



УЧЕБНИКИ И УЧЕБНЫЕ ПОСОБИЯ ДЛЯ СТУДЕНТОВ  
ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ



**П. М. САРГАЕВ**

# **НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Рекомендовано Министерством сельского хозяйства  
Российской Федерации в качестве учебного пособия для  
студентов высших учебных заведений, обучающихся по  
специальности 310800 «Ветеринария»

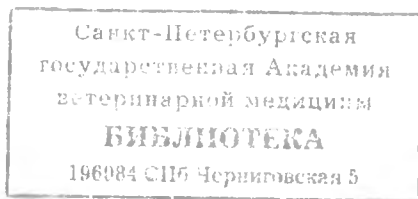


**МОСКВА «КолосС» 2004**

УДК 546:619(075.8)  
ББК 24.12я73  
С20

Редактор Н. В. Рыжакова

Рецензенты: *В. А. Галынкин*, профессор, зав. кафедрой микробиологии Санкт-Петербургской государственной химико-фармацевтической академии; *Л. В. Пучков*, профессор, доктор химических наук, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (университет)



**Саргаев П. М.**

С20 Неорганическая химия. — М.: КолосС, 2004. — 271 с.: ил. (Учебники и учеб. пособия для студентов высш. учеб. заведений)  
ISBN 5—9532—0124—9

Изложены основные понятия и законы химии, принципы современной химической номенклатуры, представления о строении атомов и молекул и химической связи. Рассмотрены вопросы химической термодинамики, кинетики и равновесия. Обсуждаются основные химические реакции и их роль в живом организме. Описаны свойства, биологическая роль, токсическое и противоядное действие многих неорганических веществ. Даны методики установления подлинности и качества фармакопейных препаратов на основе неорганических веществ.

Учебное пособие предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности 310800 «Ветеринария».

УДК 546:619(075.8)  
ББК 24.12я73

ISBN 5—9532—0124—9

© Издательство «КолосС», 2004

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Современная ветеринария охватывает широкий круг научных и практических задач, обусловленных разнообразием животного мира, форм заболеваний животных, способов питания, усвоения и переработки питательных веществ. В организм животного пища поступает часто без подготовки и стерилизации, что в условиях урбанизации и насыщения различных экосистем промышленными выбросами повышает вероятность попадания в организм токсичных веществ и отравления животных. Ветеринарные врачи должны быть знакомы с химическими и физическими свойствами разнообразных неорганических веществ для оценки возможности и эффективности использования их в терапевтических и хирургических целях и для прогнозирования последствий случайного попадания токсичных неорганических веществ в организм животного. Необходимые знания с учетом особенностей профессиональной подготовки ветеринарного врача дает предлагаемое учебное пособие по неорганической химии.

Материал учебного пособия разделен на две части, в основу которых положены ранее опубликованные работы автора «Основы неорганической химии», «Химические свойства соединений *p*-элементов, биологическая роль и применение в ветеринарии» и «Химические свойства соединений *s*- и *d*-элементов, биологическая роль и применение в ветеринарии».

Первая часть состоит из девяти глав, в которых рассматриваются вопросы общей и неорганической химии: принципы современной химической номенклатуры, строение атома и химическая связь, законы химической термодинамики, 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, а также для успешного познания процессов метаболизма в организмах животных.

Во второй части учебного пособия (главы 10—18) излагаются номенклатура, свойства, биологическая, целебная и токсическая роль большинства соединений неорганической природы, которые находят применение в ветеринарной медицине и в методах анализа ветеринар-

ных препаратов. В главах 10—14 подобран материал по химическим соединениям *p*-элементов — элементов главных подгрупп III—VII групп периодической системы Д. И. Менделеева. Последовательность изложения материала принята традиционная — от седьмой группы элементов до третьей. Главы 15—18 посвящены неорганическим соединениям, образуемым *s*- и *d*-элементами I—VIII групп периодической системы Д. И. Менделеева. Свойства таких соединений водорода, как пероксид водорода и вода, излагаются в главе, посвященной первой группе элементов. В отдельную главу собраны материалы по соединениям *d*-элементов III—VII групп таблицы Д. И. Менделеева. В главах 16—18 рассматриваются особенности минерального обмена, свойства антидотов и микроэлементов.

Основные характеристики наиболее важных для ветеринарной практики неорганических соединений приведены «короткой строкой» с последующим изложением химических реакций и методик получения, идентификации, оценки качества и в некоторых случаях количественного анализа препарата. Особое внимание уделено химическим свойствам и способам обнаружения наиболее токсичных веществ, приведены примеры применения антидотов.

Учебное пособие предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности «Ветеринария», и соответствует типовому образовательному стандарту по курсу неорганической химии для очной формы обучения на ветеринарных факультетах страны.

П. М. Саргаев,  
доктор химических наук,  
профессор



# Раздел I

## ОСНОВЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

### Глава 1

#### ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ НОМЕНКЛАТУРЫ

##### 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* называются *вещества*, содержащие атомы одного химического элемента, например  $\text{He}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ . 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  $\text{H}$  — водород (Hydrogenium),  $\text{He}$  — гелий (Helium),  $\text{Cd}$  — 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 — это число, показывающее, во сколько раз масса одного атома данного элемента больше  $1/12$  части массы атома углерода  $^{12}\text{C}$ . Ее выражают в атомных единицах массы (а. е. м.).

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,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{Ne}$  и др.). Количественный и качественный состав молекул записывают посредством символов химических элементов, а также числовых, буквенных и других знаков.

Все вещества делятся на *органические* и *неорганические*. К органическим веществам причисляют природные соединения углерода, обра-

зующиеся при развитии растений и жизнедеятельности живых организмов, а также многие искусственно полученные вещества. Их изучением занимается *органическая химия*. Все остальные вещества называются *неорганическими*. К ним в виде исключения относятся некоторые соединения углерода, в частности угольная кислота, 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<sup>-1</sup>.

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 <sup>12</sup>C равна 12 г/моль, кислорода O<sub>2</sub> — 31,9988 г/моль.

Число молей ( $n$ ) атомов 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 ветеринарной практике иногда используют абсолютную атомную единицу массы — *дальтон*. Один дальтон соответствует 1/12 массы атома изотопа <sup>12</sup>C и в единицах массы составляет  $1,66 \cdot 10^{-24}$  г.

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

*масса веществ до реакции равна массе веществ после реакции.*

Закон сохранения массы 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 (далтони́ды) в отличие от соединений переменного состава (бертолли́ды).

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

### 1.3. ВАЛЕНТНОСТЬ И СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Одними из важнейших понятий химии, определяющих количественные соотношения атомов в химических соединениях, является *валентность* и *степень окисления*.

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

*Степенью окисления*, или окислительным числом, 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 (арабская цифра). Например, степень окисления алюминия —  $Al^{+3}$  в отличие от заряда иона ( $Al^{3+}$ ).

При расчете степени окисления исходят из электронейтральности 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 *щелочно-земельные* 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.

Пр и м е р. Расчет степени окисления серы в молекуле  $H_2SO_4$ .

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

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

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

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

## 1.4. 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.

В формулах химических соединений обычно первым указывают электроположительный элемент (катион), а затем электроотрицательный (анион), например  $\text{CaO}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Название сложного вещества читается справа налево: сначала указывают название электроотрицательной составляющей формулы в именительном падеже, а затем — название электроположительной составляющей формулы в родительном падеже. Наименование электроотрицательной части в случае большинства соединений образуют с помощью суффиксов «ид», «ит» или «ат». Например,  $\text{MgO}$  — оксид магния,  $\text{NH}_4\text{OH}$  — гидроксид аммония,  $\text{HCl}$  — хлорид водорода,  $\text{Na}_2\text{Se}$  — селенид натрия,  $\text{BaSO}_3$  — сульфит бария,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  — сульфат калия.

Степень окисления элемента, имеющего переменную валентность, указывают в названии соединения римскими цифрами в скобках. Например,  $\text{SO}_2$  — оксид серы (IV),  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  — гидроксид железа (III),  $\text{PbSO}_4$  — сульфат свинца (II).

При наименовании кислоты используют следующие правила (табл. 1).

Таблица 1  
Традиционные названия некоторых кислот и солей

Кислота	Соль
$\text{HCl}$ хлороводородная	Хлориды
$\text{H}_2\text{S}$ сероводородная	Сульфиды
$\text{H}_2\text{PbO}_2$ свинцовистая	Плюмбиты
$\text{HNO}_2$ азотистая	Нитриты
$\text{H}_2\text{SO}_3$ сернистая	Сульфиты
$\text{H}_2\text{MnO}_3$ метамарганцоватистая	Метаманганиты
$\text{H}_3\text{CrO}_3$ ортохромистая	Ортохромиты
$\text{HClO}_2$ хлористая	Хлориты
$\text{HClO}$ хлорноватистая	Гипохлориты
$\text{H}_3\text{BO}_3$ (орто) борная	(орто) бораты
$\text{HBO}_2$ метаборная	Метабораты
$\text{H}_2\text{CO}_3$ угольная	Карбонаты
$\text{H}_4\text{SiO}_4$ ортокремниевая	Ортосиликаты
$\text{H}_2\text{SiO}_3$ (мета) кремниевая	(мета) силикаты
$\text{HNO}_3$ азотная	Нитраты
$\text{H}_3\text{PO}_4$ (орто) фосфорная	(орто) фосфаты
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ дифосфорная (пирофосфорная)	Дифосфаты (пирофосфаты)
$\text{H}_2\text{SO}_4$ серная	Сульфаты
$\text{H}_2\text{CrO}_4$ хромовая	Хроматы
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ дихромовая	Дихроматы (бихроматы)
$\text{HClO}_3$ хлорноватая	Хлораты
$\text{H}_2\text{MnO}_4$ марганцовистая	Манганаты
$\text{HClO}_4$ хлорная	Перхлораты
$\text{HMnO}_4$ марганцовая	Перманганаты

При отсутствии кислорода в кислотном остатке для объединения названий электроотрицательной и электроположительной частей вещества употребляется соединительная гласная «о», например  $\text{HCl}$  — хлороводородная кислота;  $\text{HCN}$  — циановодородная кислота.

В названии кислородосодержащей кислоты учитывается 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,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  — ортофосфорная и  $\text{HPO}_3$  — 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,  $\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_7$  — тетраборная кислота.

Степень окисления кислотообразующего элемента учитывается с помощью суффиксов, которые можно разделить на две группы. Суффиксы первой группы — «н», «ов» и «ев» — используются для указания высшей или единственной степени окисления кислотообразующего элемента. Например,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — серная кислота,  $\text{HMnO}_4$  — марганцовая кислота,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  — метакремниевая кислота. Суффиксы второй группы в последовательности — «оватист», «ист» и «оват» — используются для указания возрастания промежуточных степеней окисления кислотообразующего элемента. Например,  $\text{HClO}$  — хлорноватистая кислота,  $\text{HClO}_2$  — хлористая кислота,  $\text{HClO}_3$  — хлорноватая кислота. В случае, когда элемент образует кислородосодержащие кислоты, находясь в трех состояниях окисления, используются суффиксы «оватист» и «ист». Например,  $\text{H}_2\text{MnO}_3$  — метамарганцоватистая кислота,  $\text{H}_2\text{MnO}_4$  — марганцовистая кислота,  $\text{HMnO}_4$  — 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,  $\text{HNO}_2$  — азотистая кислота,  $\text{HNO}_3$  — азотная кислота.

Названия солей составляют по следующим правилам (см. табл. 1).

Анионам бескислородных кислот присваивают суффикс «ид». Например,  $\text{KCN}$  — цианид калия,  $\text{NH}_4\text{SCN}$  — роданид аммония,  $\text{Na}_2\text{S}$  — 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,  $\text{BaSO}_3$  — сульфит бария,  $\text{BaSO}_4$  — 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,  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  — ортоарсенит натрия,  $\text{K}_2\text{MnO}_3$  — 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,  $\text{Na}_2\text{BeO}_2$  — бериллат натрия,  $\text{KAlO}_2$  — метаалюминат калия,  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  — ортоарсенат натрия,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  — манганат калия.

Сочетание суффикса «ат» с приставкой «пер» используют, когда степень окисления анионообразующего элемента больше шести. Например,  $\text{KClO}_4$  — перхлорат калия,  $\text{KBrO}_4$  — пербромат калия,  $\text{KMnO}_4$  — перманганат калия.

Сочетанием суффикса «ит» с приставкой «гипо-» указывают на самую низкую положительную степень окисления анионообразующего элемента. Например,  $\text{KClO}$  — гипохлорит калия,  $\text{KClO}_2$  — хлорит калия,  $\text{KClO}_3$  — 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).

Для распространенных кислот и солей используют так называемые традиционные названия (см. табл. 1).

## 1.5. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ. ЭКВИВАЛЕНТНЫЕ МАССЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И СОЕДИНЕНИЙ

Количественные расчеты в химии соединений постоянного состава основаны на *законе эквивалентов*. Согласно этому закону, *вещества взаимодействуют и образуются в эквивалентных количествах*.

Для реакции, в которой взаимодействуют вещества А и С, будет справедливо равенство

$$n_{\text{экв}}(\text{A}) = n_{\text{экв}}(\text{C}), \quad (1.1)$$

где  $n_{\text{экв}}(\text{A})$  и  $n_{\text{экв}}(\text{C})$  — число эквивалентов вещества А и С соответственно.

*Эквивалентом* вещества называется условная частица, в целое число раз меньшая (или равная), чем соответствующая ей структурная (или формульная) единица вещества (атом, молекула, ион), участвующая в конкретной реакции.

Число  $z$ , которое показывает, сколько химических эквивалентов содержится в структурной или формульной единице, называется *эквивалентным числом*. Обратная ему величина носит название *фактора эквивалентности*  $f_{\text{экв}}$ . Формулы для эквивалентных масс веществ могут быть получены с использованием как величины  $z$ , так и  $f_{\text{экв}}$ .

Для эквивалентов как условных частиц можно рассчитать молярную массу и количество вещества.

*Молярная масса эквивалента (эквивалентная масса)* вещества  $C$  (в г/моль) есть произведение фактора эквивалентности на молярную массу этого вещества:

$$\Theta_C = f_{\text{экв}} \cdot M_C$$

*Количество вещества эквивалента* (в моль) — отношение массы вещества к молярной массе его эквивалента:

$$n_{\text{экв}} = m_C / \Theta_C \quad (1.2)$$

Подставив формулу (1.2) для каждого из реагирующих веществ в уравнение (1.1), можно получить удобное для расчетов выражение закона эквивалентов:

$$m_A / m_C = \Theta_A / \Theta_C, \quad (1.3)$$

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

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

*Эквивалентная масса элемента*  $\Theta_z$  в данном химическом соединении равна отношению молярной массы элемента  $M$  к его окислительному числу  $V$  в этом соединении

$$\Theta_z = M/V \text{ (г/моль)} \quad (1.4)$$

Окислительное число водорода в любом химическом соединении равно 1, поэтому эквивалентная масса водорода  $\Theta_H$  равна  $\Theta_H = M_H/V_H = 1,008 \text{ г/моль}$ .

*Пр и м е р.* Определим эквивалентную массу серы в молекуле  $H_2SO_4$ . Окислительное число серы  $V_S$  в молекуле  $H_2SO_4$  равно 6. По формуле (1.4) эквивалентная масса серы равна:  $\Theta_S = M_S/V = 32/6 = 5,33 \text{ г/моль}$ .

*Эквивалентная масса оксида* равна сумме эквивалентных масс элемента и кислорода

$$\Theta_{\text{ок}} = \Theta_z + \Theta_O$$

В обменных реакциях эквивалентное число  $z$  отвечает суммарному заряду ионов, который обменивает с данным веществом другой реа-

гент. 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 валентность  $B$

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

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 замещенных гидроксогрупп  $чзОН$ :

$$\mathcal{E}_{oc} = M_{oc} / (чзОН). \quad (1.5)$$

Эквивалентная масса кислоты равна отношению молярной массы кислоты к числу замещенных атомов водорода  $чзН$ :

$$\mathcal{E}_k = M_k / (чзН). \quad (1.6)$$

**Пример.** Написать уравнение химической реакции, если на 7,8 г препарата  $Al(OH)_3$  расходуется 7,3 г хлороводородной кислоты.

По формуле (1.6) эквивалентная масса хлороводородной кислоты равна молярной массе  $\mathcal{E}_k = 36,5$  г/моль, так как кислота одноосновная. Основание  $Al(OH)_3$  многокислотное. Число ионов  $OH^-$  в молекуле  $Al(OH)_3$ , которое в данной реакции может заместиться на кислотные остатки ( $Cl^-$ ), может быть равно 1, 2 или 3. Чтобы написать уравнение реакции, необходимо найти число замещенных гидроксогрупп  $чзОН$ . Для этого по закону эквивалентов (1.3) следует найти эквивалентную массу основания  $\mathcal{E}_{oc}$ , а затем по формуле (1.5) найти  $чзОН$ .

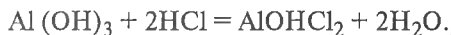
По уравнению (1.3) находим эквивалентную массу основания

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

По формуле (1.5) находим число  $чзОН$

$$чзОН = M_{oc} / \mathcal{E}_{oc} = 78 / 39 = 2.$$

В результате реакции образовалась основная соль  $AlONCl_2$ , так как только два иона  $OH^-$  в молекуле  $Al(OH)_3$  заместились на кислотные остатки. Уравнение реакции имеет вид



В окислительно-восстановительных реакциях эквивалентное число  $z$  окислителя (восстановителя) равно числу электронов, которое при-

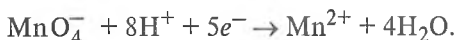


нимает (отдает) одна молекула окислителя (восстановителя.) *Эквивалентная масса окислителя*  $\Theta_{\text{Ox}}$  (восстановителя  $\Theta_{\text{Red}}$ ) равна отношению молярной массы окислителя (восстановителя) к числу принятых (отданных) электронов  $z$  одной молекулой окислителя (восстановителя)

$$\Theta_{\text{Ox}} = M_{\text{Ox}}/z; \quad (1.7)$$

$$\Theta_{\text{Red}} = M_{\text{Red}}/z. \quad (1.8)$$

**П р и м е р.** Найти эквивалентную массу препарата  $\text{KMnO}_4$ , если взаимодействию с восстановителем в кислой среде соответствует полуреакция



В одной молекуле  $\text{KMnO}_4$  содержится один ион  $\text{MnO}_4^-$ , который принимает 5 электронов, поэтому по формуле (1.7) эквивалентная масса препарата  $\text{KMnO}_4$  равна частному от деления молярной массы  $\text{KMnO}_4$  на 5

$$\Theta_{\text{Ox}} = M_{\text{Ox}}/z = 158/5 = 31,6 \text{ г/моль}$$

*Объем  $V_{\text{экв}}(\text{C})$ , который занимает эквивалент вещества С, называется эквивалентным. Он может быть найден делением эквивалентной массы  $\Theta_{\text{C}}$  вещества на плотность  $\rho_{\text{C}}$  или делением объема ( $V_{\text{C}}$ ) на число эквивалентов  $n_{\text{экв}}(\text{C})$  этого вещества*

$$V_{\text{экв}}(\text{C}) = \Theta_{\text{C}}/\rho_{\text{C}} \text{ (л/моль)} \quad (1.8)$$

$$V_{\text{экв}}(\text{C}) = V_{\text{C}}/n_{\text{экв}}(\text{C}) \quad (1.9)$$

Например, при нормальных условиях один моль любого газа занимает объем 22,4 л. Масса газа равна молярной массе  $M_{\text{C}}$ , плотность  $\rho_{\text{C}} = M_{\text{C}}/22,4 \text{ г/л}$ , отсюда эквивалентный объем газа С составляет:

$$V_{\text{экв}}(\text{C}) = 22,4 \cdot \Theta_{\text{C}}/M_{\text{C}} \text{ (л/моль)} \quad (1.10)$$

При нормальных условиях эквивалентный объем водорода равен 11,2 л/моль, кислорода — 5,6 л/моль.

## Глава 2

# СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

## 2.1. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

В конце XIX столетия 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 он 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 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 первом 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 пришел к выводу, что порядковый номер элемента в периодической системе численно равен положительному заряду ядра его атома. Этот вывод был экспериментально подтвержден английским ученым Мозли, установившим, что корень квадратный из частоты  $\nu$  рентгеновских лучей, испускаемых атомами, линейно зависит от порядкового номера  $Z$  элемента в таблице Д. И. Менделеева (закон Мозли):  $\sqrt{\nu} = a \cdot (Z - b)$ , где  $a$ ,  $b$  — постоянные. Из закона Мозли следует, что Д. И. Менделеев правильно расположил элементы в периодической системе и что главной характеристикой элемента является заряд ядра, а не атомная масса.

Объем ядра атома в  $10^{12}$  раз меньше объема 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.

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 целое число раз превосходят заряд ядра атома водорода.

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  $\lambda$  электрона зависит от его импульса  $p$

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

где  $\hbar$  — постоянная Планка;  $m$ ,  $v$  — масса и скорость электрона.

В уравнении австрийского ученого Эрвина Шредингера (1926 г.), которое используется для описания свойств частиц в микромире, учитывается 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

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

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

Сама функция  $\Psi$  не имеет физического смысла, но ее квадрат ( $\Psi^2$ ), умноженный на объем ( $\Delta V$ ), показывает вероятность нахождения электрона в определенной области пространства ( $\Delta V$ ) вокруг ядра атома. Квантовая механика отказывается от боровского понятия орбиты. В соответствии с квантовой механикой каждый электрон в атоме образует стоячие волны, занимает определенную область пространства вокруг ядра атома, которое называется «*электронное облако*», «*атомная орбиталь*».

*Атомной орбиталью* называется такая область пространства вокруг ядра атома, в которой вероятность нахождения электрона равна 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,  $n = 1, 2, 3, \dots$ ; 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 так далее.

Квантовое число  $l$  называется «орбитальное квантовое число». 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 четырех лепестков и более сложную.

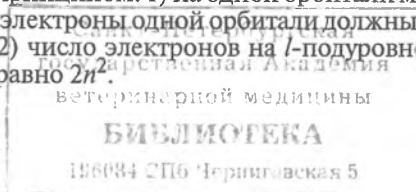
Квантовое число  $m$  называется магнитным квантовым числом. Оно характеризует поведение электронов во внешнем магнитном поле и определяет расположение орбитали в пространстве. Число  $m$  принимает все значения целых чисел от  $-l$  до  $+l$ . Для  $s$ -электронов  $l = 0$ , поэтому  $m = 0$ . В случае  $p$ -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  $(2 \cdot l + 1)$ . Из чего следует, что в атоме не может быть бесконечно большого числа орбиталей.

Четвертое квантовое число  $s$  — спиновое. 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 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 или поглощают энергию  $\epsilon$  в виде квантов  $\epsilon = h \cdot \nu$ , где  $\nu$  — частота излучения электромагнитных волн рентгеновского, ультрафиолетового, видимого или инфракрасного диапазонов. Именно значения  $\nu$  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 четырех квантовых чисел.

В соответствии с этим принципом: 1) на одной орбитали может быть не более двух электронов (электроны одной орбитали должны иметь антипараллельные спины); 2) число электронов на  $l$ -подуровне  $N_l = 2 \times (2 \cdot l + 1)$  и на  $n$ -уровне равно  $2n^2$ .



## 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:  $1s, 2s, 2p, 3s, 3d, 4s, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p$ .

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

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  $3/2$ .

