находится в молекулярном виде, что обнаруживается по резкому запаху аммиака (NH_3) при добавлении раствора сильного основания (например, NaOH или KOH):

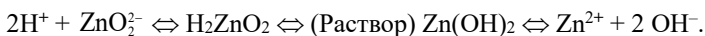
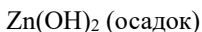


Растворы слабых оснований плохо проводят электрический ток.

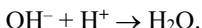
5.1.1.2.2. Свойства амфотерных гидроксидов

Амфотерные гидроксиды, в отличие от оснований (и кислот), могут проявлять свойства слабого основания и слабой кислоты, а также диссоциировать по схеме диссоциации слабого основания и слабой кислоты. В связи с этим формула *амфотерного гидроксида* может быть представлена в виде основания ($\text{Me}(\text{OH})_n$) или кислоты (H_nMeO_n).

Пример. Гидроксид цинка ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) является амфотерным. В водной среде образует осадок, молекулярную форму основания и кислоты, которые обратимо диссоциируют. Диссоциацию ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) можно представить в виде схемы



Добавление кислоты или щелочи вызывает растворение осадка, так как и в том, и в другом случае связываются ионы OH^- или H^+ , что приводит к образованию слабого электролита H_2O :



В случае *добавления кислоты* равновесие диссоциации смещается в сторону ионной формы основания (*вправо*), при *добавлении щелочи* — в сторону ионной формы кислоты (*влево*).

5.1.1.2.3. Упражнения

на свойства амфотерных гидроксидов

Для запоминания гидроксидов с амфотерными свойствами *представьте и напишите* в виде оснований и кислот амфотерные оксиды (BeO, ZnO, Al₂O₃, Ga₂O₃, In₂O₃, GeO, SnO, PbO, GeO₂, SnO₂, PbO₂, As₂O₃, Sb₂O₃, Cr₂O₃, MnO₂).

Для полученных амфотерных гидроксидов напишите уравнения обратимой диссоциации по схеме диссоциации кислоты и по схеме диссоциации основания.

5.1.1.3. Классификация и свойства кислот

Кислотами называются сложные вещества, состоящие из атомов водорода, способных замещаться металлами, и кислотных остатков. *Кислотным остатком* называется часть молекулы кислоты, соединённая с атомами водорода.

По содержанию атомов кислорода кислоты подразделяют на *бескислородные* (HCl, H₂S, HCN) и *кислородсодержащие* (H₂CO₃, HNO₃, H₂SO₄).

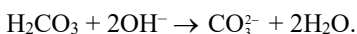
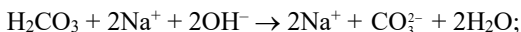
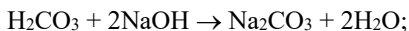
По количеству атомов водорода кислоты бывают *одноосновные* (HPO₃), *двухосновные* (H₂SeO₄), *трёхосновные* (H₃BO₃, H₃PO₄) и другие.

По степени диссоциации (α) при $\alpha < 5\%$ кислоты называются слабыми (HF, CH₃COOH, H₂CO₃); при $\alpha = 5\text{--}30\%$ — средней силы (H₃PO₄ и H₂SO₃). В случае, когда $\alpha > 30\%$, кислоты относятся к сильным (H₂SO₄, HCl, HNO₃, HClO₄).

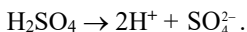
Слабые кислоты диссоциируют обратимо:



При написании ионных уравнений реакций молекулярную форму слабой кислоты сохраняют:



Сильные кислоты диссоциируют необратимо:



5.1.2. Правила наименования химических соединений

В формулах химических соединений обычно первым указывают электроположительный элемент (катион), а затем электроотрицательный (анион), например CaO , NaCl , K_2SO_4 .

Название сложного вещества *читается справа налево*: сначала называют название электроотрицательной составляющей формулы в именительном падеже, а затем — название электроположительной составляющей формулы в родительном падеже.

5.1.2.1. Правила наименования оксидов и гидроксидов

Наименование электроотрицательной части в случае большинства соединений образуют с помощью суффиксов «ид», «ит» или «ат». Например, MgO — оксид магния, NH_4OH — гидроксид аммония, HCl — хлорид водорода, Na_2Se — селенид натрия, BaSO_3 — сульфит бария, K_2SO_4 — сульфат калия.

Степень окисления элемента, имеющего *переменную валентность*, указывают в названии соединения *римскими цифрами в скобках*.

Примеры. SO_2 — оксид серы (IV), читается «оксид серы четыре»; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — гидроксид железа (III); PbSO_4 — сульфат свинца (II).

5.1.2.2. Правила наименования кислот

При наименовании *кислоты* (см. табл. 5.1) используют следующие правила.

При отсутствии кислорода в кислотном остатке для объединения названий электроотрицательной и электроположительной частей вещества употребляется соединительная гласная «о», например HCl — хлороводородная кислота; HCN — циановодородная кислота.

В названии кислородосодержащей кислоты учитываются число атомов и степень окисления элемента, образующего кислотный остаток.

Иногда кислотообразующий элемент в одной и той же степени окисления образует две кислоты. Для кислоты, которая содержит меньшее число атомов, перед названием ставят приставку *мета-*, а для названия кислоты с большим числом атомов кислорода используют приставку *орто-*. Например, H_3PO_4 — ортофосфорная и HPO_3 — метафосфорная кислоты. Если формула кислоты содержит несколько атомов кислотообразующего элемента, то их число указывают с помощью греческой числовой приставки (ди-, три-, тетра-, пента- и т. д.). Например, $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — тетраборная кислота.

Степень окисления кислотообразующего элемента учитывается с помощью суффиксов, которые можно разделить на две группы. Суф-

фиксы первой группы — «н», «ов» и «ев» — используются для указания высшей или единственной степени окисления кислотообразующего элемента. Например, H_2SO_4 — серная кислота, HMnO_4 — марганцовая кислота, H_2SiO_3 — метакремниевая кислота. Суффиксы второй группы в последовательности «оватист», «ист» и «оват» используются для указания возрастания промежуточных степеней окисления кислотообразующего элемента. Например, HClO — хлорноватистая кислота, HClO_2 — хлористая кислота, HClO_3 — хлорноватая кислота. В случае, когда элемент образует кислородосодержащие кислоты, находясь в трех состояниях окисления, используются суффиксы «оватист» и «ист». Например, H_2MnO_3 — метамарганцоватистая кислота, H_2MnO_4 — марганцовистая кислота, HMnO_4 — марганцовая кислота. Когда элемент образует кислородосодержащие кислоты, находясь только в двух состояниях окисления, в названии кислоты, соответствующей низшей степени окисления кислотообразующего элемента, используется суффикс «ист». Например, HNO_2 — азотистая кислота, HNO_3 — азотная кислота.

5.1.3. Традиционные названия кислот и солей

Для распространенных кислот и солей используют так называемые традиционные названия (см. табл. 5.1).

Таблица 5.1

Традиционные названия некоторых кислот и солей

Кислота	Соль
HCl хлороводородная	хлориды
H_2S сероводородная	сульфиды
H_2PbO_2 свинцовистая	плюмбиты
HNO_2 азотистая	нитриты
H_2SO_3 сернистая	сульфиты
H_2MnO_3 метамарганцоватистая	метаманганиты
H_3CrO_3 ортохромистая	ортохромиты
HClO_2 хлористая	хлориты
HClO хлорноватистая	гипохлориты
H_3BO_3 (орто) борная	(орто) бораты
HBO_2 метаборная	метабораты
H_2CO_3 угольная	карбонаты
H_4SiO_4 ортокремниевая	ортосиликаты
H_2SiO_3 (мета) кремниевая	(мета) силикаты
HNO_3 азотная	нитраты

Продолжение табл. 5.1

Кислота	Соль
H_3PO_4 (орто)фосфорная	(орто) фосфаты
$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ дифосфорная (пирофосфорная)	дифосфаты (пирофосфаты)
H_2SO_4 серная	сульфаты
H_2CrO_4 хромовая	хроматы
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ дихромовая	дихроматы (бихроматы)
HClO_3 хлорноватая	хлораты
H_2MnO_4 марганцовистая	манганаты
HClO_4 хлорная	перхлораты
HMnO_4 марганцовая	перманганаты

5.1.4. Правила составления названия солей

Названия солей (см. табл. 5.1) составляют по следующим правилам.

Анионам бескислородных кислот присваивают суффикс «ид». Например, KCN — цианид калия, NH_4SCN — роданид аммония, Na_2S — сульфид натрия.

Суффиксы, содержащие букву «т», используют для указания наличия кислорода в электроотрицательной части соли. Последовательность «ит», «ат» указывает направление возрастания степени окисления анионообразующего элемента. Например, BaSO_3 — сульфит бария, BaSO_4 — сульфат бария.

Суффикс «**ит**» используется только в том случае, когда степень окисления анионообразующего элемента **меньше пяти и меньше номера группы**, в которой он находится. Например, Na_3AsO_3 — ортоарсенит натрия, K_2MnO_3 — метаманганит калия.

Применением суффикса «**ат**» указывают на то, что степень окисления анионообразующего элемента **равна или больше пяти, или равна номеру группы**, в которой он находится. Например, Na_2BeO_2 — бериллат натрия, KAlO_2 — метаалюминат калия, Na_3AsO_4 — ортоарсенат натрия, K_2MnO_4 — манганат калия.

Сочетание суффикса «ат» с приставкой «пер» используют, когда степень окисления анионообразующего элемента больше шести. Например, KClO_4 — перхлорат калия, KBrO_4 — пербромат калия, KMnO_4 — перманганат калия.

Сочетанием суффикса «**ит**» с приставкой «**гипо-**» указывают на **самую низкую положительную** степень окисления анионообразующего элемента. Например, KClO — гипохлорит калия, KClO_2 — хлорит калия, KClO_3 — хлорат калия.

Соли, содержащие атомы водорода в составе аниона, называются *кислыми*. Когда анион соли содержит один атом водорода, его название образуют, добавляя приставку *гидро-*, например $\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3$ — гидрофосфат железа (III). Если анион соли содержит два и более атома водорода, то их число указывают с помощью греческой числовой приставки (ди-, три-, тетра-, пента- и т. д.), например $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ — дигидрофосфат железа (III).

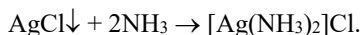
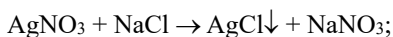
Соли, содержащие гидроксид-анионы в составе катиона, называются *основными*. Когда катион соли содержит один гидроксид-анион, название катиона снабжают приставкой гидроксо-, например $(\text{FeOH})_2\text{SO}_4$ — сульфат гидроксожелеза (II). Если катион соли содержит две и более гидроксогруппы, то их число указывают греческими числовыми приставками, например $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$ — хлорид дигидроксожелеза (III).

5.2. Комплексные соединения

5.2.1. Строение комплексных соединений

Название «комплексные соединения» ввели для обозначения класса сложных соединений, в которых атомы целого ряда элементов (обычно металлов) присоединяют большее число атомов других элементов или атомных групп, чем это требуют правила валентности.

Примеры комплексных соединений: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ и $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$. Первое из них можно получить путем воздействия на осадок AgCl водного аммиака:



Для атома серебра характерна валентность, равная 1, но в записанном соединении он присоединяет, помимо хлорид-иона, еще две молекулы аммиака.

Строение комплексных соединений удалось объяснить швейцарскому химику А. Вернеру, который во второй половине XIX в. разработал координационную теорию, основанную на представлении о координации атомов — пространственном окружении иона металла другими ионами или молекулами.

Основные положения теории Вернера сводятся к следующему.

Комплексные соединения состоят из *внутренней* и *внешней* сферы. При записи химической формулы внутреннюю сферу заключают в квадратные скобки. Во внутреннюю сферу входит центральный ион-

комплексобразователь и лиганды. В качестве комплексобразователя могут выступать катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} и элементы побочных подгрупп, которые тоже можно отнести к металлам. *Лигандами* называются частицы, которые координируются вокруг комплексобразователя. В качестве лигандов могут выступать молекулы, например NH_3 , H_2O , а также ионы (анионы и катионы, например NO_2^- , SO_3^{2-} , Cl^- и другие анионы, N_2H_5^+ (катион гидразиний) и др.). Число лигандов, которое удерживает центральный ион, называется *координационным числом*. Координационное число иона Ag^+ в соединении $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ равно 2, иона Hg^{2+} в $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ — 4.

Если внутренняя сфера заряжена, то противоположно заряженные ионы, не входящие в эту сферу, образуют *внешнюю сферу*.

В соединении $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ внутренней сферой являются анионы $[\text{HgI}_4]^{2-}$, комплексобразователь — атом ртути Hg, лиганды — иодид-анионы, внешнюю сферу составляют катионы K^+ . В соединении $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ комплексным ионом является катион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, внешняя сфера состоит из аниона Cl^- .

Заряд внутренней сферы равен по величине и противоположен по знаку заряду внешней сферы.

В комплексном соединении $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ лигандами являются анионы I^- , суммарный заряд которых равен (-4) , заряд комплексного иона (-2) , т. е. $[\text{HgI}_4]^{2-}$, заряд комплексобразователя Hg +2:

$$q_{\text{Hg}} = -2 - (-4) = +2.$$

В случае соединения $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ в комплексном ионе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ лиганды не несут заряда, поэтому заряд комплексобразователя Ag (+1) совпадает с зарядом комплексного иона.

Теория Вернера не объясняет природу химической связи в комплексных соединениях. Современная теория строения комплексных соединений использует для объяснения образования химической связи в данных соединениях метод валентных связей, метод молекулярных орбиталей, теорию кристаллического поля. Теория кристаллического поля первоначально была разработана для трактовки процессов упорядочения частиц, характерных для ионных кристаллов, а затем была использована для объяснения образования связей в комплексных соединениях.

В качестве примера рассмотрим механизм формирования химических связей во внутренней сфере комплексного соединения $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с позиций метода валентных связей. В этом соединении заряд внутренней сферы (-4) , лиганды (анионы CN^-) имеют суммарный заряд (-6) , заряд иона железа равен $(+2)$ соответственно. Строе-

ние атома железа записывается следующей электронной формулой: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6 4p^4 4d^4 f$, где подуровни $4p 4d 4f$ свободные. Ион Fe^{2+} образуется из атома Fe при потере двух электронов: $Fe - 2e^- \rightarrow Fe^{2+}$.

В электронной формуле катиона Fe^{2+} , в отличие от атома Fe, в электронной формуле отсутствуют $4s^2$ -электроны, так что структурную электронную формулу иона Fe^{2+} можно изобразить так:

	3s	3p	3d	4s	4p
Fe^{2+}	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑		

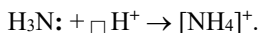
В этой формуле не представлены электроны завершённых уровней 1 и 2, а также ячейки свободных $4d$ - и $4f$ -подуровней. В соответствии с правилом Хунда у свободного иона Fe на $3d$ -подуровне располагаются четыре неспаренных электрона. При образовании комплексного иона $[Fe(CN)_6]^{4-}$ под действием электрического поля лигандов CN^- ион Fe^{2+} переходит в возбуждённое состояние, в котором происходит спаривание $3d$ -электронов. Графическая электронная формула иона Fe^{2+} в комплексном состоянии имеет вид, в котором на $3d$ -подуровне имеются две свободные орбитали, неспаренные электроны отсутствуют:

	3s	3p	3d	4s	4p
$[Fe^{2+}]$	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓		

Лиганды CN^- , имеющие неподелённые пары электронов $(CN:)^-$, занимают свободные орбитали — две в $3d$, одну в $4s$ и три — в $4p$ -подуровнях. В итоге получаются шесть sp^3d^2 -гибридных орбиталей. Таким образом, связи между ионом железа Fe^{2+} и лигандами CN^- во внутренней сфере комплексного соединения $K_4[Fe(CN)_6]$ образуются по донорно-акцепторному механизму.

Наличие ковалентных связей, образованных по донорно-акцепторному механизму, положено в основу современного определения комплексных соединений. **Комплексными** называются соединения, содержащие хотя бы одну ковалентную связь, образованную по донорно-акцепторному механизму.

Рассмотрим ещё один пример. Катион аммония $[NH_4]^+$ представляет собой комплексное соединение, так как он образован по донорно-акцепторному механизму:



Молекула аммиака NH_3 является донором, катион водорода H^+ — акцептором электронной пары. В комплексном катионе $[\text{NH}_4]^+$ лигандами являются катионы H^+ , комплексообразователем — азот N^{-3} , координационное число комплексообразователя равно 4.

Итак, между центральным ионом-комплексообразователем и окружающими лигандами образуется ковалентная связь по донорно-акцепторному механизму. Лиганды чаще всего являются донорами электронных пар, а свободные орбитали комплексообразователя — акцепторами. На образование связи во внутренней сфере комплекса часто предоставляются свободные d -орбитали, поэтому для d -элементов характерно явление комплексообразования.

5.2.2. Классификация комплексных соединений

Комплексные соединения классифицируют по составу лигандов на аммиакаты, аминаты, аквакомплексы, ацидокомплексы, циклические, или хелатные, комплексы.

Аммиакатами называют комплексные соединения, в которых лигандами являются молекулы аммиака (NH_3), например $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Если лигандами служат амины, то комплексные соединения называются *аминатами*. В качестве лигандов может быть метиламин CH_3NH_2 , этиламин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, этилендиамин $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ и другие.

В *аквакомплексах* лигандами являются молекулы воды, например $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. В кристаллическом состоянии аквакомплексы удерживают и кристаллизационную воду, которая не входит в состав внутренней сферы, связана менее прочно, может выветриваться.

Примеры: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В *ацидокомплексах* лигандами выступают анионы. Среди таких комплексных соединений могут быть гидроксокомплексы, например $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$, и комплексы типа двойных солей, например $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$. Последние могут быть представлены как продукт взаимодействия двух солей $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{KI}$, $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN}$, $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ соответственно. Ацидокомплексы могут содержать кристаллизационную воду, например $\text{K}_2[\text{HgI}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В *циклических*, или *хелатных* (клетчатых), комплексных соединениях некоторые лиганды могут образовывать более одной ковалентной связи с комплексообразователем по донорно-акцепторному механизму. Такие лиганды называются *полидентатными*.

Сложные лиганды, такие как аминокарбоновые кислоты и их аналоги, называются комплексонами. *Примером* хелатного комплексного соединения является динатриево-кальциевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты $\text{Na}_2[\text{CaC}_2\text{H}_2(\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2)_2]$, которая в ветеринарии используется под названием тетацин-кальций (*Tetacin-calcium*). Анион $((\text{CH}_2\text{COO})_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2)_2^{4-}$ является лигандом, в котором оба атома азота (N^{-3}), имеющие неподелённые пары электронов, выступают их донорами при взаимодействии с катионом кальция. Катион кальция — комплексообразователь, акцептор — образует две ковалентные связи с двумя атомами азота по донорно-акцепторному механизму и две связи с двумя ацетат-анионами $-\text{CH}_2\text{COO}^-$.

Тетацин-кальций в ветеринарной медицине находит применение в качестве противоядия при отравлениях солями тяжелых металлов. Катионы кальция способны замещаться на ионы тяжелых металлов с образованием малотоксичных водорастворимых комплексов, которые выводятся из организма с мочой, на чём и основано применение этого препарата.

При составлении названий комплексных соединений сначала указывают состав внутренней сферы. При этом последовательно называют лиганды-анионы, лиганды-молекулы, затем комплексообразователь. Для обозначения лигандов используют следующие термины: для аммиака — *аммин*, для воды — *аква*, другие лиганды обозначают названиями ионов с добавлением суффикса «о» (гидроксо OH^- , нитрито NO_2^- , сульфито SO_3^{2-} , хлоро Cl^- , циано CN^-). Число частиц лиганда указывают перед названием лиганда числовыми приставками: 1 — моно (обычно не приводится), 2 — ди, 3 — три, 4 — тетра, 5 — пента, 6 — гекса.

Название комплексообразователя в комплексных анионах составляют из корня латинского названия с суффиксом «ат», в скобках римскими цифрами указывают степень окисления. *Примеры:* $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ — тетраиодомеркурат (II) калия, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — гексацианоферрат (II) калия, $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ — тетрахлороплатинат (II) калия, $\text{K}[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_4]$ — тетрацианодиамиинферрат (III) калия.

В комплексных катионах для комплексообразователя используют русское название элемента, в скобках римскими цифрами указывают степень окисления, например $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ — хлорид диамиинсеребра(I). В случае неэлектролитов заряд комплексообразователя не указывают, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2\text{Cl}]$ — хлородинитритотриаммин-кобальт.

5.2.3. Диссоциация комплексных соединений

Различают первичную и вторичную диссоциацию комплексных соединений. При первичной диссоциации комплекса отделяется внешняя сфера от внутренней.

Первичная диссоциация комплекса в водном растворе протекает практически полностью по типу диссоциации сильных электролитов:



Вторичная диссоциация связана с диссоциацией внутренней сферы комплексного соединения. Она *протекает обратимо* по типу слабого электролита. В этом случае разрываются связи между комплексообразователем и лигандами. Эти связи относятся к ковалентным, поэтому в водном растворе они разрываются с трудом и диссоциация протекает ступенчато. Число ступеней вторичной диссоциации равно координационному числу комплексообразователя. Каждой ступени соответствует своя константа равновесия, которая называется константой *нестойкости* этой ступени.

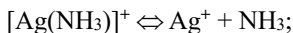
Для рассматриваемого комплекса первая ступень вторичной диссоциации протекает по схеме



Константа нестойкости первой ступени ($K'_{\text{нест}}$) имеет вид

$$K'_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}.$$

Второй ступени вторичной диссоциации комплекса соответствует процесс:

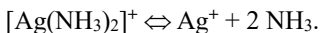


$$K''_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+}.$$

Общая константа нестойкости равна *произведению* констант нестойкости отдельных ступеней:

$$K_{\text{нест}} = K'_{\text{нест}} \cdot K''_{\text{нест}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2 / [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+.$$

Общая константа нестойкости соответствует записи диссоциации внутренней сферы в виде



Константа нестойкости характеризует *прочность комплексного соединения*, а именно: чем меньше константа нестойкости, тем прочнее соединение.

Примеры: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $K_{\text{нест}} = 6,8 \cdot 10^{-8}$; $[\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]]$, $K_{\text{нест}} = 1 \cdot 10^{-21}$. Второму соединению соответствует меньшая константа нестойкости. Оно более прочное.

Используется и другая характеристика — *константа устойчивости*:

$$K_{\text{уст}} = 1/K_{\text{нест}}.$$

Для $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ константа устойчивости $K_{\text{уст}} = 10^8/6,8 = 1,47 \cdot 10^7$.

Чем больше константа устойчивости, тем прочнее комплексное соединение.

5.2.4. Биологическая роль комплексных соединений

Комплексные соединения встречаются как у растений, так и у животных. Они принимают активное участие в различных биологических процессах, выполняют специфические функции в обмене веществ, в процессах дыхания, фотосинтеза, биологического окисления и в ферментативном катализе. В состав ферментов входят комплексообразователи Fe^{2+} , Cu^{2+} , Co^{3+} , Zn^{2+} , Mo^{5+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , участвующие в различных процессах метаболизма.

В состав многих биологических систем входят комплексы металлов с порфирином — органическим азотсодержащим 20-членным циклическим соединением. Так, хлорофилл (зеленый пигмент растений) содержит комплекс иона Mg^{2+} с порфирином. Магний координационно связан с четырьмя атомами азота порфирина. Хлорофилл катализирует процесс фотосинтеза, в результате которого из CO_2 и H_2O образуются углеводы (крахмал, целлюлоза) и кислород.

Комплекс Fe^{2+} с порфириновым циклом входит в состав сложного белка — гемоглобина. В гемоглобине координационное число иона Fe^{2+} равно 6. Атом железа имеет четыре координационных связи с атомами азота порфирина, одну связь — с аминокислотным остатком белковой цепи и одну связь — с молекулой кислорода. Таким образом, гемоглобин способен обратимо присоединять кислород и разносить его по кровеносной системе из легких в каждую клетку организма.

5.3. Задания для самоконтроля

1. Укажите характер оксидов: Na_2O , SO_2 , SO_3 , Cl_2O_7 , ZnO , Al_2O_3 , CrO , Cr_2O_3 , CrO_3 , FeO , Fe_2O_3 .

2. Назовите следующие соли по международной номенклатуре: CaSO_4 , Na_2SO_3 , K_2S , NaHS , K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , AlOHCl_2 , $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, CH_3COONa .

3. Напишите формулы солей: хлорид кальция, сульфид железа (II), гидросульфид бария, нитрат гидроксомагния, хлорид гидроксожелеза (III), ортосиликат гидроксоалюминия, сульфат дигидроксоалюминия.

4. *Особое внимание уделите* названиям солей по международной номенклатуре. Следует выучить *правила* по применению букв **-д**, **-т**, **-и**, **-а** в составе суффиксов, а также приставок *гипо-* и *пер-*. Закрепить *правила* применением для всех степеней окисления всех элементов таблицы Д. И. Менделеева для средних, кислых и основных солей.

5. Комплексные соединения. Роль в живом организме.

6. Диссоциация комплексных соединений. Константа нестойкости комплексных ионов.

7. Химическая связь в комплексных соединениях (примеры).

ГЛАВА 6

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

6.1. Предмет химической кинетики

Химическая кинетика — учение о скорости химических реакций и о механизмах протекания превращений в химических системах. *Химической системой* называется вещество или смесь веществ в ограниченном объеме. Вещества, входящие в химическую систему, являются ее *компонентами*. В зависимости от фазового состояния компонентов различают *гомогенные* и *гетерогенные* системы.

6.2. Скорость химических реакций. Закон действия масс

Скорость химической реакции — это изменение концентрации исходного или образовавшегося в реакции вещества в единицу времени.

Различают среднюю \bar{v} и мгновенную v скорость реакции.

Обычно скорость реакции определяют по изменению концентрации одного из исходных веществ. В этом случае средняя скорость химической реакции \bar{v} равна отношению изменения концентрации исходного вещества ΔC от значения C_1 в момент времени t_1 до значения C_2 в момент времени t_2 к промежутку времени Δt , за которое это изменение произошло.

$$\bar{v} = -\Delta C / \Delta t. \quad (6.1)$$

Знак «—» в расчетной формуле необходим для получения положительного значения скорости реакции, так как концентрация (C) реагирующего вещества уменьшается в ходе реакции (рис. 6.1) и величина $\Delta C = C_2 - C_1$ имеет отрицательное значение.

Мгновенную скорость химической реакции выражают в виде производной концентрации исходного реагирующего вещества по времени:

$$v = -dC/dt. \quad (6.2)$$

Концентрация (C) измеряется в *моль/л*, а время (t) — в секундах, минутах и других единицах.

Например, если за 2 минуты концентрация одного из реагирующих веществ уменьшилась на 0,6 моль/л, то средняя скорость реакции $\bar{v} = 0,6/2 = 0,3$ моль/(л·мин).

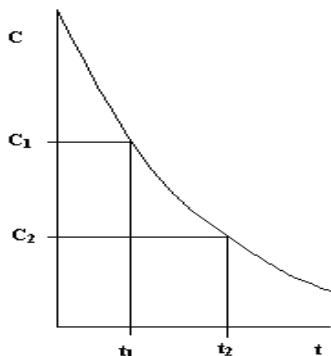


Рис. 6.1

Зависимость концентрации реагирующего вещества C от времени t

Скорость любой реакции зависит от природы реагирующих веществ и от условий, в которых она протекает. Важнейшими факторами, влияющими на скорость реакции, являются концентрация реагирующих веществ, температура, наличие катализатора. Если в реакции участвуют газообразные вещества, то на ее скорость оказывает влияние также давление, а для реакции между твердыми веществами — степень измельчения (дисперсность).

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ выражает закон действия масс — основной закон химической кинетики:

в гомогенной системе скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Для гомогенной реакции

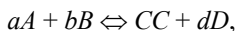


математическое выражение закона действия масс имеет вид

$$v = k \cdot [A] \cdot [B], \quad (6.3)$$

где $[A]$ и $[B]$ — концентрации реагирующих веществ A и B ; k — коэффициент пропорциональности.

Для гомогенной реакции, записанной в более общей форме,



математическое выражение основного закона химической кинетики содержит стехиометрические коэффициенты (a и b):

$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b. \quad (6.4)$$

Формулу (6.4) иногда называют *основным постулатом химической кинетики*. Коэффициент пропорциональности k называется *константой скорости* химической реакции. Физический смысл константы k выясняется из условия $[A] = [B] = 1$, при котором константа k равна скорости реакции $v = k$. Таким образом, **константа скорости реакции k численно равна скорости химической реакции при единичных концентрациях реагирующих веществ.**

Константа скорости является важной характеристикой химической реакции. В отличие от скорости реакции она не зависит от концентрации реагирующих веществ и времени протекания реакции (рис. 6.2), но зависит от температуры. В справочной литературе приводятся таблицы значений констант скоростей химических реакций при определённых температурах.

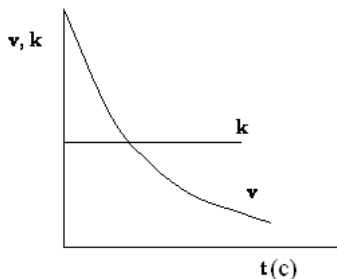


Рис. 6.2

Зависимость скорости v и константы скорости k от времени протекания химической реакции $t(C)$

Пример. Давление возросло в 4 раза. Требуется найти изменение скорости прямой реакции



Решение. Прямая реакция гомогенная. Согласно закону действия масс записываем:

$$v = k \cdot [\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2].$$

Пусть начальная концентрация каждого реагирующего газообразного вещества $([\text{H}_2]_0, [\text{O}_2]_0)$ равна 1. После повышения давления в 4 раза концентрация каждого реагирующего газообразного вещества увеличилась в 4 раза. Тогда отношение скоростей реакции составляет

$$v/v_0 = ([\text{H}_2]/[\text{H}_2]_0)^2 \cdot ([\text{O}_2]/[\text{O}_2]_0) = (4/1)^2 \cdot (4/1) = 4^2 \cdot 4 = 64.$$

Скорость реакции возросла в 64 раза.

Показатели степени (a , b) в формуле (6.4) называются *порядком реакции* по веществу (a — по веществу A , b — по веществу B); сумма ($a + b$) — *общий порядок реакции*.

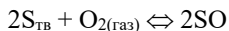
Порядок реакции — один из признаков, по которому классифицируют реакции в химической кинетике. Другим кинетическим признаком является *молекулярность реакции*. Молекулярность реакции определяется числом молекул, взаимодействующих друг с другом в элементарном акте химической реакции. Как правило, молекулярность простой реакции, т. е. протекающей в одну стадию, совпадает с порядком реакции, однако бывают и несовпадения.

Вероятность одновременного столкновения более трех частиц мала, поэтому, как правило, осуществляются моно-, ди- и тримолекулярные реакции. В сложном многостадийном химическом процессе скорость реакции лимитируется медленной стадией. В этом случае порядок реакции обычно не совпадает с молекулярностью.

К сложным одностадийным процессам относятся реакции, протекающие во внутренней среде организма. Скорость этих реакций и возможность их протекания могут быть связаны с химическими процессами в растворителе и в биологических клетках. Такие реакции называются *сопряженными*.

Для гетерогенных реакций их скорость, помимо указанных выше факторов, зависит от поверхности раздела фаз, которая связана с дисперсностью твердой (и жидкой) фазы. Концентрация вещества, находящегося в твердой фазе, обычно не изменяется в ходе реакции. В конкретном случае поверхность раздела фаз также может быть постоянной величиной, поэтому характеристики твердой фазы учитывают только в константе скорости химической реакции. Новую константу обозначают k' ($k' = k \cdot \text{const}$).

Пример. Как изменится скорость прямой реакции



при увеличении давления в 4 раза?

Решение. Прямая реакция гетерогенная. Концентрацию вещества, находящегося в твердой фазе, и поверхность раздела фаз учтём в константе скорости реакции ($k' = k \cdot \text{const}$). Закон действия масс запишем в виде

$$v = k \cdot \text{const} \cdot [\text{O}_2] = k' \cdot [\text{O}_2].$$

Пусть начальная концентрация реагирующего газообразного вещества $[\text{O}_2]_0$ равна 1. После повышения давления в 4 раза концентрация

реагирующего газообразного вещества увеличилась в 4 раза. Тогда отношение скоростей реакции составляет

$$v/v_0 = ([O_2]/[O_2]_0) = (4/1) = 4.$$

Скорость реакции возросла в 4 раза.

В условиях внутренней среды организма дисперсность твёрдой фазы может влиять как на скорость реакции, так и на состав продуктов реакции. В связи с этим степень дисперсности твёрдой фазы может быть одной из характеристик ветеринарных препаратов. Например, область применения различных препаратов серы определяется дисперсностью: высокодисперсная (коллоидная) сера применяется только наружно при кожных заболеваниях, грубодисперсные препараты серы назначаются внутрь.

6.3. Зависимость скорости реакции от температуры

Нидерландский ученый Вант-Гофф, первый лауреат Нобелевской премии по химии, экспериментально установил, что **при повышении температуры на каждые 10 К скорость химической реакции возрастает в 2–4 раза**. Это правило называется *правилом Вант-Гоффа*:

$$v_{T_2} = (v_{T_1}) \cdot \gamma^{(T_2 - T_1)/10}, \quad (6.5)$$

где v_{T_1} и v_{T_2} — скорости химической реакции при температурах T_1 и T_2 . Температурный коэффициент скорости реакции (γ) находят из соотношения $\gamma = k_{(T+10)}/k_T$, в котором k_T и $k_{(T+10)}$ — константы скорости реакции при температурах (T) и $(T + 10)$ К.

Более точную температурную зависимость константы скорости k выражает *уравнение Аррениуса*:

$$k = A \cdot e^{-E/(R \cdot T)}, \quad (6.6)$$

где A — предэкспоненциальный множитель, e — основание натурального логарифма; E — энергия активации химической реакции, R — универсальная газовая постоянная.

Смысл энергии активации и причины зависимости скорости химической реакции от температуры объясняют *теория активных столкновений реагирующих частиц* и *теория активированного комплекса*.

Согласно теории активных столкновений с повышением температуры увеличивается число столкновений активных (возбужденных) молекул. Активные молекулы обладают избыточной энергией, необходимой и достаточной для того, чтобы их столкновение привело к химической реакции. Это и есть энергия активации. В химической кинетике говорят, что активные молекулы реагирующих веществ про-

ходят через *потенциальный* (энергетический) *барьер*, препятствующий переходу исходных веществ в конечное состояние (рис. 6.3). Потенциальный барьер имеется как для прямой реакции E_1 , так и для обратной E_2 .

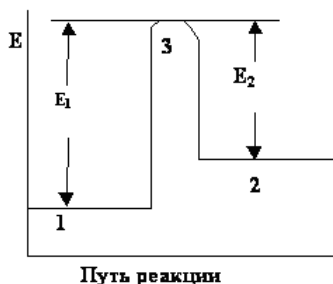
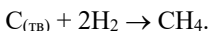


Рис. 6.3

Потенциальные барьеры прямой (E_1) и обратной (E_2) реакций в координатах: внутренняя энергия (E) — путь химической реакции:

1 — исходное состояние реагирующих веществ; 2 — продукты реакции; 3 — активированное состояние.

Рассмотрим, какие составляющие включает потенциальный барьер E_1 на примере реакции синтеза метана:



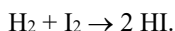
Эта реакция складывается из следующих актов, характеризующихся соответствующими энергетическими затратами:

Разрыв двух связей Н—Н (диссоциация двух молекул H_2) $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}$	$2E_{\text{дисс}}$
Сублимация $\text{C}_{(\text{тв})} \rightarrow \text{C}_{(\text{газ})}$	Теплота сублимации L
Гибридизация атомных орбиталей углерода $[s^2p^2] \rightarrow [sp^3]$	$E_{\text{гипр}}$
Возбуждение гибридных орбиталей углерода	$E_{\text{возб}}$

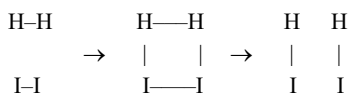
Активными частицами могут быть как молекулы, так и их фрагменты (ионы — частицы, имеющие электрический заряд, и радикалы — частицы, имеющие неспаренные электроны). Тип активных частиц определяет механизм химической реакции: *ионный*, *радикальный*, *цепной* и *разветвленно-цепной* (при воспроизводстве активных частиц в процессе взаимодействия).

Другая теория химической кинетики — теория переходного состояния, которая рассматривает процесс перехода химической системы из начального состояния (реагенты) в конечное состояние (продукты) через потенциальный барьер. Ее авторы считают, что при достижении вершины потенциального барьера реагирующие вещества образуют активированный комплекс (см. рис. 6.3), обладающий повышенной энергией, т. е. энергией активации. Движение активированного комплекса происходит в условиях минимума свободной энергии системы. Это условие определяет седлообразную форму модели вершины потенциального барьера.

Пример. Протекает реакция



Процесс перехода реагирующих молекул H_2 и I_2 в частицы продуктов реакции можно представить в виде схемы:



При столкновении молекул H_2 и I_2 ослабевают внутримолекулярные связи $\text{H}-\text{H}$ и $\text{I}-\text{I}$ и образуется неустойчивый комплекс из четырёх атомов. Образованию этого комплекса соответствует вершина потенциального барьера. Затем этот комплекс разрывается с образованием двух новых молекул HI .

6.4. Химическое равновесие

Химические реакции могут быть *необратимыми* и *обратимыми*. *Необратимыми* являются реакции, в ходе которых хотя бы один из продуктов реакции удаляется из системы (выпадает в осадок, улетучивается или выделяется в виде малодиссоциированных соединений). В уравнениях реакций на необратимость процесса можно указывать стрелкой в направлении от исходных веществ к продуктам реакции.

Пример. Химическая реакция



протекает необратимо с образованием газообразного продукта (AsH_3), который удаляется из системы.

Обратимыми называются реакции, которые протекают как в прямом, так и в обратном направлении. В уравнениях реакций на обра-

тимостью процесса можно указывать стрелками, направленными вправо и влево.

Пример. Взаимодействие гидрокарбоната натрия с водой



во внутренней среде организма протекает обратимо.

Состояние реагирующих веществ, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции, называется *химическим равновесием*.

Химическое равновесие устанавливается только в обратимых реакциях. В гомогенной обратимой реакции



концентрации исходных веществ ($[A]$, $[B]$) уменьшаются.

Соответственно, скорость прямой реакции (v_1 , рис. 6.4)

$$v_1 = k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

постепенно снижается. Концентрации продуктов ($[C]$, $[D]$) увеличиваются.

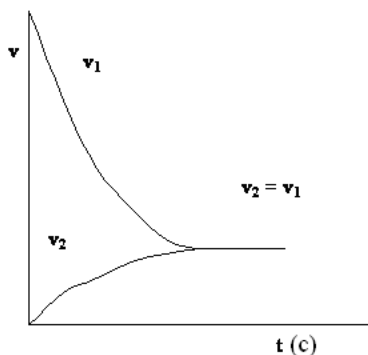


Рис. 6.4

Зависимость скорости прямой v_1 и обратной v_2 химической реакции от времени взаимодействия $t(C)$

Соответственно, скорость обратной реакции

$$v_2 = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

постепенно возрастает. Химическое равновесие наступает при равенстве скоростей v_1 и v_2 , т. е.

$$k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d.$$

Отсюда находим

$$K = k_1/k_2 = ([C]^c \cdot [D]^d)/([A]^a \cdot [B]^b).$$

Величина K , равная отношению констант скоростей прямой k_1 и обратной k_2 реакций, называется *константой равновесия химической реакции*:

$$K = k_1/k_2. \quad (6.7)$$

Если реакция протекает при постоянном давлении, константа равновесия обозначается K_p .

Концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции, соответствующие установившемуся химическому равновесию, называются *равновесными*.

Константа равновесия химической реакции не зависит от начальных концентраций исходных веществ. Она определяется природой реагирующих веществ и температурой.

Химическое равновесие устанавливается самопроизвольно, поэтому с позиций термодинамики при равновесии изменение энергии Гиббса равно нулю, $\Delta G = 0$, если реакция протекает при постоянном давлении или изменение энергии Гельмгольца равно нулю, $\Delta A = 0$, при протекании реакции в условиях постоянного объема системы. Изменение свободной энергии Гиббса для гомогенной реакции в общем случае имеет вид

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln([C]^c \cdot [D]^d)/([A]^a \cdot [B]^b), \quad (6.8)$$

где ΔG° — изменение стандартной свободной энергии системы при взаимодействии каждого из реагентов (a молей A и b молей B) с образованием каждого из продуктов (c молей C и d молей D) при стандартных условиях.

Поскольку в состоянии химического равновесия концентрации веществ являются равновесными и $\Delta G = 0$, то **формула связи ΔG° с константой равновесия K_p** имеет вид

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_p. \quad (6.9)$$

Значения G° приводятся в справочной литературе. По величине ΔG° можно оценить возможность протекания реакции. В условиях гомеостаза $T = 310$ К, $\Delta G^\circ \cong -6 \cdot \lg K_p$, кДж/моль. При $K_p = 1$ $\Delta G^\circ = 0$. Значению $K_p = 10$ соответствует $\Delta G^\circ = -6$ кДж/моль.

Константа равновесия является функцией изменения стандартной свободной энергии Гиббса в процессе реакции

$$\ln K_p = -\Delta G^\circ/(R \cdot T). \quad (6.10)$$

Температурная зависимость константы равновесия $d(\ln K_p)/dT$ связана со стандартной энтальпией ΔH° соотношением

$$d(\ln K_p)/dT = \Delta H^\circ / (R \cdot T^2). \quad (6.11)$$

Формула (6.11) называется *изобарой Вант-Гоффа*.

6.4.1. Направленность химических процессов

Энергия Гиббса как термодинамическая функция состояния системы наиболее пригодна для термодинамического описания химических и биохимических систем. Использование энергии Гиббса существенно упрощает оценку возможности протекания химического процесса. При этом могут быть использованы следующие формы записи энергии Гиббса:

$$G = H - T \cdot S; \quad (6.12)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S. \quad (6.13)$$

В общем случае изменение свободной энергии ΔG при протекании процесса характеризует энергию, которая при надлежащих условиях может быть доступной для совершения работы, в то время как система стремится к равновесию. В природе самопроизвольно протекают только процессы, которые сопровождаются уменьшением свободной энергии системы. Если в исходном состоянии системы энергия Гиббса была равна G_1 , а в конечном состоянии G_2 , то самопроизвольный процесс возможен только в том случае, если $G_1 > G_2$ и, соответственно, $\Delta G < 0$ (рис. 6.5).

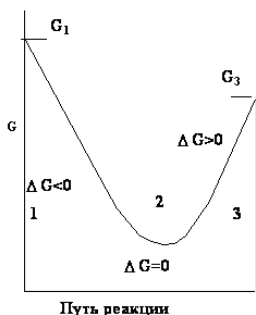


Рис. 6.5

Энергия Гиббса G и её изменение ΔG в зависимости от пути химической реакции в изолированной системе при изобарно-изотермическом процессе ($p, T = \text{const}$):

1 — исходное состояние реагирующих веществ; 2 — равновесное состояние; 3 — продукты реакции.

Для изолированной системы, которая не находится в состоянии термодинамического равновесия, при постоянных значениях давления и температуры справедливо соотношение

$$\Delta G = -W'. \quad (6.14)$$

Величина $(-\Delta G)$ является движущей силой химического процесса. На участке пути 1–2 (см. рис. 6.5) химическая реакция может протекать самопроизвольно, так как в этом случае $\Delta G < 0$. На отрезке пути 2–3 самопроизвольный процесс протекания химической реакции в прямом направлении *невозможен*, так как изменение свободной энергии Гиббса имеет положительное значение $\Delta G > 0$. Равновесным состоянием системы (2, $\Delta G = 0$) является смесь реагирующих веществ и продуктов реакции.

Величина ΔG состоит из двух факторов (см. формулу 6.13): энтальпийного (ΔH) и энтропийного ($T \cdot \Delta S$). Большим отрицательным значениям ΔH и большим значениям энтропийного фактора $T \cdot \Delta S$ в исходном состоянии системы соответствуют большие значения движущей силы процесса $(-\Delta G)$. По мере приближения к равновесному состоянию системы движущая сила процесса $(-\Delta G)$ уменьшается. В равновесном состоянии $\Delta G = 0$. Большие отрицательные значения ΔH характерны для экзотермических процессов. В случае эндотермических процессов большие значения движущей силы процесса $(-\Delta G)$ возможны при большой величине энтропийного фактора $T \cdot \Delta S$, компенсирующего положительные значения изменения энтальпии системы $\Delta H > 0$. В случае реакций, протекающих между чистыми кристаллическими и жидкими веществами, разность между ΔH и ΔG невелика, а изменение её по мере изменения температуры в области низких температур незначительно. При таких реакциях не изменяются теплоёмкость (ΔC_p) и энтропия (ΔS), что обобщено, как отмечалось, в третьем законе термодинамики.

Таким образом, системы, не находящиеся в равновесии, претерпевают самопроизвольные изменения, только если при этом свободная энергия уменьшается (приращение свободной энергии отрицательно). Когда равновесие достигнуто, никакого дальнейшего самопроизвольного изменения свободной энергии системы происходить не может. Если система находится в равновесии, количество доступной свободной энергии равно нулю.

Систему, находящуюся в равновесии, можно вывести из него, только если каким-то образом ей становится доступна свободная энергия. Такого рода использование свободной энергии представляет собой выполнение работы.

В организме животного и человека источником энергии являются химические реакции окисления веществ, поступающих с пищей. За-

пасы свободной энергии создаются путём синтеза соединений, содержащих макроэргические (богатые энергией) связи. При гидролизе и окислении таких соединений освобождается значительное количество энергии.

Макроэргическими соединениями являются гликоген, аденозинтрифосфорная кислота (АТФ), аденозиндифосфорная (АДФ) и аденозинмонофосфорная (АМФ) кислоты. Гидролиз АТФ сопровождается выделением свободной энергии от 25 до 50 кДж/моль. Способность аккумулировать свободную энергию в процессе жизнедеятельности в условиях гомеостаза характеризует живой организм как неравновесную термодинамическую систему, поскольку в равновесном состоянии $\Delta G = 0$.

6.5. Фазовые равновесия

Фазой называется однородная часть системы, обладающая одинаковыми химическими и физическими свойствами, отделённая от других частей системы поверхностью раздела. Однофазная система называется *гомогенной*, двух- и более фазная — *гетерогенной* системой. Например, лед, вода и пар в колбе образуют *гетерогенную трехфазную систему*.

В гетерогенных системах компоненты при изменении условий могут переходить из одного фазового состояния в другое. При определенных условиях фазы гетерогенной системы могут находиться в равновесии, которое называется *фазовым равновесием*.