## 2.5. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧНОСТЬ СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ

Сравнивая электронные или структурные электронные формулы элементов, расположенных в порядке возрастания их атомных ядер, можно заметить, что строение внешних электронных оболочек атомов периодически повторяется. Каждый новый период похож на предыдущий: начинается со щелочного элемента, затем следует щелочно-земельный металл и так далее. Каждый период заканчивается инертным газом, атом которого имеет завершённую  $s$ -(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 щелочно-земельных 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	<table><tr><td>2s</td><td colspan="3">2p</td></tr><tr><td>↑</td><td></td><td></td><td></td></tr></table>	2s	2p			↑				Be	<table><tr><td>2s</td><td colspan="3">2p</td></tr><tr><td>↑↓</td><td></td><td></td><td></td></tr></table>	2s	2p			↑↓			
2s	2p																		
↑																			
2s	2p																		
↑↓																			
Na	<table><tr><td>3s</td><td colspan="3">3p</td><td colspan="3">3d</td></tr><tr><td>↑</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>	3s	3p			3d			↑										
3s	3p			3d															
↑																			
Mg	<table><tr><td>3s</td><td colspan="3">3p</td><td colspan="3">3d</td></tr><tr><td>↑↓</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>	3s	3p			3d			↑↓										
3s	3p			3d															
↑↓																			

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 по мере увеличения номера группы металлические свойства элементов 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:

O	<table><tr><td>2s</td><td colspan="4">2p</td></tr><tr><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑</td><td>↑</td><td></td></tr></table>	2s	2p				↑↓	↑↓	↑	↑									
2s	2p																		
↑↓	↑↓	↑	↑																
S	<table><tr><td>3s</td><td colspan="3">3p</td><td colspan="5">3d</td></tr><tr><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑</td><td>↑</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>	3s	3p			3d					↑↓	↑↓	↑	↑					
3s	3p			3d															
↑↓	↑↓	↑	↑																

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 четвертого, имеется по 10 *d*-элементов. Элементы с порядковыми номерами 21—30 являются *3d*-элементами, 39—48 являются *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 легкий 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 отнесен как к I, так и к VII группе элементов.

## 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 оторвать электрон и тем сильнее выражены металлические свойства элемента. В случае элементов главных подгрупп в периодической системе элементов 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*  $\chi$  — это относительная количественная характеристика способности атома смещать к себе электронную пару. Для лития эта величина принята равной 1. Наименьшая электроотрицательность у франция  $X_{Fr} = 0,86$ , наибольшая — у фтора  $X_F = 4,10$ . 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.



---

## Глава 3

### ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

●

#### 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 едина: 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.

#### 3.2. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

*Ковалентной* называется химическая связь, которая осуществляется парой электронов, находящейся в общем владении двух связанных атомов. Пара электронов, участвующая в образовании связи, называется *общей, или поделенной*.

Свойства и характеристики химической связи рассчитываются методами квантовой механики. В квантовой теории образования ковалентной связи выделяют метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей.

##### 3.2.1. 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, принад-

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

Энергия взаимодействия двух свободных атомов, бесконечно удаленных друг от друга, равна нулю. При сближении атомов, когда расстояние между ними становится меньше двух атомных радиусов, 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  $H_2C = CH_2$  или двумя парами точек  $H_2C :: CH_2$ .

*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  $N \equiv N$  и  $N ::: N$ .

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  $H-Cl$ ,  $H_3C-Cl$ . В этом случае электронная пара смещена в сторону атома с большей электроотрицательностью.

В указанных молекулах общая электронная пара смещена к атому хлора как 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. Как известно, системы из двух зарядов, равных по величине, но противоположных по знаку, называются *диполями*, дипольными, или полярными. Они характеризуются дипольным моментом.

*Дипольным моментом*  $\mu$  называется произведение заряда электрона  $q$  на расстояние 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  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$  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. Так, нельзя присоединить еще один атом к молекуле  $\text{H}_2$  или  $\text{HCl}$ .

Ковалентная связь имеет *направленность*, благодаря которой многоатомные молекулы могут иметь не только линейную, но также угловую и более сложные формы. Так, в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  валентный угол, т. е. угол между связями  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ , равен  $104,5^\circ$ , в молекуле  $\text{NH}_3$  угол  $\text{H}-\text{N}-\text{H}$  равен  $107,3^\circ$ . Направленность ковалентной связи обусловлена особенностью пространственного расположения электронных облаков и взаимной ориентацией взаимодействующих электронных облаков при образовании связи.

### 3.2.2. КОВАЛЕНТНЫЕ $\sigma$ - И $\pi$ -СВЯЗИ

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

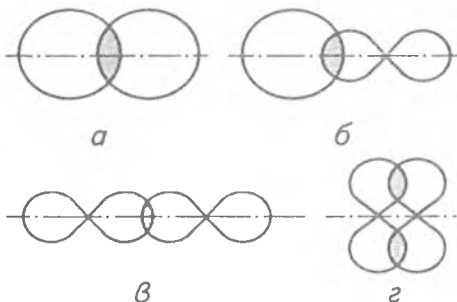


Рис. 3.1. Схемы перекрывания  $s$ - ( $a$ ,  $б$ ) и  $p$ -электронных оболочек атомов при образовании  $\sigma$ - ( $a$ ,  $б$ ,  $в$ ) и  $\pi$ -связи ( $г$ )

Ковалентная  $\sigma$ -связь образуется при перекрывании электронных облаков, расположенных вдоль линии связи. В образовании  $\sigma$ -связи могут принимать участие  $s$ -электронные облака, например двух атомов водорода в случае молекулы  $H_2$ ,  $p$ -электронные облака, расположенные вдоль оси связи, например двух атомов фтора в молекуле  $F_2$ ;  $s$ -электронное облако и  $p$ -электронное облако, расположенное вдоль оси связи, например атомов водорода и фтора в молекуле  $HF$ .

Ковалентная  $\pi$ -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  $N \equiv N$  имеет одну  $\sigma$ -связь, в образовании которой участвуют по одному  $p$ -электрону от каждого атома азота и две взаимно перпендикулярные  $\pi$ -связи, которые образуют остальные два  $p$ -электрона каждого атома азота.

### 3.2.3. 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 числа и вида 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, например, 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  $BF_2$ .

В молекуле  $BF_3$  реализуется другой тип гибридизации. При взаимодействии атомов фтора с атомами бора, имеющего в невозбужденном состоянии электронную конфигурацию  $2s^2 2p^1$ , происходит 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.

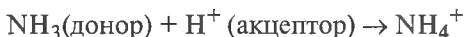
### 3.2.4. МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

Образование ковалентной связи может осуществляться по двум механизмам — обменному 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 и донором и акцептором электронной пары.

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

### 3.2.5. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Методом валентных связей не удается объяснить природу некоторых химических связей, например для 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 в рамках *метода молекулярных орбиталей*, сокращенное обозначение — метод 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 объему про-

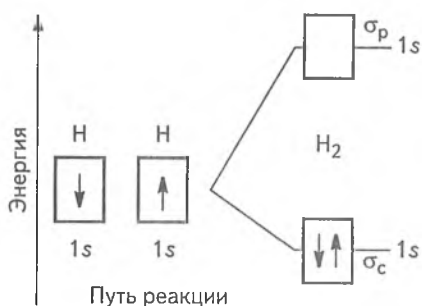


Рис. 3.2. Схема уровней энергии и заселенность атомных и молекулярных 1s орбиталей водорода:

$\sigma_c$  и  $\sigma_p$  — связывающая и разрыхляющая 1s орбитали молекулы  $H_2$

странства с 95 %-й 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 заселенность связывающих орбиталей выше заселенности разрыхляющих.

Пример. Молекула  $H_2$  (см. рис. 3.2) и ион  $He_2^+$  существуют, а молекула  $He_2$  — нет, так как в по-

следнем случае заселенности связывающих и разрыхляющих орбиталей одинаковы.

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

### 3.3. ИОННАЯ СВЯЗЬ

Ионная связь является предельным случаем полярной ковалентной связи, 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  $NaCl$ .

#### 3.3.1. 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 анионов  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$  энергетически невыгодно. Многозарядные сложные анионы, напри-

мер  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , 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 возрастает степень ковалентности связи, понижается диссоциация соединений на ионы в водной среде. Например, поляризующее действие иона  $\text{Hg}^{2+}$  существенно больше, чем  $\text{Ba}^{2+}$ , что обуславливает слабую диссоциацию на ионы соединения  $\text{HgCl}_2$  относительно  $\text{BaCl}_2$ .

### 3.3.2. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ ИОНОВ

Ионы имеют важное 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  $\text{Na}^+$  и хлора  $\text{Cl}^-$  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. Например, различие свойств катионов натрия  $\text{Na}^+$  и калия  $\text{K}^+$  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. Дифференциация характеристик ионов связана с высокой структурированностью и организованностью организма животных.

### 3.4. МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Металлическая связь существует в кристаллах и расплавах металлов.

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*.

### 3.5. 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 (фтор, хлор, кислород, азот). За счет разности электроотрицательностей атомов, образующих молекулу, она представляет собой диполь. Диполи двух или нескольких полярных молекул взаимодействуют друг с другом, образуя *водородные связи*, которые в формулах указываются тремя точками, например  $\text{H-F} \cdots \text{H-F}$ .

Водородная связь может быть как межмолекулярной, например  $\text{H}_2\text{O}$  и многие органические соединения, 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 важное значение для жизнедеятельности живого организма.

К числу слабых, 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 %.



---

## Глава 4

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

●

### 4.1. ПРЕДМЕТ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

*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.

### 4.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Макроскопическое тело или совокупность тел, которые могут энергетически взаимодействовать с другими телами и обмениваться с ними веществом, называется *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 на *гомогенные* и *гетерогенные*, а по возможности обмена системы с окружающей средой веществом и энергией — на *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 относятся размер (объем), температура, плотность, давление, цвет, наличие магнитного, электрического или гравитационного полей и др.

Система называется *гетерогенной*, если она 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.

#### 4.3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

Величины, которыми характеризуется состояние термодинамической системы, называются *термодинамическими параметрами*. Термодинамическим параметром может быть любое свойство системы. К основным *параметрам состояния*, которые можно непосредственно измерить, относятся 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 массы или объема вещества, называются *экстенсивными*, например внутренняя энергия, энтропия, энтальпия. Значение экстенсивного свойства системы равно сумме значений этого свойства отдельных ее частей. Параметры, которые не зависят от массы или объема вещества, называются *интенсивными*, например температура, давление, плотность, концентрация, молярный (удельный) объем и другие молярные или удельные величины.

*Давлением* называется величина, равная силе, действующей по нормали на единицу площади поверхности. Давление  $p$  характеризует взаимодействие системы с внешней средой. Единица давления в сис-

теме 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  $\Delta T$ , то система переходит в состояние термического равновесия за счет перехода теплоты от более нагретого тела к менее нагретому.

#### 4.4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

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

Процессы классифицируют на *обратимые* и *необратимые*, *равновесные* и *неравновесные*, по условиям проведения различают процессы: протекающие при постоянной температуре — *изотермические*, при постоянном давлении — *изобарные*, при постоянном объеме — *изохорные*.

*Термодинамически обратимым* является процесс, после совершения 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.

#### 4.5. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

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 це-

лом; 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, лучистой энергии, гравитационной энергии (тяготение 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  $\Delta U$  равно разности значений внутренней энергии системы в конечном  $U_2$  и начальном  $U_1$  состояниях системы

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (4.1)$$

Внутренняя энергия 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 означает отсутствие термического равновесия между системой и внешней средой. При поглощении теплоты энергия системы возрастает и протекает *эндотермический процесс*. При выделении теплоты энергия системы уменьшается — совершается *экзотермический процесс*. 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 давление, и экстенсивного, например объем, свойств системы. Работа, совершаемая системой против внешних сил (расширение, диссоциация вещества, увеличение площади свободной поверхности и т. д.), является положительной величи-

ной. Она производится за счет убыли внутренней энергии системы). Работа, производимая внешними силами, имеет отрицательный знак.

**Энтальпия системы.** *Энтальпией  $H$  системы* называется величина, равная сумме внутренней энергии и произведения объема на давление

$$H = U + p \cdot V \quad (4.2)$$

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.

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 + p_2 \cdot V_2) - (U_1 + p_1 \cdot V_1) \quad (4.3)$$

где 1 и 2 — начальное и конечное состояние системы.

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

## 4.6. ТЕРМОХИМИЯ

### 4.6.1. ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ

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

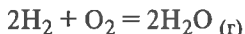
В условиях *постоянного давления* тепловой эффект химической реакции  $Q$  численно равен изменению энтальпии системы  $\Delta H$ .

Уравнение химической реакции, в котором указывается тепловой эффект химической реакции  $Q$  или изменение энтальпии системы  $\Delta H$ , называется *термохимическим*.

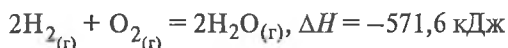
Тепловой эффект реакции может выражаться в килоджоулях (кДж), килокалориях (ккал). Соотношение этих величин таково: 1 кал = 4,184 Дж.

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

Пример. Химическая реакция окисления водорода является экзотермической.



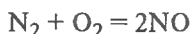
При постоянном давлении тепловой эффект реакции  $Q = -571,6$  кДж. Термохимическое уравнение реакции записывается так:



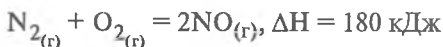
В процессе эндотермической реакции энтальпия системы повышается  $\Delta H > 0$ , тепловой эффект реакции положителен, т. е.  $Q > 0$ . Для повышения энтальпии системы требуется энергия, которая восполняется

за счет теплоты процессов, протекающих в системе и окружающей среде. В результате происходит охлаждение системы и окружающей среды.

Пр и м е р. Химическая реакция окисления азота является эндотермической.

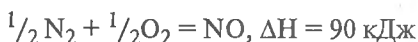


При постоянном давлении тепловой эффект реакции  $Q = 180$  кДж. Термохимическое уравнение этой реакции имеет вид:



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

Пр и м е р. Теплота образования оксида азота по реакции при постоянном давлении имеет положительное значение, равное 90 кДж/моль.



В справочной литературе приводятся таблицы числовых значений изменения энтальпии системы при получении 1 моль вещества из простых веществ. По этим значениям можно рассчитать изменение энтальпии системы в реакции.

Изменение энтальпии системы зависит от условий проведения химической реакции (температуры и давления). Приводимые в справочниках термодинамические величины  $\Delta H^\circ_{298}$  отнесены к стандартным условиям:  $T = 298,15 \text{ К}$  ( $25^\circ \text{C}$ ) и  $p = 1 \text{ атм}$  ( $101,3 \text{ кПа}$ ).

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, происходящее при сгорании 1 моль вещества. Стандартные значения  $\Delta H_{\text{сг}}$  приведены в химических справочниках.

#### 4.6.2. ЗАКОН ГЕССА

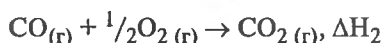
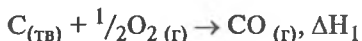
Часто из одних исходных веществ можно получить другое вещество несколькими способами. Зависит или не зависит теплота образования вещества от способа его получения? На этот вопрос ответил в 1840 г. русский ученый Г. И. Гесс.

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

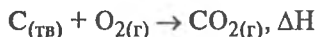
Для реакций, протекающих при постоянном давлении, тепловой эффект равен изменению энтальпии химической системы в результате протекания реакции.

Рассмотрим изменение энтальпии системы на примере получения оксида углерода (IV) из углерода в твердом состоянии  $C_{(тв)}$  и газообразного кислорода  $O_{2(г)}$  по двум способам.

Первый способ получения  $CO_2$  осуществляется по двум реакциям соответственно с изменением энтальпии системы на величину  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$ :



Второй способ получения  $CO_2$  основан на одной реакции с изменением энтальпии системы на величину  $\Delta H$ .



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  $\Delta H^\circ_1 = -110,50$  кДж;  $\Delta H^\circ_2 = -283,01$  кДж;  $\Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 = -393,51$  кДж; для второго способа  $\Delta H^\circ = -393,51$  кДж.

Закон Гесса является законом сохранения энергии в химических реакциях. Он справедлив не только в случае химических реакций, но и для всех процессов, которые сопровождаются тепловыми эффектами: фазовые превращения, растворение, сорбция (поглощение) и т. д. Этот закон используется для расчетов 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 расчетах по закону Гесса необходимо учитывать агрегатные состояния веществ и условия проведения реакций.

Из закона Гесса следует, что изменение энтальпии системы в химической реакции  $\Delta H$  равно разности между суммарным значением энтальпии продуктов реакции  $\Delta H_2$  и суммарным значением энтальпии исходных веществ  $\Delta H_1$

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

При расчетах суммарных значений энтальпии 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  $\Delta H$  химических реакций обычно используют стандартные значения теплоты образования веществ  $\Delta H^\circ_{298}$ .

## 4.7. ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

### 4.7.1. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Как отмечалось выше, процессы выделения и поглощения теплоты  $Q$  системой связаны с отсутствием термического равновесия между системой и внешней средой. В процессе установления равновесия изменяется внутренняя энергия системы на величину  $\Delta U$  и производится работа  $W$ . *Первый закон термодинамики* устанавливает связь между этими величинами.

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

$$Q = \Delta U + W \quad (4.4)$$

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 (4.4) с учетом формулы (4.3) можно представить в виде

$$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V = \Delta H, \quad (4.5)$$

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 (4.5), получаем:

$$p \cdot \Delta V = -\Delta U \quad (4.6)$$

Откуда следует, что работа производится за счет убыли внутренней энергии системы.

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

Подставив это значение в (4.5), получаем:

$$Q_V = \Delta U \quad (4.7)$$

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



#### 4.7.2. 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:

$$dS = \delta Q/T \quad (4.8)$$

Определение энтропии и формулу (4.8) дал немецкий физик Р. Ю. Клаузиус в 1865 г.

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  $\Delta S$  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 на столько же уменьшается.

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).

Уравнение (4.8) представляет собой аналитическое выражение второго закона термодинамики.

Если первый закон термодинамики устанавливает количественное соотношение различных форм энергии при протекании процесса, то второй закон термодинамики определит 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 тела менее нагретого к телу 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:

$$\Delta S \geq 0 \text{ (неравенство Клаузиуса)} \quad (4.9)$$

Равенство  $\Delta S = 0$  справедливо только для идеальной обратимой системы, которая, будучи переведенной 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.

Статистический характер энтропии и второго закона термодинамики. Из соотношения Клаузиуса (4.8) и формулировки второго закона термодинамики (4.9) трудно уяснить физический смысл энтропии. Interpretation 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*

$$S = k \cdot \ln P + \text{const}, \quad (4.10)$$

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 ее частиц по координатам и скоростям, соответствующих данному термодинамическому состоянию. Величина  $P$  есть целое положительное число, не меньше единицы,  $P \geq 1$ .

Из уравнения (4.10) следует, что энтропия — это мера вероятности состояния системы, мера разупорядоченности системы.

Изменение энтропии системы при протекании процесса связано с изменением термодинамической вероятности состояния системы соотношением:

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

Термодинамическая вероятность состояния изолированной системы в случае обратимых процессов остается 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. 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, повышая энтропию окружающей среды.

#### 4.7.3. 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.*

#### 4.8. 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*, описывающей термодинамическое поведение системы при постоянном объеме, получается путем объединения первого и второго законов термодинамики.

Соотношение (4.8), подобно неравенству Клаузиуса (4.9), может быть представлено в общем виде

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

которое можно преобразовать:

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

Объединив полученное выражение с первым законом термодинамики (4.4), получаем

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

Отсюда следует формула для элементарной работы процесса

$$\delta W \leq -d(U - T \cdot S) - S \cdot dT \quad (4.11)$$

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

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 постоянных температуре и объеме.

**Энергия Гиббса.** Для изобарных процессов ( $p = \text{const}$ ) соотношение (4.11) имеет вид

$$\delta W' \leq -d(H - T \cdot S) - S \cdot dT \quad (4.12)$$

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

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

$$\delta W' \leq -dG; W' \leq -\Delta G; W' \leq -(G_2 - G_1) \quad (4.13)$$

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

Из соотношений (4.13) 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.

#### 4.9. 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

$$G = H - T \cdot S \quad (4.14)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (4.15)$$

В общем случае изменение свободной энергии  $\Delta G$  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. 4.1).

Для изолированной системы, которая не находится в состоянии термодинамического равновесия, при постоянных значениях давления и температуры справедливо соотношение

$$\Delta G = -W' \quad (4.16)$$

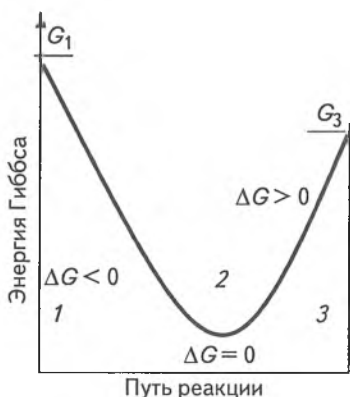


Рис. 4.1. Изменение энергии Гиббса ( $G$ ) в зависимости от пути химической реакции в изолированной системе при изобарно-изотермическом процессе ( $p, T = \text{const}$ ):

1 — исходное состояние реагирующих веществ; 2 — равновесное состояние; 3 — продукты реакции

Величина  $-\Delta G$  является движущей силой химического процесса. На участке пути 1—2 (см. рис. 4.1) 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 энергии Гиббса имеет положительное значение,  $\Delta G > 0$ . Равновесным состоянием системы (2,  $\Delta G = 0$ ) является смесь реагирующих веществ и продуктов реакции.

Величина  $\Delta G$  состоит из двух факторов (см. формулу 4.15): энтальпийного  $\Delta H$  и энтропийного  $T \cdot \Delta S$ . Большим отрицательным значениям  $\Delta H$  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 состоя-

нию системы движущая сила процесса  $-\Delta G$  уменьшается. В равновесном состоянии  $\Delta G = 0$ .

Большие отрицательные значения  $\Delta H$  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  $\Delta H > 0$ . Для реакций, протекающих между чистыми кристаллическими и жидкими веществами, разность между  $\Delta H$  и  $\Delta G$  невелика, а изменение ее по мере изменения температуры в области низких температур незначительно.

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 можно вывести из состояния равновесия, 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. Запасы свободной энергии создаются путем синтеза соединений, содержа-

щих 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) кислота. 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  $\Delta G = 0$ .

## Глава 5

# ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. ХИМИЧЕСКИЕ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

### 5.1. 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. Однородная часть системы, обладающая одинаковыми химическими и физическими свойствами, отделенная от других частей системы поверхностью раздела, называется *фазой*. Например, лед, вода и пар в колбе образуют трехфазную систему. Однофазная система называется *гомогенной*, двух (и более) фазная система называется *гетерогенной*.

### 5.2. 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  $\Delta C$  от значения  $C_1$  в момент времени  $t_1$  до значения  $C_2$  в момент времени  $t_2$  к промежутку времени  $\Delta t$ , за которое это изменение произошло.

$$\bar{v} = -\Delta C / \Delta t. \quad (5.1)$$

Знак «—» в расчетной формуле необходим, поскольку скорость реакции всегда имеет положительное значение, так как концентрация исходного вещества  $C$  уменьшается в ходе реакции (рис. 5.1) 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

$$v = -dC/dt \quad (5.2)$$



Концентрация  $C$  измеряется в моль/л, а время в секундах, минутах и других единицах.

Например, если за 2 мин концентрация одного из исходных веществ уменьшилась на 0,6 моль/л, то средняя скорость реакции будет равна  $\bar{v} = 0,6/2 = 0,3$  моль/(л · мин).

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, являющийся *основным законом химической кинетики*.

*Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.*

Для гомогенной реакции



математическое выражение закона действия масс имеет вид

$$v = k \cdot [A] \cdot [B], \quad (5.3)$$

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  $b$ ):

$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \quad (5.4)$$

Формулу (5.4) 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*

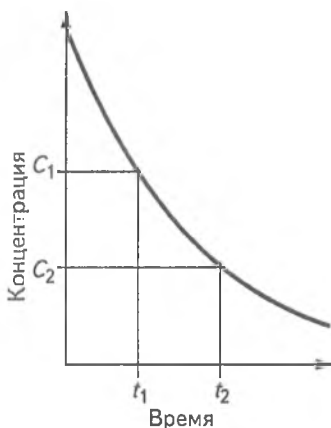


Рис. 5.1. Зависимость концентрации реагирующего вещества от времени

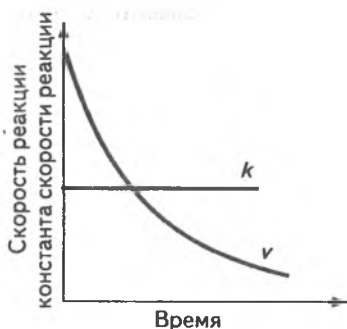
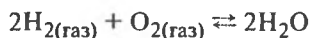


Рис. 5.2. Зависимость скорости  $v$  и константы скорости реакции  $k$  от времени

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. 5.2), но зависит от температуры. В справочной литературе приводятся таблицы значений констант скоростей химических реакций при определенных температурах.

Пример. Давление возросло в четыре раза. Требуется найти изменение скорости прямой реакции



Решение. Реакция гомогенная. Согласно закону действия масс записываем:

$$v = k \cdot [\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

$$v/v_0 = ([\text{H}_2]/[\text{H}_2]_0)^2 \cdot ([\text{O}_2]/[\text{O}_2]_0) = [4/1]^2 \cdot [4/1] = 4^2 \cdot 4 = 64$$

Скорость реакции возросла в 64 раза.

Показатели степени ( $a$ ,  $b$ ) в формуле (5.4) называются *порядком реакции по веществу* ( $a$  — по веществу А,  $b$  — по веществу В); сумма ( $a + b$ ) — *общий порядок реакции*.

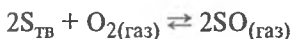
Порядок реакции — один из признаков, по которому классифицируют реакции в химической кинетике. Другим кинетическим признаком является *молекулярность реакции*. Молекулярность реакции определяется числом молекул, взаимодействующих друг с другом в элементарном акте химической реакции. Как правило, молекулярность 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 трехмолекулярные реакции. В сложном многостадийном химическом процессе скорость реакции лимитируется медленной стадией. В этом случае порядок реакции обычно не совпадает с ее 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 четыре раза?

**Решение.** Реакция гетерогенная. Концентрацию вещества, находящегося в твердой фазе, и поверхность раздела фаз учтем 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 исходного газообразного вещества  $[\text{O}_2]_0$  равна 1. При повышении давления в четыре раза концентрация реагирующего газообразного вещества увеличивается в четыре раза. Тогда отношение скоростей реакции составит

$$v/v_0 = ([\text{O}_2]/[\text{O}_2]_0) = (4/1) = 4$$

Скорость реакции возросла в четыре раза.

В условиях внутренней среды организма дисперсность твердой фазы может влиять как на скорость реакции, так и на состав продуктов реакции. В связи с этим степень дисперсности твердой фазы является 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.

### 5.3. 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 известно как *правило Вант-Гоффа*:

$$v_{T_2} = (v_{T_1}) \cdot \gamma^{(T_2 - T_1)/10} \quad (5.5)$$

где  $v_{T_1}$  и  $v_{T_2}$  — скорости химической реакции при температурах  $T_1$  и  $T_2$ . Температурный коэффициент скорости реакции  $\gamma$  находят из соотношения  $\gamma = k_{(T+10)}/k_T$ , в котором  $k_T$  и  $k_{(T+10)}$  — константы скорости реакции при температурах  $T$  и  $T+10$ .

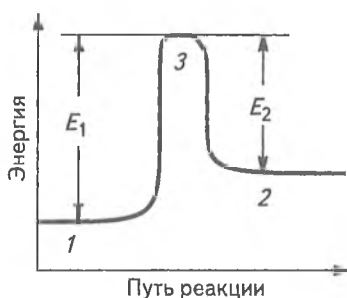


Рис. 5.3. Потенциальные барьеры прямой ( $E_1$ ) и обратной ( $E_2$ ) реакций: 1 — исходное состояние реагирующих веществ, 2 — продукты реакции, 3 — активированное состояние

Более точную температурную зависимость константы скорости  $k$  выражает уравнение Аррениуса

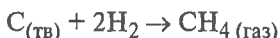
$$k = A \cdot e^{-E/(R \cdot T)}, \quad (5.5)$$

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 проходят через потенциальный (энергетический) барьер, препятствующий переходу исходных веществ в конечное состояние (рис. 5.3). Потенциальный барьер имеется как для прямой реакции  $E_1$ , так и для обратной  $E_2$ .

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  $H_2$ )  $2H_2 \rightarrow 4H$   $2E_{дисс}$

Сублимация  $C_{(тв)} \rightarrow C_{(газ)}$  Теплота сублимации  $L$

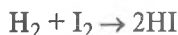
Гибридизация атомных орбиталей углерода  $[s^2p^2] \rightarrow [sp^3]$   $E_{гипр}$

Возбуждение гибридных орбиталей углерода  $E_{возб}$

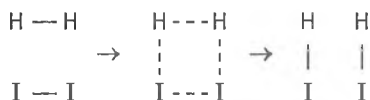
Активными частицами могут быть как молекулы, так и их фрагменты (ионы — частицы, имеющие электрический заряд, и радикалы — частицы, имеющие неспаренные электроны). Тип активных частиц определяет механизм химической реакции: ионный, радикальный; цепной и разветвленно-цепной (при воспроизводстве активных частиц в процессе взаимодействия).

Другая теория химической кинетики — теория переходного состояния рассматривает процесс перехода химической системы из начального состояния (реагенты) в конечное (продукты) через потенциальный барьер. Ее авторы считают, что при достижении вершины потенциального барьера реагирующие вещества образуют активированный комплекс (см. рис. 5.3), 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.

П р и м е р. Протекает реакция



Процесс перехода реагирующих молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  в частицы продуктов реакции можно представить в виде схемы:



При столкновении молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  ослабевают внутримолекулярные связи  $\text{H}-\text{H}$  и  $\text{I}-\text{I}$  и образуется неустойчивый комплекс из четырех атомов. Образованию этого комплекса соответствует вершина потенциального барьера. Затем этот комплекс разрывается с образованием двух новых молекул  $\text{HI}$ .

## 5.4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химические реакции могут быть *необратимыми* и *обратимыми*. *Необратимыми* реакциями 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.

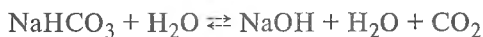
П р и м е р. Химическая реакция



протекает необратимо с образованием газообразного продукта  $\text{AsH}_3$ , который удаляется из системы.

*Обратимыми* называются реакции, которые протекают как в прямом, так и в обратном направлении. В уравнениях реакций на обратимость процесса указывают стрелками, направленными вправо и влево.

П р и м е р. Взаимодействие гидрокарбоната натрия с водой



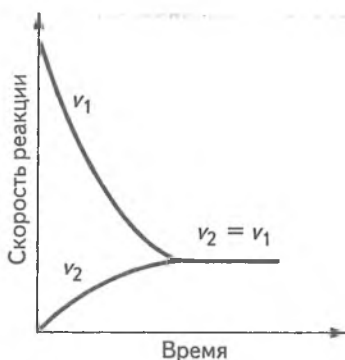
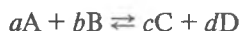


Рис. 5.4. Зависимость скорости прямой  $v_1$  и обратной  $v_2$  химической реакции от времени взаимодействия реагирующих веществ

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. 5.4)

$$v_1 = k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

постепенно снижается. Концентрации продуктов ( $[C]$ ,  $[D]$ ) увеличиваются. Соответственно скорость обратной реакции  $v_2$

$$v_2 = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

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*:

$$K = k_1/k_2 \quad (5.6)$$

Если реакция протекает при постоянном давлении, константа равновесия обозначается  $K_p$ .

Концентрации исходных веществ и продуктов реакции, соответствующие установившемуся химическому равновесию, называются *равновесными*.

Формула (5.6) также является математическим выражением закона действия масс.

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 энергии Гиббса для гомогенной реакции в общем случае имеет вид

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln \left[ \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \right], \quad (5.8)$$

где  $\Delta G^\circ$  — изменение стандартной свободной энергии, равное изменению свободной энергии системы при взаимодействии каждого из реагентов ( $a$  молей А и  $b$  молей В) с образованием каждого из продуктов ( $c$  молей С и  $d$  молей D) при стандартных условиях.

Поскольку в состоянии химического равновесия концентрации веществ являются равновесными и  $\Delta G = 0$ , то

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_p \quad (5.9)$$

Значения  $\Delta G^\circ$  приводятся в справочной литературе. По величине  $\Delta G^\circ$  можно оценить возможность протекания реакции. В условиях гомеостаза  $T = 310$  К,  $\Delta G^\circ \approx -6 \cdot \lg K_p$ , кДж/моль. При  $K_p = 1$  имеем  $\Delta G^\circ = 0$ ; значению  $K_p = 10$  соответствует  $\Delta G^\circ = -6$  кДж/моль.

Константа равновесия является функцией изменения стандартной энергии Гиббса в реакции

$$\ln K_p = -\Delta G^\circ / (RT) \quad (5.10)$$

Температурная зависимость константы равновесия  $d(\ln K_p)/dT$  связана со стандартной энтальпией  $\Delta H^\circ$  соотношением:

$$d(\ln K_p)/dT = \Delta H^\circ / (RT^2). \quad (5.11)$$

Формула (5.11) называется *изобарой Вант-Гоффа*.

## 5.5. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

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. Равновесия между фазами, которые устанавливаются при фазовых переходах компонентов гетерогенной системы без изменения их химического состава, называются *фазовыми*. Пар, находящийся в равновесии с жидкостью или твердой фазой, называется *насыщенным*, или *равновесным*. Температурная зависимость давления насыщенного пара жидкости  $P$  связана с энтальпией парообразования  $\Delta H^\circ$  уравнением Клаузиуса—Клапейрона:

$$d(\ln p/p_0)/dT = \Delta H^\circ / (RT^2), \quad (5.12)$$

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 с числом фаз  $\Phi$  и числом компонентов системы  $K$ , называется *правилом фаз Гиббса*:

$$C = K - \Phi + 2 \quad (5.13)$$

Уравнение (5.13) учитывает влияние только двух внешних факторов — температуры и давления — на равновесие системы, в которой отсутствуют химические взаимодействия.

### 5.6. СМЕЩЕНИЕ РАВНОВЕСИЙ

Химические и фазовые равновесия являются динамическими. При изменении внешних условий положения 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.

### 5.7. 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  $AK$  связано с одним из реагентов. Возможна и другая схема процесса катализа, когда осуществляются сильное взаимодействие катализатора с активированным комплексом и слабое с исходными реагентами и продуктами реакции. Такое взаимодействие катализатора приводит к снижению энергии активации (рис. 5.5) и к увеличению скорости реакции.

При катализе положение химического равновесия не смещается, а только ускоряется достижение системой равновесного состояния. Из рис. 5.5 следует, что катализатор уменьшает потенциальный барьер 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  $S$ ,  $E$  и  $ES$  соотношением  $[ES] = K \cdot [E] \cdot [S]$ . Скорость образования продуктов реакции ( $v$ ) пропорциональна концентрации комплекса  $ES$ :

$$v = k \cdot [ES] = k \cdot K \cdot [E] \cdot [S], \quad (5.15)$$

где  $k$  — константа скорости реакции.

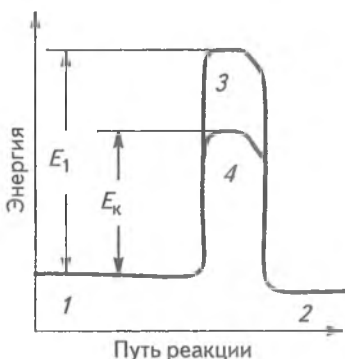


Рис. 5.5. Потенциальные барьеры прямой реакции без катализатора  $E_1$  и с катализатором  $E_k$ : 1 — исходное состояние реагирующих веществ; 2 — продукты реакции; 3 и 4 — активированное состояние без катализатора и с катализатором, соответственно

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  $10^6$  раз больше скорости неферментативного процесса, протекающего в присутствии кислоты или щелочи.

## Глава 6

### АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О РАСТВОРАХ. РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ



#### 6.1. АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Состояния одного и того же вещества, переходы между которыми сопровождаются скачкообразными изменениями объема и физических 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.

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

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

$$pV = n \cdot RT, \quad (6.1)$$

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.

Переход твердого вещества в жидкое состояние называется *плавлением*, обратный процесс — *кристаллизацией*. Температура, при которой сосуществуют три фазы вещества (твердая, жидкая и газообразная), называется *тройной точкой*.

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

Его выражение для процесса плавления приведено ниже:

$$d(\ln T_{\text{пл}})/dp = (V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}})/\Delta H_{\text{пл}} \quad (6.2)$$

При рассмотрении плавления производная  $\frac{d(\ln T)}{dp}$  характеризует влияние внешнего давления на температуру перехода. При плавлении энтальпия  $\Delta H_{\text{пл}} > 0$ , а объем может как увеличиваться, так и уменьшаться. Вещества, для которых  $\Delta V < 0$ , немногочисленны. Для них  $\frac{d(\ln T)}{dp} < 0$ ,

т. е. при увеличении давления температура плавления понижается. К таким веществам относится вода. Вот почему лед и снег плавятся под давлением копыт животных, полозьев саней, коньков фигуристов.

Жидкостям свойственны текучесть, поверхностное натяжение  $\sigma$ , 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 важное значение для жизнедеятельности живого организма.

Структуру жидких и твердых тел исследуют методами рентгеноструктурного анализа.

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

Твердые тела имеют более упорядоченную структуру, чем жидкости, они обладают способностью сохранять объем и форму. Различают *кристаллические* и *аморфные* твердые тела.

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

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

Кристаллическую решетку металлов образуют положительные ионы 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 области низких температур в кристаллах могут образовываться домены (области размером  $\approx 10^{-7} - 10^{-4}$  м) и другие структуры, с которыми связаны явления ферро- и антиферромагнетизма, сегнето- и пьезоэлектричества, сверхпроводимости.

Аморфные твердые тела, например стекло, 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 (текучестью), так и твердого тела (анизотропией свойств). Водные растворы полипептидов, липидов, белков, ДНК образуют жидкие кристаллы в определенном интервале концентраций.

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 образуются в результате деятельности костеобразующих клеток. Клетки в тканях органов и сами клетки имеют вполне определенную 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 твердые вещества. Важным параметром является чистота препарата. Примеси попадают вследствие соосаждения и адсорбции при получении препаратов. Препараты очищают *перекристаллизацией*.

## 6.2. ПОНЯТИЕ О РАСТВОРАХ

*Растворами* называются многокомпонентные гомогенные системы, состоящие из растворителя, растворенного вещества и продуктов их взаимодействия. Растворы могут быть твердыми, жидкими и газовыми. Наибольший интерес в ветеринарной практике представляют жидкие, преимущественно водные, растворы.

Существуют физическая и химическая точки зрения на природу растворов. Обе они объединяются в физико-химическую теорию растворов. С физической точки зрения процесс растворения заключается в диффузии растворенного вещества в растворителе. Чтобы вещество могло раствориться, должна быть разрушена его структура, а затем образующиеся ионы, атомы или молекулы (в зависимости от строения вещества) распределяются между молекулами растворителя. Иную точку зрения выдвинул Д. И. Менделеев. Он доказал, что процесс растворения имеет и химическую природу, что подтверждают три признака химической реакции, обнаруживаемые при растворении: тепловые эффекты, изменение объема 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 многих веществ. Теплота выделяется при растворении таких веществ, как  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Отсюда следует правило: при растворении серную кислоту нужно приливать к воде, так как плотность кислоты больше плотности воды и выделение теплоты будет происходить на дне сосуда, а не на поверхности жидкости. В противном случае будет наблюдаться разбрызгивание. При растворении нитратов ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ) происходит понижение температуры раствора.

Образование большинства растворов сопровождается изменением объема системы. Например, при растворении спирта в воде наблюдается уменьшение объема из-за уплотнения структуры раствора. Это уплотнение небольшое (0,2 %), но все же оно имеется.

Наиболее ярким признаком химической реакции является изменение окраски системы при образовании раствора. Так, кристаллическая соль  $\text{CuSO}_4$  — бесцветное вещество, а ее раствор в воде имеет голубую окраску. Это указывает на то, что молекулы  $\text{CuSO}_4$  взаимодействуют с молекулами воды (гидратируются) с образованием окрашенных гидратов  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Это соединение 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.

### 6.3. РАСТВОРЫ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

В рассмотренных в предыдущем разделе растворах частицы растворенного вещества раздроблены до молекулярных размеров. Это гомогенные системы, и они весьма устойчивые. Такие системы называются *истинными растворами* и 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, распределенного в среде другого вещества, имеют размеры больше молекулярных. Такие системы являются гетерогенными. Они могут расслаиваться и при одностороннем освещении кажутся мутными вследствие рассеяния частицами света (эффект Тиндала). 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.

## 6.4. ТИПЫ РАСТВОРОВ

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

*Насыщенным* называется раствор, находящийся в динамическом равновесии с избытком растворяемого твердого 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, т. е. — 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  $\Delta H$  — изменение энтальпии системы в процессе растворения, в условиях насыщенного раствора  $\Delta H > 0$ ;  $\Delta S$  — изменение энтропии). Величины  $\Delta H$  и  $\Delta S$  связаны со структурой раствора и исходных, чистых, веществ. Энтропия при образовании раствора возрастает вследствие распределения частиц растворенного вещества и продуктов их взаимодействия с частицами растворителя. Это приводит к тому, что в условиях насыщенного раствора величина  $(-T \cdot \Delta S)$  компенсирует изменение энтальпии в процессе растворения  $\Delta H$ .

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 растворенного вещества, соответствующая насыщенному раствору, называется *растворимостью*. Растворимость вещества выражается в единицах концентрации. *Коэффициент растворимости* показывает, сколько грамм вещества растворяется в 100 граммах

воды при данных условиях. Растворимость зависит от температуры. Ее значения для разных веществ приводятся в справочниках.

*Ненасыщенным* называется такой раствор, содержание растворенного вещества в котором ниже растворимости этого вещества при данных условиях. Ненасыщенные растворы стабильнее насыщенных, 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.

## 6.5. 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  $\omega$  — отношение массы растворенного вещества  $m$  к массе раствора  $m_p$

$$\omega = m/m_p \quad (6.5)$$

*Массовый процент* растворенного вещества  $C$  — массовая доля, выраженная в процентах — показывает, сколько грамм вещества содержится в 100 г раствора

$$C = (m/m_p) \cdot 100, \% \quad (6.6)$$

*Молярная доля*  $N$  — отношение количества вещества, т. е. числа молей растворенного вещества  $n_2$  к суммарному количеству растворенного вещества и растворителя  $n_1$ :

молярная (молярная) доля растворенного вещества

$$N_2 = n_2/(n_1 + n_2) \quad (6.7)$$

молярная (молярная) доля растворителя

$$N_1 = n_1/(n_1 + n_2) \quad (6.8)$$



Напомним, что число молей вещества  $n$  находится делением массы вещества  $m$  на его молярную массу  $M$

$$n = m/M \text{ (моль)} \quad (6.9)$$

Доли растворенного вещества выражают в долях единицы или в процентах.

В аналитической практике используются также моляльная концентрация и нормальная, или эквивалентная, концентрация.

*Моляльная концентрация*  $C_m$  показывает, сколько молей растворенного вещества содержится в 1 кг растворителя

$$C_m = n/m' = m/(M \cdot m') \text{ (моль/кг)}, \quad (6.10)$$

где  $m'$  — масса растворителя в кг.

*Нормальная концентрация*  $C_N$  показывает, сколько эквивалентных масс растворенного вещества ( $m/\Theta$ ) содержится в 1 литре раствора

$$C_N = m/(\Theta \cdot V_p) \text{ (моль/л)} \quad (6.11)$$

где  $\Theta$  — эквивалентная масса растворенного вещества, при приготовлении раствора кислоты эквивалентную массу находят по формуле

$$\Theta = M/(\text{чис}N), \quad (6.12)$$

где  $\text{чис}N$  — основность кислоты (число катионов водорода в формуле кислоты);

в случае приготовления раствора основания

$$\Theta = M/(\text{чис}OH), \quad (6.13)$$

где  $\text{чис}OH$  — 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  $M$ . Например, раствор в воде хлорида натрия с молярной концентрацией  $C_{NaCl} = 1,25$  моль/л — это 1,25  $M$  раствор хлорида натрия; 1,25  $M$  читается как 1,25-молярный.

*Нормальность* — это безразмерная величина, численно равная нормальной концентрации. Обозначается символом  $N$ .

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

*Титр* раствора  $T$  показывает массу растворенного вещества в одном миллилитре раствора

$$T = m/v_p \text{ (г/мл)} \quad (6.14)$$

Титр раствора связан с нормальной концентрацией соотношением

$$T = \Theta \cdot C_N/1000 \quad (6.15)$$

Методики экспериментального определения содержания (титра, концентрации) растворенного 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 прибавляют медленно 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.

$$(C_n)_1 \cdot V_1 = (C_n)_2 \cdot V_2$$

где  $V_1$  — объем раствора определяемого вещества,  $V_2$  — раствор 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, сокращенно м —  $10^{-3}$ ; микро, мк —  $10^{-6}$ , нано-, н —  $10^{-9}$ ; пико, п —  $10^{-12}$ .

Так, массовая доля может выражаться в мкг/г; молярная концентрация — в ммоль/л, мкмоль/л, нмоль/л, пмоль/л; титр — в мг/мл, мкг/мл, нг/мл.

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

## 6.6. РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Целый ряд свойств растворов веществ, которые не образуют в растворе ионов — *неэлектролиты*, 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 важное значение в жизнедеятельности живого организма. Остановимся на некоторых из них.

### 6.6.1. 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 на-

блюдают постепенное исчезновение границы раздела между жидкостями. При этом происходит 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 растворенного вещества и напоминает идеальный газ. Сходство с идеальным газом проявляется в свойствах разбавленных растворов.

Для исследования осмоса воспользуемся устройством, схема которого приведена на рис. 6.1.

Сосуд 1 с полупроницаемой мембраной в нижней части заполним разбавленным раствором сахара и поместим его в сосуд 2 с водой таким образом, чтобы плоскости поверхности 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.

То противодействие, 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.

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

$$P_{\text{осм}} = C_M \cdot R \cdot T$$

где  $C_M$  — концентрация неэлектролита;  $T$  — температура, К;  $R = 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$  — газовая постоянная.

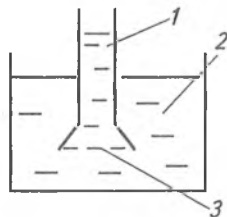


Рис. 6.1. Схема устройства для исследования осмоса:

1 — сосуд с раствором; 2 — сосуд с растворителем ( $\text{H}_2\text{O}$ ); 3 — полупроницаемая мембрана

Молярную концентрацию можно представить в виде  $C_M = m/(M \cdot V_p)$ , где  $m$  и  $M$  — масса и молярная масса растворенного вещества,  $V_p$  — объем 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.

#### 6.6.2. 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  $p$ .

Французский ученый Ф. Рауль в 1883 году 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.

### 6.6.3. 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  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а замерзает при  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Иначе ведут себя растворы. Раствор кипит при более высокой температуре, чем растворитель, а замерзает при более низкой температуре.

Рассмотрим диаграмму состояния воды и водного пара раствора нелетучего компонента (рис. 6.2).

Точка  $C_1$  на диаграмме соответствует тройной точке воды ( $p = 610\text{ Па}$ ,  $t = +0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), в которой сосуществуют лед, вода (жидкость) и пар. В атмосферных условиях вода замерзает при  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  (точка  $B_1$ ). Точка  $A_1$  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 (участок  $A_1C_1$ ) для чистого растворителя.