Пар, находящийся в равновесии с жидкостью или твердой фазой, называется *насыщенным* или *равновесным*. Температурная зависимость давления насыщенного пара жидкости p связана со стандартной энтальпией парообразования ΔH° уравнением Клаузиуса — Клапейрона:

$$d(\ln p/p_0)/dT = \Delta H^\circ/(R \cdot T^2), \quad (6.15)$$

где $p_0 = 1$ атм.

Фазовые равновесия зависят от давления, температуры и концентрации вещества в системе. Число независимых способов, которыми можно изменить состояние гетерогенной равновесной системы, называется *числом степеней свободы* (C). Уравнение, связывающее эту величину C с числом фаз (Φ) и числом компонентов системы (K), называется *правилом фаз Гиббса*:

$$C = K - \Phi + 2. \quad (6.16)$$

Уравнение (6.16) учитывает влияние только двух внешних факторов — температуры и давления — на равновесие системы, в которой отсутствуют химические взаимодействия.

6.6. Смещение равновесий. Принцип Ле-Шателье

Химические и фазовые равновесия являются динамическими. При изменении внешних условий положение равновесия смещается. Смещение равновесия подчиняется *принципу Ле-Шателье*:

если на химическую систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие смещается в направлении, уменьшающем оказанное воздействие.

Из общего принципа Ле-Шателье вытекают следующие выводы относительно влияния конкретных внешних факторов.

При повышении температуры химическое равновесие смещается в направлении эндотермической реакции, при понижении температуры — в направлении экзотермической реакции.

Повышение давления сдвигает равновесие в сторону образования веществ, обладающих меньшим объемом.

В *гомогенной* системе при увеличении концентрации одного из исходных веществ равновесие сдвигается в направлении образования продуктов реакции, а при увеличении концентрации одного из продуктов реакции равновесие сдвигается в направлении образования исходных веществ.

Принцип Ле-Шателье применяется для анализа разнообразных процессов, в том числе биохимических.

6.7. Катализ и катализаторы

Эффективный способ повышения скорости реакции основан на применении *катализаторов*.

Катализаторами называются вещества, которые увеличивают скорость химической реакции, но сами при этом не изменяются. В живом организме реакции ускоряются ферментами. Процесс ускорения реакции с помощью катализаторов называется катализом. Вещества, замедляющие реакцию, называются *ингибиторами*, а процесс замедления реакции — *ингибированием*.

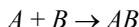
По агрегатному состоянию, в котором находятся катализатор и реагирующие вещества, различают гомогенный и гетерогенный катализ.

При гомогенном катализе катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе, например это может быть газовая смесь или

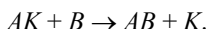
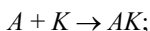
раствор. При гетерогенном катализе катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах.

Механизмы действия катализатора весьма многообразны. Катализаторы могут образовывать промежуточные продукты с реагентами, а по окончании всех стадий реакции такие катализаторы полностью возвращаются в исходную форму.

Так, в гомогенной реакции



могут протекать следующие стадии с участием катализатора K :



В представленной схеме промежуточное соединение катализатора связано с одним из реагентов. Возможна и другая схема процесса катализа, в которой имеется сильное взаимодействие катализатора с активированным комплексом и слабое с исходными реагентами и продуктами реакции. Такое взаимодействие катализатора приводит к снижению энергии активации (рис. 6.6) и к увеличению скорости реакции.



Рис. 6.6

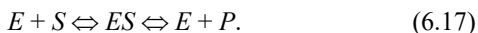
Потенциальные барьеры прямой реакции
без катализатора E_1 и с катализатором E_k :

1 — исходное состояние реагирующих веществ; 2 — продукты реакции; 3, 4 — активированное состояние без катализатора и с катализатором соответственно.

При катализе положение химического равновесия не смещается, а только ускоряется достижение системой равновесного состояния. Из рисунка 6.6 следует, что катализатор уменьшает потенциальный барьер

ер как прямой, так и обратной реакции, что приводит к увеличению скорости обеих реакций.

В ферментативном катализе исходное вещество, называемое субстратом S , образует с ферментом E комплекс ES , распадающийся с образованием продуктов реакции P , обе ступени реакции обратимы:



Константа равновесия первой ступени K связывает равновесные концентрации S , E , ES соотношением $[ES] = K \cdot [E] \cdot [S]$. Скорость образования продуктов реакции (v) пропорциональна концентрации комплекса ES :

$$v = k \cdot [ES] = k \cdot K \cdot [E] \cdot [S], \quad (6.18)$$

где k — константа скорости реакции.

Большинство биохимических превращений в организме животного являются каталитическими (ферментативными). По химической природе ферменты являются белками. Два фундаментальных свойства присущи биологическим катализаторам: специфичность катализа и способность ускорять реакцию. В живом организме имеется значительное число (идентифицировано около 2000) различных ферментов. Каждый из них катализирует превращение определенных субстратов или единственного вещества. Фермент пероксидаза катализирует реакции окисления различных веществ с помощью пероксида водорода H_2O_2 , каталаза — разложение пероксида водорода на воду и кислород, пепсин катализирует расщепление пептидов в желудке, амилазы — гидролиз крахмала. Чрезвычайно высокая эффективность каталитического действия ферментов следует из сравнения скоростей ферментативного и неферментативного процессов. Например, скорость гидролиза сложных эфиров в нейтральной среде под действием фермента химотрипсина в 10 раз больше скорости неферментативного процесса, протекающего в присутствии кислоты или щелочи.

6.8. Окислительно-восстановительные реакции

6.8.1. Окислительные и восстановительные процессы

Реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, называются *окислительно-восстановительными*.

Окислительно-восстановительные реакции включают *два процесса: окисления и восстановления*.

Окисление — это процесс отдачи электронов. Частицы, отдающие электроны, называются восстановителями.

Восстановление — это процесс присоединения электронов. Частицы, присоединяющие электроны, называются окислителями.

6.8.2. Важнейшие окислители и восстановители

Окислители условно можно разделить на три группы. К первой группе окислителей относятся простые вещества — неметаллы. Из них самыми сильными окислителями являются вещества, атомы которых обладают наибольшей электроотрицательностью. Это неметаллы (F_2 , Cl_2 , O_2).

Вторую группу окислителей составляют сложные вещества, содержащие элементы с высшей степенью окисления: $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 , HNO_3 и её соли и др. Напомним, что высшая степень окисления равна номеру группы, в которой находится элемент. Среди сложных веществ наиболее сильными окислителями являются $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$.

Разновидностью окислительно-восстановительных реакций являются электрохимические реакции, протекающие при электролизе. К окислителям третьей группы можно отнести применяемые в этом процессе аноды — электроды, которые присоединяют электроны.

Восстановители можно подразделить на три группы. В первую группу входят простые вещества — металлы, а также некоторые неметаллы, например H_2 , C . Из металлов самый сильный восстановитель — франций (радиоактивный элемент). За ним следует цезий и т. д. Вторую группу составляют сложные вещества, включающие атомы в низшей степени окисления. Таковыми являются галогеноводородные кислоты и их соли, сероводород и сульфиды, селеноводород H_2Se , теллуридоводород H_2Te и их соли, NH_3 , PH_3 (фосфин) и т. д. К третьей группе восстановителей можно отнести катоды — отрицательно заряженные электроды. При электролизе катод отдает электроны.

Пример. В реакции $H_2Se + O_2 \rightarrow$ определим, какое из реагирующих веществ является восстановителем.

Селен в соединении H_2Se имеет наименьшую степень окисления, равную -2 . По этому признаку H_2Se относится ко второй группе восстановителей. Таким образом, в приведенной реакции восстановителем является H_2Se .

Вещества, содержащие элементы в промежуточной степени окисления, могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства: по отношению к восстановителям являются окислителями,

а по отношению к окислителям — восстановителями. О таких веществах говорят, что они обладают *окислительно-восстановительной двойственностью*.

Пример. Определим, окислителем или восстановителем может быть SO_2 при взаимодействии:

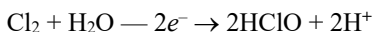


Сера в SO_2 имеет степень окисления +4. Это промежуточная степень окисления серы, находится между наименьшей –2 и наибольшей +6 степенями окисления. Кислород является сильным окислителем (он может окисляться только фтором), поэтому в первой реакции SO_2 — восстановитель. Участвующий во второй реакции сероводород содержит элемент серу с наименьшей степенью окисления –2 и относится к восстановителям, значит, SO_2 — окислитель.

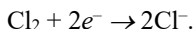
Вещество, содержащее атом в промежуточной степени окисления, может подвергаться превращениям с одновременным уменьшением и увеличением степени окисления этого атома, т. е. одна часть вещества восстанавливается, а другая — окисляется. Такой процесс называется *диспропорционированием*. Примером реакции *диспропорционирования* является взаимодействие хлора с водой.



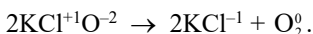
Здесь молекулы хлора окисляются



и восстанавливаются

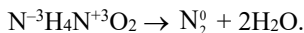


Если в состав одного и того же соединения входят атомы, из которых атомы одного вида при определенных условиях могут окисляться, а другие восстанавливаться, то соответствующие реакции называются *внутримолекулярными* окислительно-восстановительными реакциями. Например:



Внутримолекулярной реакции окисления-восстановления может подвергаться соединение, содержащее атомы одного и того же элемента, но в разных степенях окисления.

Примером такого процесса является реакция лабораторного получения азота из нитрата натрия:



В этом случае азот катиона аммония NH_4^+ окисляется, а азот нитрит-аниона NO_2^- — восстанавливается.

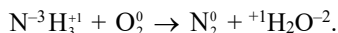
6.8.3. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

6.8.3.1. Метод электронного баланса

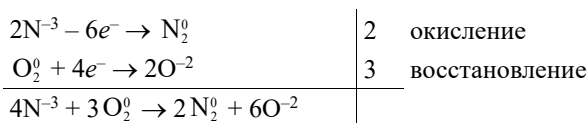
Метод электронного баланса универсален, он применим при установлении коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, протекающих между газообразными, жидкими или твердыми веществами, а также между веществами в водном растворе.

При расчете коэффициентов по данному методу исходят из правила, что число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем (электронный баланс).

Рассмотрим применение этого метода на примере уравнения следующей реакции:



Определяем, какие элементы изменили степень окисления: это азот и кислород. Составляем для них уравнения электронного баланса, при этом подбираем множители для каждого уравнения для уравнивания числа отданных и принятых электронов.



Переносим найденные коэффициенты (множители) в молекулярное уравнение:



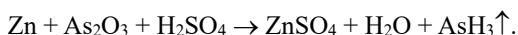
Недостатком метода электронного баланса является формальный подход: записываемые уравнения не отражают реагирующие реальные частицы — ионы или молекулы, поскольку здесь мы имеем дело с атомами, несущими условный заряд (степень окисления).

6.8.3.2. Метод электронно-ионного баланса

Метод электронно-ионного баланса (метод полуреакций) применяется для расстановки коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, протекающих в растворах электролитов.

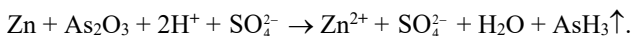
В данном методе учитывается реальный ионный состав системы, который зависит от среды протекания реакции. Системы, в которых среди исходных веществ или конечных продуктов реакции имеются *молекулы кислоты*, отнесем к *кислотным средам*. К *щелочным средам* отнесем системы, в которых среди исходных веществ или среди конечных продуктов реакции имеются *щелочи* (или *основания*).

Взаимодействие в кислой среде. Рассмотрим методику подбора коэффициентов в уравнении реакции, протекающей в *кислой среде*, на примере следующей реакции:

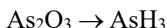


Металлический цинк является восстановителем, он окисляется и переходит в состояние Zn^{2+} . Оксид мышьяка (III) As_2O_3 является окислителем, в результате его восстановления образуются арсин AsH_3 , содержащий мышьяк в степени окисления -3 , и вода.

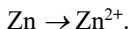
Запишем представленную схему в *полном ионно-молекулярном виде* и выделим (подчеркиванием) те частицы, в которых атомы элементов изменяют степень окисления в результате реакции:



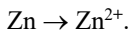
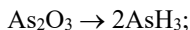
Выделенные частицы рекомендуется представить в виде схемы полуреакций восстановления окислителя



и окисления восстановителя

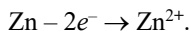
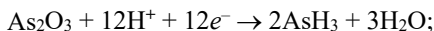


Уравняем число атомов отмеченных элементов. В данном случае мышьяка и цинка:



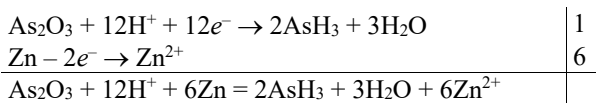
При составлении электронно-ионных полуреакций в *кислой среде* возникает необходимость уравнивания кислорода: *число атомов кислорода уравнивают добавлением молекул воды со стороны недостатка кислорода, а с другой стороны полуреакции добавляют необходимое число катионов водорода*. В данном примере первой по-

луреакции справа следует добавить $3\text{H}_2\text{O}$, затем в левой части — 12 ионов H^+ для баланса по водороду и 12 электронов для баланса зарядов (для соблюдения закона сохранения зарядов). Во второй полуреакции требуется только баланс электрических зарядов:

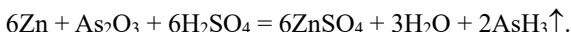


В суммарном уравнении число принятых электронов должно быть равно числу отданных электронов. Для этого находят наименьшее общее кратное электронов, по которому подбирают множители для каждой полуреакции. Суммарное уравнение получают сложением обеих полуреакций с учетом найденных коэффициентов, при этом отдельно суммируют левые и правые части полуреакций.

В нашем случае наименьшее кратное электронов равно 12, множитель для первой полуреакции $12/12 = 1$, множитель для второй полуреакции $12/2 = 6$:



Переносим полученные коэффициенты в исходное молекулярное уравнение:



Проверяем правильность подбора коэффициентов по всем атомам, участвующим в реакции.

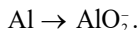
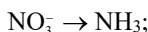
Взаимодействие в щелочной среде. Методику составления окислительно-восстановительной реакции, протекающей в *щелочной среде*, рассмотрим на примере реакции, осуществляемой по схеме:



Окислителем является KNO_3 , содержащий азот в высшей степени окисления +5. Восстановитель Al имеет степень окисления 0. Запишем данную схему в ионном виде и выделим (подчеркиванием) те частицы, в которых атомы элементов изменяют степень окисления в результате реакции:

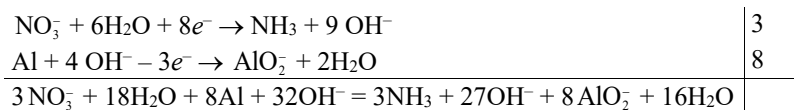


Выделенные частицы представляем в виде схемы полуреакций восстановления окислителя и окисления восстановителя. Уравняем число атомов отмеченных элементов. В данном случае азота и алюминия:

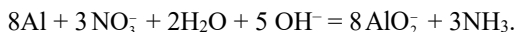


При составлении полуреакций *в щелочной среде* для уравнивания кислорода в уравнение полуреакции добавляют **молекулы воды со стороны избытка кислорода** в количестве, равном **сумме этого избытка кислорода и недостатка атомов водорода**, а в противоположную сторону полуреакции дописывают гидроксид-ионы. В данном примере в первой полуреакции следует добавить слева $6\text{H}_2\text{O}$, а справа 9OH^- для баланса по кислороду и водороду. Для соблюдения закона сохранения зарядов слева добавляем 8 электронов. Во второй полуреакции справа требуется $2\text{H}_2\text{O}$, а слева необходимо добавить 4OH^- и вычесть три электрона.

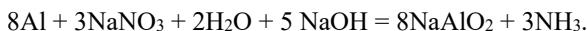
Записываем уравнения полуреакции восстановления и окисления, подбирая множители к каждой полуреакции так, чтобы число принятых электронов было равно числу отданных электронов, затем левые и правые части полуреакций суммируем с учетом найденных коэффициентов.



Производим алгебраическое сложение одинаковых частиц, записанных в левой и правой частях уравнения, и получаем реакцию в сокращенном ионном виде:



Как видим, в левую часть пришлось дописать недостающее вещество — две молекулы воды. Молекулярное уравнение содержит ионы калия, не изменившиеся в результате реакции:



Правильность подбора коэффициентов проверяем по всем элементам, участвующим в реакции.

6.8.4. Направленность реакций окисления и восстановления

Направление окислительно-восстановительных реакций можно определять по электродвижущей силе (ЭДС) реакции (ΔE), которая связана с изменением энергии Гиббса реакции ΔG соотношением

$$-\Delta G = n \cdot F \cdot \Delta E, \quad (6.19)$$

где n — число электронов, участвующих в реакции; F — постоянная Фарадея ($9,65 \cdot 10^4$ Кл/моль).

Данный метод определения направления химического процесса основан на следующих положениях. Окислительно-восстановительную реакцию можно разделить на две полуреакции. Для каждой полуреакции существует определенный электрический потенциал

$$\varphi = \varphi^\circ + [R \cdot T / (n \cdot F)] \cdot \ln(a_{Ox} / a_{Red}) \text{ (уравнение Нернста)}, \quad (6.20)$$

где φ — потенциал; φ° — стандартный потенциал; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; a — активность (концентрация) окисленной a_{Ox} и восстановленной a_{Red} форм вещества.

Проводя окислительно-восстановительную реакцию в гальваническом элементе, можно измерить потенциалы окислителя φ_{Ox} и восстановителя φ_{Red} . Полуреакции протекают на соответствующих электродах элемента, поэтому потенциалы φ называются электродными. Величина ΔE рассчитывается по уравнению Нернста (6.20) как разность потенциалов окислителя и восстановителя:

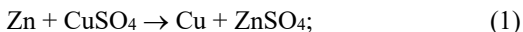
$$\Delta E = \varphi_{Ox} - \varphi_{Red}. \quad (6.21)$$

Окислительно-восстановительные реакции протекают в том направлении, при котором разность между потенциалами окислителя φ_{Ox} и восстановителя φ_{Red} больше нуля, т. е.

$$\Delta E = \varphi_{Ox} - \varphi_{Red} > 0.$$

Таким образом, термодинамическим условием возможности протекания окислительно-восстановительного процесса являются неравенства $\Delta G < 0$ и $\Delta E > 0$.

Пример. Стандартные потенциалы (φ°) цинка и меди равны $-0,76$ В и $+0,34$ В соответственно. Определим, какая из реакций более вероятна:



В первой реакции окислителем является ион меди Cu^{2+} , восстановителем — атомы цинка. Вычислим ЭДС этой реакции. Поскольку сведения об условиях проведения реакции отсутствуют, полагаем равенство нулю второго слагаемого в уравнении (6.20). В таком случае формула (6.21) имеет вид

$$\Delta E = \varphi_{\text{Ox}}^0 - \varphi_{\text{Red}}^0 = 0,34 - (-0,76) = +1,1 \text{ В.}$$

Значение ΔE — положительное, значит, данная реакция осуществима. Во второй реакции ЭДС имеет отрицательное значение:

$$\Delta E = \varphi_{\text{Ox}}^0 - \varphi_{\text{Red}}^0 = -0,76 - 0,34 = -1,1 \text{ В.}$$

Следовательно, эта реакция не протекает.

Из приведенного материала следует, каким образом формируются электрические потенциалы в ходе окислительно-восстановительных реакций, в том числе протекающих в живых организмах. На основании формул (6.19)–(6.21) с учетом формул (6.8)–(6.10) можно рассчитать константы равновесия и равновесные концентрации как конечных, так и промежуточных продуктов реакции, что может быть использовано при анализе процессов метаболизма.

6.8.5. Диффузионный потенциал

В реальных химических источниках тока и процессах формирования биопотенциалов на клеточном уровне в живом организме всегда имеются потери энергии, связанные с различием подвижностей ионов разного знака и диффузией носителей электрических зарядов из более концентрированного раствора в менее концентрированную среду. Соответствующая разность потенциалов называется *диффузионным потенциалом*.

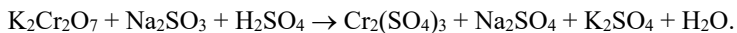
6.9. Задания для самоконтроля

1. Скорость химической реакции. Зависимость скорости реакции от концентрации веществ. Закон действия масс.
2. Зависимость скорости химической реакции от температуры (правило Вант-Гоффа), катализатора. Биокатализаторы.
3. Обратимые и необратимые реакции. Химическое равновесие. Принцип Ле-Шателье. Влияние концентрации реагирующих веществ на смещение равновесия.
4. Окислительно-восстановительная двойственность. Важнейшие окислители и восстановители.

5. Расставить коэффициенты методом электронного баланса:



6. Методом полуреакций расставить коэффициенты:



7. Стандартные электродные потенциалы. Направление протекания окислительно-восстановительных реакций.

ГЛАВА 7

МЕТАЛЛЫ И НЕМЕТАЛЛЫ

Для сравнительного рассмотрения металлов и неметаллов, их свойств и возможного применения в практике ветеринарной медицины необходимо 118 известных химических элементов разделить на два класса — металлы и неметаллы. Для такого разделения необходимы критерии. Термин «металл» («*metallum*») происходит от *греч.* *μεταλλον* — «рудник, копь». Строгое определение понятия «металл» отсутствует. Например, определение М. В. Ломоносова «металлом называется светлое тело, которое ковать можно», не включает химические особенности металлов и не учитывает свойства металлов, в том числе тепло- и электропроводность, положительный температурный коэффициент сопротивления, электрохимические свойства (например, электроотрицательность), свойства оксидов, гидроксидов и другие, которые открыты и изучены в более поздние времена.

В данной работе к металлам отнесены все элементы, которые составляют *электроположительную* часть солей. В таком случае к *классу металлов* относятся все элементы, имеющие *основные* и *амфотерные оксиды и гидроксиды*.

При такой классификации, наряду с *s*-элементами (щелочными Li, Na, K, Rb, Cs, Fr первой группы, щелочноземельными Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra второй группы) и *d*-элементами (называемыми переходными металлами), к металлам также относятся расположенные слева внизу периодической таблицы *p*-элементы (Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Bi, Po), в том числе спорные (германий Ge, мышьяк As и сурьма Sb), которые имеют *амфотерные оксиды и гидроксиды*.

Все остальные элементы, известные в настоящее время, относятся к неметаллам.

В *живом организме*, например взрослого человека, масса металлов составляет 3%. Эта масса приходится на *макроэлементы* (кальций Ca, калий K, натрий Na, магний Mg) и частично — *микроэлементы* (железо Fe, цинк Zn и др.).

Остальные 97% массы живого организма составляют *неметаллы*, преимущественно *макроэлементы* (водород H, кислород O, углерод C, азот N, фосфор P, сера S, хлор Cl).

Растительный мир так же, как организм животных и человека, состоит преимущественно из неметаллов.

В природе на долю металлов (алюминий, железо и другие) приходится меньше одной четвертой части массы земной коры. Суммарная масса неметаллов составляет почти три четверти массы земной коры.

Гидросфера и атмосфера Земли в основном состоят из неметаллов. Водород H, кислород O в виде молекул воды H_2O образуют гидросферу. Три четверти поверхности Земли занимают океаны и моря, содержащие солёную воду. Кислород O_2 и азот N_2 являются основными компонентами воздуха.

7.1. Металлы

Рассмотрим основные химические свойства металлов, а также биологическую роль, возможность и различные аспекты применения металлов и их соединений в практике ветеринарной медицины.

7.1.1. Металлическая связь

В соответствии с положением в периодической системе элементов атомы металлов имеют небольшое число валентных электронов и много незаполненных орбиталей. Кроме того, валентные электроны, называемые иногда *электронным газом*, достаточно слабо связаны со своими ядрами и поэтому обладают большой свободой перемещения в кристаллической решетке металла.

Химическая связь, обусловленная взаимодействием электронного газа в металлах с остовом положительно заряженных атомов кристаллической решетки, называется *металлической связью*.

Металлическая связь существует в кристаллах и расплавах металлов. От прочности металлической связи зависят, например, температуры плавления и кипения металла.

Среди металлов можно выделить *легкоплавкие* (Hg, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Bi, Cd, Zn), имеющие низкие температуры плавления (меньше $500^{\circ}C$), и *тугоплавкие* (W, Re, Ta, Mo, Nb, Hf и другие), имеющие очень высокие температуры плавления (больше $1900-2000^{\circ}C$).

7.1.2. Ряд напряжений (активности) металлов

Для оценки относительной активности металлов используются стандартные электродные потенциалы (φ°), которые образуют *ряд напряжений (активности) металлов*:

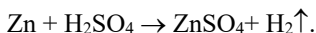
Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Ni, Sn, Pb, H_2 , Cu, Ag, Hg, Au.

При смещении *слева направо* в ряду активность металла понижается. Металлы, расположенные правее водорода, являются неактивными.

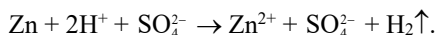
ми: не вытесняют водород из растворов кислот. Все элементы, расположенные левее водорода, восстанавливают катионы водорода ($2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$), то есть вытесняют водород из растворов.

Пример. Взаимодействие цинка с *разбавленной* серной кислотой. Опускаем кусочки цинка в пробирку. Добавляем *разбавленную* серную кислоту. Наблюдаем выделение пузырьков газа.

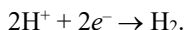
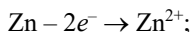
Молекулярное уравнение реакции:



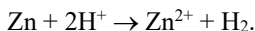
Ионное уравнение реакции:



Полуреакции:



Сокращённое ионное уравнение реакции:

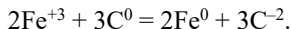
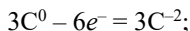
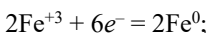
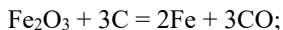


7.1.3. Металлургия

Большинство металлов, в том числе железо, медь и другие, в природе встречаются в виде соединений (оксиды, соли) с неметаллами в составе руды. Для получения металлов в свободном состоянии приходится добывать руду и избавляться от неметаллов: восстанавливать металлы.

Область науки и техники, охватывающая процессы получения металлов из руд или других видов сырья, называется *металлургией*. Различают чёрную и цветную металлургию. К *цветной металлургии* относят производство тяжёлых (медь, свинец, цинк, олово, никель) и лёгких (алюминий, титан, магний) цветных металлов и их сплавов. *Чёрная металлургия* связана с получением свободного железа (в виде чугуна, стали и изделий из них) путём восстановления из таких соединений, как Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeS , FeCO_3 и др.

При получении металлов учитывают, что последовательность элементов в *ряду активности металлов* зависит от условий проведения реакции (по принципу Ле-Шателье). При высоких, достигающих 1000–2000 К и более температурах, при которых восстанавливают металлы (электрическим, электрохимическим и химическим способами), в качестве восстановителей могут быть неметаллы (углерод, водород и др.).



В чёрной металлургии наиболее широко используется углерод. Это связано с наличием в природе залежей углерода, например в виде угля, и образованием различных сплавов железа с углеродом (чугуны, стали), которые видоизменяются легирующими добавками. Для легирования стали используют элементы: хром (Cr), никель (Ni), марганец (Mn), кремний (Si), молибден (Mo), ванадий (V), бор (B), вольфрам (W), титан (Ti), алюминий (Al), медь (Cu), ниобий (Nb), кобальт (Co).

7.1.4. Взаимодействие металлов

Металлы взаимодействуют с кислородом воздуха (окисляются).

Окисление — химическая реакция, наиболее характерная для всех металлов. В процессе окисления на поверхности металлов образуются оксидные плёнки, которые в большинстве случаев препятствуют проникновению молекул кислорода и диффузии катионов металла, что приводит к замедлению дальнейшего окисления металла. Однако плёнки на металле имеют микроскопические поры, поэтому полностью процесс окисления не останавливают. Наиболее плотные оксидные плёнки имеют *хром, алюминий и кремний*. Эти элементы, наряду с другими, используются в качестве легирующих добавок к стали.

Для техники имеют важное значение соединения переходных металлов с элементами-неметаллами, имеющими *малые размеры атомов* (бор, углерод, азот). В результате такого взаимодействия образуется «фаза внедрения», сохраняются многие металлические свойства (кристаллическая решетка, высокая электропроводность, металлический блеск, прочность, твёрдость).

В более общем случае, когда процесс взаимодействия металла с другим элементом не ограничивается образованием «фазы внедрения», свойства продукта взаимодействия зависят от *электрохимического* различия атомов реагирующих веществ.

По мере возрастания электрохимического различия атомов реагирующих веществ металлические связи постепенно переходят в ионные. Это *правило подтверждается примером* соединений магния с элементами одного периода, расположенными в пятой (Sb), шестой (Te) и седьмой (I₂) группах.

Соединение магния с сурьмой Mg_3Sb_2 (стибид магния) имеет металлическую связь. В соединении магния с теллуром MgTe (теллурид магния) металлический характер связи уже не обнаруживается, проявляются полупроводниковые свойства. Связь в случае иодида магния MgI_2 — типичная ионная.

7.1.5. Металлы в практике ветеринарной медицины

В живом организме могут использоваться только коррозионно-стойкие металлы и сплавы. Так, например, благодаря высокой коррозионной стойкости цирконий (Zr) находит применение в нейрохирургии. Из сплавов циркония делают кровоостанавливающие зажимы, хирургический инструмент и даже нити для наложения швов при операциях на мозге.

Отметим также металл титан (Ti), который используется для соединения костей. Титан — легкий, прочный, обладающий замечательной устойчивостью против коррозии металл. Кроме того, соединения титана нетоксичны.

В практике ветеринарной медицины приходится встречаться с более обширным списком металлов, поскольку производства, техника и различные изделия из металлов и сплавов окружают животных и человека повсюду. Наиболее распространены изделия из железа, которые не могут противостоять коррозии даже в воде. Для защиты от коррозии железные (стальные) изделия покрывают цинком, оловом, медью, никелем, хромом. Более стойкими являются изделия из нержавеющей стали, меди и её сплавов (мельхиора, латуни, бронзы). Это, в свою очередь, расширяет список металлов, с которыми приходится иметь дело в практике ветеринарной медицины, на число элементов, которые используются также для легирования стали и производства тяжёлых (медь, свинец, цинк, олово, никель) и лёгких (алюминий, титан, магний) цветных металлов и их сплавов.

Для животных и человека представляют опасность токсичные и легкодоступные металлы. Например, ртуть, олово и свинец, которые применяются в технике и быту в свободном состоянии и виде соединений.

7.1.5.1. Железо как фармакопейный препарат

Из металлов только *железо восстановленное* является *официальным* препаратом ветеринарной медицины. Рассмотрим, чем обосновано такое исключительное отношение к железу.

7.1.5.1.1. Функции железа в ассимиляции кислорода

Железо (II) является составной частью организма животных и человека; большая часть его содержится в геме гемоглобина крови. Гемоглобин — красный пигмент крови человека, позвоночных и некоторых беспозвоночных животных — выполняет функции переноса кислорода из органов дыхания к тканям, играет также важную роль в переносе углекислого газа от тканей в органы дыхания. Присоединение O_2 в легких обеспечивается наличием в геме иона Fe^{2+} , протекает с образованием оксигемоглобина. В капиллярах тканей, где парциальное давление O_2 ниже, чем в легких, оксигемоглобин диссоциирует на гемоглобин и O_2 . Процесс связывания кислорода гемоглобином обратим. Молекула кислорода и атом железа находятся в стехиометрическом соотношении 1:1, окисления Fe (II) до Fe (III) не происходит. Исследованию такого обратимого связывания молекулярного кислорода с Fe (II) в геме уделено большое внимание. Способность гема обратимо связывать кислород проявляется при его включении в большую белковую структуру. Если гем извлечь из белка и поместить в раствор при комнатной температуре, молекулярный кислород необратимо окисляет железо (II) до состояния Fe (III). Переносчиком кислорода в нескольких группах беспозвоночных, например в червях *Sipunculididae*, служит белок *гемэритрин*, содержащий *негемное железо*.

Кислород, поступающий в организм животного в молекулярном виде (O_2), в процессах метаболизма восстанавливается до степени окисления -2 (O^{2-}). Этот процесс может сопровождаться образованием промежуточных соединений со степенью окисления кислорода -1 (O_2^-).

Гемопротеины (соединения белка, например глобина, и гема — комплекса железа (II) с порфирином) выполняют по крайней мере *четыре функции в отношении кислорода*: перенос кислорода в тканях, каталитическое окисление органических соединений, разложение пероксида водорода, перенос электронов.

Имеются беспозвоночные, использующие для подобных целей белок *гемэритрин*, содержащий негемное железо (II), в процессе окисления которого до Fe (III) кислород O_2 восстанавливается до пероксидного аниона O_2^{2-} , или *голубой медьсодержащий гемоцианин*, который связывает одну молекулу O_2 на два атома меди (I). В условиях повышенного парциального давления кислорода, которое существует в легких, гемоглобин обратимо связывает кислород, образуя оксигемоглобин. В тканях, которым необходим кислород, оксигемоглобин диссоциирует, и кислород переносится к другому гемопротеину —

миоглобину. Миоглобин содействует переносу кислорода крови в клетки мышц, которые затем запасают кислород как источник энергии.

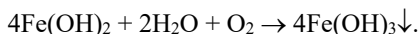
Сложность процессов ассимиляции кислорода характеризует уже тот факт, что известно более 2000 ферментов, участвующих в метаболизме.

7.1.5.1.2. Свойства, соединения и реакции железа

Железо Fe с атомным номером 26 входит в состав первой триады (железо, кобальт и никель) *d*-элементов восьмой группы периодической системы. Все эти элементы (вместе с элементами второй (рутений, радий и палладий) и третьей (осмий, иридий и платина) триады) на внешнем электронном слое имеют не более 2 электронов, что обуславливает их металлические свойства. Из этих элементов важнейшим с точки зрения ветеринарной медицины является железо, которое находится в природе в виде силикатов, кислородных и сернистых соединений.

Чистое железо имеет серебристо-белый цвет, плавится при температуре выше 1770 К, обладает магнитными свойствами, во влажном воздухе и воде окисляется кислородом (ржавеет). Разведенные кислоты легко растворяют железо с выделением водорода. Степени окисления железа могут быть +2, +3 и +6. Оксид железа (VI) FeO_3 проявляет кислотные свойства, непрочен и для ветеринарной медицины не играет роли. Оксид железа (II) FeO имеет *основный* характер. Оксид железа (III) Fe_2O_3 при температуре гомеостаза является *основным*, при высоких температурах — *амфотерным*.

Гидроксиды железа являются слабыми основаниями, поэтому соли железа подвергаются гидролизу в водной среде. Соли и гидроксид железа (II) *легко окисляются* кислородом воздуха с образованием соединений железа (III):



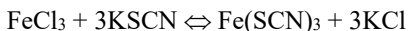
Соединения железа находят применение *в сельском хозяйстве* и в химическом анализе ветеринарных препаратов. Например, часто применяется сульфат железа (II) в виде гептагидрата (*железного купороса*) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или в виде двойной соли, называемой солью Мора, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Сульфат железа (III) применяется в виде двойных солей $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, называемых железоаммонийными и железо-калиевыми *квасцами* соответственно.

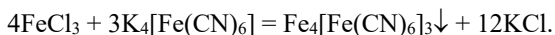
Железо (II) является физиологически более активным и играет более важную роль в организме, чем железо (III). Ряд солей Fe (II) и Fe (III) находит применение в *ветеринарной медицине*.

Соединения железа могут присутствовать в ряде препаратов, используемых в ветеринарной практике, в виде *примесей*. Например, в препараты хлороводородной кислоты HCl может попасть примесь FeCl₃ из материала аппарата, в котором получают кислоту.

Обнаружить присутствие солей железа (III) можно по реакциям образования окрашенных соединений, в том числе роданида железа (III) Fe(SCN)₃ *красного* цвета:

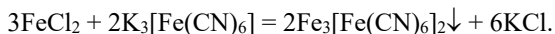


и гексацианоферрата (II) железа (III) (*берлинской лазури*) Fe₄[Fe(CN)₆]₃ *синего* цвета:



Кристаллогидрат комплексного соединения железа (II) гексацианоферрат (II) калия K₄[Fe(CN)₆]·3H₂O называется *желтой кровяной солью*, находит применение в анализе ветеринарных препаратов. В практике ветеринарной медицины применяется как *антидот* при отравлениях соединениями меди.

Соли железа (II) идентифицируют по иону Fe²⁺, который при взаимодействии с гексацианоферратом (III) калия K₃[Fe(CN)₆] (*красная кровяная соль*) даёт осадок гексацианоферрата (III) железа (II) Fe₃[Fe(CN)₆]₂ (*турнбулева синь*) *темно-синего* цвета:



Из *неофициальных* реакций наиболее чувствительным реактивом на Fe²⁺ является спиртовой раствор диметилглиоксима (*реактив Чугаева*, C₄H₈O₂N₂), который образует с солями железа (II) *красное* нерастворимое в аммиаке соединение.

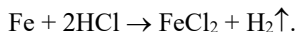
Препараты железа применяются при анемии, малокровии, а также как кровоостанавливающее средство; в зависимости от концентрации оказывают вяжущее и прижигающее действие.

Фармакопейным является препарат *железо восстановленное* Fe (*Ferrum reductum*, ФХ) — антианемическое средство, действующее на кроветворные органы и процессы обмена веществ при остром малокровии, *самый активный препарат железа*. Мелкий блестящий или матовый порошок от серого до темно-серого цвета, нерастворим в воде, растворим в разведенной соляной кислоте. Применяют внутрь в

форме пиллюль и болюсов при анемиях, больших потерях крови, истощении. Хранят в хорошо укупленной таре в сухом месте.

Для лечебных целей препарат восстановленного железа получают путем электрохимического восстановления водного раствора сульфата железа (II) в присутствии аммония хлорида при температуре 293–313 К, напряжении 1,8–2,5 В, значении рН сернокислотного раствора 3,0–4,0. Полученный таким способом препарат содержит 99% железа.

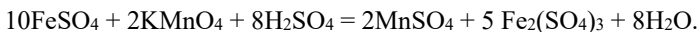
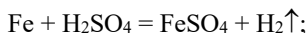
Препарат при накаливании тлеет и переходит в черный оксид Fe_3O_4 . Растворяется в кислотах с образованием солей:



Подлинность препарата устанавливают по иону Fe^{2+} (см. выше), предварительно растворяя в соляной кислоте.

Фармакопия требует содержания чистого железа в препарате не менее 99%. Железо, применяемое в ветеринарной медицине, должно быть свободно от примесей сульфидов меди, угля, кремниевой кислоты, мышьяка. Фармакопия допускает не более 0,01% примеси тяжелых металлов в препарате. Для определения указанных выше примесей препарат железа обрабатывают соляной кислотой. Железо полностью растворяется в ней, а примеси остаются нерастворимыми. Их определяют соответствующими аналитическими реакциями.

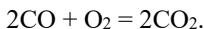
Для определения количественного содержания железа в препарате используют способность Fe^{2+} окисляться до Fe^{3+} . Используют один из окислительно-восстановительных методов — перманганатометрию, в котором окислителем является KMnO_4 . Навеску железа восстановленного растворяют в серной кислоте при нагревании и после охлаждения титруют 0,1 н. раствором KMnO_4 до не исчезающей розовой окраски:



7.1.5.2. Свойства и препараты кобальта и никеля

Кобальт содержится в составе витамина B_{12} . Форель, которую подкармливают витамином B_{12} , лучше усваивает корм, быстрее растёт, меньше болеет и хорошо переносит зимовку. Менее благородных собратьев форели (карпов) подкармливают хлоридом кобальта CoCl_2 по 0,08 мг в сутки на 1 кг живого веса рыбы, что почти вдвое понижает затраты корма на 1 кг прироста массы рыбы. Опрыскивание раствором CoSO_4 повышает урожайность виноградников.

Сплавы и соединения *кобальта* находят применение в *технике*. Оксиды кобальта наряду с оксидами марганца, меди и серебра входят в состав гопкалита — катализатора *дожигания угарного газа* по реакции

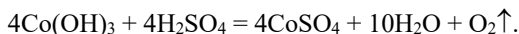


Широкое применение в технике обуславливает вероятность попадания соединений кобальта в организм животных. Повышенные концентрации кобальта являются *токсичными*. Страдают прежде всего водные *экосистемы*. В природные воды соединения кобальта попадают в результате выщелачивания их из медно-колчедановых и других руд, из почв, а также со сточными водами металлургических, металлообрабатывающих и химических заводов. Предельно допустимая концентрация солей кобальта порядка 0,05–0,1 мг/л. Чистой считается вода, в которой содержание кобальта не превышает тысячные доли мг/л.

Соединения кобальта в *природных водах* находятся в растворенном и взвешенном состоянии. Соединения кобальта (II) более устойчивы относительно соединений железа (II) и кобальта (III). Содержатся преимущественно в поверхностных водах. Медленно кислородом воздуха и быстро в присутствии сильных окислителей, например гипохлорита натрия NaClO , гидроксид кобальта (II) Co(OH)_2 окисляется до Co(OH)_3 :

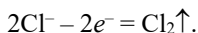
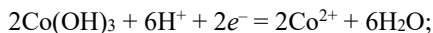


Простые соли кобальта (III) либо не существуют, либо неустойчивы в растворе. При действии кислородсодержащих кислот на гидроксид кобальта (III) соли кобальта (III) *не образуются*, а получаются соли кобальта (II) и выделяется кислород:



Нитрат кобальта (III) в чистом виде неизвестен. Хлорид кобальта (III) не существует.

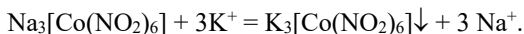
Гидроксид кобальта (III) окисляет хлороводородную кислоту:



Для кобальта (III) и кобальта (II) характерна *способность к комплексообразованию*. Координационное число кобальта равно 6. Рас-

творенные формы в *природных водах* представлены в основном комплексными соединениями.

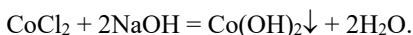
К наиболее важным из комплексных соединений кобальта (III) можно отнести гексанитритокобальтаты (III) калия $K_3[Co(NO_2)_6]$ и натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Первый из них выпадает в виде *желтого осадка* при действии второго на *соли калия*.



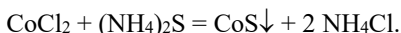
Соли кобальта (II) в *безводном состоянии синего цвета*, тогда как *водные растворы* и кристаллогидрат, например хлорида кобальта (II) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, имеют *розовую окраску*. Цвет фильтровальной бумаги, пропитанной раствором этой соли и потом высушенной, зависит от *влажности воздуха*, что можно использовать для грубой оценки влажности воздуха в животноводческих помещениях. Вариации интенсивности окраски и цвета растворов и осадков в зависимости от концентрации и температуры соединений кобальта используются также для их обнаружения.

Пример *качественной реакции на ионы Co^{2+}* .

При добавлении $NaOH$ к водному раствору $CoCl_2$ выпадает *голубой осадок $Co(OH)_2$* :



При *нагревании* голубой осадок приобретает *розовый цвет*, который становится *устойчивой формой*. На открытом воздухе $Co(OH)_2$ постепенно окисляется с образованием коричневатого $Co(OH)_3$. Ионы Co^{2+} с сульфидом аммония $(NH_4)_2S$ дают *осадок черного цвета*, который не растворяется в разбавленных кислотах:



Для обнаружения *очень малых концентраций солей кобальта (II)* в исследуемой среде можно воспользоваться реакцией с небольшим количеством кристаллического роданида аммония. Реакция протекает с образованием *темно-синего* раствора комплексной соли тетрароданокобальтата (II) аммония $(NH_4)_2[Co(SCN)_4]$:



В *ветеринарной практике* используются металлорганические соединения кобальта, в том числе цианокобаламин и коамид.

Цианокобаламин, цианокобаламин (*Cyanocobalaminum*). Витамин B_{12} (*Vitaminum B_{12}*) — имеющий сложное строение антианемический водорастворимый витамин, характерной особенностью которого является наличие в нём атома *кобальта* и *цианогруппы*, образующих ко-

ординационный комплекс с координационным числом кобальта (III), равным 6. Молекулярная масса 1355,40. Представляет собой кристаллический порошок *темно-красного* цвета, без запаха. Гигроскопичен. Малорастворим в воде, растворы имеют красный (или розовый) цвет. При длительном автоклавировании витамин разрушается. Окисляющие, восстанавливающие вещества (например, аскорбиновая кислота) и соли тяжелых металлов способствуют инактивации витамина. Микрофлора быстро поглощает витамин, поэтому растворы должны сохраняться в асептических условиях. Содержится в печени, почках, яйцах, сое.

Нитрат кобальта (II) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ используют в качественных реакциях обнаружения некоторых веществ.

Фармакопейной является качественная реакция на гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Никеля содержится в среднем в растениях $5 \cdot 10^{-5}\%$ (по массе), в организмах морских животных $1,6 \cdot 10^{-4}\%$, наземных $1 \cdot 10^{-6}\%$, в человеческом организме до $2 \cdot 10^{-6}\%$. Содержание никеля в крови человека меняется с возрастом. У животных-альбиносов количество никеля в организме повышено. Существуют некоторые растения и микроорганизмы, содержащие в тысячи и даже в сотни тысяч раз больше никеля, чем окружающая среда. Повышенное содержание никеля в некоторых каменных углях и их золе, сланцах и нефти указывает на возможность концентрации никеля ископаемым органическим веществом.

В настоящее время никель считается *микроэлементом*, но его значительный (в 30 и более раз) избыток в почве и растениях может быть причиной заболеваний. Известно, что избыток никеля в почвах является причиной *болезни глаз* у скота на Южном Урале и заболевания «боанг» у кокосовых пальм на Гавайских островах, дающих пустые орехи. Некоторые растения под влиянием избытка никеля принимают необычайные формы, что используют при разведке месторождений никеля.

Как и соединения кобальта, многие соединения никеля окрашены и используются в качестве основы стойких красок, в парфюмерии.

Комплексные соединения никеля — амины, содержащие комплексные катионы $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, представляют собой голубые и фиолетовые кристаллы.

Качественно и количественно никель *обнаруживают* по образованию *алого осадка* при взаимодействии с диметилглиоксимом $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2(\text{NOH})_2$ (реактив Чугаева) в среде водного аммиака.

Кобальт (II) не образует осадка с диметилглиоксимом, однако образует растворимый комплекс, в присутствии которого повышается растворимость никельдиметилглиоксима. Поэтому перед добавлением диметилглиоксима рекомендуется кобальт окислить пероксидом водорода. В этих условиях возможно определение никеля реактивом Чугаева в присутствии 200-кратного избытка кобальта.

7.1.5.3. Препараты и идентификация алюминия

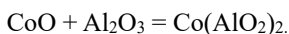
Не все металлы входят в число макро- и микроэлементов. Однако соединения некоторых из них используются в качестве ветеринарных препаратов.

Некоторые соединения алюминия используются в практике ветеринарной медицины, в том числе *гидроксид алюминия* $\text{Al}(\text{OH})_3$ (*Aluminii hydroxydum*, ФХ). Алюминия гидроокись — антацидное средство. Белый рыхлый аморфный порошок, практически нерастворим в воде, но образует гель, растворим при нагревании в разбавленных кислотах и растворах щелочей с образованием прозрачного или слабомутного раствора. Применяют в качестве адсорбирующего и обволакивающего средства: наружно — присыпки; внутрь — при повышенной кислотности желудочного сока, гиперацидных гастритах. Хранят в хорошо закупоренной таре.

Гидроксид алюминия имеет ряд модификаций, из которых аморфный гидроксид алюминия обладает наибольшей адсорбционной активностью, повышает рН воды до 9,45 и, следовательно, пригоден в качестве *адсорбента* и *антацидного средства*.

По ФХ препарат проверяется на присутствие различных примесей карбонатов, хлоридов, сульфатов, железа, аммиака, тяжелых металлов, мышьяка, для которых приводятся предельные концентрации.

Для определения подлинности препарата по ФХ препарат (гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$) смачивают раствором нитрата кобальта (II) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и прокаливают. Полученный остаток должен быть окрашен в синий цвет (*тенарова синь*). При сильном прокаливании (570 К) гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ теряет воду, нитрат кобальта разлагается. Твердый остаток представляет собой алюминат кобальта (II) CoAl_2O_4 :



Алюминаты кобальта имеют синюю и голубую окраску, используются в качестве надглазурных керамических красок в производстве изделий из фарфора и фаянса.

Имеются и другие препараты алюминия.

Квасцы — кристаллогидраты двойных сернокислых солей. В *ветеринарной* лечебной практике применяют калиево-алюминиевые (алюминиевые) квасцы (*Alumen*). Бесцветные, прозрачные, выветривающиеся на воздухе кристаллы или белый порошок состава $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ или $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Растворимы в воде, нерастворимы в спирте. Квасцы не совместимы с арсенатами, сульфатами, карбонатами, боратами. Применяют как вяжущее и антисептическое средство, местно при конъюнктивите, стоматите, фарингите, ларингите, эндометрите, вагините в форме 0,2–1%-ных растворов, как кровоостанавливающее средство внутрь при внутренних кровотечениях в форме пилюль и 0,2–1%-ных растворов.

Квасцы жжёные (*Alumen ustum*) назначают как прижигающее средство в офтальмологии. Хранят квасцы в хорошо укупоренной таре.

Жидкость Бурова — 8%-ный раствор алюминия ацетата $Al(CH_3COO)_3$, местное вяжущее и противовоспалительное средство, бесцветная прозрачная жидкость со слабым уксусным запахом. Жидкость Бурова разбавляют дистиллированной водой в 10–20 и более раз и используют для орошений, примочек, спринцеваний при воспалительных заболеваниях кожи и слизистых оболочек. Уксусный запах обусловлен выделением уксусной кислоты CH_3COOH вследствие гидролиза соли.



7.1.5.4. Медь

7.1.5.4.1. Медь как переносчик кислорода

В организме некоторых низших животных относительное содержание меди выше. Медь, содержащаяся в некоторых белках (например, в цитохромоксидазе), в основном участвует в процессе переноса электронов. Медьсодержащие белки и ферменты участвуют в реакциях, в которые так или иначе вовлечена молекула кислорода.

Примером служит гемоцианин — голубой пигмент крови моллюсков и ракообразных, переносчик кислорода в крови некоторых морских животных. Оксигенированный гемоцианин синего цвета, и поэтому цефалоподы (крабы и устрицы) — единственные представите-

ли животного мира, обладающие в буквальном смысле слова *голубой кровью*.

Гемоцианины — гигантские молекулы, которые могут существовать в свободном состоянии в растворе. Гемоцианин, содержащий 0,15–0,26% меди, связывает одну молекулу O_2 на два атома меди (I). Полагают, что образующийся комплекс ярко-голубого цвета имеет нелинейную конфигурацию, поскольку оксид углерода (II) CO этим белком *не связывается* (как это имеет место в случае железа гемоглобина). Действие гемоцианина и тирозиназы — фермента, активирующего молекулярный кислород при окислении тирозина, основано на прямом ковалентном взаимодействии меди (I) и молекулярного кислорода.

Гриб Gyroporus cyanescens, который при прикосновении тотчас *синее*, также содержит медьсодержащий белок, или, как его еще называют, «голубой» белок.

7.1.5.4.2. Препараты меди

В отличие от щелочных металлов, *d*-элементы первой группы имеют переменную степень окисления, склонность к комплексообразованию и способность восстанавливаться из соединений до свободного металла. Особенности свойств отражаются в ассимиляции этих элементов живыми организмами.

Вместе с бором, марганцем, молибденом и цинком *медь входит в число пяти важнейших* для многих живых организмов и растений элементов. Следы меди встречаются в некоторых растениях, а также в ряде минеральных источников и в морской воде. Медь — один из микроэлементов, участвующих в процессе фотосинтеза и влияющих на усвоение растениями азота. При недостатке меди в почве растения становятся бесплодными. Медные удобрения ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) содействуют синтезу белков, жиров и витаминов, повышают морозоустойчивость многих сельскохозяйственных культур.

Медь в организме животных может находиться в степени окисления +1 и +2, выполняет важные биологические функции. Предполагают, что она стабилизирует стенки некоторых кровеносных сосудов, в том числе аорты, и оболочки спинного мозга. Ионы меди участвуют в процессе выработки организмом цветных пигментов кожи, волос и глаз, а также в синтезе *in vivo* гемоглобина. В 100 г печени человека содержится $4 \cdot 10^{-4}$ мг меди. Соединения меди в человеческой крови концентрируются преимущественно в эритроцитах и активизируют железо при образовании гемоглобина. Концентрация Cu^{2+} в организме взрослого человека достигает $1 \cdot 10^{-3}$ мг/л. Медь участвует в процессах

кровотворения. Входит в состав нескольких ферментов (лактазы, оксидазы).

Медь в природе встречается как в виде *самородного металла*, так и различных руд, чаще всего серных (например, медный колчедан CuFeS_2 , медный блеск Cu_2S , пестрая медная руда $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Менее распространены кислородсодержащие соединения меди: красная медная руда (куприт) Cu_2O , малахит $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, тенорит CuO .

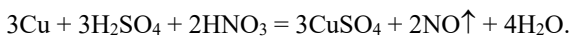
Существует два оксида меди — оксид меди (II) CuO и оксид меди (I) Cu_2O . Оба оксида обладают *основным* характером, растворяются в кислотах с образованием солей.

В *ветеринарной медицине* применяются только соли меди (II). Из неорганических соединений меди в ветеринарии находит применение соль *сульфат меди* (II). В случае приема внутрь она оказывает рвотное действие; в качестве наружного средства применяется при катарах различных слизистых оболочек и язвах вследствие вяжущего, раздражающего и прижигающего действия.

Меди сульфат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (*Cupri sulfas*; ФХ, список Б), медный купорос — антисептическое, вяжущее, прижигающее средство; антигельминтик. Синие кристаллы или синий кристаллический порошок без запаха. Легкорастворим в воде, нерастворим в спирте. Применяют наружно 1–3%-ные растворы меди сульфата при лечении ран и болезней слизистых оболочек, внутрь 1%-ный раствор меди сульфата для дегельминтизации при мониезиозе и гемонхозе, как кровоостанавливающее (1%-ный раствор), при отравлении белым фосфором (1–2%-ный раствор). Хранят в хорошо закупоренной таре, в условиях, исключающих выветривание воды. *Относится к списку Б.*

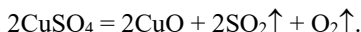
При отравлении солями меди необходимо в первую очередь вызвать рвоту. Для этого следует давать большое количество *теплого молока*, белковой воды, слизистых отваров.

Для лечебных целей меди сульфат получают обычно растворением чистой металлической меди в чистой серной кислоте. Для ускорения реакции иногда добавляют некоторое количество азотной кислоты:



Избыток азотной и серной кислот удаляют выпариванием, остаток растворяют в воде, из которой при стоянии выкристаллизовываются прозрачные кристаллы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ *темно-синего* цвета. Водные растворы имеют слабокислую реакцию. На воздухе и в сухом месте кристаллы выветриваются, цвет их становится светлее. При нагревании до 393 К пентагидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ теряет 4 молекулы воды и кристаллы превращаются в мелкокристаллический порошок слегка голубова-

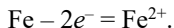
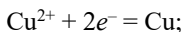
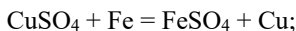
того цвета — моногидрат сульфата меди (II) $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При нагревании до 1070 К и выше происходит разложение соли:



При стоянии на воздухе моногидрат сульфата меди (II) $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ жадно поглощает влагу и *снова приобретает* синий цвет, переходя в $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Этим свойством прокаленного сульфата меди пользуются для *обнаружения влаги* в тех или других соединениях, а также для обезвоживания многих органических растворителей (спирта, эфира и т. д.).

Подлинность препарата определяется *по сульфат-иону* с раствором $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ — выпадает нерастворимый белый осадок BaSO_4 .

Можно воспользоваться также способностью ионов меди (II) *восстанавливаться до свободной меди*: железная пластинка, помещенная в раствор сульфата меди, покрывается красным налетом металлической меди:

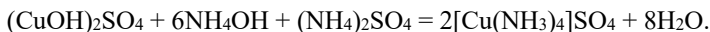


По катиону Cu^{2+} подлинность препарата определяется *фармакопейными* реакциями взаимодействия растворов сульфата меди (II) с аммиаком. Эти реакции имеют характерные особенности.

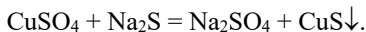
При добавлении некоторого количества раствора аммиака к раствору препарата образуется голубой осадок нерастворимого сульфата гидроксомеди (II) $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$:



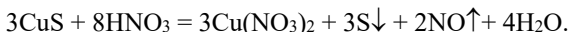
Голубой осадок растворяется в избытке реактива NH_4OH с образованием *комплексной соли* сульфата тетраамминмеди (II), окрашенной в *синий цвет*:



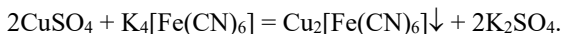
Известны чувствительные к катиону меди (II) *неофициальные* реакции. Среди них реакция взаимодействия Na_2S или $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ с раствором препарата, протекающая с образованием *черного* осадка сульфида меди (II) CuS :



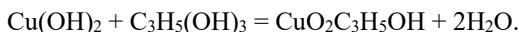
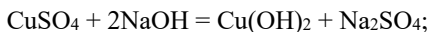
Осадок растворяется в азотной кислоте; при этом выделяется сера, окрашивающая помутневший раствор в желтый цвет:



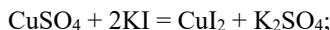
Взаимодействие сульфата меди (II) и гексацианоферрата (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ сопровождается образованием красновато-коричневого осадка гексацианоферрата (II) меди (II) $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, растворимого в аммиаке и нерастворимого в разбавленных кислотах. При небольшой концентрации Cu^{2+} раствор окрашивается в *розовый* цвет. Этой реакцией ионы Cu^{2+} могут быть обнаружены при разбавлении 1:1 000 000:



Сульфат меди (II) реагирует с некоторыми органическими веществами с образованием окрашенных соединений. Например, с многоатомными спиртами и органическими кислотами, имеющими гидроксидные группы (виннокаменная, лимонная кислоты), препарат образует растворимые в воде комплексные соединения, окрашенные в интенсивно-синий цвет. Такие реакции проводят в щелочной среде. В этом случае образующийся $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворяется с образованием комплексного соединения синего цвета. Аналогично протекает реакция с глицерином с образованием глицерата меди (II) $\text{CuO}_2\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$:



При действии на сульфат меди (II) иодидом калия из раствора выделяется иодид меди (II) CuI_2 , который тотчас разлагается до свободного иода и труднорастворимого иодида меди (I) Cu_2I_2 *белого цвета*:



Эта реакция лежит в основе *количественного* определения меди сульфата иодометрическим методом. Выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом натрия. ФХ требует, чтобы в препарате было не менее 98% и не более 101,0% меди сульфата (предел выветривания).

Количественное содержание CuSO_4 в препарате можно определить комплексонометрически титрованием трилоном Б в присутствии индикаторов пирокатахинового фиолетового, кислотного хром-синего, хром-черного специального.

К *неофициальным* препаратам меди относится карбонат гидроксомеди $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$. Средняя соль карбонат меди (II) CuCO_3 не получена. Действием Na_2CO_3 на CuSO_4 получается *основная* соль $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, которая при нагревании до 470 К переходит в безводную форму меди карбоната основного $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

Меди карбонат основной (Cupri subcarbonas) — антигельминтик. Пылевидный порошок светло-зелёного цвета без запаха, нерастворим в воде. Применяют при мониезиозе овец. С лечебной целью меди карбонат дают в смеси с дроблёным зерном и с профилактической целью в смеси с солью. Хранят в сухом месте.

7.1.5.5. Официальные препараты серебра (и золота)

Все растворимые соединения меди, серебра и золота ядовиты.

Золота Au от 33,5 до 35% содержится в препарате *кризанол* (*Chrysanolum*), который применяется для лечения артрита.

Серебро относится к благородным металлам. В природе оно встречается в виде соединений с серой (Ag_2S) в смеси с сульфидами других тяжелых металлов, особенно свинца, меди, висмута. Поскольку препараты серебра получают из природных минералов, следует проводить испытание на возможное присутствие этих примесей.

Серебро обычно имеет степень окисления +1 и лишь в некоторых соединениях +2 и +3. Из соединений серебра (II) известны AgF_2 , AgO и несколько комплексных соединений серебра с органическими веществами. Серебро (III) присутствует только в таких комплексных соединениях, как $\text{K}[\text{AgF}_4]$, и некоторых других более сложного состава.

Применение препаратов серебра в *ветеринарной медицине* основано на его бактерицидных свойствах, которые использовались еще в Древнем Египте, когда при лечении ран на их поверхность накладывали серебряные пластинки. Вода, хранившаяся некоторое время в серебряных сосудах, долгое время не гнивает. Своеобразное стерилизующее действие оказывает даже та весьма малая концентрация ионов Ag^+ , которая создается в воде при соприкосновении с серебром. Чем больше поверхность соприкосновения воды с серебром, тем быстрее протекает накопление ионов Ag^+ . Для увеличения поверхности соприкосновения с наименьшей затратой серебра его осаждают тонким слоем на песке, через который затем фильтруют воду для ее обеззараживания. Аналогично получают «серебряную марлю» или «серебряную вату», пригодную для лечения некоторых кожных заболеваний. Доказано, что серебро убивает грамположительные и грамотрицательные микроорганизмы, а также вирусы. Академиком А. А. Кульским был разработан электролитический метод приготовления серебряной воды (обогащение воды серебром при помощи электролиза). Такая серебряная вода используется для дезинфекции питьевой и минеральных вод, консервирования некоторых продуктов питания, ряда фармацевтических препаратов и в лечебных целях.

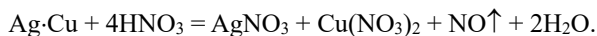
Препараты серебра применяются в ветеринарной медицине внутрь и наружно как вяжущие, антисептические и прижигающие средства при лечении кожных, урологических и глазных болезней. Нитрат серебра AgNO_3 применяется как вяжущее и прижигающее средство. В ветеринарной медицине используются также коллоидные препараты серебра, где оно связано с белком и только частично ионизировано. В коллоидных препаратах серебра сохраняются лишь дезинфицирующие его свойства и пропадает прижигающее действие.

Серебра нитрат AgNO_3 (*Argenti nitras*; ФХ, *список А*), азотнокислородное серебро, *ляпис* — антисептическое и прижигающее средство, действует также вяжуще и противовоспалительно. Бесцветные прозрачные кристаллы без запаха, в продаже в виде пластинок или белых цилиндрических палочек. Под действием света препарат темнеет. Растворим в воде. Применяют наружно в виде 3–5%-ного водного раствора при эрозиях, язве и мокнущей экземе. В форме 5–10%-ного раствора или палочек — при избыточном росте грануляционной ткани, новообразованиях, для остановки мелких наружных кровотечений; 0,5–1%-ные растворы — в офтальмологии; 0,5–2%-ные растворы — при стоматите; 0,05–0,2%-ные растворы — для спринцеваний. Хранят под замком (*список А*) в хорошо укупореженных банках с притёртой пробкой, в защищённом от света месте.

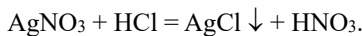
В медицине применяют наружно в виде водных растворов (2, 5, 10%-ных), а также мазей (1–2%-ных) при эрозиях, язвах, остром конъюнктивите, трахоме. Внутрь назначают в виде 0,05–0,06%-ного раствора при язвенной болезни желудка и хроническом гастрите. Серебра нитрат применяется также для профилактики бленореи у новорожденных (заболевание глаз). Высшие дозы для взрослого человека: разовая внутрь 0,03 г, суточная — 0,1 г.

Применение серебра нитрата в ветеринарной медицине основано на его антисептическом и прижигающем действии, которое обусловлено способностью нитрата серебра «свёртывать» белки, превращая их в *нерастворимые соединения*. Это используется для прижигания ран и язв. Для этой цели применяют серебра нитрат в виде палочек — *stilus Argenti nitrici*. В небольших концентрациях серебра нитрат оказывает вяжущее и противовоспалительное действие.

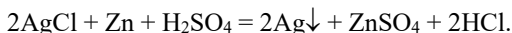
Серебра нитрат *получают* путем растворения сплава серебра с медью в азотной кислоте при нагревании:



Чтобы очистить полученный нитрат серебра от примесей, его осаждают соляной кислотой в виде хлорида серебра:



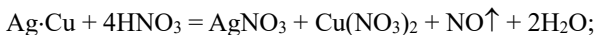
Хлорид серебра восстанавливают цинком:



Осадок серебра снова растворяют в азотной кислоте:



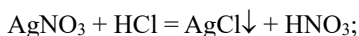
В другом способе получения растворяют сплав серебра с медью в азотной кислоте с последующим нагреванием: нитрат меди разлагается с образованием оксида меди (II), а серебра нитрат не изменяется:



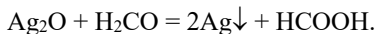
Реакционную смесь после нагревания обрабатывают горячей водой и отфильтровывают оксид меди. Фильтрат, содержащий серебра нитрат, концентрируют до кристаллизации. Выделенные кристаллы отфильтровывают, промывают водой и *высушивают в темноте*.

Подлинность препарата устанавливают по иону Ag^+ и NO_3^- .

А. При добавлении к препарату соляной кислоты или *её солей* выпадает *белый осадок* хлорида серебра, нерастворимый в азотной кислоте и хорошо растворимый в аммиаке:

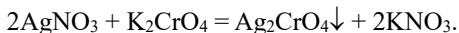


Б. Для обнаружения ионов серебра Ag^+ в солях используется восстановление их до свободного серебра (реакция образования *серебряного зеркала*). К аммиачному раствору оксида серебра добавляют раствор формальдегида и нагревают. Через некоторое время на стенках сосуда образуется налет металлического серебра в виде зеркала:



Реакции (А) и (Б) являются *фармакопейными*.

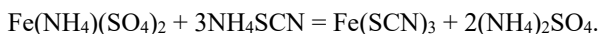
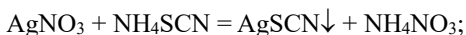
Чувствительной *неофициальной* реакцией обнаружения серебра является реакция с хроматом калия K_2CrO_4 , протекающая с образованием *кирпично-красного* осадка хромата серебра:



Осадок растворим в HNO_3 и NH_4OH и труднорастворим в уксусной кислоте CH_3COOH .

Нитрат-ион NO_3^- определяют дифениламином (*синее окрашивание*, ФХ) и по образованию *бурого кольца* при взаимодействии AgNO_3 с FeSO_4 .

Доброкачественность препарата характеризуют допустимой кислотностью и отсутствием солей тяжелых металлов — свинца, меди, висмута. *Официальное* (по ФХ) *количественное* определение AgNO_3 в препарате проводится методом осаждения роданидом аммония NH_4SCN в среде разбавленной азотной кислоты. В качестве *индикатора* используются железоаммониевые квасцы $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$ (метод Фольгарда):



Роданид железа (III) $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ и, соответственно, *красная окраска* раствора появляются по окончании титрования нитрата серебра. Серебра нитрата в препарате должно быть не менее 99,75%.

Неофициальные препараты серебра — *колларгол* (*Collargolum, Argentum colloidalе*) и *протаргол* (*Protargolum, Argentum proteinicum*). Относятся к *списку Б*. Хранят в хорошо закупоренных банках из оранжевого стекла в темном месте. Принципиальная разница между этими препаратами заключается в количественном содержании серебра. В колларголе его 70–75%, а в протарголе 7–8%. Различаются они и по внешнему виду. Колларгол представляет собой зеленовато- или синевато-черные пластинки с металлическим блеском, растворимые в воде с образованием коллоидального раствора. Протаргол — коричневый, легкий, почти аморфный порошок, растворимый в воде. Оба препарата содержат не ионизированное серебро, а связанное с белком, который обнаруживается при сгорании препарата по запаху жженого рога. Поскольку серебро в этих препаратах не является ионогенным, для обнаружения его препарат озоляют. При этом *белок сгорает*. Остаток представляет собой серебро. Остаток растворяют в азотной кислоте. Подлинность образовавшегося нитрата серебра подтверждают обычными на AgNO_3 реакциями. Количественное содержание серебра в препаратах определяют (после озоления) методом Фольгарда. Колларгол является сильным бактерицидным средством. Применяется наружно в виде 1–2%-ных растворов и внутривенно в виде 2%-ного раствора. Протаргол в виде 1–2%-ных растворов применяется наружно как вяжущее, антисептическое и противовоспалительное средство в клинике уха, горла и носа. Внутрь протаргол назначают при язвах желудка и кишечника в пилюлях по 0,1 г.

7.1.5.6. Официальные препараты цинка

Цинк Zn, кадмий Cd и ртуть Hg являются *d*-элементами второй группы. Цинк входит в число пяти важнейших элементов для живых организмов и растений, тогда как кадмий и ртуть характеризуются как яды.

Цинк принадлежит к числу микроэлементов. Содержится в растительных и животных организмах. Содержание его в организмах млекопитающих (в организме человека 2,4 г на 70 кг) уступает лишь железу (5,4 г на 70 кг). Предполагают, что цинку в животном организме принадлежит не меньшая роль, чем железу. Он найден в мышечной, зубной и нервной ткани человека. Однако основное значение цинка для организма животных и человека связано с функционированием ферментов. Этот элемент входит в состав ряда энзиматических систем, в частности в состав карбоангидразы, имеющей значение для процессов дыхания. Цинк является синергетиком витаминов, веществом, способствующим проявлению их действия. Ионы цинка играют важную роль в различных биологических процессах, служат в качестве стабилизаторов инсулина — гормона, который обеспечивает перенос глюкозы в клетку. Ионы цинка участвуют в одной из ключевых реакций зрительных органов, являются жизненно важными компонентами сперматозоидов; их присутствие способствует заживлению ран и переработке белковой пищи в кишечнике.

Соединения цинка в больших дозах токсичны, при введении внутрь вызывают рвоту.

Применение соединений цинка в ветеринарной медицине основано на том, что цинк, как и некоторые другие тяжелые металлы, даёт соединения с белками — *альбуминаты*; растворимые альбуминаты оказывают действие от слабоявляющего до резкоприжигающего. Нерастворимые альбуминаты обычно образуют пленку на тканевой поверхности, что способствует заживлению ткани (подсушивающее действие).

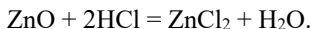
В природе цинк распространен довольно широко в виде минералов: цинковой обманки ZnS , цинкового шпата (галмея) $ZnCO_3$, каламина $Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$.

Фармакопейными препаратами цинка являются: цинка оксид и цинка сульфат.

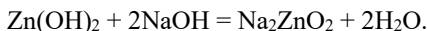
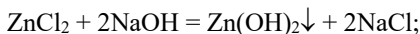
Цинка оксид ZnO (*Zinci oxydum*; ФХ) — вяжущее и адсорбирующее средство. Белый или с желтоватым оттенком аморфный порошок без запаха, нерастворимый в воде и спирте. Растворим в растворах щелочей, разведённых минеральных кислотах, а также в уксусной кислоте.

Обладает также противовоспалительным и антисептическим действием. *Применяют наружно* при ранах, язвах, мокнущих экземах, пролежнях в виде присыпок (с тальком, крахмалом, иодоформом), мазей и паст (мазь цинковая, паста цинково-салициловая, цинко-нафталанная). Хранить препарат следует в хорошо укупоренной таре без доступа воздуха, чтобы не попадала углекислота.

Оксид цинка *растворяется* в минеральных кислотах:

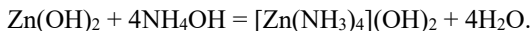


При действии *щелочи* на раствор ZnCl_2 выпадает осадок гидроксида цинка, в избытке щелочи образуется растворимый цинкат:



Взаимодействие оксида цинка с кислотами и щелочами показывает, что ZnO проявляет *амфотерные свойства*. Реакции растворения оксида цинка используют при определении подлинности препарата.

При взаимодействии гидроксида цинка с водным раствором аммиака образуются *комплексные соединения* — аммиакаты цинка:



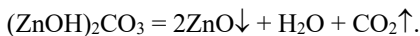
Оксид цинка *получают* прокаливанием карбоната цинка (цинкового шпата) ZnCO_3 :



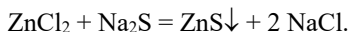
Другим способом получения ZnO является прокалывание свежеосажденного карбоната гидроксида цинка $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$, который получают при взаимодействии горячего раствора кристаллической соды Na_2CO_3 с водным раствором сульфата цинка:



Осадок основной соли цинка отстаивают, отмывают от сульфатов и прокаливают до прекращения выделения углекислого газа:

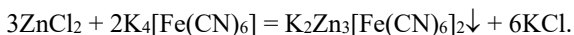
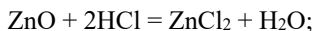


Официальной на ионы Zn^{2+} является реакция с *сульфидом натрия* Na_2S или с *сероводородом* (ФХИ). В такой реакции из нейтрального раствора соли цинка образуется *белый осадок*, нерастворимый в уксусной кислоте и растворимый в разведенной хлороводородной кислоте:



Второй способ идентификации оксида цинка: при прокаливании препарат желтеет, а при охлаждении снова белеет.

Для открытия цинка кроме указанных реакций ФХІ используется реакция с гексацианоферратом (II) калия — выпадает *белый* осадок двойной соли, нерастворимый в разведенной хлороводородной кислоте:

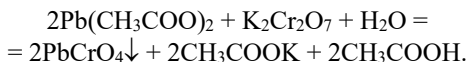


Чувствительна на цинк во всех его соединениях реакция образования цинката кобальта (II) CoZnO_2 . При прокаливании с нитратом кобальта (II) получается *зеленое окрашивание* — *зелень Ринмана*:



Качество препарата определяется отсутствием *примесей* железа, меди, алюминия, свинца, карбонатов. Все эти примеси определяются известными аналитическими реакциями. Допускается примесь мышьяка в препарате не более 0,0002%.

При проверке качества ZnO определяют также *примесь свинца*, которая часто обнаруживается в продажном препарате. Для этой цели обычно используются реакции с Na_2S или $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Эти реакции открывают, помимо свинца, и другие тяжелые металлы, поэтому рекомендуют провести в качестве контрольной реакции реакцию получения нерастворимого в уксусной кислоте *хромата свинца* (II):



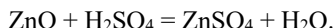
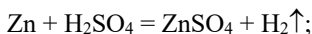
Количественное определение оксида цинка в препарате проводится *комплексометрически* (ФХ), в присутствии аммиачного буферного раствора и хромогена черного специального в качестве индикатора.

Цинка сульфат $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (*Zinci sulfas*, ФХ) — антисептическое, вяжущее и противовоспалительное средство. Бесцветные прозрачные кристаллы или мелкокристаллический порошок вяжущего металлического вкуса без запаха. На воздухе выветривается. Очень легко растворим в воде. 20%-ный раствор сульфата цинка прижигает ткань. Цинка сульфат *применяется наружно* как антисептическое и вяжущее средство в глазной практике в виде 0,1; 0,25; 0,5 и 1%-ного раствора местно при конъюнктивите, кератите, язве роговицы и век. В *глазных каплях* цинка сульфат часто прописывается с борной кислотой. Используется также в гинекологической практике для *спринцевания* в виде 0,1–0,5%-ного раствора при вагините, эндометрите, уретрите. Раствор 2%-ный назначается внутрь собакам — как рвотное средство

(по столовой ложке). В биогеохимических провинциях с недостатком цинка этот препарат включают в *рацион животных*. Выпускается в виде порошка. Хранить его следует с осторожностью (список Б), в хорошо укупленной таре.

Сульфат цинка применялся для лечебных целей под названием *белый купорос*. Соль $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ *бесцветна* в отличие от медного ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и железного ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) купороса.

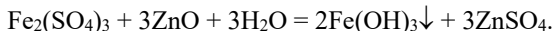
Сульфат цинка можно *получить* путем растворения цинка или его оксида в разбавленной серной кислоте:



Примеси меди, кадмия и свинца в разбавленной серной кислоте *не растворяются*. Растворяется примесь железа. Чтобы освободиться от примеси железа, раствор обрабатывают пероксидом водорода H_2O_2 . При этом FeSO_4 переходит в $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:



Сульфат железа (III) осаждается оксидом цинка:

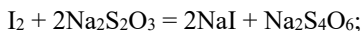
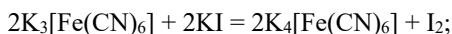


Осадок гидроксида железа (III) отфильтровывают, а раствор упаривают до кристаллизации соли $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Для подтверждения *подлинности* препарата используются такие же реакции, как и в случае оксида цинка. Сульфат-ион определяют с помощью хлорида бария по образованию белого осадка BaSO_4 , нерастворимого в разведённой кислоте HCl .

Количественное содержание ZnSO_4 в препарате определяют титрованием *трилоном Б* в аммиачном буферном растворе до синего окрашивания (индикатор кислотный хром черный специальный ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{SNa}$ эрихром чёрный Т)).

Можно применить более сложный *иодометрический метод*, основанный на восстановлении гексацианоферрата (III) калия иодидом калия до гексацианоферрата (II) калия. Образуется нерастворимая сложная комплексная соль гексацианоферрат (II) цинка и калия $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$:



Присутствие сульфат-ионов предотвращает обратимость реакции.

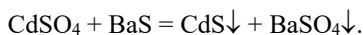
7.1.5.7. Кадмий и ртуть — яды

Чистый кадмий, его соли и кислоты применяются в электроплавлении, аккумуляторном, электролитическом производстве, в пиротехнике, при изготовлении красок, люминофоров, в ядерных установках как *поглотитель нейтронов*.

Сульфид кадмия CdS имеет *синюю окраску пламени*.

Селенидом кадмия CdSe окрашивают рубиновые стекла.

Из *желтого*, нерастворимого в воде сульфида кадмия CdS изготавливают *краски* различных оттенков желтого цвета, используя реакцию одновременного осаждения сульфида кадмия и сульфата бария из растворов растворимых соединений:



Кадмий ядовит. Прием внутрь 50–60 мг кадмия вызывает смертельное отравление. *Особо токсичны* CdO и CdSO_4 , которые, поступая в организм в виде *паров, дыма или пыли*, поражают органы дыхания (судорожный кашель, одышка, отек легких). При этом нарушается фосфорно-кальциевый и белковый обмен, что снижает прочность костей и приводит к выведению белков плазмы через почки (протеинурия).

Во многих странах применение кадминированных покрытий для приготовления пищевой тары *запрещено законом*.

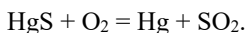
7.1.5.7.1. Свойства соединений ртути (I) и ртути (II)

Биологическая роль ртути как микроэлемента в организме животных *недостаточно изучена*. В минимальных количествах ртуть содержится во многих растительных и животных организмах, причем, поступая в организм *через кожу* или другими путями, она распределяется по всем органам. Наибольшее количество ее обнаруживается в почках и несколько меньше — в печени. Частично ртуть обнаруживается в сердце, селезенке. Считают, что ртуть в незначительных концентрациях является нормальным составным компонентом органов и тканей человека и животных.

Ртуть применяется в *производстве* медицинских и других препаратов, взрывчатых веществ (*гремучая ртуть*), *ядохимикатов* (гранозан), для заполнения термометров, барометров и других измерительных приборов. Промышленное значение имеют *высокотоксичные* неорганические соединения ртути. Наиболее распространённым из них является *сулема* HgCl_2 , используемая для получения других ртутных со-

единений и при травлении стали. Сулема вызывает *смертельные отравления* при приеме внутрь в количестве 0,2–0,3 г. *Пары ртути*, проникая в организм, поражают желудочно-кишечный тракт, почки, нервную систему с характерным развитием психических и двигательных расстройств.

В обычных условиях ртуть представляет собой *жидкий металл*, напоминающий по блеску серебро, поэтому греки называли ее серебряной водой — *hydrargyron* (от *греч. hydor* — вода, *argyron* — серебро); отсюда и произошло ее латинское название. Алхимики дали ртути название «меркурий» за необычайную подвижность ее капелек. В природе ртуть сравнительно мало распространена. Она встречается *в самородном виде*, вкрапленная в горные породы, но в основном находится в природе в виде соединения с серой HgS (*киноварь*). Этот минерал имеет *ярко-красный* цвет, применяется в качестве краски, служит сырьем для получения ртути. Киноварь обжигают в специальных печах в струе воздуха при температуре 630 К:



Металлическая ртуть при обычной температуре находится в жидком состоянии. Это блестящая, серебристого цвета жидкость, медленно испаряющаяся. Плотность ее равна $13,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. При 234 К она замерзает и превращается в твердую белую массу. Ртуть *испаряется* при любой температуре, в том числе находясь под слоем воды. При 630 К ртуть кипит. *Пары ртути ядовиты*, могут вызывать тяжелое отравление.

Металлическая ртуть обладает способностью растворять в себе многие металлы с образованием жидких и твердых сплавов, называемых амальгамами. *Амальгамы олова и серебра* хорошо затвердевают тотчас после их приготовления и применяются в стоматологической практике для *пломбирования зубов*. Амальгама натрия применяется в лабораторной практике как восстановитель. *Железо и никель не растворяются в ртути* и не дают с ней амальгам, поэтому в железных и никелевых сосудах ртуть можно хранить и транспортировать.

Ртуть способна соединяться с *галогенами*, растворяется в разбавленной азотной кислоте, в горячей серной кислоте растворяется с выделением сернистого газа. На холоде ртуть не реагирует с хлороводородной и серной кислотами.

Ртуть отличается от элементов своей группы цинка и кадмия тем, что она обладает *переменной степенью окисления*, образует два ряда соединений Hg (II), например HgO , HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, и Hg (I), например Hg_2O , Hg_2Cl_2 , $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Ртуть образует соли ртути (I) и соли

ртути (II), но не образует гидроксиды. При действии щелочи на соли ртути (I) и ртути (II) образуются безводные оксиды:



Существует ряд реакций для отличия соединений ртути (I) от соединений ртути (II), в том числе реакции со щелочами, иодидом калия, сульфидами, сероводородом и аммиаком.

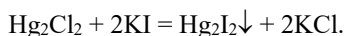
Соли ртути (I) взаимодействуют со щелочью с образованием черного осадка оксида ртути (I):



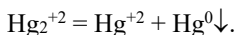
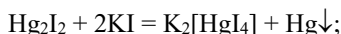
В случае соединений ртути (II) образуется желтый осадок оксида ртути (II):



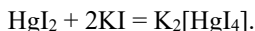
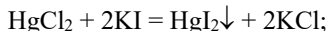
Реакция раствора иодида калия KI и соединения ртути (I) сопровождается осадком иодида ртути (I) Hg_2I_2 желто-зеленого цвета:



Наряду с образованием осадка иодида ртути (I) Hg_2I_2 , который частично растворяется в избытке KI, в данном случае протекает реакция диспропорционирования с образованием соединений ртути (II) и металлической ртути, которая остается в виде черного осадка:

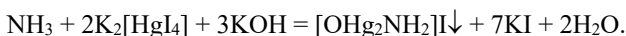


При взаимодействии соли ртути (II) с KI образуется осадок иодида ртути (II) HgI_2 ярко-красного цвета, который полностью растворяется в избытке KI с образованием раствора комплексного соединения — тетраиодомеркурата (II) калия $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$:



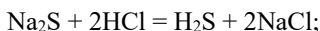
Водный раствор тетраиодомеркурата (II) калия $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ (раствор двойных иодидов калия и ртути (II) $\text{K}_2[\text{HgI}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в концентрированном растворе едкой щелочи известен под названием реактива Несслера. Вещество $\text{K}_2[\text{HgI}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — светло-желтые кристаллы, легкорастворимые в воде и спирте.

Реактив Несслера чувствителен к иону NH_4^+ . Его используют для *открытия* и определения небольших количеств *аммиака* и солей аммония по образованию красно-бурого осадка:

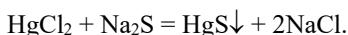
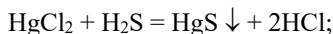


Иодид оксодимеркураммония $[\text{OHg}_2\text{NH}_2]\text{I}$ — комплексное соединение, в котором N^{-3} является *комплексобразователем*, катионы OHg_2^{2+} и H^+ — лигандами. Реактивом Несслера обнаруживаются и некоторые восстановители (первичные и вторичные спирты, альдегиды и др.) по образованию осадков, содержащих металлическую ртуть.

Взаимодействие соединений ртути (I) с сульфидом натрия Na_2S в кислой среде сопровождается реакцией *диспропорционирования* с образованием *черного* осадка сульфида ртути (II) HgS и металлической ртути:

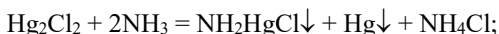


В случае соединений ртути (II) выделения свободной ртути *не происходит*. Образуется *коричнево-черный* осадок сульфида ртути (II) HgS , нерастворимый в разведенной азотной кислоте:



Приведенные реакции соединений ртути со щелочами, иодидом калия и сульфидом натрия *используются* в ФХ для определения *подлинности соединений ртути (II)*.

Соединения ртути (I) при взаимодействии с аммиаком образуют нерастворимые в воде амидные или имидные соединения, которые окрашиваются в *черный* цвет выделяющейся металлической ртутью:

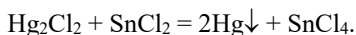
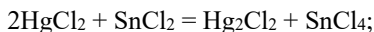


В приведенных примерах продуктами реакций являются *амидохлорид* ртути (II) NH_2HgCl и нитрат оксодимеркураммония $[\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{O}]\text{NO}_3$.

В случае соединений ртути (II) выпадает осадок амидохлорида ртути (II) *белого* цвета:



Соединения ртути (II) проявляют окислительные свойства. Ртуть (II) восстанавливается сначала до ртути (I), а затем — металлической. Например, в реакции с хлоридом олова (II), взятого в качестве восстановителя:



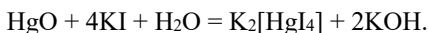
Эта реакция является чувствительной качественной реакцией на соединения не только ртути (II), но и ртути (I).

Соединения *ртути* (II) отличаются от соединений ртути (I) способностью к *комплексобразованию* как с неорганическими, так и с органическими реагентами. Многие из этих комплексов являются либо труднорастворимыми соединениями, либо интенсивно окрашены и поэтому применяются для подтверждения подлинности соединений ртути в аналитической практике. Комплексные соединения с Hg^{2+} легко образуют органические вещества, которые содержат в молекуле серу и азот в виде определенных функционально-аналитических группировок. Помимо всех этих реакций, для каждого препарата ртути имеются и свои специфические реакции, обусловленные характером аниона.

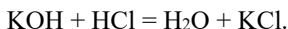
Для количественного определения соединений ртути могут применяться методы: весовые, объемные (методы нейтрализации, роданидный, иодометрический и комплексонометрический), фотометрические, люминесцентные с использованием различных реагентов.

В ФХ для *количественного определения* соединений ртути используются объемные методы — *иодометрический* и *метод нейтрализации*.

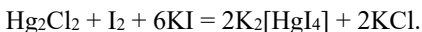
В *методе нейтрализации* используется взаимодействие соединений *ртути* (II) с иодидом калия KI. В зависимости от характера определяемого соединения ртути (II) при взаимодействии с KI выделяется либо кислота, либо щелочь, которые оттитровываются. Например, при действии на оксид ртути (II) раствором иодида калия образуются растворимая комплексная соль тетраиодомеркурата (II) калия $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ и щелочь:



Полученную щелочь титруют кислотой по метиловому оранжевому:



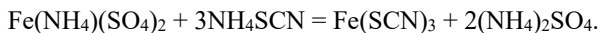
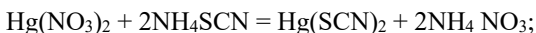
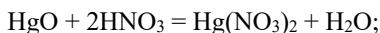
Соединения ртути (I), как правило, определяют *иодометрическим* методом, при котором соединения ртути (I) окисляют иодом до ртути (II), иодид калия используют для растворения образующегося осадка HgI_2 , а избыток I_2 оттитровывают тиосульфатом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



При определении соединений ртути (II) иодометрическим методом к изложенной схеме добавляется *предварительное восстановление* ионов ртути (II) до металлического состояния *раствором формальдегида* CH_2O в щелочной среде и нейтрализация щелочи. Титрованным раствором иода окисляют металлическую ртуть.

Ртуть (II) образует с трилоном Б прочное комплексное соединение, может быть определена комплексонометрическим методом. Однако комплексонометрический метод для определения соединений ртути пока *не является фармакопейным*.

В роданидном методе соединения ртути (II) непосредственно (или после растворения в азотной кислоте, как это делают, например, с HgO) титруют роданидом аммония NH_4SCN в присутствии сульфата железа (III) или железоаммониевых (железных) квасцов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$:



Роданид железа (III) $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ имеет красную окраску, которая появляется по окончании титрования соединения ртути (II).

Гравиметрический метод анализа соединений ртути утратил свое значение.

Неорганические соединения ртути находят *применение* как антисептические, диуретические и слабительные средства. Антисептическое действие соединений ртути основано на способности иона ртути *осаждать белки*. Диуретическое действие некоторых солей ртути связано с тем, что, выделяясь через почки, они раздражают почечный эпителий, способствуя мочеотделению. Аналогично соединения ртути, выделяющиеся через кишечник, раздражают его и проявляют слабительное действие.

7.1.5.7.2. Признаки отравления соединениями ртути

Соединения ртути, применяемые в качестве *фунгицидов*, ядовиты для сельскохозяйственных животных. Они нарушают углеводный и

кальциевый обмен, функции жизненно важных систем организма, в первую очередь центральной нервной системы, вследствие блокады сульфгидрильных групп ферментов. Степень токсичности соединений ртути зависит от их растворимости и способности диссоциировать на ионы.

Растворимые соли ртути очень ядовиты, могут вызвать отравление, относятся к списку А.

Наиболее токсичны для животных и человека: хлорид ртути (II), иодид ртути (II) и органические ртутные препараты, применяемые в качестве протравителей семян (гранозан, этилмеркурхлорид, этилмеркурфосфат). Первые признаки отравления ртутью — ощущение резкого металлического вкуса во рту, боли в животе, рвота, послабление кишечника, упадок сердечной деятельности. Животные, страдающие заболеванием почек, особенно чувствительны к ртутным препаратам.

*Сильным ядом является меркуран, ртутьорганический пестицид комплексного действия. Применяется в качестве протравителя семян. Высокотоксичный препарат (ЛД₅₀ при введении внутрь мышам — 137 мг/кг, крысам — 208 мг/кг, кроликам — 95 мг/кг). Обладает выраженным кумулятивным действием. Вызывает нарушение функций центральной нервной системы и вегетативной нервной системы. Использование протравленного меркураном зерна на корм скоту запрещается. Содержание меркурана в кормах и продуктах животного происхождения не допускается. Соединения ртути особенно сильно поражают слюнные и эндокринные железы, печень и почки. Из организма ртуть выделяется очень медленно; весьма длительно (до 6 мес.) она обнаруживается в печени и почках. К соединениям ртути *наиболее чувствителен мелкий и крупный рогатый скот. Отравление соединениями ртути (меркуриализм) протекает остро или хронически. У крупного рогатого скота при поступлении соединений ртути через рот слизистая оболочка ротовой полости покрыта мелкими эрозиями. Состояние животного угнетённое; наблюдают тремор мышц, отсутствие аппетита, обильное выделение слюны, кашель. Каловые массы жидкие, с измененным запахом и цветом; сильный понос. Дыхание затруднённое. Нередко при остром отравлении животное погибает в течение нескольких часов; иногда болезнь длится от 3 суток до нескольких недель. В случаях затяжного течения болезни ощущается зловонный запах из ротовой полости, появляются понос, истечения из носа, развивается прогрессирующее исхудание и наступает смерть. Овцы и козы к соединениям ртути более устойчивы, чем крупный рогатый скот; признаки отравления почти те же. У свиней при оральном**

отравлении возможны рвота, поражение слизистой оболочки ротовой полости, понос. Развиваются слабость конечностей, нарушение координации движений, затем парезы и параличи конечностей. Животные погибают при явлениях асфиксии. Соединения *ртути* выделяются с молоком животных и с яйцами птиц.

7.1.5.7.3. Противоядия при отравлении солями ртути

Профилактика состоит в строгом соблюдении правил применения и хранения соединений ртути (лекарств, препаратов, ядохимикатов), в осуществлении мер, исключающих контакт животных с соединениями ртути или обработанными ими объектами. Мясо вынужденно убитых животных, отравленных соединениями ртути, в пищу не допускается.

Первая помощь при отравлении ртутью состоит в приёме противоядия от металлов — *Antidotum metallorum* или взвеси активированного угля. Одновременно следует принимать белковую воду, молоко, слизистые отвары, жженую магнезию с водой. Совершенно противопоказано применение поваренной соли и пищевых продуктов, содержащих соль, так как это может усугубить отравление вследствие образования растворимого и весьма ядовитого дихлорида ртути HgCl_2 (сулемы).

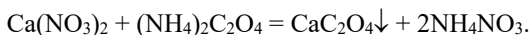
При острых отравлениях вводят *внутривенно унитиол или тиосульфат натрия*, а также промывают желудок белковой водой, водой с углем; внутрь — белковые вещества и обволакивающие средства. Для удаления яда из пищеварительного тракта собакам и кошкам — апоморфин, остальным видам животных — слабительные соли. При поражении ротовой полости её промывают 0,1–0,2%-ным раствором перманганата калия или 2%-ным раствором бертолетовой соли, орошают дёсны 1%-ным раствором квасцов и пероксидом водорода. Для стимуляции деятельности сердца и органов дыхания вводят кофеин, камфору или коразол. В качестве противоядия при отравлении ртутными солями применяют также дикаптол и тетацин-кальций. *Tetacincalcium* — динариево-кальциевая соль этилендиамина тетрауксусной кислоты — белый кристаллический порошок, представляющий собой циклическое соединение, в котором кальций способен замещаться на ионы тяжелых металлов с образованием малотоксичных водорастворимых комплексов, которые выводятся из организма с мочой, на чем и основано применение этого препарата в качестве противоядия при отравлениях солями тяжелых металлов.