Горизонтальная линия изобара,  $p_A$ , соответствующая атмосферному давлению, пересекает кривую для раствора в точке  $A_2$ . Как следует из диаграммы, точка кипения раствора  $A_2$  отвечает температуре ( $t_{кр}$ ), большей чем  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $t_k$ ). Таким образом, раствор кипит при более высокой температуре, чем растворитель. Увеличение концентрации ведет 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 твердой фазой. Кривая, проходящая по этим точкам, разделяет области твердого  $S$  и жидкого  $L$  состояний чистого вещества (см. рис. 6.2, кривая 1, участок  $B_1C_1$ ). Кривая 2 (участок  $B_2C_2$ ), разделяющая области твердого 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 замер-

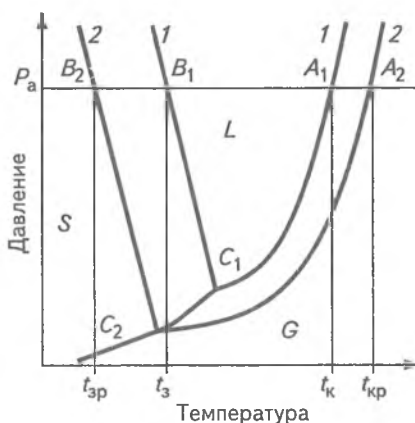
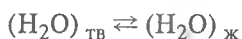


Рис. 6.2. Диаграмма состояния воды (1) и раствора нелетучего компонента (2):

$t_k, t_{кр}$  — температура кипения воды и раствора;  $t_з, t_{зр}$  — температура замерзания воды и раствора. Области:  $S$  — твердое вещество (лед);  $L$  — жидкость;  $G$  — пар

зания воды  $t_3(0^\circ\text{C})$ , вторая — температуре замерзания раствора  $t_{\text{зр}}$ . Разность  $\Delta t_3 = t_3 - t_{\text{зр}}$  называют понижением температуры замерзания раствора.

Явление понижения температуры замерзания раствора можно объяснить на основании принципа Ле Шателье. Равновесие между твердой и жидкой фазами чистого растворителя, например воды, 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.

Зависимости температуры кипения и замерзания растворов неэлектролитов от концентрации растворенного вещества экспериментально исследованы Раулем. Полученные им соотношения называются *следствиями закона Рауля*.

*Первое следствие закона Рауля*: повышение температуры кипения раствора ( $\Delta t_{\text{к}}$ ) прямо пропорционально концентрации вещества в растворе:

$$\Delta t_{\text{к}} = E \cdot C_{\text{м}},$$

где  $C_{\text{м}}$  — моляльная концентрация нелетучего неэлектролита;  $E$  — *эбулиоскопическая постоянная растворителя*, численно равная повышению температуры кипения раствора ( $E = \Delta t_{\text{к}}$ ) при единичной концентрации неэлектролита в растворе.

Для воды  $E = 0,52 \text{ (кг} \cdot \text{K)/моль}$ . При  $C_{\text{м}} = 1 \text{ моль/кг}$  водный раствор неэлектролита, например сахара, кипит при  $100,52^\circ\text{C}$ .

*Второе следствие закона Рауля*: понижение температуры замерзания раствора ( $\Delta t_3$ ) прямо пропорционально концентрации раствора:

$$\Delta t_3 = K \cdot C_{\text{м}},$$

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

Для воды  $K = 1,86 \text{ (кг} \cdot \text{K)/моль}$ . При  $C_{\text{м}} = 1 \text{ моль/кг}$  водный раствор неэлектролита, например сахара, замерзает при  $-1,86^\circ\text{C}$ .

Следствия закона Рауля используют для определения молекулярной 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.

## 6.7. РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ В ЖИДКОСТЯХ

Каждый газ, входящий в состав смеси газов, имеет свое парциальное давление  $p$ . *Парциальным давлением* компонента газовой смеси называется то давление, которое создает этот компонент, если он один зани-

мает весь объем, который имеет газовая смесь. При растворении смеси газов в жидкости каждый газ растворяется в количестве пропорционально 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 доли  $N$  в растворе (закон Генри)

$$p_i = k \cdot N, \quad (6.17)$$

где  $K$  — коэффициент пропорциональности, зависящей от температуры.

Уравнение (6.17) может быть представлено в виде

$$N = K \cdot p_i, \quad (6.18)$$

где  $N$  — мольная доля газа в насыщенном растворе,  $K$  — постоянная Генри. В этом случае (закон Генри): концентрация растворенного 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.

## Глава 7

### РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

#### 7.1. 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 растворенного 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, особенности растворов электролитов учитываются множителем  $i$ , который называется *изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа* (табл. 2).

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, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

**Математические выражения 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	$\Delta t_3 = K \cdot C_m$	$\Delta t_3 = i \cdot K \cdot C_m$



## 7.2. ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

В 1887 году 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 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 решетки.

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 положительно заряженные ионы направляются к отрицательному электроду — катоду, соответственно эти ионы называются *катионами*, а отрицательно заряженные частицы перемещаются к положительному электроду — аноду и соответственно называются *анионами*.

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

## 7.3. КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

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

$$\alpha = N_{\text{дисс}}/N$$

В зависимости от степени диссоциации все электролиты делятся на 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 хорошо растворя-

ется 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, кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , вода  $\text{H}_2\text{O}$  — слабые электролиты.

Вещества, степень электролитической диссоциации которых находится в пределах  $\alpha = 5-30\%$ , относятся к электролитам *средней силы*. Кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_3$  — электролиты средней силы.

✓ К *сильным электролитам* относятся вещества, степень электролитической диссоциации которых больше 30%. Сильными электролитами являются многие неорганические соли, некоторые кислоты, например  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ , основания, например  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

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

На самом деле в растворе существует динамическое равновесие, характеризующееся равенством скоростей процессов диссоциации  $v_1$  и ассоциации  $v_2$ . Следствием этого является несовпадение расчетной 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 ионов уменьшает, а явление гидратации ионов повышает коэффициент активности растворенного электролита. Частицы растворенного вещества в растворе находятся в гидратированном состоянии. Это может означать, что молекулы воды в гидратной оболочке сильнее взаимодействуют с частицами растворенного вещества, чем с молекулами воды в объеме жидкости. В кон-

центрированных растворах все молекулы воды оказываются в гидратных оболочках, что приводит к увеличению коэффициентов активности растворенного вещества. Отмеченные явления можно оценить также с помощью такой характеристики, как степень электролитической диссоциации, которая применительно к сильным электролитам называется кажущейся.

#### 7.4. СВЯЗЬ МЕЖДУ ИЗОТОНИЧЕСКИМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ВАНТ-ГОФФА И СТЕПЕНЬЮ ДИССОЦИИИ

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

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

$$i = \beta / N$$

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

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

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

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

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

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

#### 7.5. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Диссоциация слабых электролитов — 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*

$$K_d = [H^+] \cdot [NO_2^-] / [HNO_2]$$

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.

( Константа диссоциации связана со степенью диссоциации другой количественной характеристикой слабого электролита. Эту связь установил Оствальд, изучавший поведение разбавленных растворов электролитов. Для вывода соотношения Оствальда воспользуемся уравнением диссоциации азотистой кислоты.

Молярная концентрация кислоты в растворе равна  $C_M$ . В условиях равновесия при степени электролитической диссоциации ( $\alpha$ ) 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  $\alpha \ll 1$ ,  $K_d \approx \alpha^2 \cdot C_M$ , откуда

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

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.

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*.

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 сопро-

вождается 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 в полном согласии с принципом Ле Шателье с ростом температуры равновесие 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.

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.

Пр и м е р. Слабым электролитом является гидроксид аммония



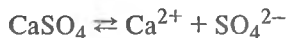
Добавим к раствору гидроксида аммония сильную щелочь



Это приводит к повышению концентрации гидроксид-ионов в растворе слабого электролита гидроксида аммония. Следовательно, в соответствии с принципом Ле Шателье равновесие диссоциации слабого электролита 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  $\text{CaSO}_4$



Если ввести в эту систему хорошо растворимую соль сульфат  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , то по принципу Ле Шателье концентрация  $\text{CaSO}_4$  в растворе будет уменьшаться. Таким образом, растворимость малораствори-

мого электролита уменьшается при введении одноименных ионов. Исключением является случай образования комплексных соединений, ведущих к растворению осадка. Например, осадок  $\text{BaSO}_4$  растворяется в концентрированной серной кислоте, что применяют в производстве сульфата бария, используемого в ветеринарной практике.

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.

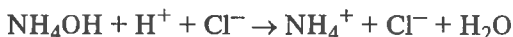
**Пр и м е р.** Раствор слабого электролита гидроксида аммония окрашивает полоску индикаторной лакмусовой бумаги в синий цвет вследствие образования гидроксид-ионов в обратимой реакции



Добавим к раствору гидроксида аммония кислоту

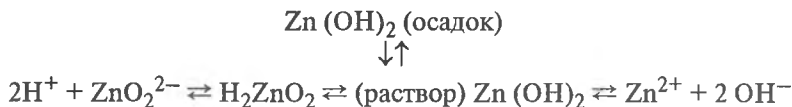


Происходит реакция нейтрализации, в результате которой связываются гидроксид-ионы



Равновесие диссоциации гидроксида аммония смещается в сторону ионной формы, т. е. степень диссоциации  $\text{NH}_4\text{OH}$  увеличивается.

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 основания. 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  $\text{OH}^-$  или  $\text{H}^+$ , что приводит к образованию слабого электролита  $\text{H}_2\text{O}$



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

## 7.6. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

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



которому соответствует константа равновесия

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

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

$$ПР = [M^{m+}]^a \cdot [A^{a-}]^m$$

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

Произведение растворимости ПР сильного электролита  $M_a A_m$  связано с растворимостью  $S$  соотношением

$$ПР = S^{(a+m)}$$

Отрицательный десятичный логарифм произведения растворимости называется *показателем произведения растворимости*, обозначается как  $pПР$

$$pПР = -\lg (ПР)$$

В ветеринарной медицине приходится иметь дело не только с определением концентраций веществ, но и анализировать содержание химических элементов в тканях организма животного.

Рассмотрим примеры перехода от растворимости сложного вещества к содержанию элемента.

**Пример.** Произведение растворимости фосфата свинца  $Pb_3(PO_4)_2$  равно

$$ПР = [Pb^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 = 7,9 \cdot 10^{-43}$$

Растворимость  $Pb_3(PO_4)_2$  при фиксированной температуре составляет

$$S = (ПР)^{1/(3+2)} = (7,9 \cdot 10^{-43})^{1/5} = 3,8 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$$

Таблица 3

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

Элемент	Гидроксид (оксид)	рПР	$S$ , моль/л	$C$ , мг/л
Mn	Mn (OH) <sub>4</sub>	56	$6 \cdot 10^{-12}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$
Fe	Fe (OH) <sub>3</sub>	37,2	$5 \cdot 10^{-10}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
Hg	HgO	25,5	$3 \cdot 10^{-9}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$
Cr	Cr (OH) <sub>3</sub>	30,2	$3 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
Cu	Cu (OH) <sub>2</sub>	19,7	$3 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
Ni	Ni (OH) <sub>2</sub>	17,2	$2 \cdot 10^{-6}$	0,11
Zn	Zn (OH) <sub>2</sub>	16,9	$2 \cdot 10^{-6}$	0,15
Pb	Pb (OH) <sub>2</sub>	15,3	$8 \cdot 10^{-6}$	1,6
Cd	Cd (OH) <sub>2</sub>	13,7	$3 \cdot 10^{-5}$	3,14

Содержание элемента Pb в растворе составит

$$C_{\text{Pb}} = S \cdot A \cdot 10^3 = 3,8 \cdot 10^{-9} \cdot 207,2 \cdot 10^3 = 7,8 \cdot 10^{-4} \text{ мг/л,}$$

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

В табл. 3 приведены растворимости гидроксидов некоторых металлов, применяемых в ветеринарной практике.

## 7.7. ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ

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  $25^\circ \text{C}$   $K_d$  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:

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

Произведение молярных концентраций ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  называют ионным произведением воды  $K_b$ .



Ионное произведение воды при постоянной температуре — величина постоянная, она увеличивается при повышении температуры. При температуре 25 °С  $K_w$  имеет значение:

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

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

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

Из-за неудобств в использовании столь малых величин ( $1 \cdot 10^{-7}$ ) ввели характеристику концентрации вещества — *показатель концентрации вещества* (pB), который выражается десятичным логарифмом молярной концентрации вещества, взятым с обратным знаком:

$$pB = -\lg [B]$$

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

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

Величина pH называется *водородным показателем*.

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

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

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 показателя концентрации обусловлено простой его зависимостью с молярной концентрацией вещества. Так, если показатель концентрации вещества равен pB, то молярная 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

$$[Na^+] = 10^{-pNa} = 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Сумма показателей концентрации  $pH$  и  $pOH$  для температуры  $25^\circ C$  равна 14:

$$pH + pOH = 14$$

Эта сумма уменьшается при повышении температуры. Несмотря на это формулу используют для приближенных расчетов 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  $pH = 7$ , кислой среде  $pH < 7$ , щелочной среде  $pH > 7$ .

Значения  $pH$  растворов можно точно определить электрохимическим путем. 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.

Организм животного поддерживает постоянство  $pH$  в различных биологических жидкостях с помощью буферных систем. *Буферными системами* называются растворы,  $pH$  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 ее 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  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_c$ . Если  $C_k$  — концентрация кислоты, то

$$[\text{H}^+] = K_d \cdot C_k / C_c$$

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

$$\text{pH} = \text{pK} - \lg (C_k / C_c)$$

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

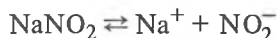
В живых организмах имеются карбонатная, фосфатная и другие буферные системы.

## 7.8. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

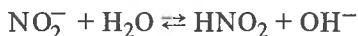
*Гидролизом* соли называется обменная реакция соли с водой. В большинстве случаев это обратимая реакция. Гидролиз является реакцией, обратной нейтрализации — взаимодействию кислот с основаниями. Гидролиз — эндотермический процесс, поэтому он усиливается с повышением температуры.

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  $\text{NaNO}_2$ . В воде  $\text{NaNO}_2$  диссоциирует на ионы



Следующая стадия — взаимодействие нитрит-ионов  $\text{NO}_2^-$  с водой:



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

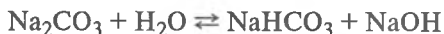
В результате рассматриваемой реакции образуется слабая малодиссоциирующая кислота, а раствор приобретает щелочную реакцию (ионы  $\text{OH}^-$ ).

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 формах.

**П р и м е р.** Гидролиз соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Соль образована сильным основанием  $\text{NaOH}$  и слабой двухосновной угольной кислотой. Реакция протекает обратимо в две ступени. В первой ступени образуется кислая соль  $\text{NaHCO}_3$  и щелочь  $\text{NaOH}$ , среда щелочная ( $\text{pH} > 7$ ):



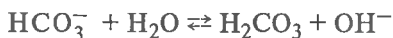
В ионной форме уравнение записывается так:



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  $\text{NaHCO}_3$ , продуктами являются слабая угольная кислота  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и щелочь  $\text{NaOH}$ :



Соли, образованные катионом слабого основания и анионом сильной кислоты, гидролизуются по катиону, среда кислая.

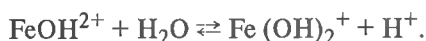
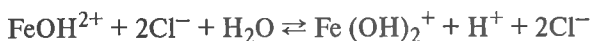
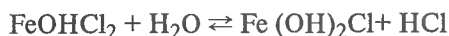
**П р и м е р.** Гидролиз соли  $\text{FeCl}_3$ .

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

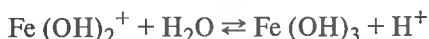
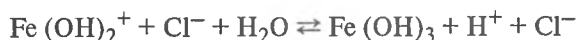
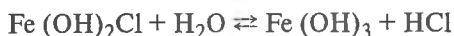


Для реализации второй ступени гидролиза требуется нагревание или разбавление раствора, так как кислая среда, образовавшаяся на первой ступени гидролиза, препятствует дальнейшему протеканию

гидролиза соли. Во второй степени гидролизу подвергается основная соль  $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2$ , продуктами являются основная соль  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$  и кислота  $\text{HCl}$  ( $\text{pH} < 7$ ):



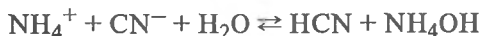
Без нагревания и разбавления раствора третья степень гидролиза не протекает из-за высокой концентрации кислоты, образовавшейся на первых двух ступенях гидролиза. В третьей степени подвергается гидролизу основная соль  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$ , продуктами являются слабое основание  $\text{Fe}(\text{OH})_3$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



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  $\text{NH}_4\text{CN}$ .

Соль образована слабой кислотой  $\text{HCN}$  и слабым основанием  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Уравнения гидролиза имеют вид:



Количественно гидролиз характеризуют *константой гидролиза*  $K_r$ , которая является константой равновесия данной реакции.

При гидролизе первых двух типов соли (соли, образованные 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  $[H_2O]$ ,  $C_c$ ,  $C_k$  и  $C_o$  — равновесные молярные концентрации воды, иона соли, кислоты и основания соответственно. Константа равновесия, соответствующая уравнению (7.1), имеет вид

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

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

$$K_r = K_p \cdot [H_2O] = C_k \cdot C_o / C_c \quad (7.3)$$

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

Уравнению (7.2) соответствуют константа равновесия

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

и константа гидролиза

$$K_r = K_p \cdot [H_2O] = C_k \cdot C_o / C_c^2 \quad (7.4)$$

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

$$C_o = [OH^-] = K_b / [H^+], \quad (7.5)$$

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

$$C_k / C_c = [H^+] / K_k \quad (7.6)$$

Подстановкой формул (7.5) и (7.6) в (7.3) получим

$$K_r = K_b / K_k \quad (7.7)$$

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 образуются слабое основание  $MOH$  и сильная кислота. В этом случае

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

Следовательно, константа гидролиза обратно пропорциональна константе диссоциации основания  $K_o$

$$K_r = K_b / K_o \quad (7.8)$$

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

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

в уравнение (7.4) дает выражение

$$K_r = K_b / (K_k \cdot K_o) \quad (7.9)$$

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

Возможность протекания 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. 7.3). Образование осадков, например при случайном введении в кровь растворов таких солей, может привести к закупорке кровеносных сосудов, что может стать причиной летального исхода.

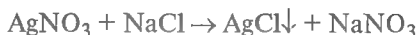
## Глава 8

# КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

### 8.1. 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:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{Cl}$ ,  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ . Первое из них можно получить путем воздействия на осадок  $\text{AgCl}$  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 века 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 входят центральный ион — комплексообразователь и лиганды. В качестве комплексообразователя могут выступать катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и элементы побочных подгрупп, которые тоже можно отнести к металлам. *Лигандами* называются частицы, которые координируются вокруг комплексообразователя. В качестве лигандов могут выступать нейтральные молекулы, например  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , а также ионы (анионы и катионы, например  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , и другие анионы,  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  (катион гидразиний) и др.). Число лигандов, которое удерживает центральный ион, называется *координационным числом*. Координационное число иона  $\text{Ag}^+$  в соединении  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{Cl}$  равно 2, иона  $\text{Hg}^{2+}$  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  $K_2[HgI_4]$  внутренней сферой являются анионы  $[HgI_4]^{2-}$ , комплексообразователь — атом ртути Hg, лиганды — иодид-анионы, внешнюю сферу составляют катионы  $K^+$ . В соединении  $[Ag(NH_3)_2]Cl$  комплексным ионом является катион  $[Ag(NH_3)_2]^+$ , внешняя сфера состоит из аниона  $Cl^-$ .

Заряд внутренней сферы равен по величине и противоположен по знаку заряду внешней сферы.

В комплексном соединении  $K_2[HgI_4]$  лигандами являются анионы  $I^-$ , суммарный заряд которых равен  $(-4)$ , заряд комплексного иона  $(-2)$ , т.е.  $[HgI_4]^{2-}$ , заряд комплексообразователя Hg +2.

$$q_{Hg} = -2 - (-4) = +2.$$

В случае соединения  $[Ag(NH_3)_2]Cl$  в комплексном ионе  $[Ag(NH_3)_2]^+$  лиганды не несут заряда, поэтому заряд комплексообразователя 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  $K_4[Fe(CN)_6]$  с позиций метода валентных связей. В этом соединении заряд внутренней сферы равен  $(-4)$ , лиганды (анионы  $CN^-$ ) имеют суммарный заряд  $(-6)$ , заряд иона железа  $(+2)$ . Строение атома железа записывается следующей электронной формулой:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2 4p4d4f$ , где подуровни  $4p4d4f$  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, отсутствуют  $4s^2$  электроны, так что графическую электронную формулу иона  $Fe^{2+}$  можно изобразить так:

	3s	3p	3d					4s	4p
$Fe^{2+}$	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑		

В этой формуле не представлены электроны завершенных уровней 1 и 2, а также ячейки свободных  $4d$ - и  $4f$ -подуровней. В соответствии с правилом Хунда у свободного иона  $Fe^{2+}$  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 возбужденное состояние, в котором происходит спа-

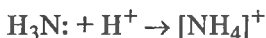
ривание  $3d$ -электронов. Графическая электронная формула иона  $\text{Fe}^{2+}$  в комплексном состоянии имеет вид, в котором на  $3d$ -подуровне имеются две свободные орбитали, неспаренные электроны отсутствуют:

$$[\text{Fe}^{2+}] \begin{array}{|c|c|c|c|c|c|c|c|c|c|c|} \hline \text{3s} & \text{3p} & & & \text{3d} & & & & \text{4s} & & \text{3p} \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & & & & \\ \hline \end{array}$$

Лиганды  $\text{CN}^-$ , имеющие неподеленные пары электронов  $(\text{CN}:)^-$ , занимают свободные орбитали — две в  $3d$ -подуровнях, одну  $4s$ - и три в  $4p$ -подуровнях. В итоге получаются шесть гибридных орбиталей  $sp^3d^2$ . Таким образом, связи между ионом железа и лигандами во внутренней сфере комплексного соединения  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  образуются по донорно-акцепторному механизму.

Комплексными называются соединения, содержащие хотя бы одну ковалентную связь, образованную по донорно-акцепторному механизму.

Рассмотрим еще один пример. Катион аммония  $[\text{NH}_4]^+$  представляет собой комплексное соединение, так как он образован по донорно-акцепторному механизму



Молекула аммиака  $\text{NH}_3$  является донором, катион водорода  $\text{H}^+$  — акцептором электронной пары. В комплексном катионе  $[\text{NH}_4]^+$  в качестве лигандов выступают катионы  $\text{H}^+$ , комплексообразователь — азот  $\text{N}^{+3}$ , координационное число комплексообразователя равно 4.

Итак, между 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.

## 8.2. КЛАССИФИКАЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Комплексные соединения классифицируют по составу лигандов на аммиакаты, аминаты, аквакомплексы, ацидокомплексы, циклические, или хелатные, комплексы.

Аммиакаты — это комплексные соединения, в которых лигандами являются молекулы аммиака ( $\text{NH}_3$ ), 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 *амминатами*. В качестве лигандов могут быть метиламин  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , 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, ко-

торая не входит в состав внутренней сферы, связана менее прочно и 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* (клетшневидных), комплексных соединениях лиганд может 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 ( $\text{N}^{-3}$ ), имеющие неподеленные 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 находит применение в ветеринарной медицине 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 чем 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  $\text{OH}^-$ , нитрито  $\text{NO}^{2-}$ , сульфито  $\text{SO}_3^{2-}$ , хлоро  $\text{Cl}^-$ , циано  $\text{CN}^-$ ). 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,  $\text{K}[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_4]$  — тетрацианоdiamминферрат (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 диамминсеребра (I). В случае неэлектролитов заряд комплексообразователя не указывают, например,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2\text{Cl}]$  — хлоридинитритотриамминкобальт.

### 8.3. 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.

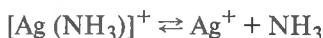
Для рассматриваемого комплекса первая ступень вторичной диссоциации протекает по схеме:



Константа нестойкости первой ступени ( $K'_{\text{нест}}$ ) имеет выражение:

$$K'_{\text{нест}} = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}$$

Второй ступени вторичной диссоциации комплекса соответствует процесс:

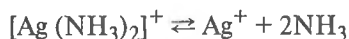


$$K''_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+]}$$

Общая константа нестойкости равна произведению констант нестойкости отдельных ступеней:

$$K_{\text{нест}} = K'_{\text{нест}} \cdot K''_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}$$

Общая константа нестойкости соответствует записи уравнения диссоциации внутренней сферы в виде



Константа нестойкости характеризует прочность комплексного соединения, а именно: чем меньше константа нестойкости, тем прочнее соединение.

Примеры.  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{Cl}$ ,  $K_{\text{нест}} = 6,8 \cdot 10^{-8}$ ;  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ,  $K_{\text{нест}} = 1 \cdot 10^{-21}$ . Второму соединению соответствует меньшая константа нестойкости. Оно более прочное.

Используется и другая характеристика — константа устойчивости.

$$K_{\text{уст}} = 1/K_{\text{нест}} \quad (8.1)$$

Для  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{Cl}$   $K_{\text{уст}} = 10^8/6,8 = 1,47 \cdot 10^7$ .

Чем больше константа устойчивости, тем прочнее комплексное соединение.

## 8.4. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Комплексные соединения встречаются как в растениях, так и в живом организме. 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  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , 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  $\text{Mg}^{2+}$  с порфирином. Магний координационно связан с четырьмя атомами азота порфирина. Хлорофилл катализирует процесс фотосинтеза, в результате которого из  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  образуются углеводы (крахмал, целлюлоза) и кислород.

Комплекс  $\text{Fe}^{2+}$  с порфириновым циклом входит в состав сложного белка — гемоглобина. В гемоглобине координационное число иона  $\text{Fe}^{2+}$  равно 6. Четыретья координационными связями атом железа соединен с атомами азота порфирина, одной связью — с аминокислотным остатком белковой цепи, а шестая связь может координировать молекулу кислорода. Таким образом, гемоглобин способен обратимо присоединять кислород и разносить его по кровеносной системе из легких в каждую клетку организма.

## Глава 9

### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

#### 9.1. 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.

#### 9.2. 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  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $O_2$ . Вторую группу окислителей составляют сложные вещества, содержащие атомы в высшей степени окисления:  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  и ее соли и др. Напомним, что высшая степень окисления равна номеру группы периодической системы, 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 разделить 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,  $NH_3$ , фосфин  $PH_3$  и т. д. К третьей группе восстано-

телей можно отнести катоды – отрицательно заряженные электроды. При электролизе катод отдает электроны.

**П р и м е р.** В реакции  $\text{H}_2\text{Se} + \text{O}_2 \rightarrow \dots$  определим, какое из реагирующих веществ является восстановителем.

Селен в соединении  $\text{H}_2\text{Se}$  имеет наименьшую степень окисления, равную  $-2$ . По этому признаку  $\text{H}_2\text{Se}$  относится ко второй группе восстановителей. Таким образом, в приведенной реакции восстановителем является  $\text{H}_2\text{Se}$ .

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.

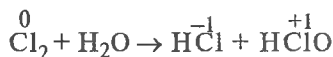
**П р и м е р.** Определим, окислителем или восстановителем может быть  $\text{SO}_2$  при взаимодействии:

с кислородом  $\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \dots$

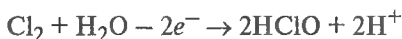
с сероводородом  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \dots$

Сера в  $\text{SO}_2$  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  $\text{SO}_2$  – восстановитель. Участвующий во второй реакции сероводород содержит элемент серу, с наименьшей степенью окисления  $\text{S}^{-2}$  и относится к восстановителям, значит  $\text{SO}_2$  – окислитель.

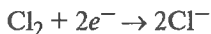
Вещество, содержащее атом в промежуточной степени окисления, может подвергаться превращениям с одновременным уменьшением и увеличением степени окисления этого атома, т.е. одна часть вещества восстанавливается, а другая – окисляется. Такой процесс называется *диспропорционированием*. Примером реакции диспропорционирования является взаимодействие хлора с водой



Здесь молекулы хлора окисляются

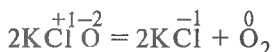


и восстанавливаются



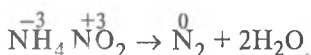
Если в состав одного и того же соединения входят атомы, из которых атомы одного вида при определенных условиях могут окисляться, а другие восстанавливаться, то соответствующие реакции называются

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 нитрита натрия:



В этом случае азот катиона аммония  $\text{NH}_4^+$  окисляется, а азот нитрит-аниона  $\text{NO}_2^-$  — восстанавливается.

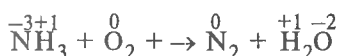
### 9.3. СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

#### 9.3.1. МЕТОД ЭЛЕКТРОННОГО БАЛАНСА

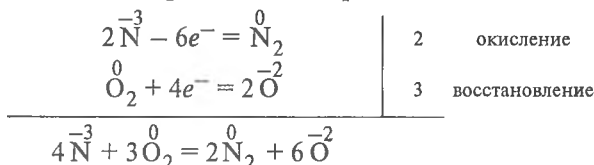
Метод электронного баланса универсален, он применим при установке коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, протекающих между газообразными, жидкими или твердыми веществами, а также между веществами в водном растворе.

При расчете коэффициентов по данному методу исходят из правила, что число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем (электронный баланс).

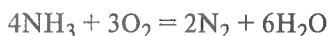
Рассмотрим применение этого метода на примере уравнения следующей реакции:



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:





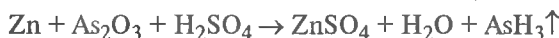
Недостатком метода электронного баланса является формальный подход: записываемые уравнения не отражают реально реагирующие ионы или молекулы, а здесь мы имеем дело с атомами, несущими условный заряд (степень окисления).

### 9.3.2. МЕТОД ЭЛЕКТРОННО-ИОННОГО БАЛАНСА

Метод электронно-ионного баланса (метод полуреакций) применяется для расстановки коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, протекающих в растворах электролитов.

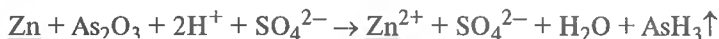
В данном методе учитывается реальный ионный состав системы, который зависит от среды протекания реакции. Системы, в которых среди исходных веществ или конечных продуктов реакции имеются молекулы кислоты, отнесем к *кислотным средам*. К *щелочным средам* отнесем системы, в которых среди исходных веществ или среди конечных продуктов реакции имеются щелочи (или основания).

Рассмотрим методику подбора коэффициентов в уравнении реакции, протекающей в кислой среде на примере следующей реакции:

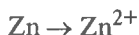
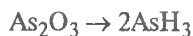


Металлический цинк является восстановителем, он окисляется и переходит в состояние  $\text{Zn}^{2+}$ . Оксид мышьяка (III)  $\text{As}_2\text{O}_3$  является окислителем, в результате его восстановления образуются арсин  $\text{AsH}_3$ , содержащий мышьяк в степени окисления  $-3$  и вода.

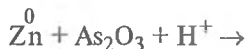
Запишем представленную схему в полном ионно-молекулярном виде и выделим подчеркиванием те частицы, в которых атомы элементов изменяют степень окисления в результате реакции



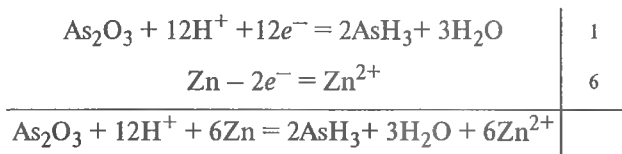
Уравняем число атомов отмеченных элементов. В данном случае мышьяка и цинка



Записываем левую часть схемы в ионном виде, т.е. указываем только те молекулы и ионы, которые принимают участие в данной реакции:

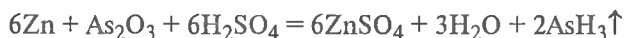


Составляем электронно-ионные уравнения полуреакций восстановления и окисления и подбираем множители:



При составлении 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 полуреакции справа следует добавить  $3\text{H}_2\text{O}$ , затем в левой части — 12 ионов  $\text{H}^+$  для баланса по водороду и 12 электронов для баланса зарядов (для соблюдения закона сохранения зарядов). Во второй полуреакции требуется только баланс электрических зарядов.

Переносим полученные коэффициенты в исходное молекулярное уравнение:



Проверяем правильность подбора коэффициентов по всем атомам, участвующим в реакции.

Методику составления окислительно-восстановительной реакции, протекающей в щелочной среде, рассмотрим на примере реакции, осуществляемой по схеме:

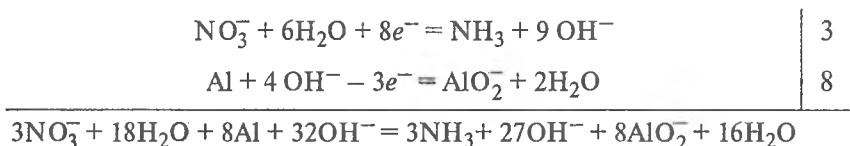


Окислителем является  $\text{KNO}_3$ , содержащий азот в высшей степени окисления +5. Восстановитель  $\text{Al}$  имеет степень окисления 0. Запишем данную схему в ионном виде:

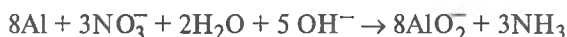


При составлении полуреакций *в щелочной среде* для уравнивания кислорода в уравнение полуреакции добавляют молекулы воды со стороны избытка кислорода в количестве, равном сумме этого избытка и недостатка атомов водорода, а в противоположную сторону полуреакции дописывают гидроксид-ионы.

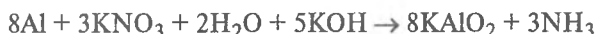
Записываем уравнения полуреакции восстановления и окисления и подбираем множители к каждой полуреакции так, чтобы число принятых и отданных электронов было одинаковым и суммируем левые и правые части полуреакций с учетом найденных коэффициентов:



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.

#### 9.4. НАПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Направление окислительно-восстановительных реакций можно определять по электродвижущей силе (ЭДС) реакции ( $\Delta E$ ), которая связана с изменением энергии Гиббса реакции  $\Delta G$  соотношением:

$$-\Delta G = nF\Delta E, \quad (9.1)$$

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

$$\varphi = \varphi^\circ + [RT/(nF)] \cdot \ln(a_{\text{Ox}}/a_{\text{Red}}) \text{ (уравнение Нернста)}, \quad (9.2)$$

где  $\varphi$  — потенциал;  $\varphi^\circ$  — стандартный потенциал;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $a$  — активность (концентрация) окисленной  $a_{\text{Ox}}$  и восстановленной  $a_{\text{Red}}$  форм вещества.

Проводя окислительно-восстановительную реакцию в гальваническом элементе, можно измерить потенциалы окислителя  $\varphi_{\text{Ox}}$  и восстановителя  $\varphi_{\text{Red}}$ . Полуреакции протекают на соответствующих электродах элемента, поэтому потенциалы  $\varphi$  называются электродными. Величина  $\Delta E$  рассчитывается по уравнению Нернста как разность потенциалов окислителя и восстановителя

$$\Delta E = \varphi_{\text{Ox}} - \varphi_{\text{Red}} \quad (9.3)$$

Окислительно-восстановительные реакции протекают в том направлении, при котором разность между потенциалами окислителя  $\varphi_{\text{Ox}}$  и восстановителя  $\varphi_{\text{Red}}$  больше нуля, т.е.

$$\Delta E = \varphi_{\text{Ox}} - \varphi_{\text{Red}} > 0$$

Таким образом, термодинамическим условием возможности протекания окислительно-восстановительного процесса являются неравенства  $\Delta G < 0$  и  $\Delta E > 0$ .

П р и м е р. Стандартные потенциалы 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  $\text{Cu}^{2+}$ , восстановителем — атомы цинка. Вычислим ЭДС этой реакции:

$$\Delta E = 0,34 - (-0,76) = +1,1 \text{ В}$$

Значение  $\Delta E$  — положительное, значит данная реакция осуществима. Во второй реакции ЭДС имеет отрицательное значение

$$\Delta E = -0,76 - 0,34 = -1,1 \text{ В}$$

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 (9.1—9.3) с учетом формул (5.8) и (5.9) можно рассчитать константы равновесия и равновесные концентрации как конечных, так и промежуточных продуктов реакции, что может быть использовано при анализе процессов метаболизма.

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*.

## Раздел 2

# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

### Глава 10

### ГАЛОГЕНЫ

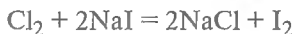
Галогенами называются элементы главной подгруппы VII группы периодической системы элементов. Галогены (устаревшее название галоиды) объединяют *p*-элементы: фтор (Flourum), хлор (Chlorum), бром (Bromum), иод (Iodum) и астат (Astatine). В свободном состоянии галогены образуют простые вещества, состоящие из двухатомных молекул  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ . В обычных условиях фтор и хлор представляют собой газы, бром — жидкость, иод — твердое вещество.

Галогены обладают неметаллическими свойствами и с металлами образуют соли. Название этой группы элементов происходит от греческих слов *halós* — соль и *genēs* — род, происхождение, таким образом, «галоген» по-русски означает «солерод», «рождающий соль». Галогены обладают высокой реакционной способностью. Потому в свободном состоянии в природе не встречаются, а существуют в виде различных соединений с металлами, главным образом щелочными или щелочно-земельными. В большинстве природных соединений галогены имеют степень окисления, равную  $-1$ .

Фтор, хлор, бром и иод входят в состав различных тканей животного и человеческого организмов. Соединения хлора в большом количестве находятся во всех тканях; остальные три галогена локализуются в определенных частях организма. Так, фтор содержится в костной ткани, особенно в эмали зубов. Бром концентрируется в железах внутренней секреции (в гипофизе), иод — в щитовидной железе. Астат в отличие от остальных четырех галогенов — искусственный радиоактивный элемент и поэтому в живых организмах не встречается.

В химическом отношении галогены проявляют себя в первую очередь как окислители. Конфигурация их внешнего электронного слоя —  $ns^2np^5$ . Как видно из электронной формулы, в атоме галогена недостает одного электрона до электронной оболочки инертного газа  $ns^2np^6$ . Присоединив электрон (например, от металла или водорода), атомы галогенов становятся отрицательными однозарядными ионами  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  и переходят в состояние с конфигурацией инертного газа. Особая стабильность такого состояния приводит к устойчивости галогенов в форме однозарядных анионов.

Фтор наиболее энергично присоединяет электрон. Он имеет наибольшую электроотрицательность не только среди галогенов, но и среди всех других элементов. По мере увеличения порядкового номера галогенов электроотрицательность ослабевает и, следовательно, уменьшается их окислительная способность. Самый сильный окислитель из всех галогенов — фтор. Хлор и бром проявляют окислительные свойства в меньшей степени. Иод — наиболее слабый окислитель. Различия в окислительной способности галогенов проявляются в том, что более легкие галогены могут замещать более тяжелые галогены из их соединений с металлами. Например, хлор вытесняет иод из иодидов:



а иод вытесняет хлор из хлоратов:



Фтор может вытеснять другие галогены даже из твердых или расплавленных солей.

Фтор в своих соединениях проявляет лишь одну степень окисления — 1. Хлор, бром и иод имеют положительные степени окисления в соединениях с кислородом — единственным элементом, более электроотрицательным, чем они сами, и в межгалогенных соединениях ( $\text{ICl}$ ,  $\text{IBr}_3$ ).

Благодаря окислительным свойствам галогены обладают значительной бактерицидностью и используются как дезинфицирующие вещества, в том числе и в ветеринарной практике. Множество соединений галогенов, применяемых в ветеринарии, можно разделить на три основные группы:

соединения галогенов с отрицательной степенью окисления — галогеноводороды (кислоты) и галогениды металлов (соли);

свободные галогены;

соединения с более электроотрицательным атомом — кислородом, в которых галогены имеют положительную степень окисления.

## 10.1. СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ С ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ СТЕПЕНЬЮ ОКИСЛЕНИЯ

### 10.1.1. ГАЛОГЕНОВОДОРОДЫ

В обычных условиях галогеноводороды  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$  существуют в виде газов, которые легко переходят в жидкое состояние, а при охлаждении до 158–222 К кристаллизуются. Галогеноводороды хорошо растворяются в воде, образуя кислоты. Степень электролитической диссоциации кислот возрастает с увеличением молекулярной массы галогеноводородов.

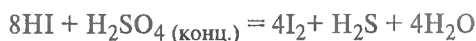
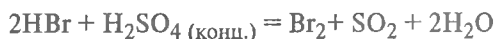
Раствор фтороводорода HF в воде — слабая кислота. В концентрированных растворах существует преимущественно равновесие



Растворы других галогеноводородов HX являются сильными кислотами:



Восстановительная способность галогеноводородов различна. Она усиливается по мере возрастания молекулярной массы галогеноводородов от HCl к HI. Фтороводородная кислота не проявляет восстановительных свойств. Иодоводород восстанавливает концентрированную серную кислоту более глубоко (до H<sub>2</sub>S), чем бромоводород



В связи с различием восстановительных, кислотных и других свойств галогеноводороды не являются идентичными для организма животного. Из соединений данной группы наибольшее значение для ветеринарной медицины имеет хлороводородная (соляная) кислота — HCl. Это единственная из неорганических кислот, которая постоянно присутствует в свободном виде в желудочном соке животных и человека. Ее концентрация в желудочном соке человека составляет 0,3%. Хлороводородная кислота превращает один из ферментов — пепсин — в активную форму и обезвреживает проникающие в желудок патогенные и гнилостные бактерии. В качестве лечебного препарата, применяющегося при недостаточной кислотности желудочного сока, она описана в ФХ\*.

**Хлороводородная кислота** (Acidum hydrochloricum; ФХ, список Б) представляет собой бесцветную или желтоватую прозрачную жидкость со своеобразным запахом. Смешивается с водой и спиртом во всех соотношениях, давая растворы с кислой реакцией. При температуре 18°C насыщенный раствор хлороводородной кислоты содержит 42% хлороводорода. Выпускают хлороводородную кислоту крепкую (содержит 35–37% хлороводорода) и разведенную (Acidum hydrochloricum dilutum), содержащую 8,2–8,4% хлороводорода. Продажная концентрированная хлороводородная кислота, содержащая 36,5% HCl, имеет плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>. Такая кислота «дымит» вследствие выделения газообразного хлороводорода и поэтому называется «дымящей». Фармакопейная хлороводородная кислота должна содержать хлороводорода не менее 24,8% и не более 25,2%; плотность ее равна 1,125–1,127 г/см<sup>3</sup>; разведенная кислота должна содержать 8,2–8,4% HCl, плотность ее

\* Здесь и далее ФХ и ФХI — Государственная фармакопея СССР, издания X и XI соответственно.

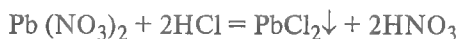
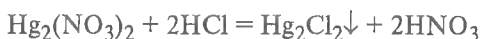
1,040—1,041 г/см<sup>3</sup>. Желтоватая окраска, которую иногда имеют фармакопейные препараты хлороводородной кислоты, объясняется наличием примеси ионов трехвалентного железа (FeCl<sub>3</sub>). Хранят соляную кислоту в склянках с притертыми пробками в прохладном месте. Нельзя хранить препарат в очень теплых помещениях, так как может выделяться газ (HCl), который нарушает укупорку склянки.

В лечебной ветеринарной практике применяют разбавленную хлороводородную кислоту внутрь (лучше вместе с пепсином) в форме 0,1—0,4% 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 определяют по характерной реакции на хлориды с нитратом серебра в присутствии разбавленной азотной кислоты (ФХИ). Выпадает белый творожистый осадок AgCl, растворимый в водном растворе аммиака (нашатырном спирте)



Хлороводородная кислота может быть идентифицирована также по образованию других нерастворимых в воде солей, например:

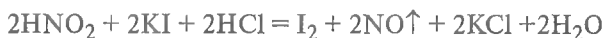
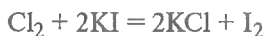


При нагревании хлороводородной кислоты с оксидом марганца (IV) выделяется свободный хлор:



При оценке качества препарата необходимо проверять присутствие примесей тяжелых металлов, главным образом солей железа (III). Они могут попасть из материала оборудования, в котором получают кислоту.

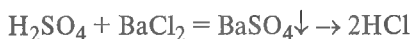
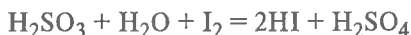
В хлороводородной кислоте могут находиться в виде примесей свободный хлор, азотная и азотистая кислоты. Их наличие обнаруживают действием иодида калия в присутствии хлороформа. Раствор окрашивается в фиолетовый цвет от выделившегося иода:



В качестве примеси в хлороводородной кислоте может присутствовать также сернистая кислота H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Для ее обнаружения в препарат вводят

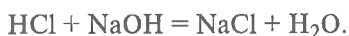


иод  $I_2$ . Кислота  $H_2SO_3$  окисляется иодом с образованием сульфат-иона  $SO_4^{2-}$ , который при добавлении раствора хлорида бария дает белый осадок сульфата бария:



Фармакопея требует отсутствия в препарате примеси мышьяка, который может попасть при получении препарата с использованием серной кислоты. Его наличие определяется характерными реакциями обнаружения мышьяка.

Для количественного определения пробу хлороводородной кислоты титруют раствором щелочи по метиловому оранжевому (ФХ):



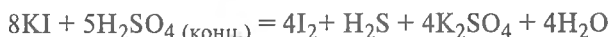
Проще же всего определить концентрацию хлороводородной кислоты по плотности раствора, используя таблицы справочников, так как определенной плотности кислоты соответствует определенная концентрация.

#### 10.1.2. СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ С МЕТАЛЛАМИ (ГАЛОГЕНИДЫ)

В ветеринарной практике используются хлориды, бромиды и иодиды натрия и калия. Все эти препараты являются фармакопейными и имеют много общего в способах получения и свойствах, а, следовательно, и в методах анализа.

Галогениды щелочных металлов хорошо растворяются в воде. Растворимость их в спирте различна: хлориды практически нерастворимы, бромиды малорастворимы. Лучшую растворимость в спирте имеют иодиды.

Восстановительная способность хлоридов в условиях организма животного не проявляется. Бромиды и иодиды могут окисляться с образованием свободных брома и иода. Различие восстановительной активности бромидов и иодидов щелочных металлов проявляется при взаимодействии с окислителями, например с концентрированной серной кислотой:



Иодид калия более глубоко восстанавливает серную кислоту (до  $H_2S$ ), чем соответствующий бромид.

Свойства хлоридов натрия и калия рассматриваются в главах, посвященных s-элементам, как свойства препаратов натрия и калия.

Бромиды  $NaBr$ ,  $KBr$  применяются как успокаивающие средства.

Фармакопейными препаратами являются калия бромид и натрия бромид. Общее их название — препараты брома.

**Натрия бромид** (Natrii bromidum) — белый кристаллический порошок без запаха, растворим в смеси из 1,5 частей воды и 10 частей спирта. Применяют при общем возбуждении.

**Калия бромид** (Kalii bromidum, Tabulettae Kalii bromidi 0,5) — бесцветные или белые блестящие кристаллы, мелкокристаллический порошок без запаха. Растворим в воде. В 100 г абсолютного спирта растворяется 43 г КВг. Применяют при эпилепсии, эклампсии, столбняке, чуме собак, нимфомании.

Препараты брома выпускаются в порошках и ампулах, содержащих по 10 мл 10% раствора. Бромиды назначают внутрь в растворах (микстурах) и таблетках. Хранят в хорошо укупоренной таре, предохраняющей от действия света, в сухом месте.

Успокаивающее действие препаратов брома основано на их способности усиливать процессы торможения в коре головного мозга. По данным И. П. Павлова, бромиды могут восстанавливать равновесие между процессами возбуждения и торможения, особенно при повышенной возбудимости центральной нервной системы. Поэтому бромиды находят применение при неврастении, повышенной раздражительности. Длительное применение бромидов в больших дозах может привести к отравлению бромом, что проявляется в сыпи, насморке, кашле, ослаблении памяти. Эти явления объясняют тем, что в организме под влиянием различных реагентов образуется молекулярный бром, действующий как сильный раздражитель.

При отравлении бромидом в организм вводят большие дозы хлорида натрия (10—20 г в сутки) в сочетании с большим количеством воды (3—5 л в сутки).

Иодиды представлены в ФХ иодидом натрия и калия. Эти препараты хорошо всасываются и разлагаются в организме животного с выделением молекулярного иода.

**Натрия иодид**, NaI (Natrii iodidum; ФХ) — белый кристаллический порошок без запаха. Растворим в воде, спирте, глицерине. Является противовоспалительным и бактерицидным средством. Применяют при гипертиреозе, эндемическом зобе, при воспалении дыхательных путей, актиномикозе, ботриомикозе, для рассасывания воспалительных экссудатов. Хранят в хорошо укупоренных банках из оранжевого стекла в сухом месте.