Фармакопейным препаратом является раствор тетацин-кальция $\text{Na}_2[\text{CaC}_2\text{H}_2(\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2)_2]$.

Раствор тетацин-кальция 10%-ный для инъекций Solutio Tetacini-calcii 10% pro injectionibus. Бесцветная прозрачная жидкость. Применяют внутрь и внутривенно. Выпускается в ампулах по 10 мл 10%-ного раствора (и таблетках по 0,5 г). Хранят в защищенном от света месте. *Подлинность* препарата определяется реакциями на Ca^{2+} . Для этого препарат обрабатывают раствором нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.



Освобождающийся Ca^{2+} дает с раствором оксалата аммония белый осадок оксалата кальция:



Осадок CaC_2O_4 нерастворим в уксусной кислоте и растворе аммиака, растворим в разведенных минеральных кислотах. Ионы Na^+ определяют по окрашиванию *пламени горелки* в желтый цвет.

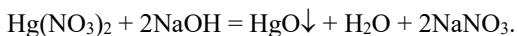
Количественное содержание тетацин-кальция в препарате определяют комплексонометрическим методом, причем отдельно определяют содержание кальция (его должно быть не более 0,05%).

7.1.5.7.4. Официальные препараты ртути

Фармакопейными препаратами ртути являются соединения ртути (II): оксид, хлорид (сулема), амидохлорид, оксицианид.

Ртути (II) оксид желтый HgO (*Hydrargyri oxydum flavum*; ФХ, список Б), ртуть окись жёлтая, ртуть осадочная жёлтая — *наружное антисептическое средство*; обладает также противовоспалительным действием. Жёлтый или оранжево-жёлтый, тяжёлый, тонкий, аморфный порошок без запаха. Нерастворим в воде, но легко растворим в соляной, азотной и уксусной кислотах. На свету постепенно темнеет. Применяют в офтальмологии как нежное антисептическое средство в форме свежеприготовленной 0,5–5%-ной мази, а также при рините, кожных болезнях. *Официальный препарат* — жёлтая ртутная мазь (*Unguentum Hydrargyri oxydati flavi*). Хранят препарат с предосторожностью (список Б) в хорошо закупоренных банках оранжевого стекла, так как на свету может образоваться оксид ртути (I), что обнаруживается по потемнению препарата. Оксид ртути (II), в зависимости от способа его получения, может быть желтого или красного цвета. Цвет зависит от степени дисперсности полученного оксида: мелкодисперсный оксид ртути (II) имеет желтый цвет, крупнодисперсный — красный. *Красный оксид ртути (II) в ветеринарной медицине не применяется.*

Оксид ртути (II) *получают* методом осаждения из растворимых солей ртути (II). В разбавленный раствор щелочи медленно вливают концентрированный раствор хлорида или нитрата ртути (II):

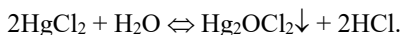


Осадок оксида ртути (II) отстаивают, жидкость сливают, затем осадок промывают до отсутствия щелочной реакции и высушивают. Все операции следует проводить в темноте, иначе может образоваться оксид ртути (I) Hg_2O черного цвета.

Подлинность препарата может быть подтверждена реакциями, характерными для соединений ртути (II). Препарат должен быть свободен от примесей щелочи, солей ртути (I), металлической ртути. *Фармакопейным* методом определения содержания HgO в препарате является *метод нейтрализации*. Пригоден также роданидный метод.

Ртуть (II) хлорид HgCl_2 (*Hydrargyri dichloridum*; ФХ, список А), дихлорид ртути, ртуть двуххлористая, сулема — очень сильный яд, сильное бактерицидное средство. Тяжелый белый порошок или белые кристаллы. Растворим в воде, эфире, легко — в спирте; токсичен. Выпускается в порошке и таблетках, подкрашенных 1%-ным раствором эозина и содержащих 0,5–1,0 г HgCl_2 и такое же количество хлорида натрия. Применяют для дезинфекции инвентаря, одежды обслуживающего персонала, для обеззараживания шовного материала. Хранят ее под замком (список А), в темном месте. Сулема очень ядовита, поэтому *внутри не применяется*. Обладает дезинфицирующим свойством, избирательно действует на микроорганизмы, разрушая их белки. Для дезинфекции белья, одежды, обмывания стен, предметов ухода за больными употребляются растворы сулемы 1:1000, 2:1000. *Растворы сулемы окрашивают* в красный или синий цвет, чтобы отличить их от других растворов. На бутылках с растворами сулемы должны быть этикетки, предупреждающие о ее ядовитости.

Водный раствор хлорида ртути (II) имеет кислую реакцию, которая исчезает при добавлении таких солей, как NaCl , KCl , NH_4Cl , вследствие образования комплексных соединений типа NaHgCl_3 , KHgCl_3 . При продолжительном нагревании водный раствор хлорида ртути (II) мутнеет, что обусловлено образованием основных солей из-за гидролиза:



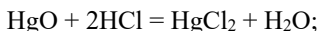
В сухом виде сулема более стойка, чем в водном растворе. При продолжительном хранении растворов сулемы *на свету* выпадает *белый осадок*, образуются хлороводородная кислота и кислород:



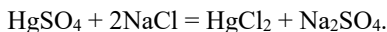
Образование растворимого комплекса при добавлении хлорида натрия или аммония предотвращает разложение сулемы под действием света и обеспечивает лучшее ее растворение и всасывание организмом. Сулема дает осадки с алкалоидами, белковыми веществами. Органические соединения (сахар, гуммиарабик и другие) восстанавливают сулему.

Ртуть (II) хлорид *может быть получен*:

— растворением оксида ртути (II) в хлороводородной кислоте:

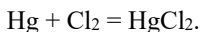


— растворением металлической ртути в серной кислоте *с последующим выпариванием* полученного раствора сульфата ртути (II) HgSO_4 в присутствии хлорида натрия:



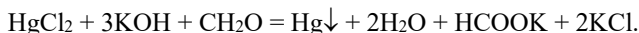
При нагревании полученной смеси ртути (II) хлорид возгоняется, а сульфат натрия остается в виде сухого остатка (*хлориды ртути летучи*: хлорид ртути (II) плавится при 538 К и улетучивается при 568 К);

— реакцией свободной ртути с хлором при температуре 610–615 К:



При этом образуется и хлорид ртути (I) Hg_2Cl_2 , для очистки от которого полученный продукт *подвергают возгонке*, а затем кристаллизации из спирта или воды, в которых хлорид ртути (I) нерастворим.

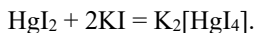
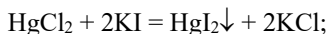
Подлинность препарата устанавливается реакциями, характерными для соединений ртути (II). Чистая сулема должна полностью, без остатка улетучиваться при нагревании, растворяться в воде и спирте, иметь белый цвет. Для *количественного* определения хлорида ртути (II) может быть использован ряд методов. ФХ рекомендует *иодометрический* метод, основанный на восстановлении дихлорида ртути до свободной ртути, которая затем определяется иодометрически. В качестве восстановителя служит раствор формальдегида в щелочной среде:



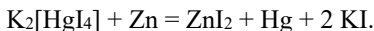
После восстановления смесь подкисляют уксусной кислотой для нейтрализации избыточной щелочи, которая может реагировать с иодом, прибавляют *титрованный раствор иода*. Ртуть растворяется, образуя $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$; избыточный иод I_2 оттитровывают тиосульфатом натрия:



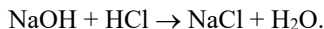
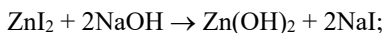
Хлорид ртути (II) можно определить методом нейтрализации (косвенно через взаимодействие с KI). Ртуть (II) из раствора осаждают иодидом калия, а образовавшийся осадок HgI_2 растворяют в избытке реактива:



Из полученного комплексного соединения выделяют ртуть действием металлического цинка:



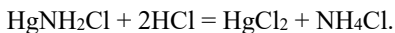
При этом образуется иодид цинка ZnI_2 в количестве, эквивалентном HgCl_2 . Иодид цинка осаждают *титрованным раствором* едкого натра, который берут в избытке. Избыток NaOH оттитровывают кислотой:



Ртуть (II) амидохлорид HgNH_2Cl (*Hydrargyri amidochloridum*; ФХ, список Б), ртуть белая осадочная — *наружное* антисептическое средство; обладает также раздражающим, *противопаразитарным* и противовоспалительным действием. Белые комки или белый аморфный порошок без запаха. Практически нерастворим в воде, спирте, эфире. Ядовит и *внутри не употребляется*. Применяют в виде 5–10%-ных мазей при хронических воспалениях кожи, мышц, сухожилий, суставов, а также при экземах, пиодермиях. Используется также в косметических мазях. По ФХ *официальный препарат* — мазь ртутная белая (*Unguentum Hydrargyri album*). Хранить препарат следует с предосторожностью (список Б) в хорошо закупоренных банках оранжевого стекла.

Ртуть (II) амидохлорид при растирании в ступке с иодом через некоторое время *вспыхивает* вследствие образования иодида азота (III) (NI_3). Подобное разложение может также произойти, если такую смесь смочить водой или спиртом. Учитывая это, не следует прописывать ртути (II) амидохлорид с иодом и тем более с иодной настойкой.

Ртуть (II) амидохлорид растворяется при нагревании в разбавленных кислотах — хлороводородной, азотной и уксусной:



При нагревании ртути (II) амидохлорида со щелочью выделяется оксид ртути (II) и ощущается запах аммиака:



В фильтрате после отделения осадка оксида ртути (II) обнаруживается хлорид-ион Cl^- действием раствора нитрата серебра.

Ртути (II) амидохлорид *получают* реакцией сулемы с аммиаком:



Осадок амидохлорида ртути (II) отфильтровывают, отмывают водой от хлорида аммония и сушат при температуре не выше 320 К. Воды для промывания следует брать небольшое количество, иначе *вследствие гидролиза* полученного продукта может образоваться основная соль. Препарат при этом приобретает *желтое окрашивание*:

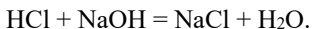
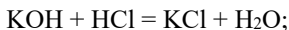
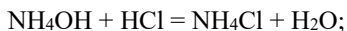


Ртути (II) амидохлорид после растворения *в кислотах* (соляной, азотной, уксусной) *даёт все реакции*, характерные для соединений ртути (II). В препарате не допускается содержание примесей карбонатов, соединений ртути (I). Отсутствие последних устанавливается по полному растворению препарата в хлороводородной кислоте без выделения CO_2 .

Количественное определение HgNH_2Cl в препарате проводится *методом нейтрализации*. Сущность этого метода в том, что при действии раствора иодида калия на ртути (II) амидохлорид образуются KOH и NH_4OH в количестве, эквивалентном ртути (II) амидохлориду:



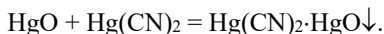
Гидроксиды KOH и NH_4OH нейтрализуются (предварительно добавленным) титрованным раствором соляной кислоты, избыток которой оттитровывают щелочью по метиловому красному (индикатор):



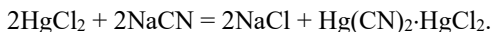
Ртути (II) оксицианид $\text{Hg}(\text{CN})_2\cdot\text{HgO}$ (*Hydrargyri oxycyanidum*; ФХ, список А) — белый или слегка желтоватый кристаллический порошок. Нерастворим в спирте и эфире, труднорастворим в воде. Водные растворы имеют щелочную реакцию, обладают сильным антисептическим действием и не раздражают слизистые оболочки в той степени, как сулема. Это дает возможность применять растворы в концен-

трации 1:1000 в качестве дезинфицирующего средства для промывания *при гонорее*, конъюнктивитах и т. п. Высшая разовая и суточная доза для взрослого человека в мышцы 0,01 г. *Ядовит*. Хранить следует под замком (список А) в хорошо закупоренных резиновыми прокладками банках из оранжевого стекла, в прохладном, защищенном от света месте. При работе с ртутью (II) оксицианидом требуется большая осторожность, так как *при растирании* его в ступке может произойти *взрыв*, сопровождающийся образованием ядовитых паров ртути и циана NC–CN.

Ртуть (II) оксицианид *получают* реакцией свежеприготовленного оксида ртути (II) с раствором цианида ртути (II) при нагревании:



или взаимодействием сулемы с раствором цианида натрия:

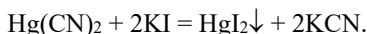
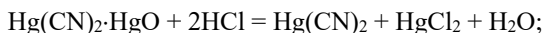


Полученный комплекс разлагают далее едким натром:

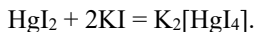


Для удаления хлорида натрия осадок промывают водой и затем высушивают при температуре около 313 К.

Подлинность препарата устанавливается по ионам Hg^{2+} и CN^- . Ион CN^- обнаруживают по *синему осадку* берлинской лазури $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Присутствие в растворе ионов Hg^{2+} определяют реакциями образования *красного* осадка иодида ртути (II):



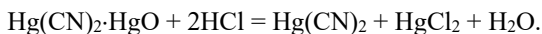
Осадок (HgI_2) проверяют на растворимость в избытке KI:



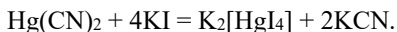
В растворе аммиака препарат образует желтую муть, нерастворимую в избытке аммиака (в то время как цианид ртути (II) с аммиаком не дает осадка). Препарат испытывается на прозрачность раствора (отсутствие продуктов разложения) и зольность. При сжигании препарата остаток не должен превышать 0,1%.

Фармакопейным методом *количественного* определения ртути (II) оксицианида является метод *нейтрализации*. Этим методом определяется как HgO , так и $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Точную навеску препарата растворяют в воде, нагретой до 303–313 К, и титруют хлороводородной кислотой в присутствии метилового оранжевого и хлорида натрия. Его прибав-

ляют для предотвращения гидролиза образующегося дихлорида ртути. В данном случае титруется только оксид ртути (II) HgO , которого должно быть в препарате не менее 45,7%:



К оттитрованной жидкости добавляют иодид калия; при этом розовый цвет жидкости переходит в желтый цвет по реакции:



При дальнейшем титровании раствором соляной кислоты определяется цианид ртути, которого должно быть в препарате не менее 53,3%:



7.1.5.7.5. Неофициальные препараты ртути

Неофициальными препаратами ртути, применяемыми в ветеринарии, являются: ртути (I) хлорид (*Hydrargyri monochloridum*), ртути (II) иодид (*Hydrargyri diiodidum*), ртути (II) цианид (*Hydrargyri cyanidum*).

Ртути (I) хлорид, ртути монохлорид Hg_2Cl_2 (*Hydrargyri monochloridum*; список Б), однохлористая ртуть, *каломель* (*Calomel*) — слабительное, антисептическое и мочегонное средство. Тяжёлый белый или слегка желтоватый мелкокристаллический порошок без запаха. Нерастворим в воде и органических растворителях. *Применяют внутрь* свиньям, собакам, пушным зверям, лошадям при атониях кишок, кишечных инфекциях; *наружно per se* и в смеси с сахаром для *рассасывания помутнения роговицы* (при этом нельзя давать препараты иода). Хранят в хорошо закупоренных банках оранжевого стекла.

Ртути (II) иодид, ртути диiodид HgI_2 (*Hydrargyri diiodidum*; список А), ртуть двуиодистая — раздражающее средство; обладает также прижигающим и рассасывающим действием. Кристаллический ярко-красный порошок без запаха. Почти нерастворим в воде и спирте, легко растворим в растворе калия иодида; *токсичен*. Применяют в виде 5–20%-ных мазей при хронических воспалениях кожи, мышц, сухожилий, суставов, бурс. Мази готовят перед употреблением. Хранят под замком (список А) в хорошо закупоренных банках оранжевого стекла.

Ртути (II) цианид $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (*Hydrargyri cyanidum*, список А) — бесцветные игольчатые кристаллы без запаха *отвратительного металлического вкуса*. Растворим в спирте, воде; легко — в кипящей воде. Трудно растворяется в эфире. Применяется в терапии, для лечения больных *сифилисом*, а также в качестве дезинфицирующего средства

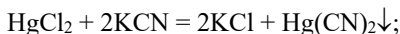
в виде растворов 1:1000 и 1:20 000. В смеси с цианидами цинка используется для пропитки перевязочного материала. Препарат *чрезвычайно ядовит*. Хранится под замком (список А) в стеклянных банках с притертыми пробками с этикеткой «Яд».

Ртуть (II) цианид *можно получить*:

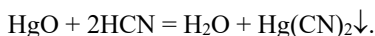
— взаимодействием гексацианоферрата (II) железа (III) (берлинской лазури) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ с желтым оксидом ртути (II):



— взаимодействием растворов цианида калия и сулемы при температуре 306 К. В этом случае $\text{Hg}(\text{CN})_2$ выпадает в осадок:

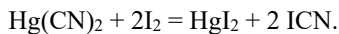


— растворением оксида ртути (II) в синильной кислоте:



Два последних метода связаны с использованием ядовитых веществ, поэтому применяются очень редко.

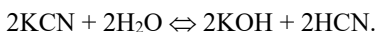
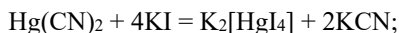
В присутствии иода при нагревании $\text{Hg}(\text{CN})_2$ разлагается:



Иод диспропорционирует ($2\text{I}_2^0 \rightarrow 2\text{I}^{-1} + 2\text{I}^{+1}$), а ртути (II) иодид HgI_2 возгоняется с образованием на стенках пробирки красного возгона и белого налета (в верхней части).

Подлинность препарата определяется по ионам Hg^{2+} и CN^- . Ион Hg^{2+} обнаруживается реакциями на соединения ртути (II), ион CN^- — реакциями образования берлинской лазури $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. В препарате не должно быть примесей хлоридов и сульфатов в большем, чем в эталонных растворах, количестве. При добавлении к раствору препарата раствора аммиака не должно быть мути (что свидетельствует об отсутствии примеси оксидцианида ртути (II) $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgO}$) и посинения раствора (что свидетельствует об отсутствии примеси солей меди). Не должно быть также примеси $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, дающей при добавлении раствора сульфата меди бурое окрашивание, и *цианидов*, обнаруживаемых при подкислении по появлению запаха горького миндаля.

Количественное определение $\text{Hg}(\text{CN})_2$ в препарате проводится методом *нейтрализации*. Метод основан на том, что при действии на водный раствор $\text{Hg}(\text{CN})_2$ иодидом калия образуется цианид калия, гидролиз которого освобождает щелочь:



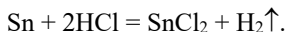
Щелочь титруют хлороводородной кислотой.

7.1.5.8. Свойства соединений олова и свинца

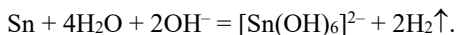
Олово широко используется в сплавах. До изобретения фарфора олово было основным материалом для изготовления кухонной посуды, тарелок, кружек и ковшей. В настоящее время почти половина производимого олова идет на изготовление белой жести. Луженые жестяные изделия при нарушении целостности покрытия быстро разрушаются из-за растворения железа в процессе электрохимической коррозии.

Металлическое олово — практически нерастворимое вещество. *Не ядовито*. В старых и сильно кислых консервах могут содержаться растворимые соединения олова, вредные для человека и животных.

Разбавленные *кислоты* очень медленно растворяют олово. Лучшее всего олово растворяется в крепкой хлороводородной кислоте:

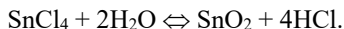


При кипячении с раствором едких щелочей олово переходит в раствор с образованием гидроксоантат-ионов:



Соединения *олова* (II) имеют тенденцию переходить в соединения олова (IV) как в кислых, так и в щелочных средах, поэтому их часто используют *в качестве восстановителей*.

Оксиды и гидроксиды олова (II) и олова (IV) *амфотерны*, слабые электролиты. Хлорид олова (IV) SnCl_4 в воде растворяется с сильным разогревом, подвергается гидролизу, образуя диоксид олова в коллоидном состоянии:



В ветеринарной практике находит применение в качестве антигельминтика олова арсенат (*Stanni arsenas*; список А).

7.1.5.8.1. Препараты свинца (II) — яды

Попадание в организм животных и человека обусловлено разнообразием применений свинца и его соединений. Свинец применяется в производстве аккумуляторов, полиграфическом деле, изготовлении свинцовых красок, эмали, глазури. Входит в состав тетраэтилсвинца, используемого как добавка к бензину для снижения октанового числа (этилированный бензин). *Тяжелое отравление* возникает при приеме внутрь 2–3 г солей свинца, в частности ацетата. Проникший в организм свинец быстро обнаруживается почти во всех органах и

тканях, но основная его часть фиксируется в эритроцитах и костях. В наибольшей степени свинец поражает нервную систему, крововетвление, желудочно-кишечный тракт, печень. Особенно характерны свинцовые полиневриты и параличи, анемия, схваткообразные боли в животе («свинцовая колика»), спазм кровеносных сосудов.

Свинец является самым *тяжелым* элементом IV группы периодической системы. С кислородом он образует два оксида: PbO и PbO_2 , с водородом — весьма летучее соединение: гидрид свинца PbH_4 .

В природе чаще встречается в виде сернистых соединений (PbS — свинцовый блеск), реже — в виде солей $PbCO_3$, $PbSO_4$, $PbCrO_4$. Свинец проявляет ярко выраженные металлические свойства.

Применение свинца (II) в медицине основано на его вяжущих и прижигающих свойствах. Эти свойства обусловлены тем, что катион свинца (II), подобно катионам других солей тяжелых металлов, может соединяться с белками. Получаемые при этом металлические альбуминаты действуют в малых дозах вяжуще, а в больших — прижигающе.

Соединения свинца (II) находили применение в медицине с давних времен. *В настоящее время* в медицине сохранил свое значение оксид свинца (II) PbO , применяемый для изготовления свинцового пластыря, средняя уксуснокислая соль свинца (II) (ацетат свинца) и основная соль ацетата свинца (II) (свинцовый уксус).

Фармакопейным препаратом является оксид свинца (II) PbO .

К *ядовитым* соединениям свинца относятся нитраты, ацетаты, гидроклориды, тетраэтилсвинец. Растворимые соли свинца могут попадать в организм животных при подаче на фермы по свинцовым трубам мягкой или, наоборот, высокоминерализованной воды, особенно содержащей нитраты и примеси органических веществ. Источниками отравлений в некоторых случаях могут быть неправильно лужёная (с добавлением свинца) посуда, кормушки, покрытые глазурью ($PbSiO_3$) и оловянные. Опасность представляют и менее растворимые соединения свинца, так как в организме создаются условия для их растворения и всасывания. Этим объясняется острое отравление животных при поедании попавших в корм кусочков аккумуляторных пластинок. При длительном поступлении в организм соединений свинца возникает хроническое отравление — так называемый *сатурнизм*. Наиболее чувствителен к свинцу *крупный рогатый скот*. Общие для всех видов животных признаки отравления: беловатая окраска языка и слизистой оболочки рта, позднее — тёмная кайма на дёснах. Ранний и очень важный симптом отравления свинцом — выделение с мочой порфиринов (в 50–250 раз выше нормы); моча при-

обретает розоватый цвет. При остром отравлении поражается в основном желудочно-кишечный тракт, при этом наблюдаются отказ от корма, судороги жевательных мышц, слюнотечение, понос; в тяжёлых случаях наступает кома и через 1–2 суток смерть. При сверхостром течении — клонические судороги, возбуждение, агония. У овец отмечают подострое течение, осложняющееся бронхитом, приступами астмы, парезами и параличами; понос чередуется с запором, кал чёрного цвета. Через 10–14 суток внезапно возникают колики, сопровождающиеся скрежетом зубов. У коз наблюдается выделение пенистой слюны, прекращается лактация. У лошадей часто возникает свистящее удушье, у свиней — слепота, у птиц — мышечная слабость.

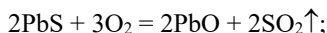
При остром отравлении проводят промывание желудка 0,5–1%-ным раствором сульфата натрия или магния; свиньям и собакам вводят подкожно апоморфин. Внутрь дают сульфат натрия или магния (слабительные дозы), молоко, белковые жидкости, слизи; при коликах — атропин. Наиболее эффективный антидот при отравлениях соединениями свинца — *тетацин-кальций*. Профилактика заключается в проведении мероприятий по предупреждению загрязнения воздуха, почвы и воды соединениями свинца, выделяемыми промышленными предприятиями; тщательной очистке транспортных средств перед перевозкой кормов; установлении допустимых концентраций соединений свинца в кормах, кормовых добавках, воде.

Свинца (II) оксид PbO (*Plumbi oxydum* (ФХ), *Plumbum oxydatum*), называемый в технике *свинцовым глетом*, — желтый или красновато-желтый порошок или чешуйки. Практически нерастворим в воде и спирте. Водная вытяжка имеет слабощелочную реакцию. Растворим в уксусной и азотной кислотах и в горячих растворах едких щелочей. Применяется для изготовления свинцового уксуса, для изготовления пластыря, который под названием «простой свинцовый пластырь» употребляется при гнойно-воспалительных заболеваниях кожи, фурункулах и др. В виде растворов используется при ожогах, экземах. Хранят в хорошо закупоренных банках без доступа воздуха.

Способы получения разнообразны:

1) окисление на воздухе расплавленного свинца сопровождается образованием порошка желтого цвета, который при прокаливании приобретает красно-желтый цвет;

2) обжиг свинцовой руды, обогащенной флотацией:



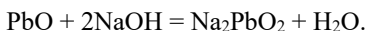
3) термическое расщепление карбоната или нитрата свинца (II):



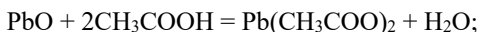


В зависимости от способа получения и условий кристаллизации оксид свинца (II) существует в *двух модификациях*: красной и желтой. Глетом называется кристаллический порошок оксида свинца (II) красно-желтого цвета, полученный первым способом. Рыхлый аморфный порошок оксида свинца (II) желтого цвета, полученный вторым способом, называется массикот. Желтый оксид свинца (II) при высокой температуре может переходить в красный и наоборот.

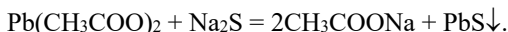
Оксид свинца (II) проявляет *амфотерный* характер с преобладанием основных свойств: легко растворяется в кислотах, а его водный раствор окрашивает красную лакмусовую бумажку в синий цвет. Растворяется в избытке щелочи вследствие образования растворимых солей (плюмбитов):



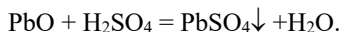
Подлинность препарата определяют путём растворения в разведенной уксусной кислоте и последующих реакций с растворами *иодида калия и сульфида натрия* (ФХ). Выпадающий *желтый осадок иодида свинца* (II) PbI_2 *растворяется при нагревании и вновь выделяется при охлаждении раствора* в виде золотистых чешуек:



Во втором случае выделяется *черный осадок сульфида свинца* (II):



При добавлении к препарату разведенной серной кислоты выпадает белый осадок сульфата свинца (II):



Оксид свинца (II) поглощает из воздуха влагу и углекислый газ и переходит в основной карбонат свинца (II), который при нагревании до температуры плавления снова переходит в оксид свинца (II):

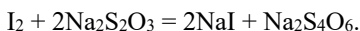
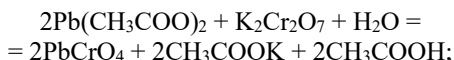
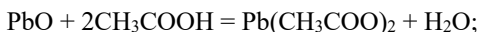


В качестве *примесей* в препарате допускается предельное содержание железа, меди, карбонатов, влаги, нерастворимых в уксусной кислоте веществ.

Количественное определение оксида свинца (II) по ФХ *комплексометрическое*: препарат растворяют в концентрированной азотной кислоте. Используют *метод обратного титрования* трилона Б рас-

твором сульфата цинка в присутствии аммиачного буферного раствора и индикатора кислотного хрома черного специального. В эквивалентной точке наблюдается переход синей окраски раствора в красно-фиолетовую.

Неофициальным методом количественного определения оксида свинца (II) может быть осаждение уксуснокислого раствора препарата титрованным раствором дихромата калия в виде PbCrO_4 с иодометрическим определением избытка $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



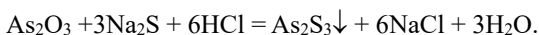
Свинца (II) ацетат. Свинца ацетат $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (*Plumbi acetat*; список Б), свинец уксуснокислый, свинцовый сахар — вяжущее и противовоспалительное средство. Бесцветные прозрачные кристаллы в массе белого цвета с запахом уксуса. Хорошо растворимы в воде. Применяют наружно при дерматите, ожоге, ушибах, пролежнях, экземе, бурейте, тендовагините в форме 2–3%-ного раствора; в акушерской практике — при метрите, вагините в виде спринцеваний 0,5–2%-ным раствором. Свинца ацетат входит в состав свинцового уксуса, свинцовой воды, мазей; несовместим с алкалоидами, гликозидами, щелочами, ихтиолом. Хранят в хорошо закупоренных банках.

7.1.5.9. Соединения мышьяка как яды

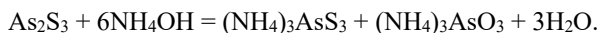
Лекарственными препаратами являются соединения мышьяка (III) и мышьяка (V). В ФХИ для *обнаружения* As^{+3} и As^{+5} применяются, за некоторым исключением, одни и те же реактивы, но результаты реакций в том и другом случае различны.

7.1.5.9.1. Официальные реакции на мышьяк (III)

А. Реакция соединений мышьяка (III) с сульфидом натрия в присутствии разведенной соляной кислоты идет с образованием желтого осадка сульфида мышьяка (III):

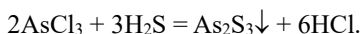


Осадок, нерастворимый в концентрированной соляной кислоте, растворяется в растворе аммиака и карбоната аммония:

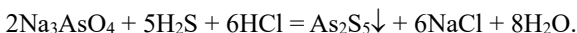


Осадок As_2S_3 растворяется также в полисульфиде и сульфиде аммония, едких и углекислых щелочах, в концентрированной азотной кислоте.

При взаимодействии с сероводородом соединений мышьяка (V), в отличие от мышьяка (III), жёлтый осадок сульфида мышьяка (III) выпадает не сразу вследствие особенностей протекания реакции. Сначала As^{+5} частично восстанавливается до As^{+3} , который затем с сероводородом даёт жёлтый осадок сульфида As_2S_3 :

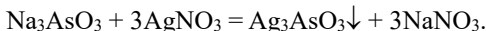


В концентрированной соляной кислоте преобладает осадок As_2S_5 :

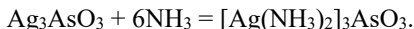


Сульфид мышьяка (V) растворяется в сульфиде и полисульфиде аммония, щелочах и карбонатах щелочных металлов и в концентрированной азотной кислоте.

Б. Реакция соединений мышьяка (III) с нитратом серебра даёт желтый осадок арсенита серебра:

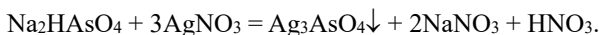


Осадок растворим в азотной кислоте и нашатырном спирте из-за образования растворимой комплексной соли:



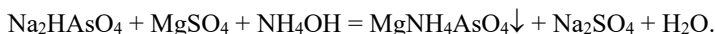
7.1.5.9.2. Официальные реакции на мышьяк (V)

А. Реакция соединений мышьяка (V) с раствором нитрата серебра даёт осадок арсената серебра шоколадного цвета:



Осадок также растворим в NH_4OH и азотной кислоте.

Б. Реакция соединений мышьяка (V) с магниезальной смесью ($\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH} + \text{MgSO}_4$) даёт белый кристаллический осадок арсената магния-аммония:



Свойства соединений мышьяка характеризует целый ряд *нефармакопейных* реакций. Так, соединения мышьяка (III) окисляются иодом, что сопровождается обесцвечиванием раствора иода:



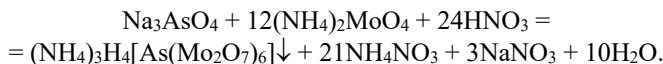
Для связывания образующегося иодоводорода реакцию проводят в гидрокарбонатной среде. Это предотвращает обратимость реакции:



В кислой среде соединения мышьяка (V) окисляют иодиды до свободного иода, вследствие чего раствор окрашивается в жёлтый цвет:



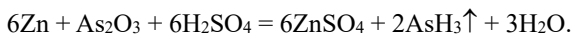
Раствор молибдата аммония в азотной кислоте (молибденовая жидкость) при добавлении к соединениям мышьяка (V) и нагревании даёт жёлтый кристаллический осадок арсеномолибдата аммония:



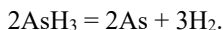
7.1.5.9.3. Обнаружение примеси мышьяка

Мышьяк может попасть в лекарства из материала аппаратуры, используемой в производстве препарата, или вместе с исходным сырьём, растворителями. Вследствие особой ядовитости мышьяка и недопустимости его наличия в лекарственных препаратах применяют специальные чувствительные реакции для обнаружения незначительных количеств мышьяка независимо от его степени окисления. К ним относятся реакции Буго и Тиле, Гутцейта, Беттендорфа и метод Марша.

Некоторые из этих реакций основаны на образовании газообразного арсина AsH_3 при восстановлении соединений мышьяка:

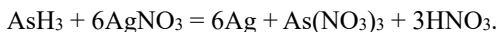


Если выделяющиеся газы пропускать через стеклянную трубку, нагретую до красного каления, то арсин распадается:



Мышьяк осаждается на стенках трубки сразу за зоной нагрева в виде чёрного металлического зеркала. Эта реакция называется *пробой Марша*. Она позволяет открывать $7 \cdot 10^{-4}$ мг мышьяка и используется в судебно-химических исследованиях.

Реакция Гутцейта основана на восстановлении нитрата серебра арсином. Сосуд, в котором проходит реакция образования арсина (см. выше), накрывают фильтровальной бумагой, смоченной раствором нитрата серебра. При наличии арсина на бумаге образуется тёмное пятно металлического серебра:



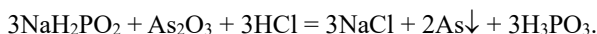
Кристаллик нитрата серебра, положенный на бумагу (без смачивания), при наличии арсина желтеет из-за образования двойного соединения арсенида Ag_3As и нитрата серебра AgNO_3 .

Раствор нитрата серебра восстанавливает также фосфин PH_3 и стибин SbH_3 , и в их присутствии возможно *ложное открытие* мышьяка. Проведению реакции мешают также окислители, летучие восстановители и вещества, дающие тёмные осадки с нитратом серебра, например сероводород. Если в исследуемом растворе имеются сульфиды, в пробирку, где происходит реакция, помещают *ватный тампон, смоченный уксусом свинца* (II), который связывает мешающий определению мышьяка сероводород.

Существует модификация реакции Гутцейта, которой можно открывать 10^{-6} г мышьяка. В этом случае нитрат серебра заменён сулемой (HgCl_2). Последняя окисляет арсин AsH_3 до мышьяка, в результате чего фильтровальная бумага окрашивается в цвета от оранжево-красного до бурого:

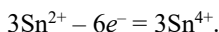
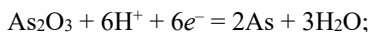
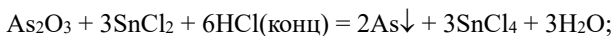


Менее чувствительна *реакция Буго и Тиле*, сущность которой заключается в восстановлении соединений мышьяка гипофосфитом натрия до элементарного мышьяка, в которой гипофосфит натрия NaH_2PO_2 — *средняя соль сильной одноосновной фосфорноватистой* (гипофосфористой, фосфиновой) кислоты $\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2)$. В кислой среде при нагревании образуется тёмно-бурое окрашивание или бурый осадок As (в зависимости от концентрации мышьяка):



Предельная чувствительность реакции Буго и Тиле — 0,01 мг мышьяка в 10 мл реакционной смеси. Достоинство реакции Буго и Тиле в том, что она может применяться для испытания на мышьяк в присутствии соединений сурьмы, фосфора, свинца, сульфидов. Соединения селена восстанавливаются в этих условиях до свободного селена, окрашенного, в отличие от мышьяка, в красный цвет.

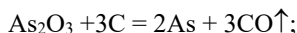
В *реакции Беттендорфа* соединения мышьяка восстанавливают хлоридом олова (II) в концентрированной хлороводородной кислоте до элементарного мышьяка (чёрно-бурый осадок).



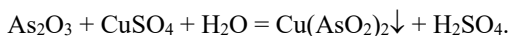
Соединения мышьяка (III) и мышьяка (V), органические и неорганические, применяются в качестве противопаразитарных средств и веществ, улучшающих обмен. Соединения мышьяка используют для уничтожения вредных насекомых (инсектициды), для борьбы с болезнями растений (фунгициды) и сорными растениями (гербициды).

Интересны некоторые *нефармакопейные* реакции оксида мышьяка (III) As_2O_3 :

— восстановление углем:



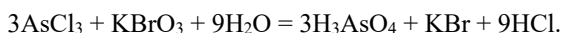
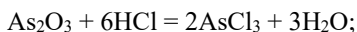
— с солями меди (II) даёт зелёный осадок арсенита меди (II) («зелень Шееле»):



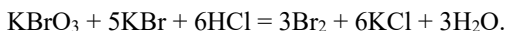
7.1.5.9.4. Количественное определение соединений мышьяка

Препараты мышьяка хранят в хорошо закупоренных банках с надписью «Яд».

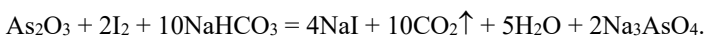
Количественное определение содержания оксида мышьяка (III) в препарате проводится броматометрическим методом (ФХ). Раствор оксида мышьяка (III) титруется раствором бромата калия KBrO_3 в кислой среде по индикатору метиловому красному до обесцвечивания:



Избыточная капля раствора KBrO_3 выделяет свободный бром, который обесцвечивает индикатор.



Как *неофициальный* может быть использован иодометрический метод. Раствор оксида мышьяка (III) титруется раствором иода в присутствии гидрокарбоната натрия:



Количество As_2O_3 рассчитывают по затраченному на титрование иоду.

В ветеринарной медицине применяется раствор калия арсенита KAsO_2 (*Liquor Kalii arsenitis*, *Liquor arsenicalis Fowleri*, ФХ, список А), фаулеров раствор мышьяка — 1%-ный раствор оксида мышьяка (III) в растворе поташа K_2CO_3 , спирта, камфорного спирта и разведенной соляной кислоты. Используется как тонизирующее средство

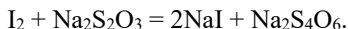
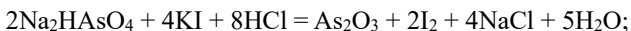
при малокровии, истощении и неврастении. Бесцветная прозрачная жидкость с камфорным запахом. Кислоту добавляют во избежание окисления мышьяка (III) в щелочной среде. *Хранят под замком* в хорошо закупоренных склянках.

Для идентификации препарата применимы все реакции, характерные для мышьяка (III). Ионы K^+ определяют по реакции образования осадка гидротартрата калия $KHC_4H_4O_6$.

Количественное содержание препарата определяется броматометрически (фармакопейный метод) или иодометрически подобно As_2O_3 .

Под названием *натрия арсената* в ветеринарии используется *гидроарсенат натрия* $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$.

Количественное содержание натрия арсената в препарате определяется иодометрическим методом (ФХ):



7.1.5.10. Хрома и марганца реакции и препараты

Элементы группы хрома — хром Cr, молибден Mo и вольфрам W — составляют *d*-элементы шестой группы. Во внешнем электронном слое атомов Cr и Mo содержится один электрон, атома W — два электрона, что обуславливает их металлические свойства. Максимальная степень окисления +6.

В своих соединениях хром проявляет преимущественно степени окисления +2, +3 и +6, из которых последние два состояния для него более характерны. Соединения хрома Cr^{+2} наименее устойчивы, окисляются до соединений Cr^{+3} и Cr^{+6} под действием различных окислителей. Оксиды и гидроксиды Cr^{+2} — основные, Cr^{+3} — амфотерные, Cr^{+6} — кислотные.

7.1.5.10.1. Хроматы и дихроматы в анализе препаратов

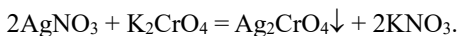
Хроматы и дихроматы широко используются в анализах различных препаратов, применяемых в ветеринарной медицине. Дихромат калия используется как индикатор, так как окраска его растворов зависит от pH среды. Растворы *хроматов* имеют *желтую* окраску, а *дихроматов* — *оранжевую*. Хроматы устойчивы в щелочных средах, а дихроматы — в кислотных. При добавлении щелочи дихроматы переходят в хроматы:



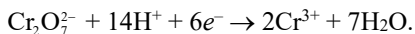
При добавлении кислоты хроматы вновь переходят в дихроматы:



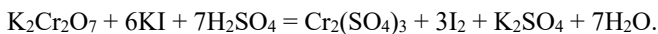
Хроматы идентифицируют по образованию красного осадка Ag_2CrO_4 в реакции с нитратом серебра:



Соединения хрома (VI) *восстанавливаются* до соединений трехвалентного хрома слабыми восстановителями (иодоводород, сероводород и другие):



Для количественного определения дихроматов используют реакцию с иодидом калия:



Выделяющийся иод титруют тиосульфатом натрия.

Оксид хрома (VI), хромовая кислота и её соли *чрезвычайно ядовиты*. При попадании на пораненные участки кожи они могут вызвать глубокие язвы. Оксид хрома (VI) CrO_3 действует на почки, *смертельная доза 0,6 г*. В *медицинской практике* используется как разъедающее средство. Разбавленные растворы — как фиксирующее средство для гистологических препаратов.

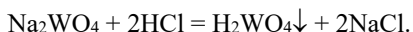
В связи с разнообразным применением соединений хрома имеется возможность отравления ими животных, поэтому они представляют интерес с точки зрения *ветеринарии*.

Молибден проявляет положительные степени окисления от +6 до +2. Соединения молибдена (VI) являются наиболее стойкими. Важнейшие из них, соли молибденовой кислоты H_2MoO_4 (молибдаты), находят применение *в анализе официальных препаратов*, используемых в ветеринарии, а также в качестве микроудобрений. Молибденовая кислота может быть составной частью гетерополикислот. Гетерополикислоты содержат не менее двух различных кислот или оксидов (производных металла и неметалла) и большое количество воды (до 30 молекул). Примером производного таких кислот может быть соединение состава $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — аммонийная соль комплексной фосформолибденовой кислоты. Это малорастворимое соединение, оно выпадает в осадок желтого цвета при взаимодействии молибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с фосфорной кислотой. Эта реакция *используется в анализе для открытия и количественного определения фосфорной кислоты*.

При употреблении кормов, содержащих избыточное количество молибдена, возникает молибденовый токсикоз, хроническое отравле-

ние жвачных молибденом. Чаще болевают крупный рогатый скот, реже овцы. У крупного рогатого скота наблюдают расстройства пищеварения (поносы), истощение. У овец, особенно у ягнят, возникают тяжёлые атаксические поражения нервной системы в форме атаксии и параличей конечностей. Лечат животных путем систематического введения в организм солей меди, которая является антагонистом молибдена, скормливанием животным аминокислоты метионина.

Соединения вольфрама очень схожи с соединениями молибдена. Из них наибольшее значение для ветеринарии имеют вольфрамовая кислота и ее соли. Из водных растворов действием соляной кислоты можно получить вольфрамовую кислоту:



Она выделяется в виде аморфного *желтого* осадка.

7.1.5.10.2. Марганца перманганат как препарат

Марганец и его аналоги (технеций и рений) составляют *d*-элементы седьмой группы периодической системы. Во внешней оболочке марганца имеется 2 электрона, поэтому тенденции к присоединению электронов нет. Максимальная положительная степень окисления марганца равняется семи. Марганец, технеций и рений проявляют свойства металлов. С кислородом марганец образует несколько оксидов. Низший оксид MnO проявляет основные свойства. С повышением степени окисления основные свойства ослабевают, а кислотные усиливаются: оксид марганца (IV) MnO_2 — амфотерный, оксид марганца (VI) MnO_3 и оксид марганца (VII) Mn_2O_7 — кислотные. Из металлов подгруппы марганца для ветеринарии наибольшее значение имеет сам марганец.

Еще в начале прошлого века было известно, что *марганец входит* в состав живых организмов. Сейчас установлено, что незначительные количества марганца есть во всех растительных и животных организмах. *Нет* его только в белке куриного яйца.

В организме марганец распределяется неравномерно. Например, в 100 г сухого вещества стеблей винограда содержится 191 мг марганца, корней — 130 мг, а ягод — всего 70 мг. В крови человека и большинства животных содержание марганца составляет около 0,02 мг/л. Исключение составляют овцы, кровь которых богаче марганцем — 0,06 мг/л.

Установлено, что марганец играет значительную роль в обмене веществ. В растениях он ускоряет образование хлорофилла и повышает их способность синтезировать витамин С. Поэтому внесение марган-

ца в почву заметно повышает урожайность многих культур, в частности озимой пшеницы и хлопчатника. Отсутствие марганца в пище животных сказывается на их росте и жизненном тонусе. Мыши, которых кормили одним молоком, содержащим очень *мало марганца*, теряли способность к размножению. Когда же к их пище начали добавлять хлорид марганца (II), эта способность восстановилась.

Соединения марганца влияют на процессы кроветворения. Кроме того, он ускоряет образование антител, нейтрализующих вредное действие чужеродных белков. Один из немецких ученых вводил морским свинкам смертельные дозы столбнячных и дизентерийных бактерий. Если после этого вводилась только противостолбнячная и противодизентерийная сыворотка, то животным она уже не помогала. Введение сыворотки и *хлорида* марганца (II) излечивало морских свинок. Внутривенным вливанием раствора *сульфата* марганца (II) *удается спасти укушенных каракуртом* — одним из самых ядовитых среднеазиатских пауков.

Из многочисленных соединений марганца для ветеринарии имеют значение соли марганцовой кислоты HMnO_4 , или перманганаты.

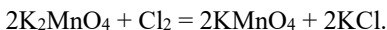
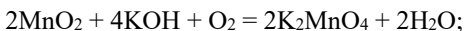
Калия перманганат (*Kalii permanganas*; FX) — антисептическое средство. Темно- или красно-фиолетовые кристаллы или мелкий кристаллический порошок. Растворим в воде.