**Калия иодид**, KI (Kalii iodidum; ФХ) — бесцветные или белые кубические кристаллы или белый мелкокристаллический порошок без запаха. Растворим в воде. Применяют в тех же случаях, что и иодид натрия. Хранят в хорошо укупоренных банках из оранжевого стекла.

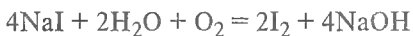
Растворы калия иодида, в отличие от натрия иодида, в вену не вводят из-за угнетающего действия ионов калия на сердце. Иодид калия назначается внутрь в пилюлях и микстурах.

Иодид калия применяется при глазных заболеваниях — катаракте, глаукоме, кровоизлияниях в сетчатку. Его рекомендуют принимать после лечения солями ртути, так как он обладает способностью раство-

рять их и тем самым способствует выведению ртути из организма. Наружно применяется в виде 10%-й мази и растворов.

Для профилактики дефицита йода в организме применяют йодированную соль (25 мг калия йодида на 1 кг натрия хлорида), а также йодированную питьевую воду (добавляют 50–80 мг калия йодида на 10 л воды). Если пища или вода не содержат достаточного количества йода, как это бывает в некоторых горных местностях, у местного населения появляется заболевание — эндемический зоб, часто сопровождающийся кретинизмом. При кандидомикозе птице дают более сложный раствор, в состав которого входит молекулярный йод: на 100 мл раствора 1 г йода и 2 г калия йодида. При гипертиреозе и эндемическом зобе йодиды применяются как носители йода.

Растворы йодидов натрия и калия, а также их твердые препараты при хранении желтеют вследствие разложения под влиянием света, кислорода и влаги воздуха с выделением йода:



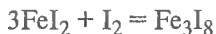
Йодид калия более стоек и менее гигроскопичен, чем йодид натрия.

Препараты йодидов почти всегда имеют слегка желтоватую окраску. Для предотвращения излишнего пожелтения хранить йодиды следует в хорошо закупоренных банках из темного стекла в сухом, защищенном от света месте.

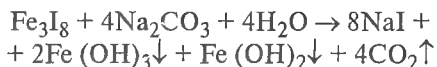
**Каиод** — препарат йода. Выпускают в форме таблеток по 0,1 г, содержащих 0,008 г йодида калия. Вводят в корм для крупного рогатого скота при недостатке йода в рационе и для увеличения удоя и жирности молока. Препарат особенно необходим высокопродуктивным коровам при избытке в корме кальция, марганца, кобальта и при скармливании кормов (брюква, турнепс, капуста), содержащих вещества, которые препятствуют участию йодидов в синтезе предшественников гормонов щитовидной железы. Хранят в сухом темном месте в пакетах из полиэтилена.

**Кальцийодин** (Calciiiodinum; ФХ) — смесь кальциевых солей йодбензойной кислоты и других йодированных жирных кислот. Желтоватый, жирный на ощупь крупнозернистый порошок без запаха или со слабым запахом жирных кислот. Препарат практически не растворяется в воде, очень мало растворим в спирте и эфире. Содержит 24% йода и 4% кальция. Не раздражает слизистые оболочки, не вызывает отравления. Применяют при наличии показаний для лечения йодом. Хранят в хорошо закупоренных стеклянных банках из темного стекла.

В промышленности бромиды и йодиды щелочных металлов получают совершенно однотипно. Железные стружки обрабатывают водой и добавляют бром или, соответственно, йод. При этом образуется бромид (йодид) железа (II) —  $\text{FeBr}_2$  или  $\text{FeI}_2$ . Затем снова добавляют бром (йод):



Полученный раствор бромида (иодида) железа упаривают и добавляют раствор карбоната натрия:



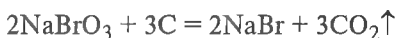
Осадки гидроксидов железа отфильтровывают. Из фильтрата выпариванием выделяют бромид натрия (или иодид натрия).

Для получения бромида калия и иодида калия вместо соды на последней стадии используют карбонат калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (поташ).

Бромиды можно получить также, пропуская бром в горячий раствор едкого натра до насыщения. После выпаривания раствора остается осадок, представляющий собой смесь бромида и бромата натрия:

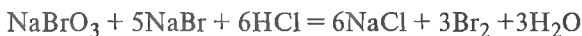


Осадок нагревают с древесным углем:



Качество препаратов галогенидов определяется в соответствии с требованиями Фармакопеи. Так, для хлоридов натрия и калия ФХ требует отсутствия примесей магния, бария, солей аммония. Строго нормируются примеси солей калия в хлориде натрия и, наоборот, хлорида натрия в солях калия, так как калий и натрий являются антагонистами по действию. В препаратах хлоридов калия и натрия лимитируются примеси кальция, железа, тяжелых металлов, сульфатов, мышьяка.

Качество бромидов определяется анализом на отсутствие примесей бария, кальция, броматов, иодидов, иодатов, нитратов, цианидов и влаги. Наличие недопустимого количества примесей солей кальция и бария определяется по помутнению раствора бромида при добавлении разбавленной серной кислоты (осадок  $\text{CaSO}_4$  и/или  $\text{BaSO}_4$ ). Примесь броматов определяется по желтому окрашиванию раствора препарата при добавлении соляной кислоты из-за выделения брома:



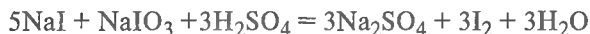
Для обнаружения иодидов в бромидах к раствору препарата добавляют раствор  $\text{FeCl}_3$  и раствор крахмала. При наличии примеси иодидов раствор окрашивается в синий цвет выделяющимся иодом:



Бромиды необходимо проверять на присутствие влаги. Ее содержание в бромиде натрия не должно превышать 4%, а в бромиде калия – 1% (ФХ).

По отношению к иодидам калия и натрия ФХ требует проводить испытание препаратов на прозрачность, цветность, щелочность раствора, на наличие сульфатов, цианидов, бария, тяжелых металлов, железа,

иодатов, тиосульфатов, сульфитов, нитратов, мышьяка. Примесь иодатов обнаруживается при подкислении препарата по окрашиванию раствора в бурый (или синий при добавлении крахмала) цвет из-за выделения молекулярного иода:



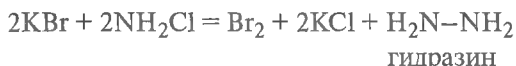
Нитраты определяют восстановлением их (например, цинком в щелочной среде) до аммиака  $\text{NH}_3$ , который обнаруживается органолептически или по посинению смоченной водой лакмусовой бумаги, вносимой в пары, выделяющиеся при кипячении реакционной смеси.

Цианиды обнаруживают по синему осадку *берлинской лазури*  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ .

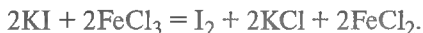
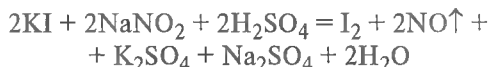
В иодидах не допускаются примеси карбонатов, цианидов, нитратов, иодатов, растворимых солей бария. Примеси сульфатов, тяжелых металлов и мышьяка допускаются в пределах, указанных в Фармакопее.

Подлинность препаратов натрия и калия хлоридов, бромидов, иодидов определяется с помощью реакций на катионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  и анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ . Для определения анионов галогенов используются реакции окисления и осаждения.

Хлориды, бромиды и иодиды в кислой среде являются восстановителями и способны окисляться с выделением свободного галогена. Это свойство используется для определения подлинности бромидов и иодидов. К подкисленному раствору бромида (иодида) прибавляют хлороформ и некоторое количество окислителя. При определении бромидов рекомендуется использовать в качестве окислителя раствор хлорамина  $\text{NH}_2\text{Cl}$ , для иодидов — раствор нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$  или хлорида железа (III)  $\text{FeCl}_3$ . Реакционную массу встряхивают и дают отстояться. При наличии бромидов хлороформный слой окрашивается образующимся бромом в желтый цвет (ФХИ):

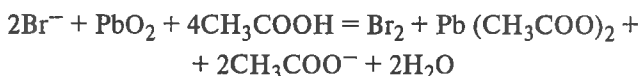


При наличии иодидов хлороформный слой окрашивается выделяющимся иодом в фиолетовый цвет (ФХИ):



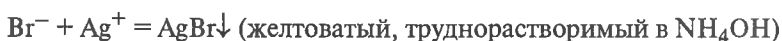
Ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$  можно окислить до свободных галогенов также другими окислителями ( $\text{PbO}_2$ ,  $\text{CrO}_3$  и т.п.). Например, реакция ионов

$\text{Br}^-$  с оксидом свинца (IV) в среде уксусной кислоты используется для обнаружения бромид-ионов



При нагревании пробирки с реакционной смесью пары брома окрашивают фильтровальную бумагу, смоченную спиртовым раствором флуоресцеина, в красный цвет. Для открытия хлоридов эта реакция не может быть использована, так как хлор не изменяет окраску флуоресцеина.

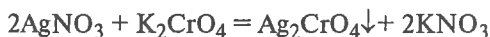
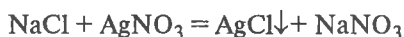
Все галогениды при действии раствора  $\text{AgNO}_3$  в присутствии азотной кислоты дают творожистые осадки галогенида серебра, не растворимые в разбавленной азотной кислоте (ФХИ):



Так как по цвету осадка не всегда можно четко идентифицировать галогениды, их отличают друг от друга и от других нерастворимых солей серебра по растворимости в растворах азотной кислоты и аммиака (ФХИ). Все галогениды серебра растворяются в растворах тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с образованием комплексных солей, например  $\text{Na}_5[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$ . Растворимость хлорида серебра в растворах аммиака и карбоната аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  связана с образованием комплексной соли:



Количественное содержание хлоридов и бромидов определяют методом Мора (по имени немецкого химика Ф. Мора). Точную навеску препарата титруют в нейтральной или слабощелочной среде раствором нитрата серебра в присутствии хромата калия (индикатор). Осадок галогенида серебра — белый (хлорид) или слабоокрашенный (бромид) — в конечной точке титрования приобретает оранжево-красный цвет из-за образования хромата серебра (ФХ):



Аналогично идет реакция с бромидами.

Иодиды нельзя определять методом Мора, так как их титрование сопровождается образованием коллоидных систем и адсорбцией, что затрудняет установление точки эквивалентности. Иодиды титруют раствором нитрата серебра в присутствии натриевых солей флуоресцеина или эозина, которые в точке эквивалентности вызывают изменение окраски поверхности осадка (иодида серебра) от желтого до розового.

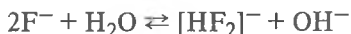
В препаратах брома должно быть не менее 99% натрия бромида или калия бромида; в препаратах иода — не менее 99,5% калия иодида и не менее 99% натрия иодида.

Методом Мора определяют не только качество фармпрепаратов, но и, например, концентрацию хлоридов в моче. К 10 мл свободной от белка мочи, имеющей нейтральную или слабощелочную реакцию, добавляют 80–90 мл дистиллированной воды и 5–10 капель 10%-го раствора хромата калия (индикатор). Смесь титруют стандартным (29,061 мг/мл) раствором  $\text{AgNO}_3$  до кирпично-красного окрашивания всей жидкости. Так как 1 мл раствора нитрата серебра, израсходованного на титрование, соответствует 0,01 г хлорида натрия в моче, то объем (в мл) раствора нитрата серебра, затраченный на титрование, соответствует концентрации хлорида натрия в исследуемой моче в процентах.

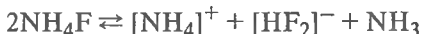
**Фториды** используются в сельском хозяйстве в качестве инсектицидов для борьбы с саранчой (фторид кальция, фторид натрия), антгельминтиков (фторид и гексафторосиликат натрия  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ). Для борьбы с крысами применяются фторорганические соединения (фторацетат бария). Поскольку все эти соединения ядовиты и существует возможность отравления ими животных, то они представляют интерес с точки зрения ветеринарии.

При попадании соединений фтора в организм животных фторид-анионы могут замещать анионы других галогенов, что, с одной стороны, приводит к дефициту последних в организме животного, и, с другой стороны, к изменению свойств среды. Токсичность соединений фтора может быть связана с особенностями свойств фтороводородной кислоты и ее солей.

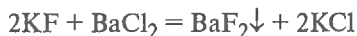
Фторид натрия  $\text{NaF}$  незначительно растворяется в воде (4 части соли в 100 частях воды при  $15^\circ\text{C}$ ). Фторид калия  $\text{KF}$  хорошо растворим в воде и гигроскопичен. Водные растворы фторидов натрия и калия имеют щелочную реакцию вследствие частичного гидролиза:



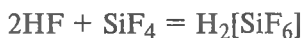
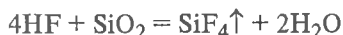
Фторид аммония в растворе распадается на аммиак и гидрофторид:



Фториды дают осадок с хлоридом бария, что используют для обнаружения фторидов:



Плавиковая кислота разрушает диоксид кремния, входящий в состав стекла:



Отравления животных соединениями фтора возникают при поедании растительности, обработанной препаратами фтора или загрязнен-

ной выбросами фарфоровых, стекольных или керамических фабрик; при нарушении правил хранения, транспортировки и применения фторсодержащих пестицидов; при высоком содержании фтора в фосфорно-кальциевых минеральных добавках; при передозировке лекарственных средств. Симптомы острых отравлений у различных видов животных не однотипны. У жвачных (овцы, крупный рогатый скот) вскоре после поступления яда в организм отмечаются беспокойство, затем общая слабость, угнетение, отказ от корма, атония преджелудков, усиление перистальтики кишечника, обильное слюноотделение. При высоких дозах яда пульс становится слабым, ускоренным, дыхание учащенным. Животные погибают при явлениях асфиксии в течение суток, иногда через 4–6 ч. Острое отравление у лошадей сопровождается беспокойством, возбуждением, нередко коликами. Возможны судороги различных групп мышц. Хроническое отравление (флюороз) возникает в зонах с повышенным содержанием фтора в воде, почве и растениях при одновременном недостатке иода и кальция.

В качестве антидотов при лечении флюороза используют растворы хлорида кальция и сульфата магния, известковую воду (раствор гашеной извести 1:800).

Профилактика отравлений основана на прекращении использования воды с высоким содержанием фтора, на предупреждении контакта животных с кормами, загрязненными фторсодержащими пестицидами, на контроле за содержанием фтора в минеральных подкормках.

Применяются фториды и в качестве фармакопейных препаратов. Так, при поверхностном кариесе зубов животным втирают в пораженные участки 4% раствор фторида натрия.

## 10.2. СВОБОДНЫЕ ГАЛОГЕНЫ. ИОД И ЕГО ПРЕПАРАТЫ

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.

Элементный иод является единственным из всех галогенов фармакопейным препаратом и находит широкое применение в ветеринарной медицине. Он оказывает противомикробное действие, растворами иода обрабатывают раны. Такое особое положение иода связано с его свойствами — у него наименьшие из всех галогенов химическая активность, электроотрицательность, окислительная способность, летучесть. Он менее других галогенов опасен в обращении.

Иод представляет собой серовато-черные с металлическим блеском кристаллы со своеобразным запахом. При обычной температуре иод легколетуч. 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 (хло-



роформ, сероуглерод) — фиолетовый, в полярном (вода, спирт, эфир) — бурый.

Иод хорошо растворяется в водных растворах иодидов за счет образования молекулярных ионов вида  $[I(I_2)_n]^-$ , где  $n = 1-4$ , например:



Раствор иода в водном растворе иодида калия (при различных соотношениях  $I_2$  и  $KI$ ) является антисептическим средством. Раствор, состоящий из 1 части иода, 2 частей калия иодида и 17 частей воды, применяется в ветеринарии. Он известен под названием раствора Люголя (Solutio Lugoli). 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 актинобациллезе (вводят в инфильтрат), как антгельминтик. В бактериологии раствор Люголя используют для окраски бактерий по Граму. Раствором Люголя с глицерином (1 часть иода, 2 части калия иодида, 94 частей глицерина и 3 части воды) смазывают слизистые оболочки глотки и гортани.

Фармакопейными препаратами иода являются иод (Iodum), раствор иода спиртовой 5%-й и 10%-й.

Раствор иода спиртовой 5%-й, 10%-й (Solutio iodi spirituosus 5%-й, 10%-й, ФХ). Спиртовой 10%-й раствор иода готовится путем растворения иода в 95°-м спирте. Спиртовой 5%-й раствор иода готовят, используя разбавленный спирт с добавлением иодида калия (2%-го). 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:

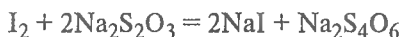


Раствор иода спиртовой 10%-й следует готовить на непродолжительный срок (до 1 месяца). Раствор иода спиртовой 5%-й — стойкий препарат, что объясняется стабилизирующим действием иодида калия.

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. Препараты относят к списку Б.

Иод в данных препаратах идентифицируется по его реакции с крахмалом, который даже в присутствии следов иода окрашивается в синий цвет (ФХ). По требованиям ФХ в препарате свободного иода должно быть 4,9–5,2%. Для определения концентрации спиртового

5%-го раствора иода его титруют раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания жидкости:

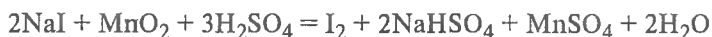


Затем прибавляют эозинат натрия (индикатор), уксусную кислоту и титруют раствором нитрата серебра до розового окрашивания жидкости. При этом титруется иодид калия, входящий в состав иодной настойки, и иодид натрия, образовавшийся в результате титрования иода тиосульфатом натрия. Количество иодида калия определяется по разности между вторым и первым титрованием; должно быть 1,9–2,1% (ФХ).

При определении количества иода в спиртовом 10%-м 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).

Иод (от греч. слова *iov* — фиалка, в соответствии с цветом паров) в свободном виде был обнаружен в 1811 г. французским фармацевтом Куртуа в золе морских водорослей. Иод широко распространен в природе. В незначительных количествах он находится в морской воде, земной коре, растительных и животных организмах. Чаще иод встречается в виде солей — иодата калия  $\text{KIO}_3$  и периодата калия  $\text{KIO}_4$ , сопутствующих залежам нитрата натрия  $\text{NaNO}_3$  (чилийская селитра). 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, и 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 добыче чилийской селитры, нефтяные буровые воды.

Иод можно выделять из морских водорослей, как это делали во время Первой мировой войны в России. Морские водоросли сушат и сжигают. Зола после сжигания водорослей содержит соли иодоводородной кислоты — иодида натрия и калия. Эти соли извлекают из золы водой, рассол концентрируют. При этом выкристаллизовываются все соли, кроме иодидов. Оставшиеся в растворе иодида натрия и калия окисляют оксидом марганца (IV):



Выделяющийся иод очищают сублимацией. Вместо диоксида марганца можно использовать и другие окислители, например  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ . Водоросли малопригодны для промышленного получения  $\text{I}_2$  из-за низкого содержания иода.

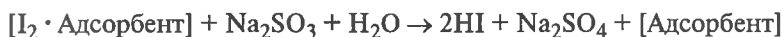
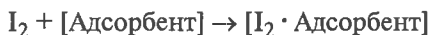
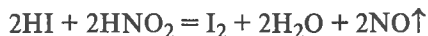
Чилийская селитра  $\text{NaNO}_3$  содержит до 1% иода. Маточные растворы после кристаллизации селитры содержат иод в виде иодатов  $\text{NaIO}_3$ , восстановлением которых можно получить иод в свободном состоянии:



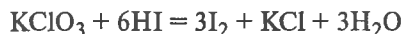
или



Качество препаратов иода, используемых в ветеринарной практике, зависит от способа их получения. 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 виде 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):

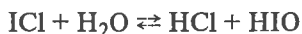


Концентрация иодид-ионов в растворе повышается в 200–300 раз. Далее ионы иода окисляют до свободного галогена с помощью окислителей ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KClO}_3$ ) в кислой среде. Реакция с хлоратом калия  $\text{KClO}_3$  предпочтительнее, так как не дает побочных продуктов, 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 нем минеральных примесей, а также механических загрязнений (графит), которые обнаруживают путем растворения растертого в порошок иода в тиосульфате натрия. Образование прозрачного раствора указывает на отсутствие примесей.

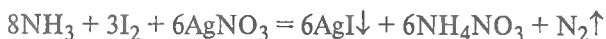
Для обнаружения хлорида иода  $\text{ICl}$ , образующегося при использовании хлора в качестве окислителя, растертый препарат взбалтывают с водой и фильтруют. Гидролиз хлорида иода



сопровождается диспропорционированием иодноватистой кислоты



К фильтрату добавляют водный аммиак и раствор нитрата серебра, выпадает осадок  $\text{AgI}$ , нерастворимый в аммиаке:



в фильтрате остается растворимая комплексная соль  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{Cl}$ :



которая дает муть или белый осадок при добавлении азотной кислоты:



В препаратах иода, выделенного из морских водорослей, опасной примесью может быть цианид иода  $\text{ICN}$ , который с водой образует кислоты: циановодородную  $\text{HCN}$  и иодноватистую  $\text{HIO}$ . Иодноватистую кислоту восстанавливают, пропуская через водный раствор сернистый газ  $\text{SO}_2$ , а циановодородную кислоту отгоняют и улавливают раствором едкой щелочи. Наличие цианида натрия определяют по реакции образования берлинской лазури ( $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ).

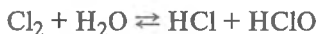
При количественном определении иод растворяют в растворе иодида калия и титруют раствором тиосульфата натрия с крахмалом в качестве индикатора.

### 10.3. СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ С ПОЛОЖИТЕЛЬНОЙ СТЕПЕНЬЮ ОКИСЛЕНИЯ

Из соединений галогенов с положительной степенью окисления наибольшее применение в ветеринарной практике находят кислород-содержащие кислоты и их производные. Оксиды галогенов не применяют в качестве фармацевтических препаратов.

#### 10.3.1. СОЛИ ХЛОРНОВАТИСТОЙ КИСЛОТЫ (ГИПОХЛОРИТЫ)

В ветеринарной практике используются гипохлориты — соли хлорноватистой кислоты  $\text{HClO}$ . Эта кислота может быть получена по реакции хлора или его оксида с водой на холоду:



При пропускании хлора через раствор щелочи при обычной температуре образуется смесь солей хлорноватистой (гипохлорит) и хлороводородной (хлорид) кислот:



Если же хлор и щелочь реагируют при нагревании, то образуется смесь солей хлорноватой (хлорат) и хлороводородной кислот:



Соли хлорноватистой кислоты — гипохлориты — являются сильными окислителями. Гипохлориты, подобно хлору, обесцвечивают красящие вещества, применяются для отбеливания тканей. Значительна их способность уничтожать запах хлора.

Гипохлорит натрия  $\text{NaClO}$  (*Natrii hypochlorosum*) и гипохлорит калия  $\text{KClO}$  (*Kalii hypochlorosum*) — препараты, которые были известны еще в XVIII—XIX веках. Раствор гипохлорита калия (железаводный) получен в 1789 г. французским химиком Бертло в местечке Жавеле (близ Парижа). Раствор гипохлорита натрия назван *лабарраков* по имени французского аптекаря Лабаррака, предложившего его приготовления во время эпидемии холеры в 20-х годах XIX века. Эти препараты широко применялись в полевой хирургии в Первую мировую войну. Раствором обеззараживали раны, возникавшие при поражении отравляющими веществами.

Гипохлорит натрия можно получить обработкой хлорной насыщенный раствором соды:



Хлорноватистая кислота  $\text{HClO}$  — очень слабая кислота. Константа ее диссоциации составляет  $5 \cdot 10^{-8}$ . Поэтому препараты ее солей в водном растворе сильно гидролизуются и растворы показывают щелочную реакцию:



Поэтому растворы гипохлоритов вызывают раздражение и разрушение тканей. Меньшей щелочностью обладает «жидкость Дакена» (*Solutio Daquin-Carrel*, или *Liquor antisepticus Daquin*), в которой избыточную щелочность раствора гипохлорита натрия нейтрализуют добавлением слабой борной кислоты, а при получении препаратов используют гидрофосфат натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (при этом выпадает осадок гидрофосфата кальция)



Содержание активного хлора ( $\text{Cl}^{+1}$ ) в приготовленном таким образом препарате гипохлорита натрия составляет 0,45–0,5%.