Перманганат калия KMnO_4 несовместим с иодом, металлической ртутью, многими алкалоидами. Обладает вяжущим и дезодорирующим действием. Наружно применяют (0,1–1%-ные растворы) при стоматитах, фарингитах, проктитах, вагинитах и эндометритах, при трихомонозе крупного рогатого скота (путём спринцевания). *Внутрь* назначают: 1–3%-ные растворы как противоядие *при отравлении* фосфором, морфином, 0,1–2%-ные растворы — при остром гастроэнтерите, 0,02%-ный раствор дают больной птице при алиментарном гастрите птиц (кутикулите).

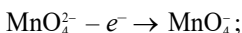
Калия перманганат оказывает коагулирующее действие на белки, используется как кровоостанавливающее средство местного действия. Для промывания ран, полоскания горла, в гинекологической практике применяются 0,01–0,5%-ные растворы; при ожогах кожи используются 2–5%-ные растворы — кожа подсушивается и пузырь не образуется; 0,1–0,2%-ным раствором промывают ротовую полость в случаях поражения её при отравлениях соединениями ртути (меркуриализме). Хранят в хорошо закупоренных банках или в запаянных жестянках.

В качестве сырья *для получения* соединений марганца, в том числе и KMnO_4 , применяется природный минерал пиролюзит MnO_2 . При сплавлении MnO_2 со щелочами в присутствии окислителей образуют-

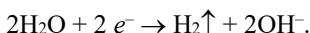
ся *манганаты* — соединения *темно-зеленого цвета*, в которых степень окисления марганца равна +6. При действии на манганаты сильных окислителей (Cl_2 и др.) марганец подвергается дальнейшему окислению до перманганата калия, где степень окисления марганца равна +7:



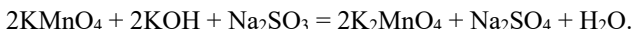
В промышленности KMnO_4 обычно получают электролизом концентрированного раствора K_2MnO_4 . На аноде протекает процесс окисления манганат-ионов MnO_4^{2-} до ионов MnO_4^- :



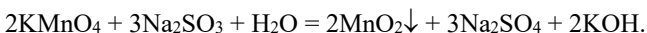
на катоде выделяется водород:



Перманганат калия — сильный окислитель, степень восстановления его зависит от pH среды. В *сильнощелочной* среде KMnO_4 восстанавливается до соли марганца (VI); при этом фиолетово-красная окраска раствора переходит в *темно-зеленую*:



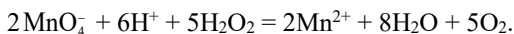
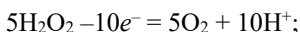
В *нейтральной* среде KMnO_4 восстанавливается до оксида марганца (IV), выпадающего в *осадок бурого цвета*:



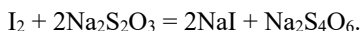
В *кислой среде* происходит восстановление KMnO_4 до марганца (II), при этом раствор *обесцвечивается*:



Подлинность препарата KMnO_4 подтверждается реакцией с *пероксидом водорода* в среде разведенной серной кислоты:



В качестве *официального* (ФХ) метода *количественного* определения калия перманганата в препарате используется *иодометрический*:



Эквивалентная масса перманганата калия (31,6 г/моль) находится с учётом пяти электронов, соответствующих одной молекуле KMnO_4 в реакции. В препарате должно быть не менее 99,0% KMnO_4 .

7.1.6. Металлы-макроэлементы в живом организме

Как отмечалось, по содержанию в живом организме химические элементы делятся на *макроэлементы* и *микроэлементы*.

К *макроэлементам* относятся: *водород* H, *кислород* O, *углерод* C, *азот* N, *фосфор* P, *сера* S, *хлор* Cl, *натрий* Na, *калий* K, *магний* Mg и *кальций* Ca.

Из одиннадцати *макроэлементов* только 4 элемента (*натрий* Na, *калий* K, *магний* Mg и *кальций* Ca) относятся к классу *металлов*. Эти элементы образуют электроположительную часть в формулах сложных веществ, содержащихся во внутренней среде организма, тканях и органах животного и человека. Выделение макроэлементов в отдельный класс открывает возможность использовать строение периодической системы для сравнения роли элементов в живом организме.

Так, например, сравнительная оценка биологической роли элементов первой и второй групп периодической системы может быть основана на различии химических свойств соединений, содержащих макроэлементы первой и второй группы.

В *первой* и *второй* группах таблицы Д. И. Менделеева по два элемента (*натрий* (Na), *калий* (K)) и (*магний* (Mg), *кальций* (Ca)) являются макроэлементами. Все соединения остальных *щелочных* и *щелочноземельных* элементов ядовиты.

7.1.6.1. Биохимические механизмы разделения элементов

7.1.6.1.1. Катионы Na^+ — в кровь, анионы Cl^- — в желудок

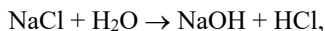
Ярким примером *дифференциации макроэлементов* в живом организме является разделение молекул хлорида натрия (NaCl) на составляющие, в результате которого *катионы металла* (Na^+) и *анионы неметалла* (Cl^-) оказываются территориально разобщены.

Молекулы хлорида натрия не являются результатом биохимической деятельности живого организма. Молекулы NaCl *поступают* в живой организм *с пищей* (кормом) *и водой*. Почти всё количество хлорида натрия содержится в крови и тканевых жидкостях организма. Концентрация его в крови составляет 0,5%. Натрия хлорид вместе с другими

солями плазмы крови участвует в поддержании осмотического давления, обеспечивающего перемещение воды между кровью и тканями. При дефиците натрия хлорида наблюдается сгущение крови в связи с переходом воды из сосудистого русла в ткани. При значительном дефиците могут наблюдаться спазмы гладкой мускулатуры, судорожные сокращения скелетных мышц.

В живом организме существует биохимический механизм разделения некоторой доли молекул NaCl на электроположительную часть молекул (Na^+ , *катионы металла*) и электроотрицательную часть (Cl^- , *анионы неметалла*).

С химической точки зрения в живом организме протекает (необратимо) химическая реакция

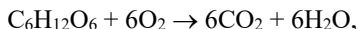


в результате которой щелочь NaOH оказывается в плазме крови, а кислота HCl — в желудочном соке животного и человека.

Кислота HCl — единственная из неорганических кислот, которая постоянно присутствует в свободном виде в желудочном соке животных и человека. Другие неорганические кислоты находятся в связанном состоянии. Концентрация HCl в желудочном соке человека составляет 0,3%, в желудочном соке животных концентрация HCl существенно больше. Хлороводородная кислота превращает один из ферментов — пепсин — в активную форму и обезвреживает проникающие в желудок патогенные и гнилостные бактерии.

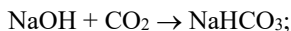
Животное в процессе жизнедеятельности поддерживает условия гомеостаза, строит, обновляет, совершенствует и развивает свой организм. В связи с чем животное постоянно *ассимилирует* поступающие с воздухом, кормом и водой *макро- и микроэлементы* и образует «отходы», в том числе молекулы мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, воды H_2O и углекислого газа CO_2 .

Например, вода и углекислый газ образуются по реакции



без которой не обходится жизнедеятельность животных и человека.

Щелочная среда крови используется в том числе и для поглощения и удаления некоторых веществ в окружающую среду:



В организмах животных имеются специальные механизмы, поддерживающие постоянство рН крови и других тканей и биологических жидкостей.

Поддержание слабощелочной активной реакции крови обусловлено *буферными системами* крови (карбонатной $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, фосфатной $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$, белковой плазмы и белковой гемоглобина), а также деятельностью органов выделения, выводящих из организма избыток кислотных или щелочных продуктов.

Физиологическое действие соединений элемента, образующего основные и амфотерные *гидроксиды*, в существенной мере *определяется силой оснований* этого элемента, *силой кислот*, с которыми он взаимодействует, и *растворимостью* продуктов взаимодействия во внутренней среде организма животного. Эти факторы проявляются в *дифференциации* организмом свойств элементов разных групп (например, *s*-элементов первой (Na, K) и второй групп (Mg, Ca)) таблицы Д. И. Менделеева. *Дифференциация* характеристик элементов связана с высокой структурированностью и организованностью организма животных.

7.1.6.1.2. Катионы K^+ — в цитоплазму, Na^+ — в кровь

Живому организму удаётся территориально разобщить даже макроэлементы одной группы таблицы Д. И. Менделеева — катионы натрия Na^+ и калия K^+ , близкие по химическим свойствам.

Катионы натрия преимущественно концентрируются во внеклеточной среде, а катионы калия — в цитоплазме клетки. Концентрация ионов K^+ внутри клетки в 10–20 раз выше, чем снаружи. Для ионов натрия наблюдается противоположная картина. Катион Na^+ является главным внеклеточным ионом, а катион K^+ — основным внутриклеточным ионом. Взаимодействие этих двух ионов играет важную роль в поддержании осмотического равновесия, тонуса клеток.

Живой организм использует *различие* свойств катионов, которое в данном случае связано с *размерами частиц*. Радиус *гидратированного* иона калия меньше радиуса *гидратированного* иона натрия.

Активный транспорт ионов калия и натрия против градиента концентраций через клеточную мембрану *называется калий-натриевым насосом*. Живая клетка активно поддерживает низкие концентрации ионов натрия в цитоплазме.

Таким образом, *калий* участвует в процессах проведения нервных импульсов и передачи их органам живого организма. Калий необходим для осуществления сокращений скелетных мышц, улучшает сокращение мышц при мышечной дистрофии. Сердечная мышца реаги-

рует на повышение содержания ионов калия понижением возбудимости и проводимости, большие дозы угнетают автоматизм и сократительную способность миокарда.

Эффективность трансмембранных процессов переноса ионов калия и натрия можно проследить на примере работы *молочной железы* животных. Появление катионов K^+ и Na^+ в молоке не является результатом биохимических процессов секреторной деятельности клеток молочной железы. В *условиях гомеостаза ионный состав молока* существенно отличается от состава крови. Это различие является результатом высокоэффективного трансмембранного переноса вещества против концентрационного и электрического градиента. В случае ионов K^+ и Na^+ , например, реализуется эффект калий-натриевого насоса, обеспечивающего высокие концентрации катионов калия и низкие концентрации катионов натрия в молоке относительно таковых в крови.

Из статистического анализа проб молока продуктивных коров следует, что по мере развития *гипертермии молочной железы* (мастит) концентрация катионов натрия в молоке увеличивается в два раза, а концентрация катионов калия — уменьшается в 1,3 раза. Однако, несмотря на столь значительное изменение содержания рассматриваемых ионов (особенно Na^+) в молоке по мере развития мастита, эффективность работы калий-натриевого насоса в молочной железе остаётся высокой.

Отметим, что катионы лития Li^+ оказывают на организм животных психотропное действие. Механизм этого действия также связан с особенностями функционирования калий-натриевого насоса и объясняется влиянием ионов лития на транспорт ионов натрия в нервных и мышечных клетках. Ионы Li^+ выступают как антагонисты ионов натрия. Под влиянием ионов лития уменьшается концентрация свободного адреналина и его производных, действующих на адренорецепторы в тканях мозга.

7.1.6.2. Препараты и идентификация ионов Na^+ , K^+ и Cl^-

Препараты щелочных металлов по действию на организм можно разделить на две группы: *щелочные* (гидроксиды, карбонаты, тетрабораты) и *нейтральные* (соли серной кислоты, галогеноводородных кислот и фосфорной кислоты).

Соли щелочных металлов находят применение в ветеринарной медицине. Наиболее широко применяются в ветеринарии соли натрия. Соли калия используются меньше вследствие токсичности иона калия.

Хлорид натрия встречается в природе в виде массивных отложений каменной соли (галита), из которых его и получают. Кроме того, в качестве источника хлорида натрия используются морская вода и отложения соли, образующиеся в солёных озёрах.

Наиболее чистый препарат NaCl можно получить путём разложения карбоната натрия химически чистой хлороводородной кислотой:



Подлинность препарата устанавливают по иону Na^+ и Cl^- .

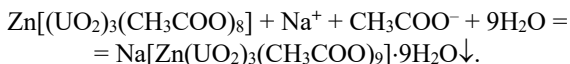
Реакции на ион Na^+ .

1. Соль натрия, смоченная хлороводородной кислотой и внесенная в бесцветное пламя, окрашивает его в характерный желтый цвет.

2. Реакция с уранилацетатом. При добавлении к раствору соли натрия нескольких капель раствора уранилацетата в разбавленной уксусной кислоте выпадает кристаллический осадок уранилацетата натрия зеленовато-желтого цвета:



Чувствительность реакции повышается в присутствии солей магния и цинка. При взаимодействии цинкуранилацетата с солями натрия образуется желтый кристаллический осадок:



Эту реакцию можно считать специфичной для Na^+ -ионов, так как большинство катионов не мешает ее проведению.

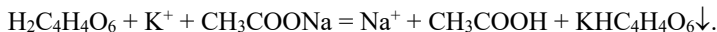
Хлорид калия получают методами растворения и отдельной кристаллизации. В качестве сырья используют руды, представленные отложениями минералов сильвина KCl и карналлита $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Препарат принимается внутрь, поэтому ФХ ограничивает содержание примесей. В препарате не должно быть натрия, аммония, магния, бария. Нормируется содержание мышьяка, железа, тяжелых металлов, кальция и сульфатов. Растворы препарата проверяются на прозрачность, цветность и кислотность (или щелочность).

Подлинность препарата KCl устанавливают по иону K^+ и Cl^- .

Реакции на ион K^+ .

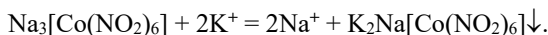
1. Бесцветное пламя горелки в присутствии ионов K^+ окрашивается в фиолетовый цвет, а если смотреть на пламя через синее стекло, оно кажется окрашенным в пурпурно-красный цвет.

2. При взаимодействии винной кислоты $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ с растворами, содержащими катионы K^+ , в присутствии ацетата натрия CH_3COONa образуется белый кристаллический осадок гидротартрата калия:



Реакция идет медленно (при охлаждении) при потирании стеклянной палочкой о стенки сосуда. Осадок гидротартрата калия растворяется в сильнокислой среде с выделением винной кислоты — $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ — и в сильнощелочной среде с образованием средней соли — $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

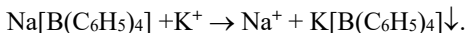
3. Гексанитритокобальтат (III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ с ионами K^+ в присутствии разбавленной уксусной кислоты и при потирании стеклянной палочкой о стенки сосуда образует желтый кристаллический осадок двойной соли гексанитритокобальтата (III) калия-натрия:



Этой реакцией можно обнаружить ион K^+ только в отсутствие ионов NH_4^+ , которые с этим реактивом также дают осадок. Поэтому, прежде чем исследовать соли калия данной реакцией, нужно *прокалить* их для удаления солей аммония.

Все перечисленные реакции рекомендуются ФХI.

Отметим, что ионы K^+ в кислой среде в присутствии многих других катионов и анионов (Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и др.) можно осаждать по реакции с натрия тетрафенилборатом $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$:



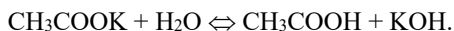
Объемистый мелкокристаллический осадок калия тетрафенилбората $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ не растворяется в минеральных кислотах.

Фармакопейным препаратом также является *калия ацетат* (*Kalii acetat*; ФХ) CH_3COOK — диуретическое средство. Белый кристаллический порошок без запаха или со слабым запахом уксусной кислоты, солоноватого вкуса. Гигроскопичен, расплывается на воздухе. Очень легко растворим в воде, легко — в спирте. Применяют при одновременном приёме большого количества воды, часто в комбинации с сердечными гликозидами, уротропином или можжевельновыми ягодами, при отёках сердечного происхождения. Хранят в хорошо закупоренной таре, предохраняющей от действия влаги.

Диуретический эффект ацетата калия, как и других солей, например *хлорида калия*, *хлорида натрия*, *нитрата калия*, основан на *законе осмоса*. Поступая в кровь, такие вещества несколько увеличивают осмотическое давление плазмы, что приводит к увеличению объё-

ма циркулирующей крови за счет перехода в неё воды из тканей и увеличению количества выделяющейся мочи. Диурез сопровождается значительным выделением ионов калия.

Калия ацетат обладает раздражающим действием, которое обусловлено образованием щелочной среды вследствие гидролиза соли:

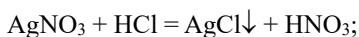


В практике ветеринарной медицины находит применение *калия гидроксид* KOH (*Kalii hydrooxydatum fusum*; список Б), калия гидроксид, кали едкое — дезинфицирующее средство; сильная щёлочь. Бесцветные кристаллы, гигроскопичны. В концентрациях более 1% вызывают некроз тканей. Применяют 2–10%-ные растворы калия гидроксида, подогретые до температуры 330–340 К, для дезинфекции животноводческих помещений, кормушек, вагонов и т. д. Для предупреждения отравления животных помещения после дезинфекции проветривают, стены и кормушки обмывают водой.

Натрия гидроксид NaOH (*Natrii hydroxydum*, список Б), натрия гидроксид, натр едкий, каустическая сода — щёлочь; сильное противомикробное средство. Белые гигроскопичные куски или цилиндрические палочки кристаллической структуры на изломе. Применяют 0,2–10%-ные растворы натрия гидроксида для дезинфекции животноводческих помещений, скотных дворов, кормушек, вагонов и других объектов при многих инфекционных болезнях животных; 0,5%-ные растворы гидроксида натрия с добавлением 10%-ного раствора хлорида натрия — для обеззараживания кожи и шкуры. Натрия гидроксид применяют наружно для прижигания новообразований. Хранят в хорошо закупоренных банках, пробки которых должны быть залиты парафином.

В лечебной ветеринарной практике применяют разбавленную хлороводородную кислоту внутрь (лучше вместе с пепсином) в форме 0,1–0,4%-ного раствора при пониженной кислотности желудочного сока, бродильных и гнилостных процессах в желудке, отравлении щелочами, хронических гипо- и анацидных гастритах, хронических гастроэнтеритах, атонии и тимпании рубца, диспепсии молодняка, анемии (совместно с препаратами железа).

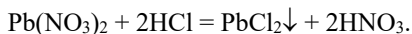
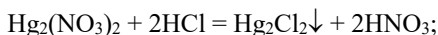
Подлинность препарата HCl определяют по характерной реакции на хлорид-ионы Cl⁻ с нитратом серебра AgNO₃ в присутствии разбавленной азотной кислоты HNO₃ (ФХИ). Выпадает белый творожистый осадок AgCl, растворимый в водном растворе аммиака (нашатырном спирте):



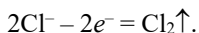
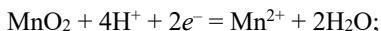


Некоторые реакции характеризуют химические свойства хлороводородной кислоты.

Образование нерастворимых в воде солей:



Восстановительные свойства хлорид-аниона. При нагревании хлороводородной кислоты с оксидом марганца (IV) выделяется свободный хлор:



При оценке качества препарата HCl необходимо проверять присутствие примесей тяжелых металлов, главным образом солей железа (III). Они могут попасть из материала оборудования, в котором получают кислоту.

7.1.6.3. Магний и кальций в природе и живом организме

По распространенности в земной коре кальций и магний находятся на пятом и шестом месте, далее следуют натрий и калий.

7.1.6.3.1. Магния препараты и идентификация

Содержание магния в земной коре достигает 2–13%.

Магний химически активен, в свободном виде в природе не встречается. Всего известно около 200 минералов, содержащих магний. Карбонаты в виде магнезита (MgCO_3) и доломита ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) вместе с известняком (CaCO_3) и мелом (CaCO_3) образуют холмы и горы. Магний входит в состав многих силикатов, таких, например, как тальк ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Магний получают из трех минералов: магнезита MgCO_3 , доломита $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ и карналлита $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Соединения магния содержатся в почве, минеральных источниках, морской, а также в пресной воде, определяя, наряду с кальцием, жесткость последней.

Фармакопейными препаратами являются: магния оксид (MgO), магния пероксид (MgO_2), магния карбонат основной ($\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, карбонат гидроксомагния) и магния сульфат

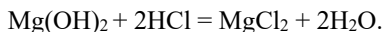
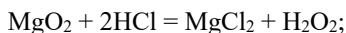
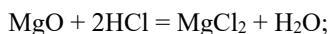
($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, английская соль, эпсомит). Первые три препарата оказывают антацидное действие, применяются при повышенной кислотности желудочного сока. Они действуют также как очень легкие слабительные. Магния пероксид оказывает дезинфицирующее действие. Магния сульфат применяется в качестве успокаивающего, спазмолитического и слабительного средства.

Магния оксид нерастворим в воде, но при настаивании с водой постепенно переходит в гидроксид, который обуславливает щелочность раствора:

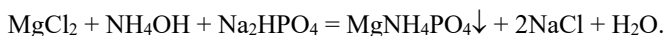


Основание $\text{Mg}(\text{OH})_2$ слабое, не разъедает кожу, в составе *спортивной магнезии* $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ используется для подсушивания рук и увеличения надежности хвата.

Оксид, пероксид и гидроксид магния взаимодействуют с хлороводородной кислотой, образуя растворимую соль (MgCl_2).



В ФХ для обнаружения катионов Mg^{2+} используется реакция образования белого осадка двойного фосфата, аммония и магния. Для этого на растворимую соль магния MgCl_2 действуют гидрофосфатом (*гидроортофосфатом*) натрия Na_2HPO_4 в аммиачном растворе в присутствии хлорида аммония NH_4Cl :



Выпадает белый кристаллический осадок MgNH_4PO_4 , который растворим в уксусной кислоте.

В случае микрокристаллоскопического определения магния эту реакцию проводят на предметном стекле капельным методом. При быстрой кристаллизации образуется гексагидрат $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, кристаллы которого имеют определенную форму.

Официальным (ФХI) методом *количественного определения* препаратов магния является комплексонометрический. Реакцию обычно проводят в среде аммиачного буфера ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$). Индикатор кислотный хром черный специальный взаимодействует с Mg^{2+} при pH 9,5–10 с образованием красно-фиолетового комплекса. При прямом титровании комплексоном (трилоном Б) этот комплекс распадается и

в эквивалентной точке цвет раствора переходит от красно-фиолетового в синий (цвет индикатора).

Индикатор кислотный хром черный специальный (эриохром черный Т) неустойчив в растворах, поэтому его обычно применяют в кристаллическом виде. Индикаторную смесь готовят из 0,25 г индикатора и 25 г натрия хлорида, растирают в ступке и перемешивают. Фармакопейным является также 0,2%-ный раствор в 95%-ном спирте. Индикатор обладает высокой чувствительностью и допускает титрование растворов соединений магния миллимолярными (10^{-3} М) растворами трилона Б.

При применении гравиметрического метода в качестве осаждающих реактивов могут быть использованы как неорганические, так и органические соединения. Из органических реактивов для весового определения магния чаще всего применяется 8-оксихинолин. Полученный осадок высушивают и взвешивают. Неорганическим реактивом — гидроортофосфатом натрия Na_2HPO_4 — осаждается магний в виде MgNH_4PO_4 . Весовой формой является пирофосфат (*дифосфат*) магния $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, который получается прокаливанием осадка. Так как в данном случае образуют нерастворимые фосфаты многие другие катионы, перед осаждением магния следует убедиться, что в препарате нет мешающих примесей, например Ca^{2+} .

7.1.6.3.2. Кальция препараты и качественные реакции

Кальций *Ca* (*Calcium*) — элемент второй группы с атомным номером 20. В свободном состоянии кальций — мягкий, лёгкий, химически активный щёлочноземельный металл серебристо-белого цвета. Впервые получен в чистом виде Г. Дэви в 1808 г.

Кальций относится к щёлочноземельным элементам, имеет много общих свойств с соединениями магния и бария.

На долю кальция приходится более 3% массы земной коры (5-е место по распространенности (3-е среди металлов) после кислорода, кремния, алюминия и железа). Содержится в морской воде (400 мг/л).

Благодаря высокой химической активности кальций находится в природе лишь в связанном состоянии.

Особенно распространены залежи солей карбоната кальция CaCO_3 (мел, известняк, мрамор), доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ангидрита CaSO_4 , плавикового шпата CaF_2 , апатита $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ и фосфорита, который содержит фосфатные минералы, в том числе ортофосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Источниками для получения медицинских препаратов кальция являются природные соединения кальция, осо-

бенно карбонаты. Для этой цели чаще всего используется мрамор как наиболее чистый, свободный от примесей материал CaCO_3 .

Из соединений кальция в ветеринарии применяется кальция оксид CaO (известь жжёная), кальция сульфат жжённый (гипс жжённый, $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), кальция карбонат осаждённый (мел осаждённый) CaCO_3 , кальция хлорид $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и соли органических кислот (глицерофосфат кальция, кальция глюконат и др.).

Фармакопейным препаратом является кальция хлорид $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*Calcii chloridum*; ФХ) — источник ионов кальция, антиаллергическое средство. Бесцветные кристаллы без запаха горько-солёного вкуса. Гигроскопичен, на воздухе расплавляется. Растворим в воде и спирте. Местно действует раздражающе. Применяют внутривенно в форме 10%-ного раствора при сепсисе, для предотвращения развития воспалительных отёков, предупреждения аборта, при воспалении матки и родовых путей, крапивнице, лихорадке, родильном парезе, токсических поражениях печени. Хранят в укупоренных банках с пробками, залитыми парафином, в сухом месте. Выпускается также в ампулах по 5–10 мл 10%-ного раствора.

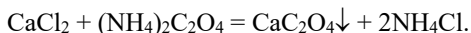
В медицине кальция хлорид применяется как кровоостанавливающее средство при легочных, желудочно-кишечных, носовых и маточных кровотечениях; в хирургической практике — для повышения свертываемости крови; при аллергических заболеваниях (астма, крапивница) для снятия зуда; как противоядие — при отравлении солями магния.

Предназначенный для лечебных целей *кальция хлорид* получают обработкой карбоната кальция (мрамора) хлороводородной кислотой:

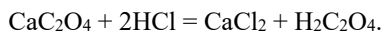


Образующийся углекислый газ улетучивается, а из оставшейся воды выкристаллизовывается чистый хлорид кальция.

Официальной на Ca^{2+} является реакция с *оксалатом аммония* $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (ФХI):



Осадок *нерастворим в уксусной кислоте* и растворе аммиака, растворим в разведенных минеральных кислотах:



Официальным (ФХI) методом является также обнаружение катионов Ca^{2+} по окраске пламени, которое окрашивается в кирпично-красный цвет солью кальция, смоченной хлороводородной кислотой.

В препарате ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) не допускаются примеси растворимых солей бария, железа, алюминия, фосфатов. Другие возможные примеси, такие как сульфаты, тяжелые металлы, мышьяк, соли магния, допускаются в пределах, установленных эталонами.

Количественное определение кальция хлорида в препарате проводится комплексонометрическим методом (ФХ). Индикатор хромоген черный специальный реагирует с Ca^{2+} , в щелочной среде образует комплексное соединение красно-фиолетового цвета. Титруют трилоном Б до перехода окраски раствора в синюю. Кальция хлорида $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в препарате должно быть не менее 98,0%.

В качестве индикатора при комплексонометрическом определении Ca^{2+} может быть использован флюорексон (сложное органическое соединение), который реагирует с ионами Ca^{2+} в щелочной среде при pH 12–13 с образованием желто-зеленого люминесцирующего комплекса. При титровании трилоном Б в эквивалентной точке люминесценция исчезает и раствор окрашивается в розовый цвет. Имеются фотометрические методы определения кальция с применением специальных органических реактивов, дающих цветные комплексы с солями кальция. В весовом методе количественного определения солей кальция для осаждения ионов Ca^{2+} используется оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

7.1.6.3.3. Кальций и магний в конкрементах

Реакции осаждения катионов кальция Ca^{2+} , магния Mg^{2+} и (даже) аммония NH_4^+ могут протекать и в организме животного и человека в случае, например, мочекаменной болезни.

Мочекаменная болезнь, или уролитиаз (от греч. *uron* — моча + *lithos* — камень) — хроническое заболевание, характеризующееся нарушением обменных процессов в организме, изменениями в почках и мочевых путях с образованием в них мочевых камней. Основными причинами возникновения этой патологии является нарушение метаболизма щавелевой кислоты, пуринового или фосфорно-кальциевого обмена, инфекция почек и мочевых путей и т. д. Способствует болезни гиподинамия.

В случае мочекаменной болезни преобладают кальций-оксалатные конкременты (50–70%). Встречаются камни кальций-фосфатные (до 20%), содержащие магний (до 10%), белковые (до 1%). Представляют опасность для здоровья животных и человека также нерастворимые в воде ураты — кислые и средние соли двухосновной мочевой кислоты $\text{C}_5\text{HN}_4(\text{OH})_3$.

Отметим, что применение лития в ветеринарной медицине связано не только с психотропным и антипсихотическим действием его со-

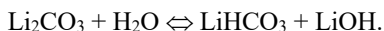
единений, но также со способностью давать с мочевой кислотой *растворимые соли*, вследствие чего почечные камни выводятся из организма животных.

Кислая соль аммиака NH_3 и мочевой кислоты (гидроурат аммония $\text{NH}_4\text{HC}_5\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_3$) плохо растворима. «Мочевые камни» и «мочевой песок» часто состоят из гидроурата аммония.

Средние соли мочевой кислоты с щелочными металлами (Na, K, Li) хорошо растворимы. Однако кислые соли мочевой кислоты и щелочных металлов, за исключением литиевых, плохо растворимы. В связи с этим при подагре прописывают неорганические соли лития (например, Li_2CO_3), рассчитывая на то, что образуются хорошо растворимые соли мочевой кислоты, быстрее выделяющиеся из организма.

Лития карбонат Li_2CO_3 , *Lithii carbonas*, *Lithium carbonicum* — белый кристаллический порошок, труднорастворимый в воде. Растворы имеют щелочную реакцию. Нерастворим в спирте. Относится к нейролептикам, применяют для смягчения действия стрессов с целью улучшения адаптации животных к изменениям условий содержания и кормления. Назначают внутрь перед транспортировкой и в период адаптации. В медицине лития карбонат применяют для профилактики и лечения психозов и депрессий. *Лития карбонат* (и другие соли лития) *снижает содержание аммиака* в организме животного и увеличивает количество мочевины в моче, увеличивает мочеотделение.

Щелочная среда растворов лития карбоната обусловлена гидролизом соли, который протекает преимущественно по первой ступени:



7.1.6.3.4. Физиологическое действие магния и кальция

Ионы Ca^{2+} особенно важны как участники так называемого ионного насоса (вместе с Na^+ и K^+). Они усиливают жизнедеятельность клеток, способствуют сокращению скелетных мышц и мышцы сердца. С уменьшением концентрации ионов кальция в крови повышается возбудимость мышц, что нередко приводит к судорогам. Высокие концентрации Ca^{2+} часто антагонистичны по отношению к Mg^{2+} . Этот антагонизм отчетливо проявляется при изучении совместного влияния этих ионов на возбудимость клеток. Избыток кальция или дефицит магния в окружающей среде повышает возбудимость; избыток Mg^{2+} или недостаток Ca^{2+} приводит к ее потере. Растворы солей кальция относятся к антиаллергическим средствам, снимают зуд, вызванный аллергическим состоянием.

Кальций играет важную роль в жизнедеятельности организма. Он входит в состав зубной и нервной тканей, костей, мышц, крови. Ионы кальция необходимы для формирования костной ткани; *свертывание крови происходит только в присутствии ионов кальция.*

По физиологическому действию *ионы магния* являются антагонистами ионов кальция. Так, если соли магния вызывают наркоз и паралич, то соединения кальция снимают это явление. Наоборот, действие, оказываемое соединениями кальция, снимается солями магния.

Соединения магния играют большую роль в деятельности центральной нервной системы живых организмов. В зависимости от концентрации соли магния могут оказывать седативный, снотворный или наркотический эффект. Для животных, находящихся *в состоянии зимней спячки*, характерно *высокое содержание ионов Mg^{2+}* . С участием ионов магния связано функционирование многих ферментов. К числу Mg^{2+} -зависимых относятся ферменты, катализирующие перенос фосфатных групп. Временное увеличение концентрации ионов Mg^{2+} наблюдается при падении pH от 7,3 до 6,3 за счет снижения степени связывания Mg^{2+} молекулами АТФ. Ионы Mg^{2+} участвуют в стабилизации двухцепочной структуры ДНК путём электростатических взаимодействий с отрицательными зарядами, локализованными на поверхности полианиона ДНК. Взаимодействие Mg^{2+} с дифосфоглицератом является одной из ступеней в сложной цепи реакций переноса кислорода гемоглобином живого организма. Такие взаимодействия снижают концентрацию свободных ионов магния. Вариации концентрации свободных ионов Mg^{2+} имеют значение в метаболической регуляции.

Магний играет важную роль *в органической природе*, входит в состав зеленого растительного пигмента — хлорофилла, участвуя в процессе фотосинтеза. Взрослый человек в среднем ежедневно получает 0,25 г ионов магния. Из этого количества примерно одна треть всасывается из пищеварительного тракта. Для поддержания гомеостаза эквивалентное количество магния выделяется с мочой. Шестьдесят процентов магния в организме находится в костях. Концентрация ионов Mg^{2+} в сыворотке крови составляет ~0,85 ммоль/л, в тканях — ~5–8 ммоль/л. Около 1 ммоль/л Mg^{2+} находится в организме в свободном виде. Остальная часть магния связана с белками и растворимыми соединениями, такими как АТФ, АДФ.

Чем больше содержание магния в яичной скорлупе, тем она прочнее. Изменяя состав корма для несушек, можно повысить прочность скорлупы, что может принести значительную прибыль хозяйству. Хлорид гидроксомагния $MgOHCl$, который носит название магнези-

ального цемента и обладает вяжущим свойством, получается путем взаимодействия оксида магния MgO с хлоридом магния $MgCl_2$:



При затвердевании образуется полимерная цепь $-Mg-O-Mg-O-$ $Mg-$, на концах которой находятся ионы Cl^- или гидроксидные группы OH^- .

7.1.6.4. Токсичность соединений бериллия и бария

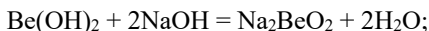
Бериллий в природе встречается преимущественно в гранитных пегматитах в виде минерала берилла $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$. Для растений бериллий безвреден. Он обнаружен в растениях, произрастающих на бериллийсодержащих почвах, а также в тканях и костях животных. Однако бериллий является одним из наиболее токсичных металлов. У животных он вызывает так называемый бериллиевый рахит. Повышенное содержание солей бериллия в пище способствует образованию в организме растворимого фосфата бериллия, что приводит к вымыванию фосфатов, истощению и ослаблению костной ткани. Соединения бериллия могут стать причиной воспалительных процессов на коже и бериллиоза — специфического заболевания, вызываемого вдыханием бериллия и его соединений. При кратковременном вдыхании больших концентраций растворимых соединений бериллия возникает острый бериллиоз, представляющий собой раздражение дыхательных путей, иногда сопровождающееся отеком легких и удушьем. Есть и хроническая разновидность бериллиоза. Для нее характерны менее резкие симптомы, но большие нарушения в функциях всего организма.

Во многих ферментах, в том числе фосфоглюкомутазе и фосфатазе, Be^{2+} конкурирует с Mg^{2+} за связывание со специфическими центрами.

Допустимое содержание бериллия в воздухе ($0,001 \text{ мг/м}^3$) значительно меньше допустимых норм даже для таких токсичных металлов, как свинец.

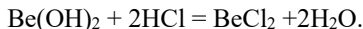
Для лечения бериллиоза применяют чаще всего химические соединения, связывающие ионы бериллия и способствующие их выведению из организма. К числу труднорастворимых соединений можно отнести карбонат гидроксобериллия $(BeOH)_2CO_3$.

Бериллия оксид BeO и гидроксид $Be(OH)_2$ амфотерны, в воде не растворяются. Гидроксид бериллия растворяется в щелочах с образованием бериллатов (Na_2BeO_2) и тетрагидроксобериллатов $(Na_2[Be(OH)_4])$:

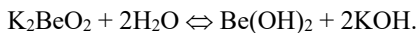




и в кислотах с образованием солей бериллия



Бериллаты и соли бериллия подвергаются гидролизу. По этой причине не удастся бериллаты выделить из водных растворов:



При обычном ходе *качественного анализа* бериллий (Be^{2+}) трудно отличить от ионов алюминия (Al^{3+}). Поэтому сначала алюминий осаждают *без нагревания* избытком концентрированного раствора карбоната аммония. При дальнейшем *кипятии* раствора бериллий осаждается в виде основного карбоната $(\text{BeOH})_2\text{CO}_3$.

Количественное определение бериллия производят аналогично определению алюминия: осаждением гидроксида и взвешиванием в виде оксида.

Растворимые соли бария (хлориды, бромиды, иодиды, нитраты, цианиды) *токсичны*.

Препаратами бария являются: бария сульфат BaSO_4 — для рентгеноскопии, бария сульфид BaS — депиляторий, бария хлорид BaCl_2 — руминоторное и слабительное средство. Из-за токсичности бария препараты в ветеринарной лечебной практике *применяются редко*.

Токсичны и те соли бария, которые нерастворимы в воде, но растворимы в соляной кислоте, например BaCO_3 , BaS , так как в кислой среде желудочного сока они переходят в растворимую соль BaCl_2 . Разница между терапевтическими и токсичными дозами препаратов бария мала. Легко всасываясь из кишечника, препараты бария вызывают значительные нарушения сердечной деятельности, гастроэнтерит, лейкоцитоз и другие отклонения от нормы. Признаки отравления развиваются быстро: через 1–2 ч появляются слюнотечение (у плотоядных — рвота), поносы, клонические и тетанические судороги, у птиц — вялость, потемнение гребня, нарушение координации движений. *Животные погибают* при явлениях общего паралича. При вскрытии обнаруживаются кровоизлияния во внутренних органах, отсутствие содержимого в кишечнике.

В качестве *противоядия* применяют *натрия сульфат* Na_2SO_4 в слабительных дозах.

Несмотря на высокую токсичность, *барий* в небольших количествах *обнаруживается* во всех органах и тканях живых существ. Следовательно, он является одним из *микроэлементов*, играющих определенную физиологическую роль в жизнедеятельности организ-

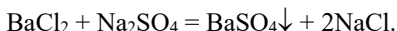
ма животных и человека. В последние годы сделано интересное открытие: барий в значительных количествах обнаружен в пигментной оболочке глаза. Предполагают, что соединения бария в пигментной оболочке глаза играют роль флюоресцирующего экрана, который увеличивает интенсивность освещения световоспринимающего слоя сетчатки.

В ветеринарной практике широко применяется бария сульфат BaSO_4 , который является фармакопейным препаратом.

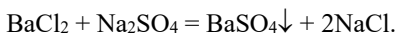
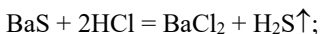
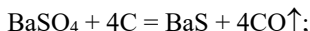
Бария сульфат для рентгеноסקопии BaSO_4 (*Barii sulfas pro roentgeno*; ФХ) — белый рыхлый порошок без запаха и вкуса, нерастворим в воде, в разведённых кислотах и щелочах. Применяют в качестве контрастного препарата при рентгеноסקопии желудочно-кишечного тракта. Смесь сульфата бария с водой («бариевая кашлица»), которая заполняет желудок, непрозрачна для рентгеновых лучей. Через определенное время она полностью выводится из организма. Хранят в хорошо закупоренной таре отдельно от карбонатов калия, натрия.

Нетоксичность сульфата бария связана с низкой растворимостью. Произведение растворимости $\text{Pr} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-10}$. В концентрированной серной кислоте растворимость BaSO_4 значительна (до 10–12%), что связано с образованием комплексного соединения.

Растворимость BaSO_4 в концентрированной серной кислоте используют для получения бария сульфата из природного минерала. Однако лучшие сорта тонкодисперсного сульфата бария получают из специально приготовленных растворов хлорида бария осаждением серной кислотой или сульфатом натрия с добавлением защитных коллоидов (льняное семя, слизистый отвар). Реакции получения BaSO_4 из природного карбоната бария (витерита):



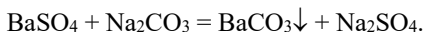
Получение препарата из тяжелого шпата BaSO_4 включает процесс прокаливания с углем, что усложняет технологию:



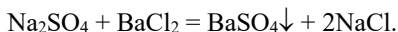
Осадок BaSO_4 промывают для удаления ионов Cl^- и SO_4^{2-} .

Подлинность BaSO_4 устанавливают по ионам Ba^{2+} и SO_4^{2-} (ФХ).

Навеску препарата кипятят с водным раствором карбоната натрия:



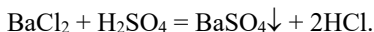
Фильтрат, нейтрализованный хлороводородной кислотой, дает характерную реакцию на сульфаты с хлоридом бария:



Осадок BaCO_3 обрабатывают разведённой кислотой HCl и фильтруют:



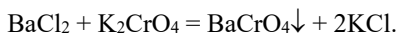
Фильтрат с разведённой серной кислотой образует белый осадок:



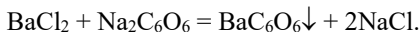
Приведенные реакции являются *официальными* (ФХ).

Ионы Ba^{2+} можно определять *по окрашиванию пламени* горелки в *желто-зеленый* цвет.

Имеется целый ряд качественных реакций на ионы Ba^{2+} , которые можно провести *капельным методом* на фильтровальной бумаге или на часовом стекле. Чувствительной на Ba^{2+} является реакция с хроматом калия K_2CrO_4 , в результате которой образуется *желтый* кристаллический осадок хромата бария:



Реактивами на Ba^{2+} могут быть различные *органические вещества*. Специфичным реактивом на Ba^{2+} является 4-нитро-3-оксибензойная кислота, которая с Ba^{2+} дает нерастворимую соль, окрашенную в красный цвет. *Родизонат натрия* ($\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$) с хлоридом бария в нейтральных средах образует *красно-бурый осадок* родизоната бария BaC_6O_6 :



Сульфат бария применяется *внутри* в больших дозах, поэтому Фармакопея предъявляет строгие требования к чистоте препарата. Фармакопея допускает в препарате *примеси* хлоридов, сульфатов, тяжелых металлов в пределах, установленных эталонами.

Препарат *не должен содержать* примесей растворимых солей бария, причем растворимых не только в воде, например BaCl_2 , но и в кислотах, например BaCO_3 , BaS . Не допускаются в препарате примеси: фосфатов, мышьяка, сульфитов (BaSO_3) и других восстанавливающих веществ. *Мышьяк* может попасть в препарат в том случае, если при получении BaSO_4 использовались не Na_2SO_4 или MgSO_4 , а серная кислота H_2SO_4 , которая может содержать *примесь мышьяка*.

Особые *требования* при определении примесей предъявляются рН раствора. Первоначально *кипятят* чистую *воду*, затем — с навеской препарата, раствор фильтруют. Фильтрат должен быть нейтральным. Для обнаружения возможных примесей предлагается из препарата *делать вытяжки в следующей последовательности*:

1) обрабатывают препарат *уксусной кислотой* и в этой вытяжке делают пробы на растворимые в воде соли бария и карбонат бария (при добавлении H_2SO_4 не должно появляться осадка в течение часа);

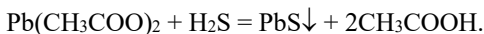
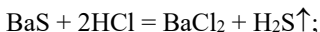
2) в *солянокислой* вытяжке открывают сульфид бария, железо и соли других тяжелых металлов;

3) *водная* вытяжка должна быть нейтральна и может содержать лишь следы хлоридов и сульфатов;

4) в *азотнокислой* вытяжке определяют *фосфаты бария и кальция по реакции с молибдатом аммония (по желтому осадку)*;

5) сульфиты и другие *восстановители* обнаруживают *по обесцвечиванию раствора перманганата калия*, капли которого добавляют в препарат, смешанный с *водой и разведенной серной кислотой*.

Особенно *тщательно* препарат исследуют на *карбонат и сульфид бария*. При наличии в препарате примеси сульфидов солянокислая вытяжка будет иметь *запах сероводорода*. Однако одной органолептической пробы в этом случае недостаточно. *Солянокислую вытяжку* препарата помещают в пробирку, накрывают фильтровальной бумагой, смоченной раствором *ацетата свинца (II)*, и *нагревают*. При наличии примеси сульфида бария выделяющийся сероводород, реагируя с $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, вызовет *потемнение бумаги* вследствие образования сульфида свинца (II) PbS :



Фармакопея требует определения *степени дисперсности* препарата. Для этого навеску препарата помещают в цилиндр с водой и *сильно встряхивают* в течение одной минуты. Дисперсность оценивают по границе осадка по истечении 15 мин (ФХ).

Количественного определения BaSO_4 в препарате ФХ не требует.

Бария сульфат поступает в аптеку в фабричной упаковке. В аптеках препарат не расфасовывается. На этикетке должны быть полностью написаны название препарата на русском и латинском языках, серия, дата выпуска, кем и когда проведен контроль качества препарата.

7.1.7. Металлы и неметаллы как микроэлементы

Микроэлементы — химические элементы, содержащиеся в минимальных количествах (тысячные доли процента и ниже) в растительных и животных организмах, а также в почве и водах. Несмотря на то, что общее содержание всех микроэлементов в живом веществе составляет около 1%, они играют большую роль в жизнедеятельности.

В организм животных микроэлементы поступают с кормом и питьевой водой и распределяются неравномерно по отдельным органам и тканям: *йод* концентрируется в щитовидной железе, *медь*, *марганец*, *кобальт* — в печени. Выделяются из организма микроэлементы главным образом через кишечник и почки.

Из 60 известных микроэлементов в основном изучена физиологическая роль *железа*, *кобальта*, *меди*, *селена*, *цинка*, *марганца*, *йода*, *фтора*, *молибдена*, *хрома*. В кроветворении имеют значение неорганические и органические соединения *кобальта* и *меди*. Соли *марганца* и *кобальта* в лечебных (биотических) дозах снижают кровяное давление у теплокровных животных, соли *меди* и *железа*, наоборот, повышают его. Микроэлементы — мощные регуляторы обмена веществ, что обусловлено их тесным взаимодействием с ферментами, витаминами и гормонами. Известно около 200 ферментов, активность которых связана с наличием в их молекуле микроэлементов. *Железо* входит в состав цитохромов, пероксидазы, каталазы, ферредоксина. *Цинк*, *медь*, *молибден*, *марганец*, *селен* входят в состав ряда энзиматических систем, являются составной частью ферментов, витаминов. В молекуле цианкобаламина содержится 4,5% *кобальта*. *Марганец* стимулирует биосинтез аскорбиновой кислоты. *Селен* обладает антиоксидантным действием. *Йод* входит в состав гормонов щитовидной железы и играет важнейшую роль в её деятельности. На функциональную активность щитовидной железы оказывают влияние *фтор*, *бром*, *кобальт*, *марганец*, не входя в состав её гормонов. Благоприятное действие на некоторые функции половых желез и гипофиза оказывают *цинк* и *медь*. Микроэлементы имеют значение в иммунобиологических реакциях, в функции нервной системы.

Содержание микроэлементов в теле животных зависит от наличия их в кормах и во внешней среде, а также от физиологического состояния организма. При недостатке или избытке их в кормах и воде в организме нарушается обмен веществ, в результате чего у животных развиваются эндемические болезни (биогеохимические энзоотии). При *недостатке в кормах кобальта* у жвачных развиваются акабальтозы (потеря аппетита, исхудание), при *недостатке меди* — лизуха

(извращение аппетита) у крупного рогатого скота, нарушение координации движений у ягнят. При недостатке в рационе иода развивается энзоотический зоб, характеризующийся гипофункцией щитовидной железы. Недостаток цинка на фоне избыточного содержания кальция в кормах может быть причиной глазных болезней у животных. Отрицательное воздействие на организм животных оказывает недостаток в рационе селена, который предохраняет животных от беломышечной болезни, а также способствует нормальной светочувствительности сетчатки глаза. Недостаток марганца в рационе птиц вызывает у них перозис, характеризующийся деформацией трубчатых костей конечностей.

Микроэлементы используются для повышения продуктивности сельскохозяйственных животных. При этом учитывают наличие антагонизма и синергизма между отдельными микроэлементами при действии их на организм. Источником обеспечения микроэлементами сельскохозяйственных животных могут быть комбикорма, брикеты — лизунцы и премиксы.

7.2. Неметаллы

Как отмечалось, элементы главных подгрупп III–VIII групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева относятся к *p*-элементам. В каждом периоде начиная со второго имеется по 6 таких элементов. Все *2p*-элементы являются неметаллами. Для других периодов с ростом номера группы металлические свойства ослабевают, а неметаллические — усиливаются.

Напомним, что к макроэлементам-неметаллам относятся водород H, кислород O, углерод C, азот N, фосфор P, сера S, хлор Cl.

В свободном состоянии наиболее востребованы в ветеринарной медицине газообразный кислород (O₂), жидкий азот (N₂), а также сера (S) и иод (I₂), которые при комнатной температуре находятся в твёрдом состоянии.

7.2.1. Кислород, азот и фосфор как макроэлементы

Живые организмы принимают участие в круговороте кислорода, азота и фосфора в природе.

7.2.1.1. Кислород

В организмах животных и растений кислород входит в состав кислородсодержащих органических соединений (белков, жиров, углеводов и др.). В клетках живых организмов процесс окисления кислоро-

дом питательных веществ обеспечивает энергией все нуждающиеся в ней формы жизнедеятельности и превращает вещества, содержащиеся в кормах, в компоненты клеток. Таким образом, кислород участвует в процессах метаболизма.

Кислород входит в состав множества неорганических соединений, которые используются в ветеринарной медицине. Самыми простыми из них являются оксиды и пероксиды. Однако даже в этих соединениях лечебные свойства каждого из них обусловлены не только присутствием и состоянием кислорода, но и характеристиками другого элемента, входящего в состав. Поэтому свойства и применение кислородных соединений рассматриваются в разделах, посвященных другим элементам.

Кислород (Oxygenium), O₂ — бесцветный газ без запаха, растворимость в воде мала (3,1% по объёму при 20°C). Кислород — важнейшая составная часть (20,9% по объёму) атмосферного воздуха, поддерживающая дыхание. В ветеринарной лечебной практике кислород применяют при заболеваниях, сопровождающихся кислородной недостаточностью, при отравлении оксидом углерода (II), синильной кислотой, при болезнях дыхательных путей, декомпенсации сердца, острых кровопотерях, при ослаблении дыхания во время наркоза и в посленаркозный период. Кислород вводят путём ингаляции при помощи маски или зонда в 50%-ной смеси с воздухом или углекислотой (95% O₂ и 5% CO₂) до восстановления дыхания; при бронхопневмонии — внутрибрюшинно (100 мл/кг). Кислород применяют как антигельминтик при стронгилидозе и аскаридозе лошадей, аскаридозе свиней, птиц.

Кислород хранится в стальных баллонах, окрашенных в синий цвет, под давлением около 15 МПа (150 атм), в холодных подвалах. Краны и резьбу у баллонов нельзя смазывать жиром (обрабатывают только), так как выпускаемый кислород может воспламенить органические вещества. В аптеках кислород отпускается в резиновых подушках, снабжённых длинной резиновой трубкой с краном. При наполнении подушек кислород из баллона следует предварительно пропустить через промывные склянки с водой.

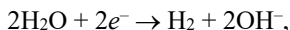
Впервые кислород был получен Шееле в 1771 г. при прокаливании селитры KNO₃ и оксида марганца (IV) MnO₂, а в 1774 г. Пристли получил его из оксида ртути (II). Но так как работа Шееле была опубликована позже, приоритет считают принадлежащим Пристли, который описал и важнейшие свойства кислорода — его способность поддерживать горение, его роль в дыхании. Французский химик Лавуазье установил, что кислород — составная часть воды, воздуха и многих

других веществ, в том числе кислот. Поэтому он назван кислородом, что означает «рождающий кислоты».

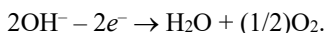
Кислород входит в состав большинства органических и минеральных соединений. Это самый распространённый элемент на Земле. Массовая доля кислорода: в земной коре — 47%, в воздухе — 23,2%, в организме животных и человека — около 65%, в воде — около 89%.

Существует несколько способов *получения кислорода*. В промышленности его производят в основном из воздуха методом низкотемпературной ректификации. Воздух сжижают, охлаждая его до температуры около -190°C , и в жидком виде разделяют на азот и кислород путём ректификации (дробной перегонки). Такое разделение возможно благодаря различию в температурах кипения азота (-196°C) и кислорода (-183°C). При ректификации более легкокипящий азот испаряется, а кислород остаётся жидким. Получающийся технический кислород содержит небольшое количество азота (до 2%) и инертных газов (аргон). Потребителю газообразный кислород поставляется в стальных баллонах.

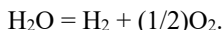
В лаборатории более чистый кислород можно получить электролизом воды, точнее, водных растворов электролитов, например гидроксида калия. На катоде происходит восстановление молекул воды до водорода:



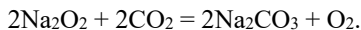
а на аноде — окисление гидроксид-анионов OH^- до кислорода:



Суммарная реакция:

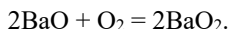


В специальных случаях для получения кислорода могут быть использованы реакции разложения богатых кислородом соединений. Например, пероксиды металлов (Na_2O_2 , K_2O_2 и их смеси) при взаимодействии с углекислым газом выделяют кислород:



Эта реакция применяется для обновления воздуха в закрытых помещениях, а также в дыхательных аппаратах пожарными и водолазами.

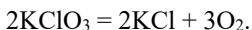
С помощью соединений бария можно извлечь кислород из воздуха «сухим» способом. Оксид бария на воздухе при температуре $600\text{--}700^{\circ}\text{C}$ присоединяет кислород и переходит в пероксид бария:



При нагревании образовавшегося пероксида бария до более высокой температуры (900–1000°C) он разлагается, отдавая кислород:

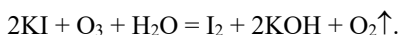
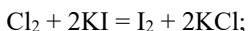


В лабораторных условиях кислород можно получить из хлората калия KClO_3 (бертолетовой соли) по способу Бертолле. При нагревании до 370°C бертолетова соль плавится, а при дальнейшем нагревании из неё начинает выделяться кислород:



Эта реакция довольно опасна, так как при нагревании до 550–600°C даже чистая бертолетова соль взрывается. Поэтому разложение хлората калия обычно проводят в присутствии катализатора (MnO_2 , Fe_2O_3), что позволяет снизить температуру реакции до 150–200°C и сделать её проведение безопасным. Тем не менее необходимо соблюдать осторожность, так как вещества, выделяющие кислород (в том числе и бертолетова соль), бурно реагируют со многими органическими веществами. Поэтому бертолетову соль следует брать чистую (в ней не должно быть волокон, обрывков тканей, частичек угля и т. д.). Катализатор должен быть свободен от примеси органических веществ.

Кислорода примеси. В кислороде нормируется содержание оксидов углерода и азота и некоторых других примесей. Способы определения оксидов углерода и азота будут описаны далее в соответствующих разделах. Примесь свободного хлора (и других окислителей) обнаруживают, пропуская газ через нейтральный раствор иодида калия. Выделяющийся при этом свободный иод вызывает посинение раствора крахмала:



Кислотные (хлороводород) или *щелочные* (аммиак, амины) примеси обнаруживают, пропуская кислород через свежепрокипячённую дистиллированную воду с индикатором (метиловый красный). Окраску жидкости сравнивают с эталонными растворами.

Количественное определение кислорода основано на его способности количественно поглощаться некоторыми восстановителями. Таким поглотителем может, например, служить щелочной раствор пирогаллола (тригидрооксibenзол). Используют также способность кислорода окрашивать бесцветный аммиачный раствор хлорида меди (I) в синий цвет из-за окисления одновалентной меди в двухвалентную.

Кислород в атмосферном воздухе. Воздух, естественная смесь газов, составляющая земную атмосферу, служит источником кислорода, необходимого для нормальной жизнедеятельности подавляющего большинства живых организмов. Чистый сухой воздух состоит из следующих газов (% по объёму): азот — 78,09, кислород — 20,95, аргон — 0,93, углекислый газ CO_2 — 0,03. Его относительная молекулярная масса 28,97. Кроме того, воздух содержит небольшое количество остальных инертных газов, помимо аргона, и в следовых количествах водород, озон, оксиды азота, аммиак, метан и некоторые другие газы. В обычном воздухе обязательно содержится водяной пар, количество которого зависит от температуры и относительной влажности. Так, при температуре 20°C и относительной влажности 70% доля водяного пара в воздухе составляет 1,6% (по объёму). Содержание углекислого газа, оксидов азота и серы колеблется, возрастая при загрязнении техногенными выбросами.

Для нормальной жизнедеятельности животных важно парциальное давление кислорода в воздухе. Этот параметр уменьшается при понижении атмосферного давления (например, при подъёме в горы), а также в замкнутом помещении в результате расхода части кислорода на дыхание людей и животных. Значительное уменьшение парциального давления кислорода вызывает кислородное голодание (гипоксию), которое в тяжёлых случаях приводит к асфиксии и смерти.

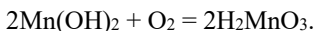
Загрязнение воздуха техногенными выбросами ухудшает условия жизни животных. Вредное действие оказывают не только сами компоненты промышленных выбросов, но и продукты их фотохимических реакций в атмосфере. Опасность представляют радиоактивное загрязнение воздуха, высокие концентрации в воздухе различных микроорганизмов (бактерий, грибов, их спор).

Физические свойства воздуха (температура, влажность, скорость ветра, атмосферное давление) оказывают влияние на многие физиологические функции организма животных, например на терморегуляцию, обмен веществ, естественную резистентность.

Кислород в водоёмах. Большинство живых организмов, обитающих в воде, используют для дыхания растворённый в воде кислород. При 20°C и давлении кислорода 760 мм рт. ст. его растворимость в воде составляет 31 мл/л. При недостатке кислорода в воде рыба погибает. Кислородный порог карпов, плотвы, растительноядных рыб — 2–3 мл/л, для форели и сигов — 5 мл/л. Кислородный дефицит водоёмов наблюдается при переуплотнённых посадках рыб, попадании в водоём сточных вод, богатых органическими и другими веществами, на окисление которых расходуется кислород, при скоплении в водоёме

большого количества отмерших растений, фито- и зоопланктона. Недостаток кислорода часто бывает зимой. Летом ночной кислородный дефицит связан с поглощением растворённого кислорода чрезмерно развитым фитопланктоном при «цветении» воды. Перегрев воды также уменьшает растворимость кислорода.

Количественное определение растворенного в воде кислорода проводят следующим образом. К исследуемому образцу воды добавляют гидроксид марганца (II), который окисляется растворенным кислородом до метамарганцоватистой кислоты:



Затем приливают растворы иодида калия и соляной кислоты:



Количество выделившегося иода определяют титрованием с тиосульфатом натрия.

По результатам анализа рассчитывают содержание кислорода в исследуемой воде.

7.2.1.1.1. Озон

Озон, O_3 — высокоактивная аллотропная форма кислорода. Сильный дезинфектант и дезодорант. Химически нестоек: быстро разлагается, превращаясь в молекулярный кислород. При высоких концентрациях (выше 10%) реакция распада озона протекает с взрывом. Очень токсичен. Летальная доза для мышей (LD_{50} после 4-часового пребывания в атмосфере, в которой присутствует озон) соответствует содержанию озона $4 \cdot 10^{-4}\%$.

Озон представляет собой газ светло-голубого цвета с характерным острым запахом, который ощущается при концентрации газа в воздухе $0,015 \text{ мг/м}^3$. Хорошо растворяется в эфирных маслах, скипидаре, четыреххлористом углероде. Растворимость озона в воде $0,69 \text{ г/л}$, что в 7 раз превышает растворимость кислорода. Благодаря окислительным свойствам и способности вступать в реакции со многими органическими соединениями с двойными связями озон широко применяется в агропромышленном комплексе, для интенсивного облагораживания водной экосистемы, в медицинской и ветеринарной практике.

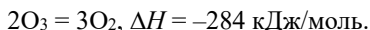
Озон (название от *греч.* *ozōn* — пахну) открыл и назвал в 1840 г. швейцарский химик Шёнбейн. Английские физики Эндрюс и Тэт в 1860 г. установили, что озон представляет собой простое вещество, состоящее из трех атомов кислорода O_3 .

Озон может образовываться при электролизе кислот, а также при действии ионизирующих излучений на воздух или чистый кислород.

Наиболее распространены электросинтез и фотохимический способ получения озона. Электросинтез основан на диссоциации молекул кислорода под действием энергии электрического разряда. Процесс осуществляют в специальных генераторах, состоящих из двух электродов, на которые подается переменный ток высокого напряжения (10–20 кВ). В зазор (2–3 мм) между электродами, разделенными диэлектриком (обычное стекло), пропускается воздух или чистый кислород. При этом происходит частичная диссоциация молекул O_2 . Взаимодействие образующегося атомарного кислорода с молекулами O_2 приводит к накоплению озона.

Фотохимический способ получения озона широкого распространения в промышленности не получил из-за низкого выхода озона. Этот способ используют в лабораториях при изучении биологического и химического действия озона, а также в пищевой промышленности и в сельском хозяйстве для озонирования воздуха в помещениях.

При разложении озон превращается в кислород, выделяя теплоту:

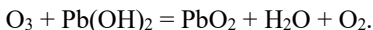


Скорость реакции разложения зависит от температуры, давления и концентрации озона. При концентрациях выше 10% озон легко взрывается под действием тепла, искр, пламени, ударов. При небольших концентрациях (без посторонних примесей) в нормальных условиях озон разлагается медленно. В сосудах из нержавеющей стали он не разлагается в течение многих часов. С повышением температуры до 100°C и более скорость разложения озона значительно возрастает. При 250°C он полностью распадается. Имеются как гомогенные катализаторы разложения озона (NO , Cl_2 и др.), так и гетерогенные — металлы (Pt , Hg , Ag , Cu) и оксиды металлов (Ag , Cu , Fe , Ni и др.).

Химические свойства озона. Озон является очень сильным окислителем. По активности в реакциях окисления он уступает лишь фтору, его оксидам и свободным радикалам. Озон проявляет окислительные свойства в химических реакциях со многими неорганическими и органическими веществами.

Озон окисляет все металлы за исключением золота и группы платины. Аммиак окисляется озоном до нитрата аммония (NH_4NO_3), нитриты — до нитратов, оксиды азота — до высших оксидов, сульфиты — до сульфатов, черный сульфид свинца (II) PbS — до белого сульфата $PbSO_4$, белый гидроксид $Pb(OH)_2$ — до коричневого диоксида PbO_2 .

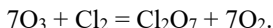




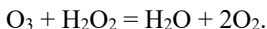
Озон взаимодействует с азотом, углеродом и их оксидами. Реакция озона с инертными молекулами азота протекает даже при сравнительно низких температурах (295°C). В реакции озона с водородом образуются гидроксидные радикалы OH. Озон разлагает галогеноводороды:



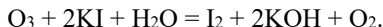
Галогены, участвующие в качестве активаторов процесса, образуют высшие оксиды.



Под действием озона пероксид водорода разлагается согласно уравнению реакции:



Количественное определение озона основано на взаимодействии его с соединениями иода и брома. Обычно используют реакцию с иодидом калия в нейтральном растворе:



Выделяющийся иод при подкислении титруют раствором тиосульфата натрия.

Щелочные и щелочноземельные металлы под действием озона окисляются, а их гидроксиды образуют озониды. Озониды представляют собой кристаллические вещества красно-коричневого цвета, в решетку которых входят катионы металла и анионы озона O_3^- . Предел термической устойчивости озонидов — $60 \pm 2^\circ\text{C}$, содержание активного кислорода — 46,0% по массе. Как многие пероксидные соединения, озониды щелочных металлов нашли широкое применение в регенеративных процессах, обеспечивающих дыхание животных и человека в изолированных системах, а также в санитарной технике.

Озон взаимодействует с полимерными материалами, вызывая их деструкцию (разрушение), а также с различными органическими соединениями и микроорганизмами, образуя менее токсичные вещества, что находит применение для *очистки воды*.

Озон широко распространен *в природе*. Он образуется в воздухе во время грозы за счет атмосферного электричества, а также под воздействием коротковолновых излучений и потоков быстрых частиц при естественном распаде радиоактивных веществ в ядерных реакциях, космических излучениях и т. п.

Атмосферный озон синтезируется в стратосфере за счёт энергии коротковолнового (до 185 нм) ультрафиолетового излучения солнца. Длинноволновый ультрафиолет (200–320 нм) вызывает распад озона. Таким образом, в атмосфере существует подвижное равновесие между образованием и распадом озона. В приземном слое содержание озона непостоянно (порядка 10^{-7} ... $10^{-6}\%$): зависит от географического положения местности и климатических условий, а также от загрязнений атмосферы. Озона много в сельской местности, над свежеснегоснежным снегом, над морем, в воздухе хвойных лесов. Максимальная плотность озона в приземном слое атмосферы обычно бывает в конце весны и начале лета.

Атмосферный озон играет большую роль во многих земных процессах. Он является климатообразующим фактором: поглощает солнечное ультрафиолетовое и земное инфракрасное излучения, что *делает возможным существование жизни на Земле*. Накопление в стратосфере веществ антропогенного происхождения, взаимодействующих с озоном, уменьшает толщину озонового слоя. *Сохранение озоносферы Земли является одной из современных экологических проблем.*

7.2.1.2. Азот

Азот (Nitrogenium) образует в свободном состоянии простое вещество N_2 . Представляет собой бесцветный газ без запаха и вкуса. Он не поддерживает ни горения, ни дыхания. Температура кипения азота — 196°C при атмосферном давлении. В воде почти не растворяется. Азот химически малоактивен. При сравнительно небольшом нагревании он вступает в реакцию с такими активными металлами, как литий, магний, образуя нитриды Li_3N , Mg_3N_2 . С другими металлами он взаимодействует при высокой температуре и в присутствии катализаторов.

Азот составляет основную часть воздуха (до 78% по объему). В связанном состоянии в природе встречается в большом количестве в виде солей азотной HNO_3 и азотистой HNO_2 кислот, а также аммиака NH_3 (продукта гниения).

Азот играет важную роль в жизни растений и животных организмов. В живых организмах азот входит в состав аминокислот и, соответственно, белков, а также нуклеиновых кислот. Основным продуктом распада азотистых соединений — аммиак — у млекопитающих выводится из организма в виде мочевины.

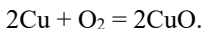
Азот физиологически инертен при атмосферном давлении. При более высоком давлении азот оказывает наркотическое действие. Жидкий азот используется для замораживания участков тканей при хирур-

гических операциях, при лечении псориаза и других кожных заболеваний животных и человека. Газообразный азот поставляется в стальных баллонах под давлением, жидкий — в сосудах Дьюара.

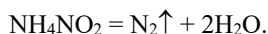
Атомы в молекуле азота связаны друг с другом тройной связью $N \equiv N$. Эта связь прочная. Для разрыва её требуется энергия 943 кДж/моль, что обуславливает инертность молекул азота и трудности связывания в его химические соединения, которые необходимы для обеспечения организма животных и человека азотсодержащими веществами. Связывание атмосферного азота в природе происходит биологическим путём автономными бактериями (цианобактериями, *Azotobakter*, спириллами) и симбиотическими, живущими в симбиозе с высшими растениями микроорганизмами (клубеньковые бактерии бобовых растений). При грозовых электрических разрядах из атмосферного азота образуются оксиды азота, попадающие затем в почву с дождевой водой в форме азотной и азотистой кислот. Для жизненных процессов на Земле связывание азота микроорганизмами имеет фундаментальное значение.

Азот известен с 1742 г. В переводе с греческого языка на русский «азот» означает «не поддерживающий жизни».

Основным источником азота является воздух. Воздух сжижают при температуре 80 К и подвергают дробной перегонке. Чтобы освободиться от примеси кислорода, газ пропускают над раскаленной медью, которая образует с кислородом оксид меди:



В лаборатории азот получают при разложении нитрита аммония:



Азот для целей ветеринарной медицины должен быть освобождён от примесей. Например, для очистки от оксидов азота газ пропускают через специальные поглотители.

Из соединений азота в ветеринарии широкое применение имеют аммиак и его растворы.

Аммиак NH_3 — газ с резким удушливым запахом. Смешивается с водой и спиртом во всех отношениях. Химически активен. С кислотами образует соли аммония.

В природе аммиак образуется при разложении азотсодержащих органических веществ. В свободном состоянии содержится в тканях животных и растительных организмов, а также в желудочно-кишечном тракте животных, откуда всасывается в кровь (норма аммиака в венозной крови до 0,1 мг%). При плохой уборке и недоста-

точной вентиляции в животноводческих помещениях может накапливаться значительное количество аммиака (предельно допустимая его концентрация в воздухе 0,02 г/м³). Аммиак легко адсорбируется стенами помещения, предметами ухода за животными, шерстью.

Аммиак даже в небольших дозах раздражает слизистую оболочку верхних дыхательных путей, а при длительном воздействии вызывает хронический катар дыхательных путей, конъюнктивит, фарингит, трахеит и др. Вдыхание паров аммиака высокой концентрации приводит к некрозу слизистых оболочек, пневмонии, отёку лёгких. Аутоинтоксикация аммиаком лежит в основе патогенеза теплового удара: у животных возникает при длительной транспортировке в закрытых вагонах при малом доступе воздуха и плохом обеспечении водой. Отравление аммиаком животных возможно при попадании в корм солей аммония вследствие небрежного обращения с азотными удобрениями. При достижении концентрации свободного аммиака в крови 1–2 мг% у животного появляются беспокойство, учащённое дыхание, понос, мышечная дрожь, переходящая в судороги; через 20–30 мин наступает смерть.

При лечении отравлений, вызванных аммиаком: внутрь 1–2%-ный раствор формальдегида (30–50 мл); при бронхите и пневмонии — пенициллин, сульфаниламидные препараты; при поражении глаз их промывают водой, затем закапывают оливковое масло и 30%-ный раствор альбумида.

Аммиака NH₃ 10%-ный раствор в воде (*Ammonii causticum solutum*; *Liquor Ammonii Caustici*) носит название «нашатырный спирт». Неофициальный препарат. Раздражающее средство. Прозрачная жидкость со специфическим запахом. Препарат несовместим с кислотами, кислыми солями, солями щёлочноземельных металлов, алкалоидами, сердечными гликозидами, окислителями. Раздражающее средство. Местный раздражающий эффект нашатырного спирта сопровождается спинномозговыми рефлекторными воздействиями на внутренние органы. При ингаляции рефлекторно вызывает учащение дыхания и повышение артериального давления.

Применяют нашатырный спирт наружно (втирание в кожу) при спастических коликах, воспалении сухожилий и сухожильных влагалищ, хронических артритах, невралгиях; путём ингаляции — для возбуждения центральной нервной системы, в частности центров дыхания и кровообращения; внутрь — для усиления функций желудка и кишечника. Нашатырный спирт следует хранить в прохладном месте в склянках с притертыми пробками или в бутылках с корковыми проб-

ками, обернутыми станиолем, так как нашатырный спирт разъедает простую корковую пробку и жидкость буреет.

Нашатырно-анисовые капли (*Liquor Ammonii anisatus*; ФХ) — отхаркивающее средство. В их состав входят анисовое масло — 2,81 г, раствор аммиака — 15 мл, спирт — до 100 мл. Прозрачная бесцветная или желтоватая жидкость с сильным анисовым и аммиачным запахом. Применяют при лечении животных. Хранят в склянках с притёртыми пробками.

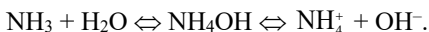
При отравлении аммиаком в качестве противоядия применяют уксус, лимонную и винную кислоты в виде 1%-ного раствора. В газах аммиак обнаруживают по посинению влажной лакмусовой бумажки.

Аммиак получают нагреванием хлорида аммония с гашёной известью:



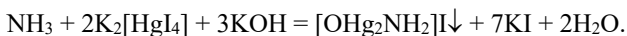
Газ сушат, пропуская его через склянку с натронной известью (смесь CaO с NaOH).

В водных растворах аммиак образует слабое основание — гидроксид аммония:



Для идентификации препаратов аммиака применяют следующие реакции.

В реакции аммиака с реактивом Несслера (щелочной раствор тетраиодомеркурата (II) калия $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$) образуется окрашенный осадок иодида оксодимеркураммония $[\text{OHg}_2\text{NH}_2]\text{I}$ (комплексное соединение, в котором азот N^{-3} является комплексообразователем, катионы OHg_2^{2+} и H^+ — лигандами). Окраска осадка в зависимости от концентрации аммиака и иона аммония изменяется от жёлтого цвета до краснокоричневого:



Водный раствор аммиака с сулемой HgCl_2 образует белый осадок амидохлорида ртути (II):



При обработке водного раствора аммиака хлоридом ртути (I) Hg_2Cl_2 выпадает чёрный осадок, обусловленный выделением свободной металлической ртути Hg :



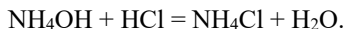
Пары аммиака (над открытой склянкой) образуют с хлороводородной кислотой, нанесённой на поверхность палочки, белый «дымок» NH_4Cl :



Примеси в препаратах аммиака определяют следующим образом:

- соли угольной H_2CO_3 и карбаминовой H_2NCOOH кислот определяют по помутнению известковой воды;
- наличие мышьяка — по реакции Тиле или Гутцейта;
- восстанавливающие вещества — по обесцвечиванию KMnO_4 ;
- тяжелые металлы — по реакции с Na_2S .

Количественное определение проводится методом нейтрализации (индикатор метиловый красный):



Эфирное масло определяют расслоением препарата в смеси насыщенного раствора хлорида натрия и разбавленной серной кислоты.

7.2.1.2.1. Соединения азота с кислородом

В соединениях с кислородом азот проявляет степени окисления от +1 до +5, которым соответствуют пять оксидов. Два из них (N_2O и NO) являются несолеобразующими, остальные три — кислотными. Для ветеринарной практики имеет значение оксид азота (I), который является фармакопейным препаратом.

Оксид азота (I) N_2O (*Nitrogenium oxydulatum*, ФХ), оксид диазота — средство для ингаляционного наркоза. Бесцветный газ, тяжелее воздуха, с характерным приятным запахом, сладковатого вкуса. Не воспламеняется, поддерживает горение. При 20°C один объём газа растворяется в 2 объёмах воды. Хранят в металлических баллонах, окрашенных в *серый цвет*, при давлении 3 МПа. Применяют в смеси с кислородом (до 20–25%), предварительно заполняя резиновые баллоны.

В *фармакологии* для N_2O используют название закись азота, уже не применяемое в химии. Вдыхание оксида диазота первоначально вызывает возбуждающее действие на организм, поэтому он получил название «веселящий газ».

Дальнейшее вдыхание оксида диазота вызывает как бы опьянение, бесчувственное состояние. На этом свойстве основано его применение в ветеринарной медицине в качестве газового наркоза в хирургической практике. Оксид диазота более летуч, чем другие аналогичные ему по действию вещества (эфир, хлороформ). Он быстро выводится из организма, вызывая тем самым меньше неприятных по-

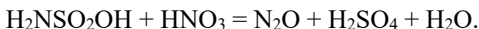
бочных явлений. В этом его преимущество перед другими средствами для наркоза.

Оксид азота был открыт Пристли в 1776 г. Получается он в результате разложения нитрата аммония при нагревании. При температуре 441 К соль начинает плавиться, а при 463 К — разлагаться:



При температуре выше 573 К разложение соли сопровождается взрывом вследствие выделения газообразных продуктов — NH_3 , NO , O_2 . Полученный таким образом оксид азота содержит примеси оксидов азота, от которых освобождаются, пропуская газ через ряд поглотителей.

Чистый оксид азота может быть получен путем нагревания сульфаминовой кислоты $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{OH}$ с 73%-ной азотной кислотой, предварительно прокипяченной для удаления оксидов азота:

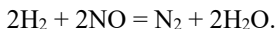


Определение подлинности N_2O : тлеющая лучина в парах оксида азота вспыхивает ярким пламенем без красного дыма.

Молекула N_2O имеет линейную структуру $\text{N}=\text{N}=\text{O}$, с водой, растворами кислот и щелочей химически не взаимодействует; образует кристаллогидрат $\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, формально ей соответствует малоустойчивая азотноватистая кислота $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$.

Так как оксид азота применяется для наркоза, он должен быть свободен от примесей оксидов углерода, фосфина PH_3 , арсина AsH_3 , сероводорода, галогенов, восстанавливающих и окисляющих веществ, оснований и кислот. Для обнаружения этих примесей оксид азота пропускают через ряд поглотительных склянок с водой, куда добавлены реактивы, дающие характерные реакции с той или другой примесью. Баритовая вода $\text{Ba}(\text{OH})_2$ мутнеет при наличии CO_2 , раствор AgNO_3 дает опалесценцию при наличии галогенов, раствор калия перманганата обесцвечивается, если есть примесь восстанавливающих веществ, и т. д. Оксид азота может быть загрязнён неконденсирующимися газами (оксиды азота, аммиак). Они определяются количественно с помощью особого прибора.

Оксид азота (II) NO в отличие от N_2O проявляет окислительно-восстановительную двойственность. Он с взрывом восстанавливается водородом:



Легко окисляется кислородом воздуха:

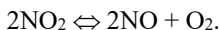


Последняя реакция используется в производстве азотной кислоты.

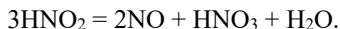
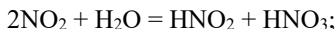
Диоксид азота NO_2 — бурый ядовитый газ. При обычных условиях находится в равновесии с бесцветным димером N_2O_4 , устойчивым при низких температурах.



При более высоких температурах диоксид азота диссоциирует на оксид азота (II) и кислород:



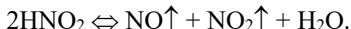
Взаимодействие диоксида азота с водой сопровождается реакциями диспропорционирования:



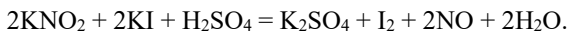
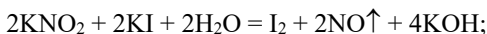
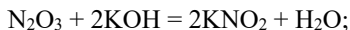
В присутствии кислорода воздуха диоксид азота NO_2 окисляется до нитрат-иона NO_3^- :



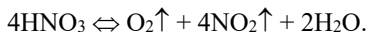
Оксид азота (III) взаимодействует с водой с образованием азотистой кислоты HNO_2 , оксид азота (V) образует сильную азотную кислоту HNO_3 . Азотистая кислота существует только в разбавленных растворах. При повышении концентрации раствора или нагревании она разлагается с диспропорционированием:



Свойства оксидов азота используют для их обнаружения в газообразных препаратах. Газ пропускают через щелочной раствор, в который затем добавляют иодид калия или подкисленный раствор иодида калия. При наличии оксидов азота раствор желтеет вследствие выделения иода, а при добавлении крахмала жидкость окрашивается в синий цвет:



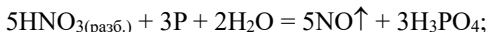
Азотная кислота HNO_3 при обычных условиях существует как в чистом виде, так и в водных растворах. Она разлагается при обычной температуре на свету и при нагревании, о чём свидетельствуют выделяющиеся газы и изменение окраски кислоты от светлой до бурой по мере протекания реакции:



Концентрированная азотная кислота является сильным окислителем. В отличие от серной кислоты, она проявляет окислительные свойства и в разбавленном состоянии. При взаимодействии с *металлами*, как правило, *водород не выделяется*. Степень восстановления азота зависит как от активности восстановителя, так и от концентрации кислоты. Наиболее глубокое восстановление азотной кислоты до катиона аммония NH_4^+ наблюдается при взаимодействии очень разбавленной азотной кислоты с некоторыми активными металлами (щелочноземельными металлами, оловом, железом, цинком).

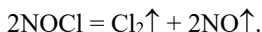
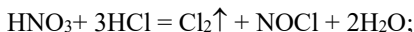


Степень окисления азота в продуктах реакции повышается при увеличении концентрации кислоты и понижении активности восстановителей, в качестве которых могут быть также неметаллы (сера, фосфор, уголь) и сложные вещества:



В концентрированной азотной кислоте *не растворяются* некоторые металлы, а именно Fe, Cr, Au, Pt, Ir, Ta.

Золото растворяется в «царской водке», которую получают смешиванием концентрированной соляной (3–4 части) и азотной (1 часть) кислот. Процесс взаимодействия кислот сопровождается выделением молекулярного хлора, хлороксида азота (III) NOCl , оксида азота (II) и воды:



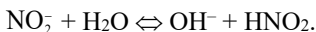
При работе с концентрированной азотной кислотой следует соблюдать осторожность.

Соли азотистой кислоты называются нитритами, а азотной кислоты — нитратами. Нитриты в растворах гидролизуются.

Среда растворов *нитритов* щелочных металлов *щелочная*:



или



Среда растворов *нитратов* щелочных металлов *нейтральная*:



Из соединений азотистой кислоты для ветеринарной практики имеет значение натрия нитрит, который является *фармакопейным* (ФХ) препаратом.

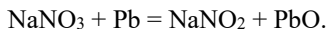
Натрия нитрит NaNO_2 (*Natrii nitris*; ФХ, список Б) — спазмолитическое (коронарорасширяющее) средство. Белые или белые со слабым желтоватым оттенком кристаллы. Нитрит натрия растворяется в воде, образуя растворы слабощелочной реакции; в спирте растворяется трудно. Препарат гигроскопичен, легко окисляется на воздухе и на свету. *Применяют* при спазмах сосудов, эпилептиформных судорогах, отравлении цианидами (вслед за амилнитритом). *Хранят* в хорошо укупоренных банках из оранжевого стекла в сухом темном месте.

В медицине для подкожных инъекций используется в ампулах в виде 1%-ного раствора. Натрия нитрит находит также применение при отравлении цианидами: внутривенно вводят по 5 мл 1%-ный раствор. *Нитриты* очень *ядовиты*, если применять их в больших количествах.

Нитрит натрия в естественных условиях образуется из аммиака гниющих органических веществ. При производстве азотной кислоты его получают как побочный продукт. Оксиды азота поглощаются щелочью или карбонатом натрия с образованием нитратов и нитритов. Увеличение выхода нитрита достигается подбором условий протекания реакции:



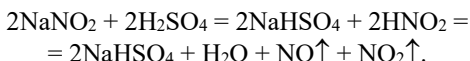
Нитрит натрия можно получить восстановлением селитры:



Подлинность нитрита натрия подтверждается по катиону Na^+ и нитрит-иону NO_2^- . *Официальными* по ФХI являются реакции взаи-

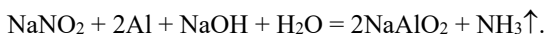
модействия нитрит-иона с *дифениламином* в кислой среде (ярко-синее окрашивание) и с *антипирином* в среде хлороводородной кислоты с образованием нитрозоантипирина, имеющего *изумрудно-зеленый* цвет.

В качестве одной из *стандартных* реакций на NO_2^- в ФХИ приводится взаимодействие раствора *нитрита* с *разведенной серной кислотой*, протекающее с выделением оксидов азота *желто-бурого* цвета (реакция диспропорционирования, в которой степень окисления азота (+3) уменьшается до +2 и увеличивается до +4):



Нитрит-анионы NO_2^- устойчивы лишь в щелочных и нейтральных средах. В кислой среде нитриты *неустойчивы*. Это свойство нитритов имеет значение не только для методики их *идентификации*, но и для объяснения *причин* их особой *токсичности*.

Для *идентификации* препарата могут быть использованы также *нефармакопейные* реакции. Нитрит натрия, как и азотистая кислота, содержит азот N^{+3} , который может окисляться до азота N^{+5} (азотная кислота и ее соли). С другой стороны, он может восстанавливаться до оксидов азота с меньшей положительной (N^{+1} , N^{+2}) и даже до соединений с отрицательной (N^{-3}) степенью окисления (например, в аммиаке). Эти окислительно-восстановительные свойства нитрита натрия можно проследить на соответствующих реакциях. С *восстановителями* натрия нитрит проявляет окислительные свойства, например с бромидами и *иодидами* в *кислой среде* или с *алюминием* в *щелочной среде*:



С окислителями натрия нитрит проявляет восстановительные свойства, что используется для *количественного определения* натрия нитрита (см. ниже). Натрия нитрит *окисляют перманганатом калия*, избыток которого определяется *иодометрически* (*фармакопейный метод*):



Фармакопея допускает присутствие в препарате хлоридов, сульфатов, тяжелых металлов, мышьяка в количестве, не превышающем *эта-*лоны.

Нитраты (калийная KNO_3 , натриевая NaNO_3 и аммиачная NH_4NO_3 селитры) используются в сельском хозяйстве *в качестве удобрений*. Применение больших количеств нитратов способствует накоплению их в почве, воде и кормах. Уровень накопления возрастает во время засухи, при недостаточном поливе, внесении в почву повышенных количеств (свыше 120 кг/га) азотных удобрений, нарушении технологии подготовки кормов (оставление клубней *в отваре* и скармливание последнего). Нитраты поступают в организм животных с кормами и водой также при нарушении правил транспортировки и хранения удобрений, вызывая *отравления*.

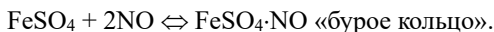
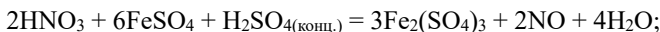
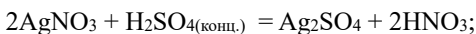
В почве, растениях, организме животных под влиянием оксиредуктазных ферментов нитраты восстанавливаются до аммиака через стадию образования нитритов, которые значительно токсичнее нитратов. Кроме того, при взаимодействии нитратов и нитритов с аминами могут образовываться N-нитрозоамины. *Токсическое* действие нитратов обусловлено блокадой железа в железосодержащих дыхательных ферментах, что приводит к кислородному голоданию (гипоксии) тканей. При отравлении характерен шоколадный цвет крови (метгемоглобинемия), высокое содержание нитратов и нитритов в крови и патологическом материале. Профилактика заключается в правильном хранении и применении азотных удобрений; обогащении рациона кормов витамином А и каротином.

Подлинность нитратов по ФХИ определяют реакцией с металлической медью в присутствии концентрированной серной кислоты. В ходе реакции *при нагревании* выделяются пары диоксида азота бурого цвета:

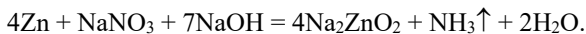


Официальными (ФХИ) также являются реакции: с дифениламином (сопровождается *синим* окрашиванием раствора) и с *перманганатом калия* в кислой среде (*отсутствие обесцвечивания*, в отличие от нитритов).

Для *нитрата серебра* (см. Соединения меди и серебра), который является фармакопейным препаратом, нитрат-ион NO_3^- можно определить по образованию бурого кольца при взаимодействии AgNO_3 с FeSO_4 в концентрированной H_2SO_4 :



Нитраты, как и нитриты, могут быть *восстановлены* различными восстановителями, что находит применение в анализе препаратов. Например, в иодидах примесь нитратов открывают восстановлением их до аммиака NH_3 , который обнаруживается органолептически или по посинению смоченной водой лакмусовой бумажки, помещённой в пары, выделяющиеся при кипячении реакционной смеси:



Реакция протекает в щелочной среде.

7.2.1.3. Фосфор

Фосфор является одним из 11 макроэлементов.

При составлении рационов учитывают содержание в кормах главным образом кальция и фосфора, а также натрия, хлора, реже железа и в ряде случаев других макроэлементов и микроэлементов. Минеральные элементы используются организмом эффективно только в том случае, когда в кормовом рационе соблюдены соотношения органических и минеральных веществ. Несбалансированность минеральных элементов в рационе приводит к нарушениям минерального обмена. Если потребность организма в минеральных веществах не удовлетворяется за счет кормов, рекомендуется применять минеральные подкормки: кальциевые (мел, яичная скорлупа, рыбно-минеральная крупа и др.); фосфорно-кальциевые (костная мука, кальция фосфат и др.); поваренную соль; сульфатные подкормки; магниевую подкормку; подкормки, содержащие различные микроэлементы.

Фосфаты могут входить в состав мочевых *конкрементов* и мочевого *песка* в почечной лоханке, мочеточниках и мочевом пузыре животных. Причинами осаждения фосфатов могут быть нарушение минерального обмена, хроническое воспаление и т. д.

При *отравлении фосфором* назначают внутрь *калия перманганат* в форме 1–3%-ных растворов как противоядие.

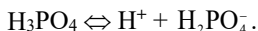
При *отравлении животных белым фосфором* назначают внутрь 1–2%-ный раствор *сульфата меди (II)* $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

С нарушением в организме фосфорно-кальциевого обмена связано возникновение кариеса зубов. Профилактика — балансирование кормовых рационов по минеральному составу.

Фосфорная кислота и её соли. Из неорганических соединений фосфора наибольшее значение для организма животного и человека имеет ортофосфорная кислота H_3PO_4 и ее соли. Фосфорная кислота не образует гидраты, но смешивается с водой во всех отношениях. Ее

добавляют к растворам пероксида водорода, а в Англии и США ею *подкисляют лимонад*.

Фосфорная кислота — трехосновная кислота средней силы. Диссоциирует лишь по первой ступени:



Фосфорная кислота и ее соли фосфаты не проявляют окислительно-восстановительной активности, образуют полифосфаты. В полифосфатах фосфор всегда имеет координационное число 4. Такие соединения построены из тетраэдров PO_4 , имеют общую формулу $M_{n+2}[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]$, где катион M имеет заряд $+1$, n — число атомов фосфора в цепи.

Строение полифосфатов практически повторяется в некоторых соединениях в организме животного и человека. Подобным образом, например, строятся макроэргические соединения, имеющие существенное значение в процессах метаболизма.

Макроэргическими называют органические соединения, при гидролизе которых освобождается значительное количество энергии, используемой для осуществления различных функций организма. Ведущее положение среди макроэргических соединений занимают аденозинтрифосфорная (АТФ), аденозиндифосфорная (АДФ) и аденозинмонофосфорная (АМФ) кислоты, играющие основную роль в энергетическом обмене организма, в реакциях трансфосфорилирования, при биосинтезе белка, нуклеиновых кислот и фосфатидов. Все эти соединения аденозина (A) описываются формулой полифосфатов при замене одного из катионов (M) на аденозин (A): $A-[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]M_{n+1}$, где n может принимать значения от 1 до 3.

В процессе синтеза АТФ накапливается свободная энергия. Процесс гидролиза АТФ сопровождается выделением свободной энергии в интервале (25–50 кДж/моль). *Гидролиз* АТФ и других *макроэргических* соединений фосфатов сопровождается освобождением протонов H^+ . По принципу Ле Шателье смещение равновесия подобных процессов связано с кислотно-основным равновесием в среде. Связывание протонов забуференной средой вносит большой вклад в общее изменение свободной энергии, сдвигая равновесие вправо.

Поддержание слабощелочной активной реакции (рН) *крови* обусловлено *буферными системами* крови (карбонатной $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, фосфатной $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$, белковой плазмы и белковой гемоглобина), а также деятельностью органов выделения, выводящих из организма избыток кислотных или щелочных продуктов. *Фосфатная буферная система* содержит смесь дигидрофосфата натрия NaH_2PO_4

и гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 , поддерживает pH 6,8. Фосфатная буферная система крови участвует в формировании кислотно-щелочного равновесия во внутренней среде организма, что необходимо для нормальной жизнедеятельности организма.

Фосфорная кислота входит в состав дезоксирибонуклеиновых кислот (ДНК). Дезоксирибонуклеотиды, в последовательности азотистых оснований которых закодирована вся наследственная информация, соединены через остатки фосфорной кислоты в определённой последовательности, специфичной для каждой индивидуальной ДНК.

Из соединений фосфора фармацевтическим (*неофициальным*) препаратом является *натрия гидрофосфат* *Natrii phosphas* ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Этот препарат применяется в ветеринарной медицине как средство, понижающее кислотность желудочного сока. Действие его основано на способности гидролизаться с выделением щелочи. Входит в состав препарата уродана, применяемого для выведения избыточных солей из организма. В настоящее время натрия гидрофосфат постепенно утрачивает свое значение ввиду появления других более эффективных препаратов этого действия.

Фосфаты железа, кальция входят в состав некоторых металлоорганических препаратов (железа глицерофосфат, кальция глицерофосфат).

7.2.2. Сера

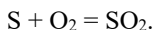
По своим химическим свойствам сера (S) — типичный неметалл. Из препаратов серы *наиболее безопасна* для живого организма *сера очищенная*. При приеме внутрь серы очищенной, в отличие от других форм серы (в том числе осажденной, коллоидной и др.), в кишечнике не наблюдается быстрого восстановления серы до сероводорода и связанных с этим процессом побочных явлений.

Порошок серы очищенной (Sulfur depuratum) применяется как противоглистное средство при энтеробиозе, как лёгкое слабительное средство (0,5–1–3 г на прием), как пирогенное средство *при лечении сифилиса* (стерильный 1–2%-ный раствор в персиковом масле) и наружно — в виде присыпок и 5–10–20%-ных мазей — для лечения различных кожных заболеваний (псориаза, себореи, сикоза, чесотки и других).

Сера — необходимый элемент в организме животных и человека. Она входит в состав двух аминокислот (цистеина и метионина) и потому содержится во многих белоксодержащих тканях: в эпидермисе, мышцах, поджелудочной железе, шерсти. Сера входит в состав белков, которые участвуют в процессах тканевого дыхания и катализи-

руют ферментативные процессы. Соединения серы способствуют отложению гликогена в печени и снижают содержание сахара в крови. В виде кислородных соединений (Na_2SO_4 , MgSO_4) применяется как слабительное. Другое производное серы — натрия тиосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — используется для лечения кожных заболеваний (чесотки, дрожжевого грибка). Сама сера в виде мазей применяется как нежное раздражающее и антимикробное средство. В соединении с водородом и в виде сернистых щелочей входит в состав целебных вод и грязей.