Из всех гипохлоритов в качестве дезинфицирующего средства более широко используется хлорная известь.

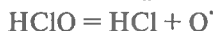
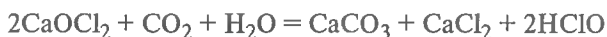
**Хлорная известь**  $\text{CaOCl}_2$  (*Calcium hypochlorosum*), белильная известь — дезинфицирующее средство. Название «белильная» получила за использование при отбеливании тканей. Хлорная известь представляет собой белый или сероватый зернистый порошок с запахом

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.

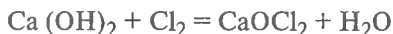
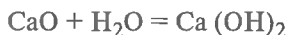
Хлорная известь применяется в форме 1–5%-ных прозрачных растворов, 6–33%-ных растворов-взвесей или в сухом виде. Для обеспечения эффективной дезинфекции она должна соприкасаться с дезинфицируемым объектом не менее 15–20 мин. Ею нельзя дезинфицировать металлические предметы, текстильные и кожаные изделия.

При работе с хлорной известью следует соблюдать определенные меры предосторожности. Хлорная известь разлагается, теряя активный хлор, под влиянием углекислого газа воздуха. Поэтому хранить ее следует в сухом прохладном месте без доступа воздуха, в деревянных плотно сколоченных бочках или в глиняной посуде. Но даже при правильном хранении хлорной извести ее активность со временем снижается. Герметически закупоривать тару, где хранится хлорная известь, нельзя, так как выделяющиеся и скапливающиеся газообразные продукты могут нарушить укупорку тары.

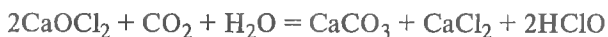
Применение основано на способности хлорной извести под влиянием углекислого газа выделять хлорноватистую кислоту, атомарный кислород и другие сильные окислители, обладающие антисептическим и дезодорирующим действием:



Хлорную известь получают из оксида кальция — извести, которую гасят водой, а затем гидроксид кальция (гашеную известь) насыщают хлором:

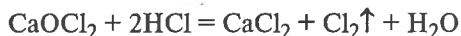


Свежий препарат содержит 25–40% активного хлора. С химической точки зрения хлорная известь представляет собой смешанную соль хлорноватистой и хлороводородной кислот, содержащую некоторое количество гидроксида кальция и кристаллизационную воду  $3\text{CaOCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Гидроксид кальция обуславливает щелочные свойства хлорной извести и частично защищает ее от действия диоксида углерода, который вместе с влагой воздуха вытесняет очень слабую хлорноватистую кислоту из ее солей:



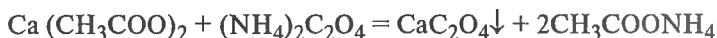
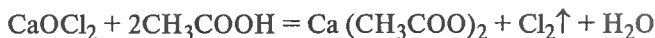
Другие кислоты также вытесняют хлорноватистую кислоту из хлорной извести. Такие реакции приводят к уменьшению содержания в препарате активного хлора ( $\text{Cl}^{+1}$ ), с которым связаны ее дезинфицирующие свойства.

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 нем 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, а затем осаждают кальций оксалатом аммония, при этом 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  $\text{CO}_2$  с образованием растворимого гидрокарбоната кальция  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .

#### 10.3.2. СОЛИ ХЛОРНОВОЙ КИСЛОТЫ (ХЛОРАТЫ)

Другие соединения галогенов с положительной степенью окисления находят в ветеринарной практике лишь ограниченное применение. Используют соли хлорноватой кислоты  $\text{HClO}_3$  — хлораты и в первую очередь хлорат калия.

Калия хлорат  $\text{KClO}_3$  (Kalii chloras), бертолетова соль — бесцветные блестящие кристаллы, умеренно растворимые в воде. Разлагается в водных растворах.

Без катализатора хлорат калия диспропорционирует по реакции



В присутствии катализатора  $\text{MnO}_2$  хлорат калия разлагается с выделением кислорода:



Применяют наружно с тальком (1:10) для дезинфекции и активизации грануляции язв и долго незаживающих ран.

## Глава 11

### Р-ЭЛЕМЕНТЫ VI ГРУППЫ

Главную подгруппу VI группы периодической системы элементов составляют кислород O, сера S, селен Se, теллур Te и полоний Po. Химические свойства кислорода и серы имеют явный неметаллический характер, при переходе к селену и теллуру начинают проявляться некоторые металлические свойства, а полоний уже является металлом. Полоний — радиоактивный элемент с коротким периодом полураспада и практического применения в ветеринарии не имеет.

Как следует из положения этих элементов в периодической системе, во внешнем электронном слое их атомов находятся шесть электронов ( $ns^2np^4$ ). Атомы этих элементов склонны к присоединению двух электронов до устойчивого внешнего слоя из 8 электронов, и их отрицательная степень окисления равна  $-2$ . Вместе с тем атомы этих элементов (кроме кислорода) могут отдавать электроны, проявляя положительные степени окисления ( $+4$ ,  $+6$  и, отчасти,  $+2$ ). Способность к отдаче электронов выражена у них в большей степени, чем у галогенов.

Кислород в большинстве соединений проявляет отрицательную степень окисления, равную двум, в пероксидах степень окисления кислорода равна  $-1$ . Положительные степени окисления кислород проявляет только в соединениях с фтором.

Из веществ, образуемых элементами VI группы периодической системы, в ветеринарной медицине в качестве фармацевтических препаратов используются кислород и сера, а также соединения селена.

#### 11.1. КИСЛОРОД И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Живые организмы принимают участие в круговороте кислорода. В организмах животных и растений кислород входит в состав кислородсодержащих органических соединений (белки, жиры, углеводы и др.). Процесс окисления кислородом питательных веществ в клетках живых организмов 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, поступающий в организм животного в молекулярном виде, в процессах метаболизма восстанавливается до степени окисления  $-2$ . Этот процесс может сопровождаться образованием промежуточных соединений со степенью окисления кислорода  $-1$ . Гемопротейны (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 имеет место в легких, гемоглобин обратимо связывает кислород с образованием оксигемоглобина. В тканях, которым необходим кислород, оксигемоглобин диссоциирует, и кислород переносится к другому гемопротейну — 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.

Кислород входит в состав множества неорганических соединений, которые используются в ветеринарной медицине. Самыми простыми из них являются оксиды и пероксиды. Однако лечебные свойства этих соединений обусловлены не только присутствием и состоянием кислорода, но и характеристиками другого элемента, входящего в состав. Поэтому свойства и применение кислородсодержащих соединений рассматриваются в разделах, посвященных другим элементам.

**Кислород**,  $O_2$  — бесцветный газ без запаха, растворимость в воде мала (3,1% по объему при  $20^\circ C$ ). Кислород — важнейшая составная часть (20,9% по объему) 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 путем ингаляции с помощью маски или зонда в смеси с воздухом (50% кислорода) или углекислым газом (95%  $O_2$  и 5%  $CO_2$ ) 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 тальком),

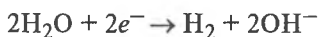
так как выпускаемый кислород может воспламенить органические вещества. В аптеках кислород отпускается в резиновых подушках, снабженных длинной резиновой трубкой с краном. При наполнении подушек кислород из баллона следует предварительно пропустить через промывные склянки с водой.

Впервые кислород был получен Шееле в 1771 г. при прокаливании селитры  $\text{KNO}_3$  и оксида марганца (IV)  $\text{MnO}_2$ , 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, 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».

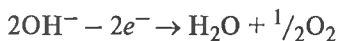
Кислород входит в состав большинства неорганических и органических соединений. Это самый распространенный элемент на Земле. Массовая доля кислорода в земной коре — 47%, в воздухе — 23,2%, в организме животных и человека — около 65%, в воде — около 89%.

Существует несколько способов получения кислорода. В промышленности его производят из воздуха методом низкотемпературной ректификации. Воздух сжижают, охлаждая его до температуры около  $-190^\circ\text{C}$ , и в жидком виде его разделяют на азот и кислород путем ректификации (дробной перегонки). Такое разделение возможно благодаря различию в температурах кипения азота ( $-196^\circ\text{C}$ ) и кислорода ( $-183^\circ\text{C}$ ). При ректификации более легкокипящий азот испаряется, а кислород остается жидким. Получающийся технический кислород содержит небольшое количество азота (до 2%) и аргона. Потребителю газообразный кислород поставляется в стальных баллонах.

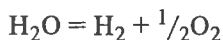
В лаборатории более чистый кислород можно получить электролизом воды, точнее водных растворов электролитов, например гидроксида калия. На катоде происходит восстановление молекул воды до водорода:



а на аноде — окисление гидроксид-анионов  $\text{OH}^-$  до кислорода:

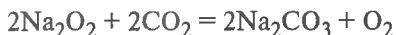


Суммарная реакция:



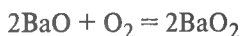
В специальных случаях для получения кислорода могут быть использованы реакции разложения богатых кислородом соединений.

Например, пероксиды металлов ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}_2$  и их смеси) при взаимодействии с углекислым газом выделяют кислород:

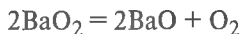


Эта реакция применяется для обновления воздуха в закрытых помещениях, а также в дыхательных аппаратах пожарных и водолазов.

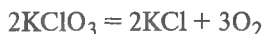
С помощью соединений бария можно выделить кислород из воздуха «сухим» способом. Оксид бария на воздухе при температуре 600–700 °С присоединяет кислород и переходит в пероксид бария:



При нагревании образовавшегося пероксида бария до более высокой температуры (900–1000 °С) он разлагается, отдавая кислород:

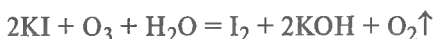
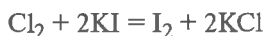


В лабораторных условиях кислород можно получить из хлората калия  $\text{KClO}_3$  (бертоллегова соль) по способу Бертолле. При нагревании до 370 °С бертоллегова соль плавится, а при дальнейшем нагревании из нее начинает выделяться кислород:



Эта реакция довольно опасна, так как при нагревании до 550–600 °С бертоллегова соль взрывается. Поэтому разложение хлората калия обычно проводят в присутствии катализатора ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), что позволяет снизить температуру реакции до 150–200 °С и сделать ее проведение безопасным. Тем не менее необходимо соблюдать осторожность, так как вещества, выделяющие кислород (в том числе и бертоллегова соль), бурно реагируют со многими органическими веществами с возгоранием. Поэтому бертоллегову 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.

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 (например, хлороводород) или щелочные (аммиак, амины) примеси обнаруживают, пропуская кислород через свежeproкипя-

ченную 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 (тригидрооксибензол). Используют также способность кислорода окрашивать бесцветный аммиачный раствор хлорида меди (I) в синий цвет вследствие 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 объему): азота — 78,09, кислорода — 20,95, аргона — 0,93, углекислого газа  $\text{CO}_2$  — 0,03. Его относительная молекулярная масса 28,97. Кроме того, воздух содержит небольшое количество других инертных газов помимо аргона и в следовых количествах водород, озон, оксид азота, аммиак, метан и некоторые другие газы. В обычном воздухе всегда содержится водяной пар, количество которого зависит от температуры и относительной влажности. Так, при температуре 20 °С и относительной влажности 70% доля водяного пара в воздухе составляет 1,6% (по объему). Содержание углекислого газа, оксидов азота и серы возрастает при загрязнении воздуха техногенными выбросами.

Для нормальной жизнедеятельности животных важно парциальное давление кислорода в воздухе. Этот параметр уменьшается при понижении атмосферного давления (например, при подъеме 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 тяжелых случаях приводит к асфиксии и смерти.

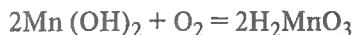
Загрязнение воздуха техногенными выбросами ухудшает условия жизни животных. Вредное действие оказывают не только сами компоненты промышленных выбросов, но и продукты их фотохимических реакций в атмосфере. Опасность представляет радиоактивное загрязнение воздуха, высокие концентрации в воздухе различных микроорганизмов (бактерии, грибы, их споры).

Физические свойства воздуха (температура, влажность, скорость ветра, атмосферное давление) оказывают влияние на многие физиологические функции организма животных, например на терморегуляцию, обмен веществ, естественную резистентность.

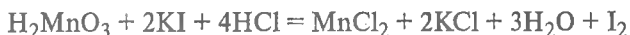
**Кислород в водоемах.** Большинство живых организмов, обитающих в воде, использует для дыхания растворенный в воде кислород. При 20 °С и давлении кислорода 760 мм рт. ст. его растворимость в воде составляет 31 мл/л. При недостатке кислорода в воде рыба погибает. «Кислородный порог» карпов, плотвы, растительноядных рыб составляет 2–3 мл/л, для форели и сигов — 5 мл/л. Кислородный дефицит водоемов наблюдается при переуплотненных посадках рыбами, попадании в водоем сточных вод, богатых органическими и другими веществами, на окисление ко-

торых расходуется кислород, при скоплении в водоеме большого количества отмерших растений, фито- и зоопланктона. Недостаток кислорода часто бывает зимой. Летом «ночной кислородный дефицит» связан с поглощением растворенного 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 раствором с тиосульфатом натрия.

По результатам анализа рассчитывают содержание кислорода в исследуемой воде.

**Озон.**  $\text{O}_3$  — высокоактивная, аллотропная форма кислорода. Сильный дезинфектант и дезодорант. Химически неустойчив, быстро разлагается, превращаясь в молекулярный кислород. При высоких концентрациях (выше 10 %) озона процесс его распада протекает со взрывом. Очень токсичен. Летальная доза для мышей ( $\text{LD}_{50}$  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 равна  $0,69 \text{ г/л}$ , 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 обогащения водной экосистемы, в медицинской и ветеринарной практике.

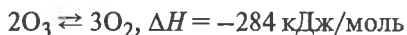
Озон (название от греческого *ὀζόν* — пахну) открыл и назвал в 1840 г. швейцарский химик Шёнбейн. Английские физики Эндрус и Тэт в 1860 г. установили, что озон представляет собой простое вещество, состоящее из трех атомов кислорода  $\text{O}_3$ .

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.

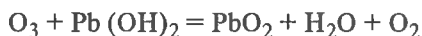
При разложении озон превращается в кислород, выделяя теплоту:



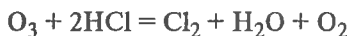
Скорость реакции разложения зависит от температуры, давления и концентрации озона. При концентрациях выше 10 % озон легко взрывается под действием тепла, искр, пламени, ударов. При небольших концентрациях (без посторонних примесей) в нормальных условиях озон разлагается медленно. В сосудах из нержавеющей стали он не разлагается в течение многих часов. С повышением температуры до 100 °С и более скорость разложения озона значительно возрастает. При 250 °С он полностью распадается. Катализаторами разложения озона являются газы (оксиды азота, хлор), металлы (ртуть, серебро, медь), оксиды металлов (оксиды железа, меди, никеля, свинца).

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  $PbO_2$ .



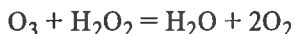
Озон взаимодействует с азотом, углеродом и их оксидами. Реакция с азотом протекает даже при сравнительно низких температурах (295 °С). В реакции озона с водородом образуются гидроксидные радикалы  $OH$ . Озон разлагает галогеноводороды:



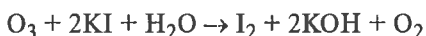
Галогены, участвующие в качестве активаторов процесса, образуют высшие оксиды.



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  $\text{O}_3^-$ . 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 счет энергии коротковолнового (до 185 нм) ультрафиолетового излучения солнца. Более длинноволновое излучение (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  $10^{-7}$ – $10^{-6}\%$ ) и зависит от географического положения местности и климатических условий, а также от загрязнения атмосферы. Озона много в сельской местности, над свежеснеженным снегом, над морем, в воздухе хвойных лесов. Максимальная плотность озона в приземном слое атмосферы обычно бывает в конце весны и в 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.

## 11.2. СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

Сера — необходимый элемент в организме животных и человека. Она входит в состав двух аминокислот (цистеина и метионина), поэтому присутствует во многих белоксодержащих тканях — в эпидермисе, мышцах, поджелудочной железе, шерсти. Сера входит в состав белков, которые участвуют в процессах тканевого дыхания и катализируют ферментативные процессы. Соединения серы способствуют отложению гликогена в печени и снижают содержание сахара в крови. Ее кислородные соединения —  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{MgSO}_4$  — применяются как слабительное. Другое производное серы — натрия тиосульфат  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  — используется для лечения кожных заболеваний (чесотка, дрожжевой грибок). Сама сера в виде мазей применяется как нежное раздражающее и антимикробное средство. В соединении с водородом и в виде сернистых щелочей она входит в состав целебных вод и грязей.

Сера применяется в медицине с древних времен. За 2000 лет до н. э. в Древнем Египте серу применяли для изготовления косметических средств, беления тканей, дезинфекции, лечения кожных заболеваний и т.д. Алхимики знали о ее существовании и считали серу носителем горючих свойств многих соединений. Впервые охарактеризовал серу как элемент Лавуазье в конце 70-х годов XVIII века.

В природе сера встречается как в свободном состоянии (самородная сера), так и в составе соединений — сульфидов и сульфатов, которые образуют различные минералы. Наиболее распространенный минерал первой группы — железный колчедан (пирит, дисульфид железа  $\text{FeS}_2$ ) используется в производстве серной кислоты. К сульфидам относятся также медный колчедан (халькопирит  $\text{CuFeS}_2$ ), свинцовый блеск (галенит, сульфид свинца  $\text{PbS}$ ), цинковая обманка (сфалерит, сульфид цинка  $\text{ZnS}$ ), киноварь (сульфид ртути  $\text{HgS}$ ). Сульфаты образуют гипс (дигидрат сульфата кальция  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), мирабилит (глауберова соль, декагидрат сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), горькая соль (гептагидрат сульфата магния  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) и др.

Способы получения серы весьма разнообразны. В основном ее получают выплавкой из руд, содержащих самородную серу. Для этого руду нагревают острым паром в автоклаве до 140–150 °С, при этом сера расплавляется и стекает вниз автоклава, откуда ее сливают.

Наиболее популярен для добычи серы способ, при котором ее расплавление перегретым паром происходит непосредственно внутри самого месторождения, под землей, а жидкая сера доставляется под дей-



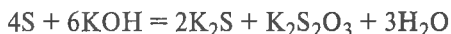
ствием сжатого воздуха на поверхность. Отделенную от пустой породы серу очищают перегонкой. Пары, образующиеся при кипении серы, конденсируются на стенках технологического аппарата в виде светло-желтого порошка, поступающего в продажу под названием «серный цвет». При нагревании аппарата порошкообразная сера плавится и образовавшуюся жидкость разливают по формам. Производимый таким методом продукт известен под названием «черенковая сера».

Серу получают и из некоторых ее соединений (сероводород, сернистый газ, пирит и некоторые другие).

Сера представляет собой кристаллическое вещество желтого цвета. Плавится при 113 °С, превращаясь в подвижную желтую жидкость. При повышении температуры до 160 °С и выше эта жидкость буреет и густеет, а около 190 °С получается вязкая темно-коричневая масса. При дальнейшем нагревании вязкость серы уменьшается и при 300 °С она вновь становится текучей. Кипит сера при 444,6 °С. В парообразном состоянии молекулы серы содержат от 8 до 1 атомов. При температурах выше 2000 °С сера существует в виде атомов.

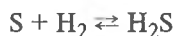
Сера хорошо растворяется в сероуглероде и других неполярных растворителях, а также в жирных маслах при нагревании, но не растворяется в воде.

В водных растворах щелочей сера подвергается реакции диспропорционирования ( $4S \rightarrow 3S^{-2} + S^{+6}$ ), образуя сульфид и тиосульфат:



Растворы сульфидов щелочных металлов способны растворять значительное количество серы. В результате этого могут образовываться полисульфиды общей формулы  $MS_n$ , где  $M$  — щелочной металл,  $n = 2-5$ . Количество атомов серы в полисульфиде зависит от условий проведения реакции, которая протекает до полного растворения серы и используется для количественного определения серы в препаратах. Аналогично получают полисульфиды кальция, которые используют в производстве суспензий серы.

По своим химическим свойствам сера — типичный неметалл. При нагревании она становится весьма химически активной: легко реагирует почти со всеми металлами с выделением большого количества тепла, соединяется с галогенами (кроме иода) и другими неметаллами, но менее энергично, чем с металлами. При температурах выше 170 °С сера взаимодействует с парафином в присутствии асбеста, образуя сероводород. Сероводород получается также при непосредственном взаимодействии парообразной серы с водородом при температурах около 600 °С в присутствии пемзы:



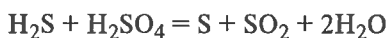
При нагревании на воздухе сера плавится и сгорает голубым пламенем, образуя оксид серы (IV):



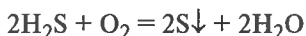
Окисление диоксида  $\text{SO}_2$  до оксида серы (VI) осуществляется в присутствии катализаторов.

Сероводород 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 введении внутрь высокодисперсной серы. Имеются микроорганизмы, которые восстанавливают до сульфидов сульфаты. Существуют также серные бактерии, использующие энергию окисления сероводорода для своей жизнедеятельности.

Сероводород является сильным восстановителем. Он окисляется концентрированной серной кислотой:

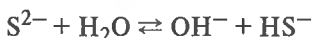
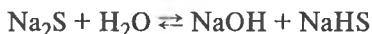


Водный раствор сероводорода (сероводородная вода) постепенно мутнеет при стоянии на воздухе вследствие выделения серы:

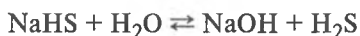


В водном растворе сероводород образует очень слабую двухосновную кислоту.

Соли сероводородной кислоты — сульфиды сильно гидролизуются. Растворы сульфидов щелочных металлов имеют щелочную реакцию



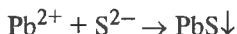
Нагревание способствует протеканию второй ступени гидролиза:



или



Определяют сульфиды по потемнению бумаги, смоченной раствором ацетата свинца (II):

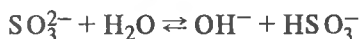
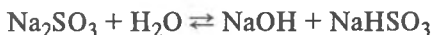


Сероводород и сульфиды часто присутствуют в виде примесей в фармацевтических и ветеринарных препаратах.

В ветеринарной медицине используется калия сульфид (Kalii sulfidum)  $K_2S$ , кристаллизующийся в виде пентагидрата  $K_2S \cdot 5H_2O$ . Другим препаратом является товарный продукт, известный под названием «серная печень», — желто-бурый или желтоватый порошок с сильным запахом сероводорода. Он представляет собой смесь полисульфидов калия и тиосульфата калия. Получают его нагреванием до  $250^\circ C$  карбоната калия с серой. Сульфид калия хорошо растворим в воде, гигроскопичен. Применяется как противоядие при отравлении соединениями тяжелых металлов.

Известны антидоты (противоядия), содержащие SH-группы, которые образуют с тиоловыми ядами (соединения мышьяка, ртути, хрома, висмута и других металлов, кроме свинца), находящимися в крови и тканях, нетоксичные комплексы, выводимые с мочой. Таким препаратом является унитиол — 2,3-димеркаптопропансульфонат натрия. Он применяется в виде белого кристаллического порошка и 5%-го водного раствора. Раствор обладает слабым запахом сероводорода.

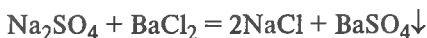
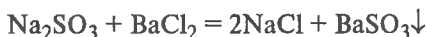
**Кислородные соединения серы.** Сера образует четыре оксида —  $SO$ ,  $S_2O_3$ ,  $SO_2$  и  $SO_3$  и два пероксида —  $S_2O_7$ ,  $SO_4$ . Диоксиду серы соответствует сернистая кислота  $H_2SO_3$ , триоксиду серы — серная кислота  $H_2SO_4$ . Обе кислоты двухосновные, первая — средней силы, вторая — 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



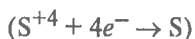
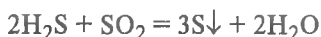
Сульфиты и сульфаты взаимодействуют с хлоридом бария, образуя белые осадки



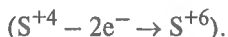
Осадок  $BaSO_3$  растворим в соляной кислоте, а  $BaSO_4$  — не растворяется, что используют при идентификации сульфат-ионов  $SO_4^{2-}$ .