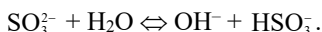
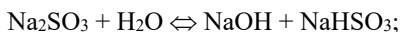
Подлинность серы устанавливается по *синему* окрашиванию *пламени* при ее сжигании и по ощущаемому при этом *запаху* сернистого газа.



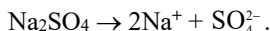
Раствор серы в горячем *пиридине* при добавлении нескольких капель раствора *гидрокарбоната натрия* (NaHCO_3) и *кипячении* окрашивается в *голубой или зеленый* цвет (ФХ).

7.2.2.1. Кислородные соединения серы

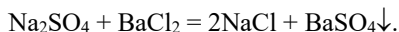
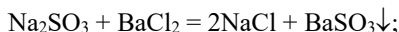
Сера образует четыре оксида (SO , S_2O_3 , SO_2 и SO_3) и два пероксида (S_2O_7 , SO_4). Диоксиду серы SO_2 соответствует сернистая кислота H_2SO_3 , триоксиду — серная H_2SO_4 . Обе кислоты двухосновные, первая — средней силы, вторая — сильная. Соли сернистой кислоты — сульфиты — в водных растворах гидролизуются. Водные растворы сульфитов щелочных металлов имеют щелочную реакцию:



Соли серной кислоты — сульфаты. Растворы сульфатов щелочных металлов — нейтральные:



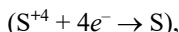
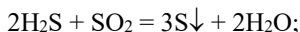
Сульфиты и сульфаты взаимодействуют с хлоридом бария, образуя белые осадки:



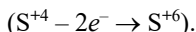
Осадок BaSO_3 *растворим* в соляной кислоте, а BaSO_4 — *не растворяется*, что используют при *идентификации* сульфат-ионов SO_4^{2-} .

Существенные *различия* сернистой и серной кислот и их ангидридов (SO_2 и SO_3) проявляются в окислительно-восстановительных

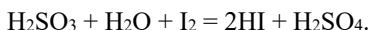
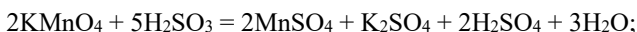
свойствах. Если оксид SO_3 и серная кислота — это только окислители, то диоксид серы, сернистая кислота и ее соли, в которых сера имеет промежуточную степень окисления серы (+4), проявляют окислительно-восстановительную двойственность: с восстановителями, например с сероводородом, взаимодействуют как окислители:



а с окислителями (KMnO_4 , галогены и др.) — как восстановители:



Для определения *подлинности сернистой кислоты* и её солей используют реакции *обесцвечивания* растворов *перманганата калия или иода*, протекающие с *образованием ионов SO_4^{2-}* , которые легко обнаруживаются *по белому осадку сульфата бария* при добавлении раствора хлорида бария.



Серная кислота находит широкое применение в химических анализах ветеринарных препаратов. При обращении с ней следует соблюдать осторожность. Триоксид серы и концентрированная серная кислота столь интенсивно поглощают влагу, что *обугливают* органические соединения и биологические *ткани*. Реакция растворения триоксида серы



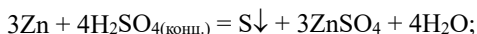
может протекать со *взрывом*, а разбавление серной кислоты — с *кипением* и разбрызгиванием капель кислоты из-за выделения большого количества теплоты. Плотность кислоты больше плотности воды. Поэтому, чтобы реакция протекала под слоем жидкости (на дне сосуда), *кислоту следует лить в воду*, а не наоборот.

Концентрированная серная кислота является сильным окислителем.

В реакциях с H_2S , HBr (но не HCl), углеродом, серой, малоактивными металлами (медь, ртуть) она восстанавливается до диоксида серы:



При взаимодействии с более сильными восстановителями, например HI, и активными металлами продуктами восстановления концентрированной серной кислоты могут быть диоксид серы, свободная сера и сероводород:



Устойчивы к действию серной кислоты золото и платина. *Концентрированная* серная кислота не действует на *железо*, что позволяет хранить и перевозить её в стальных сосудах.

Разбавленная серная кислота *растворяет железо* и другие активные металлы с выделением *водорода*. В этом случае сульфат-анионы SO_4^{2-} не проявляют окислительной активности.

Подлинность серной кислоты можно установить, используя качественные реакции на сульфат-анион SO_4^{2-} , о которых говорилось выше.

7.2.3. Иод

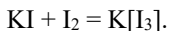
Из свободных галогенов в ветеринарии находит применение в основном иод. Хлор и бром обладают слишком высокой токсичностью. Поэтому хлор используется лишь в качестве антисептика для обеззараживания воды, а бром — как реактив в аналитической практике.

Элементарный иод является единственным из всех галогенов фармакопейным препаратом и находит широкое применение в ветеринарной медицине. Иод оказывает противомикробное действие. Его растворами обрабатывают раны. Такое особое положение иода связано с его свойствами: у него наименьшие из всех галогенов химическая активность, электроотрицательность, окислительная способность, летучесть. В этой связи он менее других галогенов опасен в обращении.

Иод представляет собой серовато-черные с металлическим блеском кристаллы со своеобразным запахом. При обычной температуре иод сублимирует, при нагревании возгоняется, образуя пары фиолетового цвета. Пары иода раздражают органы дыхания. Иод мало растворяется в воде, лучше — в спирте и глицерине.

Цвет раствора иода зависит от природы растворителя: раствор иода в *неполярном растворителе* (хлороформ, сероуглерод) окрашен в *фиолетовый* цвет, в *полярном* растворителе (вода, спирт, эфир) — *бурый*.

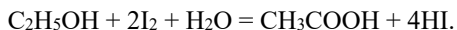
Иод хорошо растворяется в водных растворах иодидов за счет образования молекулярных ионов вида $[\text{I}(\text{I}_2)_n]^-$, где $n = 1-4$, например:



Триiodид калия $K[I_3]$ впервые приготовлен Джонсоном в 1877 г. и поэтому называется солью Джонсона. Раствор иода в водном растворе иодида калия (при различных соотношениях I_2 и KI) является антисептическим средством. Состав, состоящий из 1 части иода, 2 частей иодида калия и 17 частей воды, применяется в ветеринарии под названием раствора Люголя (*Solutio Lugol*). Представляет собой жидкость темного буро-красного цвета с запахом иода. Применяют в хирургической практике (при свищах, гнойниках); для промывания матки при эндометритах; при актиномикозе и актинобациллёзе (вводят в инфильтрат); как антигельминтик (гельминты — паразитические черви). В бактериологии раствор Люголя используют при окраске бактерий по Граму. Раствором Люголя с глицерином (1 часть иода, 2 части иодида калия, 94 части глицерина и 3 части воды) смазывают слизистые оболочки глотки и гортани.

Фармакопейными препаратами иода являются: иод (*Iodum*), раствор иода спиртовой 5%-ный и 10%-ный.

Раствор иода спиртовой 5%-ный, 10%-ный (Solutio iodi spirituosus 5%-ный, 10%-ный, ФХ). Раствор иода спиртовой 10%-ный готовится путем растворения иода в 95%-ном спирте. Раствор иода спиртовой 5%-ный готовится на разбавленном спирте с добавлением иодида калия (в количестве 2%). Спиртовая 10%-ная настойка иода нестойкая и через 6–8 недель после приготовления показывает меньшее содержание иода. Это объясняется тем, что спирт окисляется иодом до альдегида, который при дальнейшем действии иода окисляется до уксусной кислоты, вследствие чего настойка приобретает кислый характер:

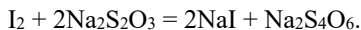


Раствор иода спиртовой 10%-ный должен готовиться на непродолжительный срок (до 1 мес.) и отпускаться только по специальным требованиям. Раствор иода спиртовой 5%-ный — стойкий препарат, что объясняется стабилизирующим действием иодида калия.

Спиртовые растворы иода применяются как антисептические раздражающие средства при воспалительных заболеваниях кожи и слизистых оболочек. В небольших количествах их употребляют также внутрь для профилактики атеросклероза. Хранят препараты иода в банках с притертыми пробками (корковые пробки иод разъедает) в холодном, защищенном от света месте. Относятся препараты к списку Б.

Иод в данных препаратах идентифицируется по реакции его с *крахмалом*, который даже в присутствии следов иода окрашивается в

синий цвет (ФХ). По требованиям ФХ свободного иода должно быть 4,9–5,2%. Для определения концентрации спиртового 5%-ного раствора иода его титруют тиосульфатом натрия до обесцвечивания жидкости:



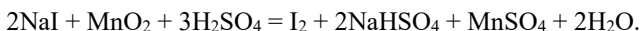
Затем прибавляют эозинат натрия (индикатор), уксусную кислоту и титруют иодиды раствором нитрата серебра до розового окрашивания жидкости. При этом титруется иодид калия, входящий в состав иодной настойки, и иодид натрия, образовавшийся в результате титрования иода тиосульфатом натрия. Количество иодида калия определяется по разности между вторым и первым титрованием: должно быть 1,9–2,1% (ФХ).

При определении количества иода в спиртовом 10%-ном растворе иода (титрованием тиосульфатом натрия) требуется определять и количество возможного в этом препарате иодоводорода. Для этого производится титрование обесцвеченной тиосульфатом натрия настойки раствором щелочи по фенолфталеину (ФХ).

Получение иода. Иод (от греч. *iov* — фиалка, в соответствии с цветом паров) был обнаружен в 1811 г. французским фармацевтом Куртуа в золе морских водорослей. Соединения иода широко распространены в природе. В незначительных количествах они находятся в морской воде, земной коре, растительных и животных организмах. Чаще иод встречается в виде солей — иодата калия KIO_3 и периодата калия KIO_4 , сопутствующих залежам нитрата натрия NaNO_3 (чилийской селитры). В виде иодидов он находится в ничтожных количествах в морской воде, в подземных буровых водах (от 10 до 50 мг/л). В виде органических соединений иод содержится в морских водорослях. Особенно богата иодом морская капуста — ламинария (*Laminaria Saccharina*), служащая пищевым продуктом для населения Японии и Китая, черноморская водоросль — филлофора красная (*Phyllophora rubens*). Зола этих водорослей содержит от 0,7 до 2% иода. Источниками для промышленного получения иода могут быть морские водоросли, отходы при получении чилийской селитры, нефтяные буровые воды.

Иод можно получать из морских водорослей, как это делали во время Первой мировой войны в России. Морские водоросли сушат и сжигают. Зола после сжигания водорослей наряду с различными солями содержит и соли иодоводородной кислоты — иодиды натрия и калия. Эти соли извлекают из золы водой, рассол концентрируют. При

этом выкристаллизовываются все соли, кроме иодидов. Оставшиеся в маточнике иодиды натрия и калия окисляют оксидом марганца (IV):



Выделяющийся иод I_2 очищают сублимацией. Вместо диоксида марганца можно использовать и другие окислители, например KClO_3 , Cl_2 . Водоросли малопригодны для получения I_2 из-за низкого содержания иода.

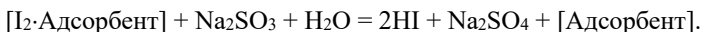
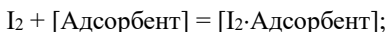
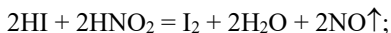
Чилийская селитра содержит до 1% иода. Маточные растворы после кристаллизации селитры содержат иод в виде иодата NaIO_3 , восстановлением которого можно получить иод в свободном состоянии:



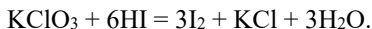
или



Качество препаратов иода, используемых в ветеринарной практике, зависит от способа их получения. Поэтому остановимся более подробно на этом вопросе. В отечественной промышленности иод добывают из буровых вод, в которых содержится до 20–40 мг иода на 1 л в ионогенной форме в составе растворимых солей (иодидов). Их окисляют хлором или азотистой кислотой до свободного иода, который адсорбируют активированным углем и вновь восстанавливают до растворимых иодидов (например, сульфитом натрия):



Концентрация иодид-ионов в растворе повышается в 200–300 раз. Далее ионы иода окисляются до свободного галогена с помощью окислителей (Cl_2 , KMnO_4 , KClO_3) в кислой среде. Реакция с хлоратом калия KClO_3 предпочтительнее, так как не даёт побочных продуктов, сильно загрязняющих иод:



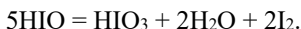
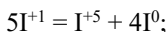
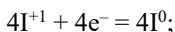
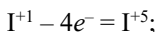
В зависимости от использованных в описанном цикле окислителей и восстановителей препараты иода содержат те или иные примеси. Качество иода определяется отсутствием в нём минеральных примесей, а также механических загрязнений (графит), которые обнаруживают путём растворения растёртого в порошок иода в тиосульфате

натрия. Образование прозрачного раствора указывает на их отсутствие.

Для обнаружения хлорида иода ICl , образующегося при применении хлора в качестве окислителя, растертый препарат взбалтывают с водой и фильтруют. Гидролиз хлорида иода



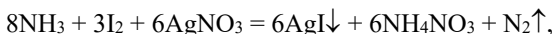
сопровождается диспропорционированием иодноватистой кислоты:



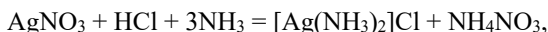
Итоговая реакция имеет вид



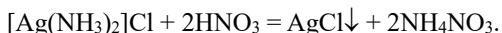
К фильтрату добавляют раствор аммиака и раствор нитрата серебра. Выпадает осадок AgI , нерастворимый в аммиаке:



а в фильтрате остаётся растворимая комплексная соль $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$:



которая даёт муть или белый осадок при добавлении азотной кислоты:



В препаратах иода, полученных из морских водорослей, *опасной примесью* может быть цианид иода ICN , который с водой образует кислоты HCN и HIO . Иодноватистую кислоту HIO восстанавливают, пропуская через водный раствор сернистый газ (SO_2), а синильную кислоту HCN отгоняют и улавливают едкой щёлочью. Наличие цианида натрия определяют по реакции образования берлинской лазури ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$).

При *количественном определении* иод растворяют в растворе иодида калия и титруют тиосульфатом натрия с крахмалом в качестве индикатора. Эквивалентная масса иода I_2 (126,9 г/моль) совпадает с атомной массой.

7.2.4. Неорганические вещества в организме животных

Растворенные в воде неорганические вещества ассимилируются растениями, вместе с кормом и водой поступают в организм животного. Потребление неорганических (минеральных) веществ из внешней среды, их всасывание, распределение, использование в процессе жизнедеятельности организма и выделение *называется минеральным обменом*. Неорганические вещества всасываются главным образом в тонких кишках в виде солей (молекул или ионов). Ионы металлов Na, K, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Mo, Zn составляют ~3% массы человеческого тела. Минеральные вещества, поступившие в кровь, неравномерно распределяются между отдельными органами и тканями организма. Большое количество неорганических веществ накапливается в костной (48–74% в расчёте на сухое вещество) и хрящевой (2–10%) ткани. В остальных тканях содержание неорганических веществ составляет 0,2–0,8%. Содержание макроэлементов в молоке коров: калий (140 мг%), кальций (120 мг%), фосфор (90 мг%), натрий (50 мг%), магний (12 мг%). В моче содержится около 96% воды, 1,5% солей (натрия хлорид, сульфаты, фосфаты, карбонаты калия, магния). В костной ткани и эмали зуба содержатся в большом количестве кальций, фосфор и магний.

Основная роль неорганических веществ в организме — пластическая. Они используются для построения скелета, зубов, а также входят в состав сложных органических соединений (хромопротеидов, нуклеопротеидов, фосфатидов). Минеральные вещества способствуют поддержанию нормального уровня осмотического давления жидкостей организма; бикарбонат (*гидрокарбонат натрия* NaHCO_3) и угольная кислота (H_2CO_3) входят в состав буферных систем крови. От концентрации и химических свойств минеральных веществ в значительной степени зависят физико-химические свойства коллоидов (белков) организма. Активность ряда ферментов (металлоэнзимов) зависит от наличия в их комплексах металлов. Минеральные вещества (например, серная кислота H_2SO_4) обладают способностью нейтрализовать токсические продукты обмена веществ, образующиеся в организме в результате его жизнедеятельности или поступившие в него из внешней среды.

Из организма минеральные вещества выделяются почками, слизистой оболочкой толстых кишок и потовыми железами. У взрослых животных в норме наблюдается равновесие в минеральном обмене (количество вводимых в организм минеральных веществ равно их количеству, выделяемому из организма). У молодняка и беременных

животных баланс минеральных веществ должен быть положительным в связи с расходом на построение новых тканей организма. В регуляции минерального обмена принимают участие витамины и гормоны. Например, в обмене кальция и фосфора принимает участие ряд гормонов и витамин D₂. Определенное влияние на минеральный обмен оказывает центральная нервная система. Нарушения минерального обмена могут явиться причиной некоторых заболеваний животных (рахит, остеомалация).

Важную роль в минеральном обмене играют неорганические соединения натрия, калия, кальция, фосфора и других элементов. Ионы железа входят в состав гемоглобина и миоглобина. Для активности ферментов необходимы микроэлементы (Cu, Mn, Mo, Zn). Путём учёта и регулирования содержания элементов в рационе питания удаётся сохранять резистентность и производительность животных. Для мясного животноводства, например, имеет значение доля бычков в стаде, которая связана с отношением содержания в кормах животных *макроэлементов* первой и второй группы периодической таблицы.

7.2.5. Водород и его соединения

Молекулярный водород H₂ с воздухом образует взрывоопасные смеси, в ветеринарии не применяется. Основными препаратами водорода являются пероксид водорода H₂O₂ и оксид водорода (вода) H₂O. Другие соединения водорода с *p*-элементами, имеющие значение для ветеринарии, рассмотрены в соответствующих главах *p*-элементов.

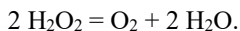
7.2.5.1. Пероксид водорода

Пероксид водорода H₂O₂, *Hydrogenium peroxydatum* (перекись водорода). Концентрированный раствор пероксида водорода называется пергидролем (*Perhydrolum*). Бесцветная прозрачная жидкость без запаха или со слабым своеобразным запахом, слабокислой реакции, легко разлагающаяся с выделением кислорода. По ФХ содержание пероксида водорода в реактиве должно быть не менее 29%.

По ФХ *официальным* является раствор пероксида водорода (*Solutio Hydrogenii peroxydi diluta*) — антисептическое средство, содержащее 2,7–3,3% H₂O₂. Его готовят из 10 г пергидроля и 0,05 г антифебрина разбавлением водой до 100 мл. Бесцветная прозрачная жидкость без запаха или со слабым своеобразным запахом, слабокислой реакции. Вкус жгучий, вязущий. Смешивается с водой в любых соотношениях. В медицинской практике H₂O₂ применяется как наружное средство в качестве антисептика. Оказывает антимикробное,

дезодорирующее и кровоостанавливающее действие. Механически очищает раны.

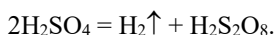
Антисептическое действие H_2O_2 обусловлено его окислительными свойствами. Пероксид водорода в присутствии ферментов (каталазы) крови быстро разлагается. При этом бурно выделяется кислород, что создает видимость пены:



Пероксид водорода применяют при лечении ран, язв, воспалении наружного уха (3%-ный раствор), фибринозном конъюнктивите и фарингите, дифтерии кур (1–2%-ный раствор), в акушерской практике и как кровоостанавливающее средство при порезах. Свойства пероксида водорода определяют и условия его хранения — в склянках из оранжевого стекла, имеющего отрицательную реакцию на щелочность. Склянки должны быть закупорены парафинированными или стеклянными притертыми пробками. Хранить пероксид водорода следует в прохладном, защищенном от света месте. Концентрированные растворы пероксида водорода еще более нестойки, поэтому пергидроль хранят в склянках, покрытых внутри парафином (шероховатая поверхность может ускорить и усилить разложение пероксида водорода). Склянки с пероксидом водорода держат обычно в коробках с опилками или песком.

Пероксид водорода был впервые открыт в 1818 г. Тенаром, который, изучая действие различных минеральных кислот на пероксид бария, обнаружил новое вещество, имеющее состав H_2O_2 . Он назвал это вещество «окисленной водой», или «перекисью водорода». В природе пероксид водорода образуется в результате окислительных процессов. В ничтожных количествах он содержится в атмосферных осадках, в соке растений, образуется в процессах радиолиза и сонолиза воды.

Для лечебных целей пероксид водорода получают различными методами. Удобным и современным является электролитический способ. При электролизе концентрированной серной кислоты на катоде выделяется водород, а на аноде два остатка серной кислоты, отдавая 2 электрона, образуют пероксодисерную или надсерную кислоту $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$:

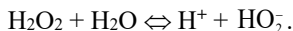


Надсерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ устойчива лишь при очень низких температурах. При нагревании она подвергается гидролизу:



В промышленности пероксид водорода *получают* электролизом кислых растворов сульфата аммония. Образующийся при этом персульфат аммония разлагается водой с образованием H_2O_2 . Таким способом получают обычно разбавленные растворы пероксида водорода. Из них можно приготовить более концентрированные путем перегонки в вакууме при обычной температуре. При давлении 2 кПа сначала отгоняется вода, по мере повышения температуры до 343 К можно получить в высокой степени концентрированный раствор H_2O_2 , из которого при охлаждении образуются кристаллы H_2O_2 (100% H_2O_2). Получение таких концентрированных растворов связано с вероятностью сильных взрывов. Эти растворы весьма нестойки при хранении, поэтому в ветеринарной медицине применяют разбавленные растворы H_2O_2 .

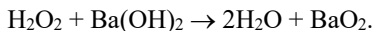
Пероксид водорода обладает слабовыраженными кислотными свойствами. Пероксид водорода — очень слабая двухосновная кислота ($K_1 = 2,6 \cdot 10^{-12}$). В растворе он незначительно диссоциирует на ионы:



Диссоциация по второй ступени протекает лишь в щелочной среде:

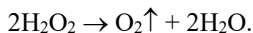


С некоторыми основаниями пероксид водорода реагирует как кислота, образуя соли — пероксиды металлов:



Структурная формула пероксида водорода $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ показывает, что два атома кислорода непосредственно соединены друг с другом, поэтому кислород имеет степень окисления -1 . Связь между атомами кислорода непрочная, что и обуславливает неустойчивость молекулы.

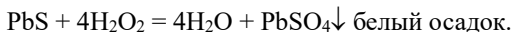
Пероксид водорода постепенно *разлагается* с выделением кислорода:



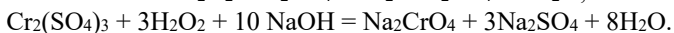
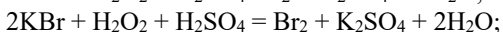
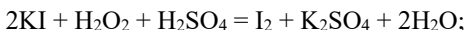
Этот процесс ускоряют свет, нагревание, щелочная среда и соприкосновение с окисляющими или восстанавливающими веществами. Активными катализаторами разложения пероксида водорода являются соли некоторых тяжелых металлов, например Cu , Mn . Платиновая чернь, оксид марганца (IV) MnO_2 , уголь разлагают пероксид водорода *со взрывом*. Для уменьшения скорости разложения пероксида водорода используют стабилизаторы. Стабилизатором является пирофосфат (дифосфат) натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. В качестве стабилизатора в фармакопейном препарате пероксида водорода используется анти-

фебрин. Хорошими стабилизаторами пероксида водорода являются также некоторые органические вещества (мочевая, щавелевая, салициловая кислоты).

Применение пероксида водорода в ветеринарной медицине как дезинфицирующего средства основано на его окислительной способности. Способность проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства является одним из основных химических свойств пероксида водорода. Окислительные свойства его проявляются значительно сильнее, чем восстановительные. Пероксид водорода окисляет многие органические вещества. На этом свойстве основано использование разбавленных растворов пероксида водорода в качестве обесцвечивающего и отбеливающего средства, например для волос, текстильных волокон. Как окислитель пероксид водорода может применяться как в кислой, так и в щелочной среде. Более отчетливо *окислительные свойства* пероксида водорода проявляются в кислой среде. Под действием пероксида водорода сульфид свинца (II) черного цвета окисляется с образованием белого сульфата:

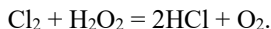


В реакциях с бромидами, иодидами, солями хрома (III) пероксид водорода является окислителем:

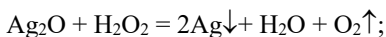


Пероксид водорода окисляет катионы Fe^{2+} до Fe^{3+} , которые можно обнаружить по образованию синего осадка берлинской лазури $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ или роданида железа (III). Все эти реакции характеризуют препарат и могут быть использованы для подтверждения его подлинности.

Восстановительные свойства пероксида водорода проявляются при взаимодействии с окислителями:



Восстановительные свойства пероксида водорода проявляются при взаимодействии с перманганатом калия KMnO_4 и оксидом серебра Ag_2O , полученным осаждением аммиаком из раствора AgNO_3 :



При добавлении пероксида водорода в подкисленный серной кислотой раствор *перманганата калия* наблюдается обесцвечивание раствора и бурное выделение кислорода. Эти реакции также могут подтверждать *подлинность* пероксида водорода.

Характерны для H_2O_2 реакции образования надкислот — соединений, содержащих пероксидную $-\text{O}-\text{O}-$ связь:



В аналитической практике для подтверждения подлинности H_2O_2 используются реакции образования надхромовых кислот, которые в зависимости от условий проведения реакции имеют разный состав от H_2CrO_5 до $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$, окрашены в различные цвета, но чаще имеют синюю окраску. Реакция (ФХ) взаимодействия 30%-ного H_2O_2 с *дихроматом калия* $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при 0°C протекает с образованием $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$ *синего* цвета. Соли надхромовых кислот экстрагируют эфиром. Соль K_3CrO_8 красно-коричневого цвета, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_6$ имеет темно-фиолетовую окраску. Они неустойчивы. При стоянии синяя окраска переходит в зеленый цвет вследствие перехода хрома из Cr^{+6} в Cr^{+3} , например $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

Представляет интерес имеющаяся в литературе качественная реакция на пероксид водорода, основанная на люминесценции, вызываемой H_2O_2 в присутствии люминола (гидразид 3-аминофталевой кислоты) и катализатора, в качестве которого используется сульфат меди (II).

ФХ требует подтверждения подлинности антифебрин (ацетанилида), входящего в состав раствора пероксида водорода в качестве стабилизатора. Для этого пробу исследуемого раствора пероксида водорода упаривают, к сухому остатку (антифебрин) прибавляют хлороводородную кислоту и кипятят, после чего проводят реакцию на первичный ароматический амин (реакция образования азокрасителя).

Наличие и состав примесей в пероксиде водорода обусловлены способами получения препарата. При получении H_2O_2 из пероксида бария в качестве нежелательных примесей могут быть соли бария, из которых наиболее опасны растворимые соли бария. Они определяются действием на препарат серной кислоты; при этом выделяется белый осадок BaSO_4 . Использование в пероксиде водорода кислот, например щавелевой, фосфорной и других, в качестве консерванта может привести к возникновению избыточной кислотности в препарате. Избыточная кислотность в препарате может быть также в том случае, когда получение пероксида водорода велось без строгого соблюдения соотношения пероксида металла и кислоты. Поэтому ФХ

устанавливает предел кислотности, который определяется титрованием установленного объема раствора препарата раствором щелочи.

Наиболее точными и надежными способами *количественного определения* H_2O_2 являются классические объемные методы анализа, основанные на окислительно-восстановительных свойствах H_2O_2 , — *перманганатометрический* (ФХ), который применим как для разбавленных, так и для более концентрированных растворов, и *иодометрический* (менее точен). К физико-химическим методам определения H_2O_2 относятся УФ — *спектрофотометрический*, *колориметрический*, *рефрактометрический*, *газометрический*. Колориметрические методы основаны на использовании окраски, образующейся при взаимодействии H_2O_2 с различными реактивами. Например, можно использовать красную окраску роданида железа $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ при реакции FeSO_4 с H_2O_2 в присутствии роданида аммония NH_4SCN . Предложены и другие реактивы: оксид меди (II), фенолфталеин, флюоресцеин, дифениламин. Для определения концентрации растворов H_2O_2 можно применить рефрактометрию. При измерении показателя преломления раствора пероксида водорода концентрацию H_2O_2 определяют по таблицам.

Гидроперит (Hydroperitum) является твердым препаратом пероксида водорода. Этот препарат представляет собой комплексное соединение пероксида водорода с мочевиной $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, содержит 33% H_2O_2 . Выпускают в форме таблеток. Кристаллический белый порошок гидроперита разлагается при нагревании до 333 К с выделением кислорода. При растворении препарата в воде образуется раствор пероксида водорода H_2O_2 . На выделении последнего после обработки таблетки гидроперита водой основано действие препарата. Применяется как бактерицидное средство. Выпускается в таблетках. Одна таблетка соответствует 15 мл (1 столовой ложке) 3%-ного раствора H_2O_2 . Применяют наружно в форме 0,25–1%-ного раствора при лечении ран, язв, для промывания полостей, главным образом для полоскания полости рта и горла. Таблетки гидроперита хранят в темном месте в хорошо закупоренных банках при температуре не выше 20°C.

7.2.5.2. Вода как химическое соединение

Вода, оксид водорода, H_2O — простейшее устойчивое в обычных условиях химическое соединение водорода с кислородом. Общее количество воды на Земле составляет до 0,5% массы Земли. Гидросфера занимает 71% поверхности нашей планеты.

Вода замерзает при 0°C, кипит при 100°C, имеет максимальную плотность (1 г/мл) при 4°C. Плотность льда (0,917 г/мл) меньше

плотности воды, что препятствует промерзанию толщи воды в водоемах и обеспечивает сохранность жизни водных животных в зимнее время.

В жизни животных существенное значение имеет изотопный состав воды, поскольку изотопические разновидности воды отличаются друг от друга по физико-химическим свойствам и по физиологическому воздействию на живые организмы. В природных условиях встречаются три изотопа водорода (протий ^1H , дейтерий ^2D и радиоактивный тритий ^3T) и три изотопа кислорода (^{16}O , ^{17}O и ^{18}O). С учётом искусственных изотопов водорода и кислорода всего существует пять водородных и девять кислородных разновидностей атомов, из которых можно получить 135 разновидностей воды. *Природная вода* в основном состоит из H_2O (99,73%), D_2O (0,04%) и HDO (около 0,02%).

Оксид дейтерия D_2O получил название *тяжелой воды*. Тяжелая вода — гигроскопичное вещество, применяется на атомных станциях. Молекулярная масса D_2O на 20% больше обычной воды. Имеется целый ряд дугих различий свойств D_2O и H_2O . Плотность D_2O при 20°C 1,106 г/мл, температура максимальной плотности $11,6^\circ\text{C}$, заморзания $3,82^\circ\text{C}$, кипения $101,4^\circ\text{C}$. Частоты колебаний D_2O ниже частот колебаний H_2O в 1,4 раза.

Катион D^+ является бозоном: при интерференции (взаимодействии) бозе-частиц амплитуды колебаний складываются. Катион H^+ является фермионом: при взаимодействии ферми-частиц амплитуды колебаний вычитаются. Отмеченное различие свойств катионов D^+ и H^+ проявляется в температурной зависимости теплоёмкости D_2O , которая имеет максимум при температуре гомеостаза (310 К), тогда как теплоёмкость H_2O (и большинства жидкостей) понижается с ростом температуры.

Концентрированные растворы D_2O не утоляют жажду. Некоторые животные умирают от жажды, но не пьют такую воду. В случае биохимических процессов замещение протия на дейтерий приводит к замедлению некоторых реакций в 6–8 раз. Поэтому считают, что удаление дейтерия из природной воды превращает её в активный стимулятор жизни.

Вода — самое распространённое в природе соединение, главная составная часть гидросферы, входит в состав почвы, многих минералов и горных пород, содержится в виде водяного пара в воздухе. Вода является существенной составной частью растительных и животных

организмов. Она составляет 65–70% общей массы тела животного и человека.

Обычная питьевая вода содержит примеси как органической, так и неорганической природы. В число последних могут входить соли серной, азотной, хлороводородной кислот, соли кальция и магния, в незначительных количествах может присутствовать аммиак. Обычная вода является по существу раствором множества различных солей.

Вода обладает высокой диэлектрической проницаемостью, является хорошим растворителем. Природная вода содержит различные макро- (Cl, S, Na, K, Ca, Mg) и микроэлементы (Fe, Co, Mn, I, F и др.). Вода природных источников представляет собой естественные растворы, в которых состав и количество растворённых веществ может колебаться в широких пределах. Общее содержание растворённых солей в природных пресных водах — от нескольких десятков до 1200 мг/л. Такая вода не может быть использована для приготовления лекарственных средств, так как содержащиеся в ней соли могут быть безразличны для многих фармацевтических препаратов, а органические примеси создают благоприятные условия для развития в воде болезнетворных микроорганизмов. Поэтому в ветеринарной практике применяется вода, освобожденная путем перегонки от содержащихся в ней органических и неорганических примесей. Такая вода называется *перегнанной*, или *дистиллированной* (*Aqua destillata*).

7.2.5.2.1. Дистиллированная вода

Дистиллированная вода может содержать незначительные следы посторонних веществ, попадающих в нее или из воздуха в виде пыли, или вследствие выщелачивания (растворения) стекла, в котором хранится вода, или в виде следов металла, из которого сделана трубка холодильника. С парами воды в приемник могут попадать растворенные в ней газы (NH_3 , CO_2), некоторые летучие органические соединения, которые могут присутствовать в воде, и, наконец, соли, которые попадают в дистиллят за счет уноса паром мельчайших капелек воды.

Дистиллированная вода используется в практике ветеринарной медицины для приготовления физиологического раствора и растворов различных лекарств. В связи с этим требуется контроль качества воды.

Прежде всего проверяют кислотность (pH) воды. Для этого к небольшому количеству свежeproкипяченной воды добавляют несколько капель метилового красного: чистая вода должна быть нейтральной и поэтому окраска её при добавлении метилового красного должна быть желтой. Добавление капли 0,01 н. раствора HCl должно вызвать

появление розовой окраски. Для испытания на примеси солей небольшое количество воды выпаривают. Чистая вода после испарения не должна давать сухого остатка. Допускается после выпаривания 100 мл дистиллированной воды сухой остаток не более 1 мг (0,001%).

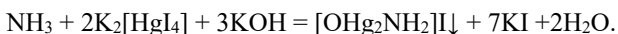
Дистиллированная вода не должна давать реакций на хлориды, сульфаты, соли кальция и тяжелые металлы. Фармакопея не допускает также наличия примеси оксида углерода (IV). Если таковая присутствует, она может быть обнаружена по помутнению известковой воды, взятой в равном объеме с водой. Реакцию следует проводить в хорошо закрытом сосуде, где исключена возможность попадания CO₂ из воздуха. Возможные примеси солей азотной и азотистой кислоты определяют по реакции с раствором дифениламина в серноокислой среде, которая дает синее окрашивание раствора. Наличие азотистой кислоты или ее солей можно установить и по реакции с KI:



Дистиллированная вода, предназначенная для инъекций (*Aqua pro injectionibus*), кроме указанных выше испытаний, должна проверяться на наличие различных микроорганизмов (определение пирогенности). Фармакопея требует для дистиллированной воды отсутствия пирогенных веществ, которые определяются биологическим путем. Вода считается чистой от пирогенных веществ, если при введении её в ушную вену трех кроликов температура у них по сравнению с первоначальной (до опыта) повышается не более чем на 0,6 К.

Органические (восстановительные) примеси создают условия для развития в воде различных плесневых грибов, бактерий, сапрофитов и пр. Поэтому испытание на органические примеси обязательно для дистиллированной воды. Для этого к 100 г исследуемой воды добавляют 1 мл 0,01 н. раствора перманганата калия KMnO₄, подкисленного разведенной серной кислотой, и *доводят до кипения*. Розовое окрашивание воды должно сохраниться (отсутствие восстановителей). В противном случае раствор перманганата калия обесцвечивается.

Дистиллированная вода может быть загрязнена аммиаком, солями аммония. Фармакопея рекомендует проводить испытание на отсутствие этих примесей. Аммиака в дистиллированной воде должно быть не более 0,00002%. Аммиак обнаруживается обычно реактивом Несслера (щелочной раствор K₂[HgI₄]) по реакции образования осадка иодида оксодимеркураммония [OHg₂NH₂]I, окраска которого может быть от желтого цвета до красно-коричневого цвета (ФХ):



Для отличия дистиллированной воды от природной может быть использована цветная реакция на содержание *неорганических катионов*. Реактивом служит насыщенный (в 0,5%-ном спиртовом растворе пиридина или триэтанолamina) раствор 2-оксинафталин-(1-азо-2-нафталин)-сульфокислоты. Сущность реакции заключается в том, что этот реактив способен образовывать малорастворимые соли с любым неорганическим катионом. При добавлении реактива в чистую воду (не содержит соли) образуется прозрачный желтый раствор, который в течение длительного времени не изменяется. В случае, когда вода содержит даже незначительное количество растворенных неорганических солей, образуется взвесь мелких кристалликов нерастворимых солей соответствующих элементов, обуславливающих окраску жидкости от красной до малиновой.

Хранить дистиллированную воду следует в хорошо закупоренных бутылках, наполненных доверху. Пробки, закрывающие бутылки с дистиллированной водой, должны быть снабжены хлоркальциевой трубкой, заполненной натронной известью (смесь извести CaO с едким натром NaOH) и ватой для предохранения воды от попадания углекислоты воздуха. Хранение дистиллированной воды в стеклянной посуде даже из химически стойкого стекла всегда приводит к загрязнению ее продуктами выщелачивания. Фармакопея допускает возможность хранения дистиллированной воды не более 3 суток.

7.2.6. Роль воды в ассимиляции веществ живым организмом

Вода применяется в гидротерапии (водолечении) животных. В этом случае для лечения животного применяют водные процедуры, в которых действие температурного фактора может сочетаться с механическим действием воды и воздействием химических веществ. Холодные водные процедуры показаны при ушибах, капиллярных кровотечениях, атониях преджелудков и кишечника, тёплые — при спазмах кишечника.

7.2.6.1. Вода в живом организме

Вода в организме животных выполняет важную механическую роль, является пластическим материалом. Она участвует в терморегуляции (путём испарения) и во всех биохимических процессах организма. Воду в организме животных подразделяют на *внутриклеточную*, *внеклеточную* и *трансселлюлярную*. Наибольшее количество воды (40–45%) находится внутри клеток. Внеклеточная жидкость включает плазму крови, межклеточную жидкость и лимфу. Трансселлю-

лярная жидкость (спинномозговая, внутриглазная, брюшной полости, плевры, перикарда, суставных сумок и желудочно-кишечного тракта) изолирована от сосудов слоем эпителия.

В процессах метаболизма существенную роль играют характеристики гидратных оболочек клеточных мембран и растворенных веществ, а также свойства и структура воды.

Вода является средой, в которой протекают все химические и физико-химические реакции, связанные с жизнедеятельностью организма. Вода способствует электролитической диссоциации растворённых в ней электролитов, является основой внутренней среды высокодифференцированного и структурированного организма животного.

Внутренней средой организма называется совокупность жидкостей, омывающих клеточные элементы. Общей внутренней средой организма является *кровь*. В живом организме производится также тканевая внеклеточная (интерстициальная) жидкость для каждого органа. Относительное постоянство состава и свойств внутренней среды организма является одним из необходимых условий для нормальной жизнедеятельности организма. Внутренняя среда организма принимает участие в физиологических и биохимических процессах питания органов и тканей и в обмене веществ, в том числе и воды.

В живом организме поддерживается водное равновесие, *водный баланс*. В норме всё количество воды, которое поступает в организм животного с питьём и кормом, а также образуется в организме при окислении органических веществ, равно количеству воды, выделяемой из организма. Вода участвует при приготовлении пищеварительных соков, всасывается преимущественно в тонких кишках, частично задерживается в печени, но в основном концентрируется в коже, соединительной ткани и мышцах. Общее содержание воды в организме взрослых животных (52% массы тела) ниже, чем у молодняка (у телят 72%).

Водный обмен тесно связан с обменом белков, липидов, углеводов и минеральных соединений. Растворённые в плазме крови или в цитоплазме белки и соли создают онкотическое и осмотическое давления крови, которые имеют существенное значение в обмене воды между кровью капилляров и тканями. Выделение воды из организма происходит с мочой, каловыми массами, через кожу и лёгкие (путём испарения), через молочную железу (у лактирующих животных). Водный обмен в организме регулируется центральной нервной системой (жажда) и гормонами коры надпочечников, гипофиза, щитовидной, поджелудочной и половых желез. При патологических состояниях животного может наблюдаться как отрицательный водный баланс

(дегидратация, гипогидратация, гипогидрия, обезвоживание организма), так и положительный (гипергидратация, гипергидрия). Дефицит или избыток внутриклеточной и внеклеточной воды сопровождается также изменениями содержания электролитов. Потеря организмом 20–22% массы тела при водном голодании приводит к гибели животного. Расход воды (в л на 1 голову в сутки) зависит от ряда факторов и устанавливается на основе норм потребления воды: на животноводческих фермах 50–80 л на 1 крупное животное; в ветеринарной лечебнице — 160 л на 1 крупное и 80 л на 1 мелкое животное.

7.2.6.2. Природная вода. Жёсткость воды

В связи с ежедневным потреблением воды в больших количествах потребности животноводческих ферм могут удовлетворяться только природной водой. Природная вода содержит растворенные вещества, которые ассимилируются живым организмом. Состав и pH природной воды оказывают существенное влияние на процессы в организме животных и человека. Так, например, гуманитарная катастрофа на острове Дзидодзи, на котором рождается 75% мальчиков и 25% девочек, связывается японскими учёными со щелочным характером воды.

Биологическое значение имеет также *жёсткость воды* — свойство, обусловленное присутствием в воде солей *кальция* и *магния*. Различают *временную* (карбонатную) и *постоянную* жесткость воды.

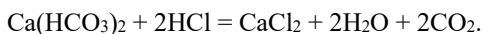
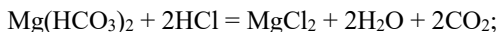
Временная жесткость воды обусловлена присутствием растворимых гидрокарбонатов магния $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ и кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, может быть устранена кипячением: при кипячении гидрокарбонаты разлагаются:



поэтому карбонатную жесткость называют временной.

Следует отметить, что после кипячения жидкость необходимо перелить в другой сосуд, так как при длительном стоянии при комнатной температуре осадок может вновь раствориться из-за поглощения водой углекислого газа из воздуха.

Временную жесткость определяют титрованием стандартным раствором HCl в присутствии индикатора метилового оранжевого:



Временная жёсткость воды рассчитывается по формуле

$$\text{Ж} = (V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}} / V_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot 1000, \text{ мг-экв/л,}$$

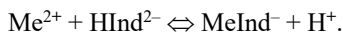
где N_{HCl} , V_{HCl} — нормальная концентрация и объём стандартного раствора HCl; $V_{\text{H}_2\text{O}}$ — объём пробы воды.

Постоянная жёсткость воды обусловлена присутствием солей сильных кислот — *сульфатов* или *хлоридов кальция и магния*. Постоянную жёсткость воды можно найти путём вычитания временной жесткости из полной (общей) жёсткости воды.

Полную жёсткость воды определяют комплексонометрическим титрованием. Реакцию проводят в среде аммиачного буфера ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$). Индикатор — эриохром чёрный.

Пробу воды титруют стандартным раствором комплексона — дигидрата динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Комплексон имеет различные названия, например комплексон III, трилон Б. Обозначается сокращённой формулой $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ или ЭДТА. Эквивалентная масса комплексона (186 г/моль) находится как для двухосновной кислоты — делением молярной массы (372 г/моль) на 2.

Присутствующие в воде двухвалентные катионы (Mg^{2+} , Ca^{2+} и др.) с индикатором (HInd^{2-}) образуют комплексы винно-красного цвета:



Комплексон III с катионами Me^{2+} даёт более прочные неокрашенные комплексы, поэтому при титровании пробы воды индикатор освобождается, окрашивая раствор в синий цвет:



Полная жёсткость воды рассчитывается по формуле

$$\text{Ж} = (V_{\text{к}} \cdot N_{\text{к}} / V_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot 1000, \text{ мг-экв/л},$$

где $N_{\text{к}}$, $V_{\text{к}}$ — нормальная концентрация и объём стандартного раствора комплексона III; $V_{\text{H}_2\text{O}}$ — объём пробы воды.

7.2.6.3. Минеральная вода

Минеральной называется такая вода, в 1 л которой содержится более 1 г растворенных твердых веществ, в том числе гидрокарбонатов. Природные минеральные воды различают по составу и количеству преобладающего вещества. Примеры: Нарзан (Кисловодск) — карбонатная, Боржоми — щелочно-карбонатная, Ессентуки — щелочно-соляная вода. Сернистые воды в Пятигорске и Мацесте, известковые — Баталинский источник на Кавказе, железистые — Липецк, Франценсбад и др.

Таблица 7.1

Растворимость некоторых солей, кислот и оснований в воде

Ионы	H ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺
OH ⁻		P	P	—	P	M	M	H	H	—	H	H	H	H
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Cl ⁻	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P
Br ⁻	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P
I ⁻	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	H	P	P	P
S ²⁻	P	P	P	H	P	P	—	H	H	H	H	H	H	—
SO ₃ ²⁻	P	P	P	M	M	M	M	M	—	—	H	M	—	—
SO ₄ ²⁻	P	P	P	M	H	M	P	P	P	—	H	P	P	P
CO ₃ ²⁻	P	P	P	H	H	H	H	H	H	—	H	H	—	—
SiO ₄ ⁴⁻	P	—	—	—	H	H	H	H	—	—	H	H	—	—
PO ₄ ³⁻	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H

Обозначения. P — растворимые (больше 10 г/л); M — малорастворимые (от 10 г/л до 0,01 г/л); H — практически нерастворимые (меньше 0,01 г/л воды); черточка — разлагаются водой или не существуют.

Кроме натуральных минеральных вод, широкое распространение получили минеральные воды, изготавливаемые искусственным путем (сельтерская, содовая и пр.). По составу искусственные минеральные воды соответствуют природным минеральным либо представляют собой любые растворы различных минеральных веществ в воде. Для их приготовления используют дистиллированную или питьевую воду и сульфаты натрия, кальция и магния, обуславливающие лечебное действие воды.

7.2.6.4. Обеззараживание воды

Вода широко применяется в быту, промышленности, сельском хозяйстве, медицине, ветеринарии. Обеспечение животноводческих ферм водой позволяет поддерживать высокий уровень их ветеринарно-санитарного состояния. Вода расходуется для очистки и дезинфекции помещений, инвентаря, для ухода за животными и для подготовки кормов. Питьевая вода для животных должна быть прозрачной, бесцветной, без посторонних запахов и привкусов, не должна содержать продуктов гниения органических веществ и вредных химических примесей, патогенных микроорганизмов и зародышей гельминтов, а также должна удовлетворять другим требованиям существующих государственных стандартов.

При оценке воды в ветеринарной практике используют показатели: общее количество микроорганизмов (не более 100 в 1 мл) и отдельно кишечных палочек (не более 3 в 1 л, коли-титр не менее 200). Вода может быть промежуточной средой обитания паразитов (трематоды), фактором распространения инфекционных болезней (сальмонеллёзы, лептоспироз, дизентерия, туляремия). Через воду передаются простейшие (амёбы, лямблии) и гельминты (фасциола).

Некоторые из бактерий являются чрезвычайно опасными для человечества, в том числе *холерный вибрион*, который может размножаться в планктоне в солёной и пресной воде. В течение семи пандемий (с 1816 по 1975 г.) человечество потеряло десятки миллионов жизней.

К пандемиям и эпидемиям приводят *смещение* сточных вод с питьевой водой и отсутствие обеззараживания.

В настоящее время *обеззараживают только питьевую* воду.

Сточные воды не обеззараживают. Сточные воды собирают в отстойники, фильтруют, аэрируют, *очищают активным илом*, в том числе от тяжелых металлов и прочих ядов. *Ил* сжигают. Зола захоранивают. Очищенная сточная вода поступает в естественные водоёмы, но не в питьевую воду.

Для обеззараживания применяют известные с древних времён кипячение и хранение воды в серебряных кувшинах, а также более *радикальные методы*, в том числе *обработку* питьевой воды *хлором* и хлорсодержащими веществами.

Хлор Cl_2 — это яд, причем настолько сильный, что в Первой мировой войне он использовался в качестве газообразного боевого отравляющего вещества.

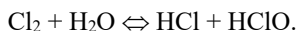
Элемент хлор (газ желто-зеленого цвета) открыл и описал в 1774 г. шведский аптекарь Карл Шееле. Название *хлор* (от *греч.* «зеленый») дал французский химик Гей-Люссак.

Первоначально хлор применяли для отбеливания тканей и бумаги. В середине XIX в. были обнаружены дезинфицирующие свойства хлора. «Хлорную воду» стали применять для ополаскивания рук врачи в госпиталях.

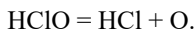
7.2.6.4.1. Хлорирование питьевой воды

Хлорирование как метод *обеззараживания* питьевой воды впервые применили в Германии (1893 г.) и (в более совершенном виде) в Англии (1897 г.).

При растворении хлора в холодной воде протекает окислительно-восстановительная реакция, в результате которой образуются хлороводородная HCl и хлорноватистая HClO кислоты:



Под действием света хлорноватистая кислота HClO разлагается с выделением атомарного кислорода (O):



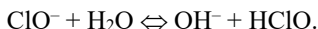
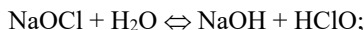
Именно атомарный кислород (O) обладает *обеззараживающим и отбеливающим действием*.

Недостатком хлорирования является возможность выделения хлора Cl₂ из воды. Особенно опасно применение хлорированной воды в аквапарках и бассейнах, в которых плавают и купаются дети и взрослые. Молекулярная масса Cl₂ в 2,45 раза превышает молекулярную массу воздуха. Выделяющийся молекулярный хлор концентрируется в области поверхности воды и может быть причиной отравления и летального исхода.

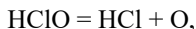
7.2.6.4.2. Обработка питьевой воды гипохлоритом натрия

В современном методе обеззараживания воды используется гипохлорит натрия NaOCl — соль хлорноватистой кислоты.

Хлорноватистая кислота HClO — очень слабая кислота. Константа её диссоциации составляет $5 \cdot 10^{-8}$. Водные растворы её солей гидролизуются и показывают щелочную реакцию:

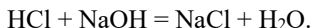


Под действием света мощных ультрафиолетовых излучателей, как и в случае хлорированной воды, хлорноватистая кислота разлагается с выделением атомарного кислорода (O):



который оказывает обеззараживающее действие.

Образовавшаяся кислота HCl нейтрализует щелочь NaOH:



Получают гипохлорит натрия NaOCl путём пропускания хлора через раствор щелочи *при обычной температуре*. При этом образуется смесь солей хлорноватистой (гипохлорит) и хлороводородной (хлорид) кислот:



Отметим, что если хлор и щелочь реагируют *при нагревании*, то образуется смесь солей хлорноватой (хлорат) и хлороводородной кислот:



7.2.7. Гипохлориты в практике ветеринарной медицины

Соли хлорноватистой кислоты — гипохлориты — являются очень сильными окислителями. На этом и основано их применение в ветеринарной медицине. Гипохлориты, подобно хлору, обесцвечивают красящие вещества, применяются для отбеливания тканей. Запах их подобен запаху хлора.

Гипохлорит натрия (*Natrii hypochlorosum*) NaClO и гипохлорит калия (*Kalii hypochlorosum*) KClO — препараты, которые были известны еще в XVIII–XIX вв. Раствор гипохлорита калия (*жавелевая вода*) получен в 1789 г. французским химиком Бертло в местечке Жавеле (близ Парижа). Раствор гипохлорита натрия назван *лаббарраковой водой* по имени французского аптекаря Лабаррака, предложившего способ его приготовления во время эпидемии холеры в 1820-х гг. Эти препараты широко применялись в полевой хирургии в Первую мировую войну. Раствором обеззараживали раны, возникавшие при поражении отравляющими веществами.

Растворы гипохлорита натрия из-за щелочной реакции вызывают раздражение и разрушение тканей. Меньшей щелочностью обладает «жидкость Дакена и Карреля» (*Solutio Daquin — Carrel*, или *Liquor antisepticus Daquin*), в которой избыточную щелочность нейтрализуют добавлением слабой борной кислоты, а при получении препарата используют гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 (при этом выпадает осадок гидрофосфата кальция):



Содержание активного хлора (Cl^{+1}) в приготовленном таким образом препарате гипохлорита натрия составляет 0,45–0,5%.

Из всех гипохлоритов в качестве дезинфицирующего средства наиболее широко используется хлорная известь.

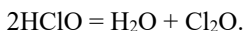
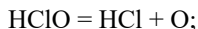
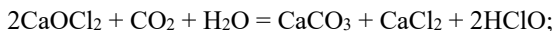
Хлорная известь (*Calcium hypochlorosum*), CaOCl_2 , белильная известь — дезинфицирующее средство. Название «белильная» она получила за использование при отбеливании тканей. Хлорная известь представляет собой белый или сероватый зернистый порошок с запахом хлора, частично растворимый в воде. Губительно действует как

на вегетирующие, так и на споровые формы бактерий (кроме возбудителей сапа и туберкулеза). Применяется для дезинфекции помещений, выгребных ям, мусорных ящиков, а также для дезинфекции почвы, навоза, воды. Используется и в качестве дезодорирующего средства. Объектами дезодорации в ветеринарии могут быть животноводческие и ветеринарные помещения, вагоны, автомашины, трюмы судов, помещения мясокомбинатов, холодильники.

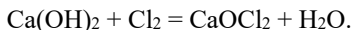
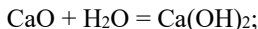
Хлорная известь применяется в форме 1–5%-ных прозрачных растворов, 6–33%-ных растворов-взвесей или в сухом виде. Для обеспечения эффективной дезинфекции она должна соприкасаться с дезинфицируемым объектом не менее 15–20 мин. Её нельзя дезинфицировать металлические предметы, текстильные и кожаные изделия.

При работе с хлорной известью следует соблюдать определённые меры предосторожности. Хлорная известь разлагается, теряя активный хлор, под влиянием углекислоты воздуха. Поэтому хранить её следует в сухом прохладном месте без доступа воздуха, в деревянных, плотно сколоченных бочках или в глиняной посуде. Но даже при правильном хранении хлорной извести со временем её активность снижается. Герметически закупоривать тару, где хранится хлорная известь, нельзя, так как выделяющиеся и скапливающиеся газообразные продукты могут нарушить укупорку тары.

Применение основано на способности хлорной извести под влиянием углекислоты воздуха выделять хлорноватистую кислоту, атомарный кислород и другие сильные окислители, обладающие антисептическим и дезодорирующим действием:

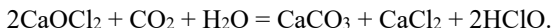


Получают хлорную известь из оксида кальция — извести, которую гасят водой, после этого гидроксид кальция (гашёную известь) насыщают хлором:



Свежий препарат содержит 25–40% активного хлора. С химической точки зрения хлорная известь ($\text{Cl}^{-1}\text{—Ca—OCl}^{+1}$) представляет собой смешанную соль хлороводородной (CaCl_2) и хлорноватистой (CaOCl_2)

кислот, содержит гидроксид кальция и кристаллизационную воду $3\text{CaOCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Гидроксид кальция обуславливает щелочные свойства хлорной извести и частично защищает её от действия диоксида углерода и влаги воздуха, которые вытесняют хлорноватистую кислоту:

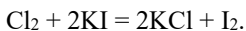


Другие кислоты также вытесняют хлорноватистую кислоту из хлорной извести. Такие реакции приводят к уменьшению содержания активного хлора (Cl^{+1}), с которым связаны её дезинфицирующие свойства.

При взаимодействии хлорной извести с соляной кислотой (и с другими кислотами) выделяется свободный хлор:

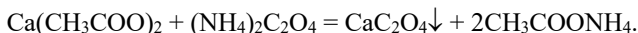


Эту реакцию используют для *определения* как *подлинности* препарата, так и *содержания* в нём *активного хлора*. К исследуемому раствору добавляют растворы иодида калия и хлороводородной кислоты, раствор окрашивается в бурый (или синий при добавлении крахмала) цвет от выделившегося иода:

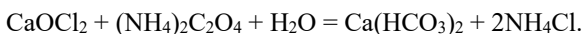


По количеству иода определяют содержание активного хлора, используя реакцию восстановления иода тиосульфатом натрия (ФХ).

Содержание кальция в хлорной извести *определяют* следующим образом: образец препарата кипятят с уксусной кислотой для удаления активного хлора, затем осаждают кальций *оксалатом аммония* (образуется *белый осадок* оксалата кальция):



Первая реакция необходима для удаления активного хлора, так как он может окислять оксалат-анион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ до CO_2 с образованием растворимого гидрокарбоната кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$:



7.2.8. Макроэлементы как яды

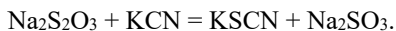
Не все соединения макроэлементов являются безопасными для животных существ.

7.2.8.1. Цианиды

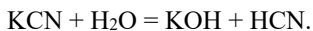
Цианиды (цианид калия KCN, циановодородная кислота HCN) обнаруживают по синему осадку *берлинской лазури* $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Анализ проводят в щелочной среде.

Синильная кислота, циановодород, HCN — сильнодействующий яд, бесцветная летучая жидкость с характерным запахом горького миндаля. Используется в сельском хозяйстве для фумигации зернохранилищ. Некоторые соли синильной кислоты (например, цианид натрия, цианплав — смесь цианидов с карбидом кальция и углеродом, и другие), используемые в качестве фунгицидов и гербицидов, могут стать причиной отравления сельскохозяйственных животных. Цианиды попадают в организм через желудочно-кишечный тракт (с кормом или водой), дыхательные пути (с воздухом), кожу и слизистые оболочки. Блокируют фермент цитохромоксидазу. Клинические признаки отравления зависят от количества поступившего в организм яда. В лёгких случаях наблюдаются возбуждение животного, одышка, шаткость походки, брадикардия, мышечная слабость; слизистые оболочки принимают розовую окраску. С прекращением поступления яда в организм признаки отравления через 30–60 мин исчезают. В тяжёлых случаях все симптомы быстро развиваются, наступают судороги и смерть от асфиксии.

Цианиды, соли синильной кислоты — цианид натрия NaCN, цианид калия KCN, цианид кальция $\text{Ca}(\text{CN})_2$, цианплав (смесь цианидов с карбидом кальция, углеродом) — применяются для борьбы с вредителями на цитрусовых и чайных плантациях и для дератизации. *Смертельные* дозы для животных: цианид натрия — 1,8 мг/кг, цианид калия — 2,5 мг/кг. При попадании цианистых соединений в пищеварительный тракт желудок промывают слабым раствором перманганата калия. Для лечения используются и другие неорганические вещества, например тиосульфат натрия, который реагирует с цианидами и синильной кислотой, образуя менее токсичные соединения:



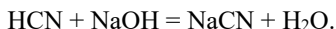
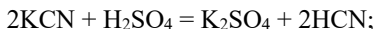
Цианиды в водных растворах подвергаются гидролизу:



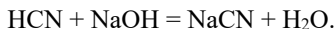
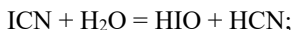
Образовавшаяся синильная кислота летуча, обладает запахом, по которому в некоторых случаях можно определить наличие цианидов в растворе.

Для обнаружения цианидов (например, в активированном угле) из смеси препарата с разведенной серной кислотой осторожно отгоняют

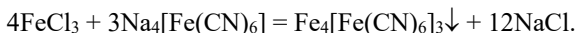
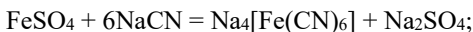
часть жидкости. При наличии цианидов отгон содержит синильную кислоту, которую нейтрализуют раствором гидроксида натрия:



В некоторых случаях в последовательности реакций обнаружения цианидов используют гидролиз:



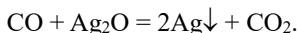
К полученному раствору добавляют раствор сульфата железа (II), хлорида железа (III) и разведенной хлороводородной кислоты до слабобокислой реакции:



Примесь цианидов даёт осадок синего цвета — гексацианоферрат (II) железа (III), $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (берлинская лазурь).

7.2.8.2. Оксид углерода (II)

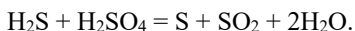
Оксиды углерода часто бывают примесями газообразных препаратов. *Оксид углерода (II)* ядовит. Опасен тем, что образуется при неполном сгорании углерода всюду, в том числе в печах тепловых электростанций, домашних печах, двигателях внутреннего сгорания. *Обнаруживают* его благодаря способности восстанавливать некоторые соли серебра. Такая реакция с аммиачным раствором нитрата серебра сопровождается потемнением раствора или осадком свободного серебра:



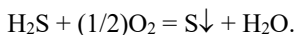
7.2.8.3. Сероводород

Сероводород и сульфиды. Сероводород H_2S в обычных условиях представляет собой бесцветный газ, обладает запахом тухлых яиц, *сильно ядовит*, допустимая концентрация в воздухе 0,01 мг/л. В организме животного он может образоваться, например, при применении внутрь высокодисперсной серы. Имеются микроорганизмы, которые восстанавливают сульфаты до сульфидов. Обнаружены бактерии, использующие энергию окисления сероводорода для своей жизнедеятельности.

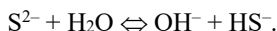
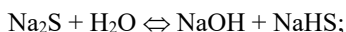
Сероводород является *сильным восстановителем*. Он окисляется концентрированной серной кислотой:



Водный раствор сероводорода (сероводородная вода) постепенно мутнеет при стоянии на воздухе (образуется сера):



В водном растворе сероводород образует очень слабую двухосновную кислоту. Соли сероводородной кислоты — сульфиды — подвергаются гидролизу. Растворы сульфидов щелочных металлов имеют щелочную реакцию:



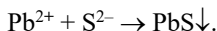
При нагревании протекает вторая ступень гидролиза:



или



Определяют сульфиды по потемнению бумаги, смоченной раствором ацетата свинца (II):



Сероводород и сульфиды часто присутствуют в виде примесей в фармацевтических и ветеринарных препаратах.

В *ветеринарной медицине* используется калия сульфид K_2S (*Kalii sulfidum*), кристаллизующийся в виде пентагидрата $\text{K}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Другим препаратом является товарный продукт, известный под названием «серная печень», — жёлто-бурый или желтоватый порошок с запахом сероводорода. Представляет собой смесь полисульфидов калия и тиосульфата калия. Получают нагреванием до 250°C карбоната калия с серой. Сульфид калия растворим в воде, гигроскопичен. Применяется как противоядие при отравлении соединениями тяжёлых металлов.

Известны антидоты (противоядия), содержащие SH-группы, которые образуют с тиоловыми ядами (соединениями мышьяка, ртути, хрома, висмута и других металлов, кроме свинца), находящимися в крови и тканях, нетоксичные комплексы, которые выводятся с мочой. Таким препаратом является *унитиол* — 2,3-димеркаптопропансульфонат натрия. Он применяется в виде белого кристаллического порошка и 5%-ного водного раствора. Раствор обладает слабым запахом сероводорода.

7.3. Задания для самоконтроля

1. Вода. Физические и химические свойства. Вода как растворитель. Биологическая роль воды.
2. Жёсткость воды и способы её устранения.
3. Обеззараживание воды.
4. Хлороводородная кислота. Роль в живом организме.
5. Железо и медь, степени окисления. Роль в живом организме.
6. Нитрат серебра как препарат, идентификация.
7. Особенность соединений мышьяка, ртути, кадмия и свинца.
8. Токсичность цианидов, сероводорода. Идентификация.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Азот
 - закись, 220
 - оксид диазота, 220
 - оксиды, 220
 - связывание, 217
- Акобальтоз, 207
- Активность, 77
- Алюминий
 - ацетат, 145
 - гидроксид, 144
 - жидкость Бурова, 145
 - квасцы, 145
 - препараты, 145
- Амальгама, 159
- Аммиак, 217
- Аморфные тела, 54
- Ангидрит, 197
- Английская соль, 196
- Анион, 76
- Антифебрин, 241, 242
- Апатит, 197
- Апоморфин, 165
- Атом, 5
 - заряд ядра, 35
 - изобары, 35
 - изотопы, 5, 33, 35
 - масса, 5
 - нуклиды, 35
 - нуклоны, 35
 - радиус, 42
 - состав, 35
 - сродство к электрону, 41
 - электроотрицательность, 41
 - энергия ионизации, 41
 - ядро, 5, 35
- Барий, 204
 - сульфат, 204
 - токсичность, 203
- Бериллий, 202
 - бериллаты, 203
 - бериллиоз, 202
- Берлинская лазурь, 139
- Бертоллиды, 7
- Биокристаллы, 55
- Биополимеры, 55
- Валентность, 8
- Вещество, 5
 - неорганическое, 6
 - органическое, 6
 - простое, 5
 - элементарное, 5
- Внутренняя среда организма, 248
- Вода
 - в организме, 247
 - дистиллированная, 245, 247
 - примеси, 246
 - для инъекций, 246
 - жавелевая, 254
 - лабарракова, 254
 - природная, 245
 - биологическая роль pH, 249
 - жёсткость, 249
 - изотопный состав, 244
 - тяжелая, 244
- Водород
 - оксид, 243
 - пероксид, 238
- Воздух, 212
 - парциальное давление кислорода, 212
- Вольфрам, 183
- Восстановитель, 123
- Гидролиз, 88, 89, 90

- константа, 90
- Гидроперит, 243
- Гипс, 197, 198
- Давление, 19
 - атмосферное, 19
 - осмотическое, 69
 - пара, 70
 - парциальное газа, 73
- Дальтон, 6
- Дальтониды, 7
- Двойственность
 - окислительно-восстановительная, 124
- Диссоциация
 - воды, 84
 - гидроксидов, 81
 - комплексных соединений, 105
 - константа, 78
 - слабого электролита, 78
 - степень, 76, 77
 - электролитическая, 75
- Дистиллированная вода
 - отличия от природной воды, 247
- Диффузия, 68
- Длина связи, 44
- Доломит, 195, 197
- Железо
 - берлинская лазурь, 139
 - восстановленное, 139
 - железа (III) обнаружение, 139
 - как примесь, 157
 - негемное, 137
- Жёсткость Воды, 249
 - временная, 249
 - карбонатная, 249
 - полная, 250
 - постоянная, 250
- Жидкие кристаллы, 55
- Жидкость, 53
- Дакена и Карреля, 254
- структура, 53
- Закон
 - Вант-Гоффа, 69, 70
 - Генри, 73, 74
 - Гесса, 24, 25
 - Гесса следствие, 25
 - действия масс
 - кинетический, 109, 110
 - Мозли, 34
 - Оствальда, 79
 - периодический, 33, 34
 - постоянного состава, 7
 - Рауля, 70, 71
 - сохранения массы, 7
 - термодинамики второй, 29
 - термодинамики первый, 26
 - термодинамики третий, 30
 - химической кинетики
 - основной, 109
 - эквивалентов, 12
- Золото, 150
- Известняк, 195, 197
- Известь
 - белильная, 254
 - хлорная, 254
- Ингибирование, 120
- Ингибитор, 120
- Иод
 - получение, 234
 - препараты, 232
 - хлорид, 236
 - цианид, 236
- Ион, 76
 - одноименные, 80
 - произведение, 84
 - связывающие, 81
- Кадмий, 158
- Калий, 190, 191, 237
 - ацетат, 194
 - гидроксид, 194

- перманганат, 186
- сульфид, 259
- Каломель, 172
- Кальций, 197, 201
 - оксид, 198
- Карбонаты, 195
- Катализ, 120
- Катализатор, 109, 120, 121
- Катион, 76
- Кислород, 209
 - в воде, 212
 - в воздухе, 212
 - в организме, 137
 - получение, 210, 211
- Кислота
 - азотистая, 222
 - азотная, 222
 - серная, 230, 231
 - сернистая, 230
 - синильная, 257
 - фосфорная, 227
- Кобальт
 - препараты, 142
- Коллоид
 - гель, 56
 - гранула, 56
 - золь, 56
 - коагуляторы, 58
 - коагуляция, 57
 - мицелла, 56
 - пептизация, 57
 - седиментация, 57
 - электроосмос, 56
 - электрофорез, 56
- Комплексон III, 250
- Константа
 - воды, 84
 - гидролиза, 91, 92
 - нестойкости, 105
 - равновесия, 90, 116, 122
 - скорости реакции, 110, 122
- Концентрация, 62, 63, 84, 91, 111
 - доля, процент, 63
 - моляльная, 64
 - молярная, 64
 - нормальная, 64
 - равновесная, 79, 90, 116, 130
 - титр, 65
 - титрование, 65
 - элемента, 83
- Коэффициент
 - активности, 77
 - изотонический Вант-Гоффа, 74, 77
 - растворимости, 62
- Кристаллизация, 53
- Кристаллогидрат, 61
- Кристаллы, 54
- Кровь, 56, 92
- Лизуха, 207
- Литий, 191
 - карбонат, 200
 - катионы, 191
- Ляпис, 151
- Магnezит, 195
- Магний, 195, 197, 237
 - карбонат основной, 195
 - магнезиальный цемент, 202
 - оксид, 195
 - пероксид, 195, 196
 - сульфат, 195, 196
 - эпсомит, 196
- Марганец, 185
- Медь, 146, 207
 - карбонат основной, 150
 - оксиды, 147
 - сульфат, 147
- Мел, 195, 197, 198
- Метаболизм, 17
- Металлургия, 134
- Метод

- полуреакций, 126
- электронного баланса, 125
- Механизм
 - донорно-акцепторный, 48
 - обменный, 48
- Микроэлементы, 207
- Минеральные вещества, 237
- Молекула, 5
- Молекулярность реакции, 111
- Молибден, 183
- Моль, 6
 - вещества число, 6
 - элемента число, 6
- Мрамор, 197, 198
- Мышьяк
 - обнаружение, 180
 - подлинность, 178
- Надкислоты, 242
- Натрий, 237
 - амальгама, 159
 - гидроксид, 194
 - гидроортофосфат, 196, 197
 - нитрит, 224
 - тиосульфат, 149, 163, 165, 168, 213, 215, 230, 234, 236, 256, 257
- Нашатырно-анисовые капли, 219
- Негэнтропия, 30
- Неравенство
 - Клаузиуса, 28
- Несслера реактив, 160, 161
- Никель, 143
- Нитраты, 226
- Нитриты, 226
- Озон
 - атмосферный, 215, 216
 - свойства, 213
- Озониды, 215
- Окислитель, 123
- Оксодимеркураммоний
 - иодид, 161
- Олигомеры, 55
- Олово, 174
- Орбиталь
 - атомная, 36
 - молекулярные, 48
- Осмоз, 69
 - в живой природе, 70
- Парообразование, 27
- Патология, 62
- Пергидроль, 238
- Плавиковый шпат, 197
- Плавление, 27, 53
 - тройная точка, 53
- Показатель
 - pH, 84
 - pH, pOH, pCl, 85
 - pPP, 82
 - концентрации, 84, 85
- Полимеры, 55
- Порядок реакции, 111
- Потенциал
 - диффузионный, 130
 - изобарно-изотермический, 31
 - изохорно-изотермический, 31
- Правило
 - Вант-Гоффа, 112
 - Клечковского, 38
 - уравнивания кислорода, 126, 128
 - фаз Гиббса, 119
- Хунда, 38
- Принцип
 - Ле-Шателье, 81, 120
 - Паули, 37
- Процесс
 - адиабатный, 20, 21
 - биохимический, 17
 - изобарный, 19
 - изотермический, 19
 - изохорный, 19

- необратимый, 19
- неравновесный, 19
- обратимый, 19
- осмос, 68
- равновесный, 17, 19
- самопроизвольный, 68, 118
- экзотермический, 20, 21
- эндотермический, 20, 21, 88
- Радиолиз, 239
- Раствор, 60
 - коллигативные свойства, 68
 - насыщенный, 62
 - ненасыщенный, 63
 - пересыщенный, 63
 - проводимость, 75
- Растворение, 61, 62
- Растворимость, 62, 81
 - газов, 73, 74
 - произведение, 82, 83
- Растворитель, 75
- Реакция
 - внутримолекулярная, 124
 - диспропорционирования, 124
 - необратимая, 114
 - обратимая, 114
 - окислительно-восстановительная, 122
 - скорость химической, 108
 - сопряженная, 111
 - химическая, 5, 18, 22
- ЭДС, 129
- экзотермическая, 22
- эндотермическая, 22
- Ртуть, 158
 - амидохлорид, 169
 - иодиды, 172
 - оксиды, 166
 - оксицианид, 170
 - противоядия, 165
 - соединения, 160
 - хлориды, 167, 172
 - цианиды, 172
 - яд, 163
- Свинец
 - ацетат, 178
 - в медицине, 175
 - оксиды, 176
 - пластырь, 176
 - уксус, 175
 - яд, 174, 175
- Связь
 - вандерваальсовая, 51
 - водородная, 51
 - двойная, 44
 - ионная, 49
 - ковалентная, 43, 44
 - разновидности, 45
 - металлическая, 133
 - неполярная, 45
 - одинарная, 44
 - полярная, 45
 - тройная, 45
- Селитры, 226
- Сера, 229
 - коллоидная, 112
 - очищенная, 229
- Серебро, 150, 159
 - неофициальные препараты, 153
 - нитрат, 151, 226
 - оксид, 241
- Сероводород, 258
- Силикаты, 138, 195
- Система
 - буферная, 87
 - гетерогенная, 18, 108, 111, 119
 - гомогенная, 18, 108, 109, 115, 116, 119
 - дисперсные, 56
 - компоненты, 17, 108
 - термодинамическая, 17

- неравновесная, 29, 118, 119
- химическая, 108
- Соединение
 - комплексное, 100, 102
 - макроэргическое, 119, 228
- Соли
 - кислые, 100
 - основные, 100
- Сонолиз, 239
- Степень окисления, 8, 93, 125, 126, 127
- Сулема, 159, 167
- Тальк, 195
- Температура
 - замерзания, 72
 - кипения, 27, 71, 72
- Тенарова синь, 144
- Теория
 - активных столкновений, 112
 - Вернера, 100
 - переходных комплексов, 114
- Теплота
 - образования, 23
 - процесса, 21
- Теплота сгорания, 24
- Термодинамическая
 - вероятность, 29
 - обратимость, 19
 - параметры, 18
- Термохимия, 22
- Титан, 136
- Трилон б, 149, 157, 163, 196, 199, 250
- Углерод
 - диоксид, 24, 246
 - оксид, 146, 209, 258
- Унитиол, 165, 259
- Уравнение
 - Аррениуса, 112
 - Клапейрона — Менделеева, 52
 - Клаузиуса — Клапейрона, 53
 - Нернста, 129
 - термохимическое, 22
 - Шредингера, 35
- Условия
 - стандартные, 23
- Фаза, 119
- Фактор, 118
 - энтальпийный, 118
 - энтропийный, 118
- Формула де Бройля, 35
- Фосфор, 227
 - фосфаты, 227
- Фосфорит, 197
- Химическая
 - кинетика, 108
 - номенклатура, 93
 - равновесие, 115
- Химия
 - неорганическая, 6
- Хром, 183
- Циан, 171
- Цианиды, 257
- Цинк, 154, 156, 207
 - оксид, 154
 - сульфат, 154, 156, 157
- Цирконий, 136
- Число
 - Авогадро, 6
 - главное, 36
 - квантовое, 36
 - орбитальное, 36
 - спиновое, 37
- Эквивалент
 - эквивалентное число, 13
- Эквивалент вещества, 12
- Эквивалентная масса, 12
 - восстановителя, 16
 - кислоты, 15
 - окислителя, 16
 - оксида, 14

- основания, 15
- соли, 14
- элемента, 13
- Эквивалентный объём, 12, 16
- Электролит, 74
 - сильный, 76
 - слабый, 76
- Элемент
 - номер, 34
 - химический, 5, 33
- Энергия, 20, 35
 - внутренняя, 18, 20, 21, 26, 43, 113
 - ионизации, 41
 - свободная, 31
 - свободная Гельмгольца, 31
 - свободная Гиббса, 31, 117
 - связанная, 31
 - связи, 43
 - химической связи, 44
- Энтальпия, 18
 - изменение, 23
 - системы, 21
- Энтропия, 18, 27, 29, 62
- Эффект
 - тепловой, 22

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Балткайс, Я. Я.* Взаимодействие лекарственных веществ (фармакотерапевтические аспекты) / Я. Я. Балткайс, В. А. Фатеев. — М. : Медицина, 1991. — 304 с.
2. Биохимическая фармакология / под ред. П. В. Сергеева. — М. : Высшая школа, 1982. — 343 с.
3. Ветеринарные препараты : справочник / под ред. А. Д. Третьякова. — М. : Агропромиздат, 1988. — 319 с.
4. Ветеринарный энциклопедический словарь. — М. : Сов. Энциклопедия, 1981. — 639 с.
5. *Глинка, Н. Л.* Общая химия. — Л. : Химия, 1988. — 702 с.
6. *Голиков, С. Н.* Общие механизмы токсического действия / С. Н. Голиков, И. В. Сонецкий, Л. А. Тиунов. — Л. : Медицина, Ленингр. отд., 1986. — 279 с.
7. Государственная фармакопея СССР. Изд. X. — М. : Медицина, 1987. — 1080 с.
8. Государственная фармакопея СССР. Изд. XI. — М. : Медицина, 1989. — Вып. 1. — 336 с.
9. Государственная фармакопея СССР. Изд. XI. — М. : Медицина, 1989. — Вып. 2. — 400 с.
10. *Дюга Г.* Биоорганическая химия. Химические подходы к механизму действия ферментов / Г. Дюга, К. Пенни ; пер. с англ. ; под ред. Ю. А. Овчинникова. — М. : Мир, 1983. — 512 с.
11. *Кантор, Ч.* Биофизическая химия: в 3-х т. / Ч. Кантор, П. Шиммел ; пер. с англ. — М. : Мир, 1984. — Т. 1. — 336 с.
12. *Кантор, Ч.* Биофизическая химия: в 3-х т. / Ч. Кантор, П. Шиммел ; пер. с англ. — М. : Мир, 1984. — Т. 2. — 496 с.
13. *Кантор, Ч.* Биофизическая химия: в 3-х т. / Ч. Кантор, П. Шиммел ; пер. с англ. — М. : Мир, 1985. — Т. 3. — 536 с.
14. *Карпетянц, М. Х.* Химическая термодинамика. — М. : Химия, 1975. — 584 с.
15. Лекарственные средства: свойства, применение, противопоказания : справочник / под ред. М. А. Ключева. — Петрозаводск : БНП, 1993. — 570 с.
16. *Лурье, Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. — М. : Химия, 1989. — 446 с.
17. *Машковский, М. Д.* Лекарственные средства. — М. : Медицина, 1993. — Т. 1. — 543 с.

18. *Машиковский, М. Д.* Лекарственные средства. — М. : Медицина, 1993. — Т. II. — 527 с.
19. *Мелентьева, Г. А.* Фармацевтическая химия. — М. : Медицина, 1976. — Т. 1. — 480 с.
20. *Мецлер, Д.* Биохимия. — М. : Мир, 1980. — Т. 1. — 408 с.
21. *Мецлер, Д.* Биохимия. — М. : Мир, 1980. — Т. 2. — 608 с.
22. *Мецлер, Д.* Биохимия. — М. : Мир, 1980. — Т. 3. — 488 с.
23. Неорганическая биохимия / под ред. Г. Эйхгорн. — М. : Мир, 1978. — Т. 1. — 712 с.
24. Неорганическая биохимия / под ред. Г. Эйхгорн. — М. : Мир, 1978. — Т. 2. — 736 с.
25. *Полинг, Л.* Общая химия. — М. : Мир, 1974. — 648 с.
26. *Реми, Г.* Курс неорганической химии. — М. : Мир, 1972. — Т. 1. — 824 с.
27. *Реми, Г.* Курс неорганической химии. — М. : Мир, 1974. — Т. 2. — 776 с.
28. *Саргаев, П. М.* Неорганическая химия. — СПб. : Лань, 2013. — 384 с.
29. *Саргаев, П. М.* Синергетика воды. — СПб. : Лань, 2021. — 416 с.
30. *Соколов, В. Д.* Лекарственные средства, применяемые в ветеринарной практике : справочник / В. Д. Соколов, Г. А. Ноздрин, Ю. Н. Рыбаков. — Новосибирск : Наука, Сиб. отд., 1992. — 269 с.
31. Справочная книга по ветеринарной токсикологии пестицидов. — М. : КолосС, 1976. — 272 с.
32. Фармакология / под ред. проф. В. Д. Соколова. — М. : КолосС, 2000. — 575с.
33. *Харкевич, Д. А.* Фармакология. — М. : ГЭОТАР медицина, 2000. — 661 с.
34. *Хомченко Г. П.* Неорганическая химия / Г. П. Хомченко, И. К. Цитович. — М. : Высшая школа, 1987. — 463 с.
35. *Цитович, И. К.* Курс аналитической химии. — М. : Высшая школа, 1994. — 495 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
Глава 1. Основные понятия и законы химии .	5
1.1. Предмет химии. Химические вещества .	5
1.2. Основные понятия и законы в химии.	6
1.3. Валентность и степень окисления элементов.....	8
1.4. Вариации валентности и окислительных чисел элементов	9
1.4.1. Вариации валентности атома азота.....	10
1.4.2. Вариации окислительного числа атома кислорода и ртути.....	10
1.4.3. Вариации окислительного числа атома углерода.....	11
1.4.4. Закон кратных отношений .	12
1.5. Закон эквивалентов.....	12
1.5.1. Эквивалентные массы. Решение задач.....	14
1.6. Закон Гесса. Понятия энтальпии и энтропии.	17
1.6.1. Основные термодинамические характеристики.	17
1.6.2. Термодинамические системы .	17
1.6.3. Термодинамические параметры .	18
1.6.4. Термодинамические процессы .	19
1.6.5. Энергетические величины. Энтальпия	20
1.6.5.1. Энтальпийные системы.....	21
1.6.6. Термохимия .	22
1.6.6.1. Тепловой эффект реакции .	22
1.6.6.2. Закон Гесса .	24
1.6.7. Законы термодинамики.....	26
1.6.7.1. Первый закон термодинамики.....	26
1.6.7.2. Энтропия. Второй закон термодинамики .	27
1.6.7.2.1. Статистический характер энтропии и второго закона термодинамики .	28
1.6.7.3. Третий закон термодинамики.....	30
1.6.8. Термодинамические потенциалы .	30
1.7. Задания для самоконтроля	32
Глава 2. Периодический закон Д. И. Менделеева. Строение атома.....	33
2.1. Периодический закон и Периодическая система Д. И. Менделеева	33
2.2. Развитие представлений о строении атома	34
2.3. Квантовые числа. Принцип Паули.	36
2.4. Порядок заполнения электронных оболочек атомов.....	38

2.4.1. Электронные формулы атомов элементов .	38
2.5. Строение атома и периодичность свойств элементов .	39
2.6. Характеристики реакционной способности атома .	41
2.7. Задания для самоконтроля .	42
Глава 3. Химическая связь. Строение вещества.	43
3.1. Природа химической связи. Типы химической связи .	43
3.1.1. Ковалентная связь .	43
3.1.1.1. Метод валентных связей.	44
3.1.1.2. Ковалентные σ - и π -связи.	46
3.1.1.3. Гибридизация атомных орбиталей.	47
3.1.1.4. Механизмы образования ковалентной связи.	48
3.1.1.5. Метод молекулярных орбиталей.	48
3.1.2. Ионная связь .	49
3.1.2.1. Поляризация ионов .	50
3.1.2.2. Биологическая роль ионов .	50
3.1.3. Водородная связь и межмолекулярные взаимодействия .	51
3.2. Агрегатные состояния вещества.	52
3.2.1. Газ.	52
3.2.2. Жидкость.	53
3.2.2.1. Агрегатные переходы .	53
3.2.3. Твёрдое состояние.	54
3.2.3.1. Типы кристаллической решетки .	54
3.2.3.2. Биокристаллы. Биополимеры.	55
3.3. Дисперсные системы .	56
3.3.1. Коллоидные системы .	56
3.3.1.1. Коллоиды с отрицательным зарядом гранулы .	57
3.3.1.2. Коллоиды с положительным зарядом гранулы .	58
3.3.1.3. Коллоиды в практике ветеринарной медицины .	58
3.4. Задания для самоконтроля .	58
Глава 4. Вода, растворы. Электролитическая диссоциация .	60
4.1. Вода .	60
4.2. Понятие о растворах.	60
4.3. Типы растворов.	62
4.4. Способы выражения состава растворов.	63
4.4.1. Примеры решения задач на состав растворов.	66
4.5. Растворы неэлектролитов.	68
4.5.1. Явление осмоса .	68
4.5.2. Давление пара над растворами неэлектролитов.	70
4.5.3. Кипение и замерзание растворов неэлектролитов .	71
4.5.4. Растворимость газов в жидкостях .	73
4.6. Растворы электролитов.	74

4.6.1. Особенности свойств растворов электролитов .	74
4.6.2. Теории электролитической диссоциации .	75
4.6.3. Классификация электролитов.	76
4.6.4. Связь между изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа и степенью диссоциации .	77
4.6.5. Электролитическая диссоциация слабых электролитов.	78
4.6.5.1. Константа диссоциации слабых электролитов .	78
4.6.5.2. Закон разведения Оствальда.	79
4.6.5.3. Смещение равновесия слабого электролита .	79
4.6.5.3.1. Влияние одноименных ионов .	80
4.6.5.3.2. Влияние связывающих ионов .	81
4.6.5.3.3. Диссоциация амфотерных гидроксидов.	81
4.6.6. Произведение растворимости электролитов .	82
4.6.7. Диссоциация воды. Показатель pH .	84
4.6.7.1. Показатели концентраций.	
Применение в ветеринарии	85
4.6.8. Буферные системы .	87
4.6.9. Гидролиз солей .	88
4.6.9.1. Количественные характеристики гидролиза .	90
4.7. Задания для самоконтроля	92
Глава 5. Классификация неорганических соединений и их свойства .	93
5.1. Основы химической номенклатуры.	93
5.1.1. Оксиды и гидроксиды	93
5.1.1.1. Классификация и свойства оксидов.	93
5.1.1.2. Классификация и свойства гидроксидов .	94
5.1.1.2.1. Свойства оснований .	94
5.1.1.2.2. Свойства амфотерных гидроксидов .	95
5.1.1.2.3. Упражнения на свойства амфотерных гидроксидов .	96
5.1.1.3. Классификация и свойства кислот.	96
5.1.2. Правила наименования химических соединений.	97
5.1.2.1. Правила наименования оксидов и гидроксидов	97
5.1.2.2. Правила наименования кислот.	97
5.1.3. Традиционные названия кислот и солей.	98
5.1.4. Правила составления названия солей	99
5.2. Комплексные соединения.	100
5.2.1. Строение комплексных соединений.	100
5.2.2. Классификация комплексных соединений .	103
5.2.3. Диссоциация комплексных соединений .	105
5.2.4. Биологическая роль комплексных соединений .	106

5.3. Задания для самоконтроля .	106
Глава 6. Химические реакции.	108
6.1. Предмет химической кинетики.	108
6.2. Скорость химических реакций. Закон действия масс .	108
6.3. Зависимость скорости реакции от температуры.	112
6.4. Химическое равновесие .	114
6.4.1. Направленность химических процессов.	117
6.5. Фазовые равновесия .	119
6.6. Смещение равновесий. Принцип Ле-Шателье.	120
6.7. Катализ и катализаторы.	120
6.8. Окислительно-восстановительные реакции .	122
6.8.1. Окислительные и восстановительные процессы .	122
6.8.2. Важнейшие окислители и восстановители.	123
6.8.3. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций .	125
6.8.3.1. Метод электронного баланса.	125
6.8.3.2. Метод электронно-ионного баланса .	126
6.8.4. Направленность реакций окисления и восстановления .	129
6.8.5. Диффузионный потенциал.	130
6.9. Задания для самоконтроля .	130
Глава 7. Металлы и неметаллы .	132
7.1. Металлы .	133
7.1.1. Металлическая связь.	133
7.1.2. Ряд напряжений (активности) металлов .	133
7.1.3. Металлургия .	134
7.1.4. Взаимодействие металлов .	135
7.1.5. Металлы в практике ветеринарной медицины .	136
7.1.5.1. Железо как фармакопейный препарат .	136
7.1.5.1.1. Функции железа в ассимиляции кислорода.	137
7.1.5.1.2. Свойства, соединения и реакции железа.	138
7.1.5.2. Свойства и препараты кобальта и никеля.	140
7.1.5.3. Препараты и идентификация алюминия .	144
7.1.5.4. Медь .	145
7.1.5.4.1. Медь как переносчик кислорода.	145
7.1.5.4.2. Препараты меди.	146
7.1.5.5. Официальные препараты серебра (и золота) .	150
7.1.5.6. Официальные препараты цинка.	154
7.1.5.7. Кадмий и ртуть — яды .	158
7.1.5.7.1. Свойства соединений ртути (I) и ртути (II) .	158
7.1.5.7.2. Признаки отравления соединениями ртути .	163
7.1.5.7.3. Противоядия при отравлении солями ртути .	165

7.1.5.7.4. Официальные препараты ртути.....	166
7.1.5.7.5. Неофициальные препараты ртути	172
7.1.5.8. Свойства соединений олова и свинца.	174
7.1.5.8.1. Препараты свинца (II) — яды.....	174
7.1.5.9. Соединения мышьяка как яды	178
7.1.5.9.1. Официальные реакции на мышьяк (III)	178
7.1.5.9.2. Официальные реакции на мышьяк (V)	179
7.1.5.9.3. Обнаружение примеси мышьяка	180
7.1.5.9.4. Количественное определение соединений мышьяка	182
7.1.5.10. Хрома и марганца реакции и препараты	183
7.1.5.10.1. Хроматы и дихроматы в анализе препаратов.....	183
7.1.5.10.2. Марганца перманганат как препарат.	185
7.1.6. Металлы-макроэлементы в живом организме.	188
7.1.6.1. Биохимические механизмы разделения элементов	188
7.1.6.1.1. Катионы Na^+ — в кровь, анионы Cl^- — в желудок.....	188
7.1.6.1.2. Катионы K^+ — в цитоплазму, Na^+ — в кровь.....	190
7.1.6.2. Препараты и идентификация ионов Na^+ , K^+ и Cl^-	191
7.1.6.3. Магний и кальций в природе и живом организме	195
7.1.6.3.1. Магния препараты и идентификация	195
7.1.6.3.2. Кальция препараты и качественные реакции	197
7.1.6.3.3. Кальций и магний в конкрементах.	199
7.1.6.3.4. Физиологическое действие магния и кальция	200
7.1.6.4. Токсичность соединений бериллия и бария.	202
7.1.7. Металлы и неметаллы как микроэлементы.	207
7.2. Неметаллы.	208
7.2.1. Кислород, азот и фосфор как макроэлементы.	208
7.2.1.1. Кислород.	208
7.2.1.1.1. Озон.	213
7.2.1.2. Азот.	216
7.2.1.2.1. Соединения азота с кислородом	220
7.2.1.3. Фосфор	227
7.2.2. Сера.....	229
7.2.2.1. Кислородные соединения серы.....	230
7.2.3. Иод	232
7.2.4. Неорганические вещества в организме животных.	237
7.2.5. Водород и его соединения	238
7.2.5.1. Пероксид водорода.....	238
7.2.5.2. Вода как химическое соединение	243
7.2.5.2.1. Дистиллированная вода.	245

7.2.6. Роль воды в ассимиляции веществ живым организмом	247
7.2.6.1. Вода в живом организме.	247
7.2.6.2. Природная вода. Жёсткость воды	249
7.2.6.3. Минеральная вода	250
7.2.6.4. Обеззараживание воды	251
7.2.6.4.1. Хлорирование питьевой воды.....	252
7.2.6.4.2. Обработка питьевой воды гипохлоритом натрия	253
7.2.7. Гипохлориты в практике ветеринарной медицины.	254
7.2.8. Макроэлементы как яды	256
7.2.8.1. Цианиды	257
7.2.8.2. Оксид углерода (II).....	258
7.2.8.3. Сероводород	258
7.3. Задания для самоконтроля	260
Предметный указатель	261
Рекомендуемая литература	268

Павел Маркелович САРГАЕВ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

У ч е б н и к

Зав. редакцией литературы
по химии, пищевой биотехнологии
и технологии продуктов питания *Т. В. Карпенко*
Ответственный редактор *В. В. Яески*
Корректор *М. А. Лауконен*
Выпускающий *Е. А. Романова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»

lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А

Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

ГДЕ КУПИТЬ

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

Для того чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:

по России и зарубежью
«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967

www.lanbook.com
пункт меню «Где купить»
раздел «Прайс-листы, каталоги»

в Москве и в Московской области
«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109387, Москва, ул. Летняя, д. 6
тел.: (499) 722-72-30, (495) 647-40-77; e-mail: lanpress@lanbook.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае
«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазин
Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>

магазин электронных книг
Global F5: <http://globalf5.com/>

Подписано в печать 17.02.22.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108^{1/32}.
Печать офсетная/цифровая. Усл. п. л. 14,49. Тираж 30 экз.

Заказ № 311-22.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.