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 окислитель-

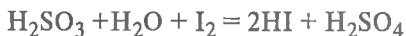
но-восстановительную двойственность: с восстановителями, например, с сероводородом, взаимодействуют как окислители



а с окислителями ( $\text{KMnO}_4$ , галогены и др.) — как восстановители



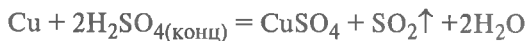
Для определения подлинности сернистой кислоты и ее солей используют реакции с растворами перманганата калия или иода, протекающие с образованием ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , которые легко обнаруживаются по белому осадку сульфата бария при добавлении раствора хлорида бария



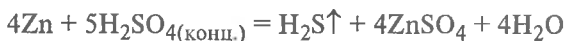
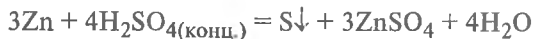
Серная кислота находит широкое применение в химических анализах ветеринарных препаратов. При обращении с ней следует соблюдать осторожность. Триоксид серы и концентрированная серная кислота столь интенсивно поглощают влагу, что обугливают органические соединения и биологические ткани. Реакция растворения триоксида серы может протекать с взрывом. Разбавление серной кислоты может сопровождаться кипением и разбрызгиванием капель кислоты вследствие выделения большого количества теплоты. Плотность кислоты больше плотности воды. Поэтому, при разбавлении серной кислоты, чтобы процесс протекал под слоем жидкости (на дне сосуда), *кислоту следует лить в воду*, а не наоборот.

Концентрированная серная кислота является сильным окислителем.

В реакциях с  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HBr}$  (но не  $\text{HCl}$ ), углеродом, серой, малоактивными металлами (медь, ртуть) она восстанавливается до диоксида серы:



При взаимодействии с более сильными восстановителями, например,  $\text{HI}$ , 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 ее в стальных сосудах.

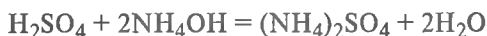
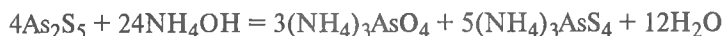
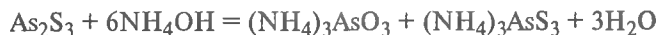
Разбавленная серная кислота растворяет железо и другие активные металлы с выделением водорода. В этом случае сульфат-анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  не проявляют окислительной активности.

Подлинность серной кислоты можно установить, используя качественные реакции на сульфат-анион  $\text{SO}_4^{2-}$ , о которых говорилось выше.

### Препараты серы

В качестве препаратов серы в ветеринарной медицине применяются сера очищенная и сера осажденная, суспендированная и коллоидная. Сера осажденная является фармакопейным препаратом.

**Серу очищенную** (*Sulfur depuratum*) получают из серного цвета (сублимированная сера). Серный цвет тщательно очищают от возможных примесей, среди которых особенно опасны сульфиды мышьяка (III)  $\text{As}_2\text{S}_3$  и мышьяка (V)  $\text{As}_2\text{S}_5$ , а также серная и сернистая кислоты. Для очистки к серному цвету добавляют водный раствор аммиака до получения кашицеобразной массы и смесь оставляют стоять в течение трех суток. При этом примеси кислот и соединений мышьяка переходят в раствор в виде растворимых солей:



Раствор сливают, серу тщательно промывают водой, сушат и просеивают. Полученная таким образом очищенная сера представляет собой мелкодисперсный порошок лимонно-желтого цвета.

Порошок серы очищенной применяется как противоглистное средство при энтеробиозе, как легкое слабительное средство (0,5–1–3 г на прием), как пирогенное средство при лечении сифилиса (стерильный 1–2%-й раствор в персиковом масле) и наружно – в виде присыпок и 5–10–20%-х мазей – для лечения различных кожных заболеваний (псориаз, себорея, сикоз, чесотка и др.).

При приеме внутрь серы очищенной, в отличие от серы осажденной, в кишечнике не происходит быстрого восстановления серы до сероводорода и связанных с этим процессом побочных явлений.

Состав продуктов взаимодействия и скорость окислительно-восстановительных реакций, в которые вступает сера в организме, зависят как от среды, так и от дисперсности серы. Сера очищенная дает все реакции, свойственные сере.

**Сера осажденная** (*Sulfur praecipitatum*) получается путем тщательно-го размалывания очищенной серы на коллоидной мельнице. В результате образуется аморфный порошок бледно-желтого цвета. Хранить

препарат во избежание окисления следует в хорошо закупоренных банках в сухом месте. Применяется наружно в виде мазей (5–10–20%-х) и присыпок при лечении кожных заболеваний.

По сравнению с серой очищенной сера осажденная имеет более высокую степень дисперсности, что обеспечивает ее большую реакционную способность. При взаимодействии серы с органическими веществами образуются сульфиды и пентатионовая кислота  $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ , которые обладают способностью оказывать противомикробное и противопаразитарное действие.

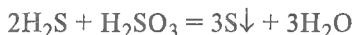
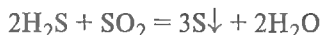
Сера осажденная внутрь не назначается из-за побочных явлений в кишечнике, связанных с восстановлением серы до сероводорода.

**Суспендированная и коллоидная сера.** Суспензии и коллоидные растворы, содержащие 2–3% серы, используются в ветеринарной практике для профилактики и лечения псороптоза у животных (крупный рогатый скот, лошади, кролики) путем опрыскивания и обтирания. Для уничтожения клещей производят деакаризацию (вид дезинсекции) помещений и предметов ухода за животными.

Серное молоко — суспензия серы в воде или в разбавленном растворе хлорида кальция — может быть приготовлено из тонкоизмельченной аморфной серы путем разложения полисульфида кальция разбавленной соляной кислотой:



Коллоидный раствор серы получают разложением тиосульфата натрия серной кислотой, а также путем медленного пропускания сероводорода через холодный концентрированный раствор сернистого ангидрида:

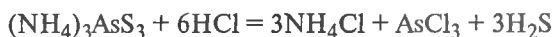
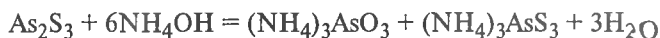


При изменении условий реакции вместо коллоидной серы можно получить так называемую жидкость Вакенродера — раствор, содержащий политионовые кислоты, в том числе и пентатионовую  $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ .

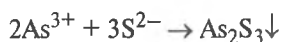
Подлинность серы устанавливается по синему окрашиванию пламени при ее сжигании и по ощущаемому при этом запаху сернистого газа. Раствор серы в горячем пиридине при добавлении нескольких капель раствора гидрокарбоната натрия и кипячении окрашивается в голубой или зеленый цвет (ФХ).

Препараты не должны содержать примеси сульфидов, хлоридов, сульфатов и мышьяка в количествах, превышающих нормативы. Присутствие хлоридов определяют по реакции с нитратом серебра, сульфатов — по реакции с хлоридом бария по выпадающему белому осадку. О наличии сульфидов свидетельствует потемнение бумаги, предварительно смоченной раствором ацетата свинца (II).

Для испытания препарата на примесь мышьяка его обрабатывают водным раствором аммиака, фильтрат выпаривают, к сухому остатку добавляют азотную кислоту, затем сухой остаток растворяют в разбавленной хлороводородной кислоте:

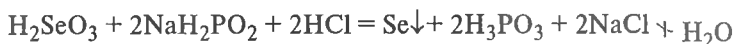


Для ускорения растворения соединений мышьяка в растворе аммиака процесс проводят при температуре 35–40°C, часто взбалтывая. В растворе соляной кислоты мышьяк обнаруживают, используя методику идентификации арсенитов (реакция с сульфидом натрия) по желтому осадку сульфида мышьяка (III)  $\text{As}_2\text{S}_3$ , нерастворимому в концентрированной хлороводородной кислоте, но растворимому в водном аммиаке или в растворе карбоната аммония:

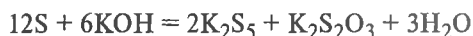


Содержание мышьяка в фармакопейном препарате не должно превышать 0,0002%.

Фармакопея строго ограничивает содержание примесей селена в препаратах серы. Обнаружение селена проводят в растворе, приготовленном для испытания на мышьяк. Раствор смешивают в пробирке с раствором гипофосфита натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , выдерживают 15 минут в кипящей водяной бане. На наличие селена указывает окрашивание смеси в красный цвет в результате образования элементарного селена (реакция Буго и Тиле):



Для количественного определения серы (ФХ) используют реакцию окисления серы пероксидом водорода в щелочной среде с последующим титрованием избытка щелочи раствором хлороводородной кислоты. Навеску серы растворяют в 0,5 н. спиртовом растворе гидроксида калия:



Спирт отгоняют, остаток растворяют в воде, нагревают и горячий раствор обрабатывают 30% раствором пероксида водорода (пергидроль), который окисляет полисульфид и тиосульфат калия до сульфата:



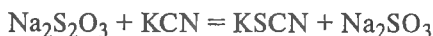
Затем избыток щелочи титруют 0,5 н. раствором  $\text{HCl}$ . Серы в препарате должно быть не менее 99,5% в пересчете на сухое вещество.

Из соединений серы фармакопейными (официальными) препаратами являются десятиводный сульфат натрия (глауберова соль) и тиосульфат натрия.

**Натрия тиосульфат**  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Natrii thiosulfas; ФХ), натрия гипосульфит — детоксицирующее и десенсибилизирующее средство. Представляет собой бесцветные прозрачные кристаллы без запаха, солоновато-горького вкуса. Препарат хорошо растворяется в воде, нерастворим в спирте. Применяют как противоядие при отравлении препаратами иода, брома, мышьяка, ртути, свинца, синильной кислоты, тяжелых металлов. В комбинации с соляной кислотой используют наружно как акарицид. Выпускается в порошке и в ампулах по 5, 10, 50 мл 30%-го раствора.

Тиосульфат натрия применяется также при аллергических заболеваниях, артритях, невралгии, вводится внутривенно в виде 30%-го водного раствора (Solutio Natrii thiosulfatis 30% pro injectionibus).

Применение тиосульфата натрия в качестве противоядия при отравлениях цианидами и синильной кислотой основано на реакции:



Образующийся роданид гораздо менее ядовит, чем цианид.

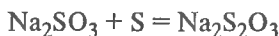
Применение натрия тиосульфата в качестве акарицида основано на свойстве выделять серу и диоксид серы при действии кислот:



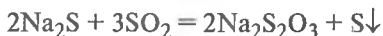
Образующаяся мелкодисперсная сера и сернистый газ, обладающий противопаразитарным свойством, прекращают зуд и уничтожают чесоточного клеща.

Эта же смесь успешно применяется при лечении и некоторых других кожных заболеваний, например вызванных дрожжевым грибом.

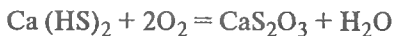
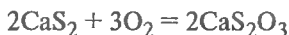
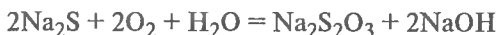
Тиосульфат натрия приготовить можно несколькими способами: по реакции сульфита натрия с серой



действием сернистого газа на раствор сульфида натрия

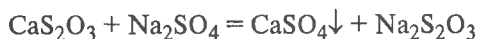


окислением сульфидов и полисульфидов





Из кальциевой соли, образующейся в последних двух реакциях, тиосульфат натрия получают обменным разложением с сульфатом натрия, причем труднорастворимый сульфат кальция отделяется в виде осадка:

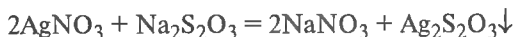


Упаривание раствора дает пентагидрат тиосульфата натрия.

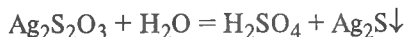
Тиосульфат натрия – соль тиосерной кислоты  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , которая получается из серной кислоты замещением одного атома кислорода на атом серы.

Идентификация тиосульфата натрия основана на реакции его с кислотами: при добавлении к раствору препарата соляной кислоты наблюдается помутнение раствора вследствие выделения серы и образование диоксида серы, обнаруживаемого по запаху (ФХ).

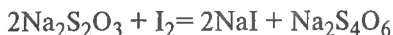
Присутствие в тиосульфатах сульфидной серы (степень окисления –2) устанавливается по реакции с нитратом серебра или с иодом. При взаимодействии тиосульфата натрия и нитрата серебра выпадает белый осадок:



Осадок быстро желтеет, а через короткое время чернеет в результате образования сульфида серебра (ФХ):



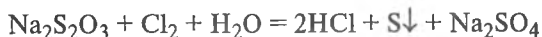
Наличие в тиосульфате натрия сульфидной серы можно определить также, проводя его окисление иодом:



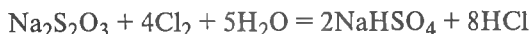
Эта реакция используется в количественном анализе.

Образующийся тетратионат натрия – соль тетратионовой кислоты  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ .

Более глубоко тиосульфат окисляется хлором. При недостатке хлора окисление происходит до серы:



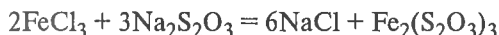
а при избытке хлора – до сульфата:



На этих процессах основано применение тиосульфата натрия для поглощения избытка хлора при отбеливании тканей.

Для проверки подлинности тиосульфата натрия может быть использована его реакция с раствором хлорида железа (III). При этом образуется тиосульфат железа (III), окрашенный в фиолетовый цвет. Но

окраска мгновенно исчезает вследствие восстановления этой соли до бесцветных солей железа (II) — тиосульфата и тетратионата:



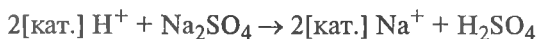
Фармакопея не допускает наличия в тиосульфате натрия примесей мышьяка, селена, карбонатов, сульфатов, сульфитов, сульфидов, солей кальция. Допускается наличие в пределах установленных норм примесей хлоридов, солей железа и тяжелых металлов.

Препарат содержит кристаллизационную воду, которая может выветриваться при нарушении условий хранения. Фармакопея ограничивает содержание натрия тиосульфата в препарате пределами: не менее 99% и не более 102%.

**Натрия сульфат**  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Natrii sulfas; ФХ), глауберова соль — бесцветные, прозрачные, выветривающиеся на воздухе кристаллы. Растворим в воде, нерастворим в спирте. Применяется как слабительное средство с дозировкой внутрь по 15–30 г на прием. В ветеринарии для проявления быстрого и эффективного слабительного действия применяют в виде 10%-го раствора. Сульфат натрия действует также желчегонно, обезвоживает ткани организма, способствуя рассасыванию экссудатов при плеврите, артрите. Эту соль назначают в слабительных дозах также в качестве противоядия при отравлении солями бария и свинца, с которыми она дает нерастворимые сульфаты  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{PbSO}_4$ . В малых дозах натрия сульфат используется для улучшения пищеварения и повышения привесов крупного рогатого скота и свиней. Наружно гипертонические растворы сульфата натрия применяют для очищения ран и быстрого их заживления. Хранят в хорошо закупоренной таре в прохладном месте.

Название соли дано по имени открывшего ее Глаубера, который получил эту соль в 1658 г., осуществив взаимодействие поваренной соли с серной кислотой. В природе сульфат натрия встречается в виде тенардита ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), мирабилита ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) и некоторых двойных солей, из которых после очистки перекристаллизацией получают глауберову соль. При нагревании сульфат натрия плавится в своей кристаллизационной воде. Растворы имеют нейтральную реакцию.

Подлинность препарата определяется по катиону  $\text{Na}^+$  и аниону  $\text{SO}_4^{2-}$ . Количественное определение сульфата натрия, согласно Фармакопее, проводится гравиметрическим и объемным методами. При гравиметрическом определении образец препарата обрабатывают раствором хлорида бария, выпавший осадок сульфата бария высушивают до постоянной массы и взвешивают. Объемное определение состоит в пропускании раствора сульфата натрия через колонку с ионообменной смолой (катионитом). При этом происходит замена катионов натрия в растворе на ионы водорода (образование кислоты):



Получившуюся кислоту оттитровывают раствором щелочи.

Фармакопея не допускает в сульфате натрия примесей тиосульфата, сернистой кислоты (обнаруживают по обесцвечиванию раствора перманганата калия) и аммиачных солей (присутствие устанавливается по выделению аммиака при нагревании препарата со щелочью).

Фармакопея устанавливает допустимые пределы содержания кальция, тяжелых металлов, хлоридов, мышьяка.

В ветеринарной медицине применяется также **натрия сульфат высушенный** (*Natrii sulfas exsiccatus*), который получают путем нагревания глауберовой соли при 40–50 °С до потери 50% его первоначальной массы. Этот препарат используется для приготовления порошкообразной смеси сульфата натрия с другими веществами.

**Калия сульфат**  $K_2SO_4$  (*Kalii sulfas*) — бесцветные прозрачные кристаллы. Растворим в воде. Применяется как слабительное средство. Сильнее, чем натрия сульфат, раздражает слизистые оболочки желудочно-кишечного тракта. Входит в состав искусственной карловарской соли.

Лечебное действие целого ряда сульфатов связано со свойствами катионов. Такие соединения рассмотрены в главах, посвященных *s*- и *d*-элементам.

Сульфат и сульфид калия являются неофициальными препаратами.

### 11.3. СЕЛЕН И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

**Селен** (*Selenium*, от греч. *selḗnē* — луна) *Se* содержится в почве, растениях, тканях животных. Имеются биогеохимические зоны как с избыточным, так и с низким содержанием селена в почве. Насыщение экосистем соединениями селена и попадание их в организм животных связано с производством и широким применением селена в современной технике.

Особенности усвоения селена животными зависят не только от свойств и концентраций химических соединений селена, но и от присутствия других элементов, входящих в состав кормов. Так, например, селен из натуральных кормов аккумулируется в тканях животных с большей вероятностью, чем из неорганических соединений селена (селенитов), используемых в качестве препаратов. Наличие в кормах и воде ртути, с которой селен может образовывать комплексные соединения, снижает биодоступность селена. В кормах животного происхождения биодоступность селена ниже, чем в растительных. Выводится селен из организма животных преимущественно с мочой, калом и молоком.

Интерес специалистов ветеринарной медицины к селену обусловлен многогранностью эффектов воздействия его соединений на организм животного и человека, которые могут быть как целебными, так и токсическими.

Селен является важным микроэлементом для организма животных. Биологическое действие селена как микроэлемента по ряду характеристик подобно витамину Е, который обладает высоким противоокислительным действием, предохраняет жиры от образования пероксидов.

В ветеринарной практике отмечены случаи положительного влияния на больных животных, в том числе и птиц, как витамина Е, так и селена при дегенеративных изменениях, присущих беломышечной болезни, экссудативному диатезу птиц, токсической дистрофии печени.

Обнаружена белковостимулирующая роль селена. Препараты селена стимулируют плодовитость и ускоряют рост животных, обладают свойством предупреждать развитие и излечивать болезни, вызванные дефицитом селена в организме. Низкие дозы селена повышают содержание гемоглобина в эритроцитах, способствуют накоплению гликогена в клетках печени, повышению в них содержания ДНК и РНК.

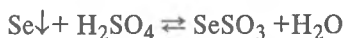
В то же время соединения селена сильно ядовиты. При попадании на кожу вызывают экзему и болезненные ожоги. При поступлении в организм животного в избыточном количестве селен вытесняет серу из многих серосодержащих органических соединений. По характеру токсического действия селен сходен с мышьяком. У животных развиваются поражения кератиновых образований (рогов, копыт, шерсти, перьев), общее малокровие, нарушение обмена серы, угнетение дыхания.

Для лечения заболеваний, связанных с передозировкой селена, назначают антидоты — унитиол, натрия тиосульфат, метионин; при остром отравлении селеном вводят внутривенно 10–20%-й раствор тиосульфата натрия или 10%-й раствор глюконата кальция, симптоматические средства. При хроническом течении болезни исключают корма, содержащие селен, назначается диета, внутрь дают арсенит натрия (10 мг на 1 л воды). Для профилактики отравлений животных в районах с повышенным содержанием селена используют витаминно-минеральную подкормку.

**Селенит натрия**  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  (Natrii selenis; список А) — антиоксическое и антикоагулирующее средство. Белые кристаллы, хорошо растворимые в воде. Селенит натрия хорошо всасывается и через плаценту матери проникает в плод. Применяют для профилактики и лечения при беломышечной болезни ягнят и телят, при экссудативном диатезе птиц, токсической дистрофии печени у свиней, отежной болезни поросят. В больших дозах селенит натрия вызывает отравление (противоядия — атоксил, унитиол, тиосульфат натрия, метионин). Селенит натрия не разрешается давать лактирующим животным, молоко которых идет в пищу людям. Мясо считается пригодным, если животные убиты не ранее чем через 45 сут (птицы через 30 сут) после последнего введения препарата. Препарат селенита натрия хранят в хорошо закупоренных склянках, в темном прохладном месте.

Идентифицируют селенит натрия по катиону натрия  $\text{Na}^+$  (желтое окрашивание пламени горелки) и селенит-аниону  $\text{SeO}_3^{2-}$ . Селеновые соединения распространяют характерный запах гнилой редьки при нагревании на угле в пламени горелки. Холодный предмет, введенный в восстановительную зону пламени, покрывается красноватым налетом, который растворяется в концентрированной серной кислоте, при этом

раствор принимает зеленую окраску. Растворение происходит в результате протекания обратимой окислительно-восстановительной реакции:



При разбавлении раствора водой вновь выпадает красный осадок.

Селенит-анион легко определяется в растворе по характерным реакциям восстановления с образованием красного элементарного селена. В качестве восстановителей могут быть использованы диоксид серы  $\text{SO}_2$ , иодоводородная кислота  $\text{HI}$ , гипофосфит натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , соли гидразина ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) и гидроксилamina ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ), например хлориды гидразина  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$  и гидроксилamмония ( $\text{NH}_3\text{OH}$ ) $\text{Cl}$ . Реакцию с диоксидом серы проводят, пропускавая газ через раствор селенита натрия в солянокислой среде:



К числу характерных реакций селенита натрия можно отнести окисление его до селената натрия:

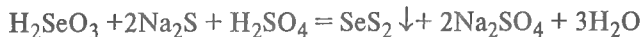


Селенаты — соли сильной селеновой кислоты  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  — во многом сходны по свойствам с сульфатами. Например, при взаимодействии с растворами нитратов бария и свинца (II) дают малорастворимые осадки.

Для количественного определения селенита используют реакцию его с диоксидом серы  $\text{SO}_2$ . Образующуюся при этом красную модификацию селена переводят в легко фильтруемую зернистую серую модификацию, для чего осадок красного селена длительно нагревают в соприкосновении с раствором.

Дисульфид селена  $\text{SeS}_2$  (Sul selenium, Selenium sulfide, Selsun sulfide), сульсен — аморфный порошок желто-оранжевого цвета. Не растворяется в воде, кислотах, растворим в растворах щелочей. Применяется наружно для лечения и профилактики себореи волосистой части головы в составе моющих средств (мыло, паста, шампунь). Содержание сульсена в моющих средствах составляет 2,5%. Сульсеновое мыло хранят в плотной упаковке, защищающей от действия света.

Дисульфид селена (твердый раствор серы в селене) получают по реакции разбавленного раствора селенистой кислоты (окислитель) с сульфидом натрия (восстановитель) в присутствии серной кислоты:



Реакцию проводят при  $5^\circ\text{C}$  и интенсивном перемешивании. Твердый продукт реакции  $\text{SeS}_2$  содержит около 55% селена и 45% серы.

Противомикробное и противопаразитарное действие сульсена может быть связано с образованием селенополитионовых кислот и их солей — политионовых соединений, в которых сера частично замещена на селен.

## Глава 12

### Р-ЭЛЕМЕНТЫ V ГРУППЫ

Главную подгруппу V группы периодической системы элементов составляют азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi. Свойства веществ, образуемых этими элементами, существенно различаются. Азот и фосфор проявляют явно выраженные неметаллические свойства. Их солеобразующие оксиды имеют кислотный характер. Мышьяк и сурьма обладают некоторыми металлическими свойствами, а висмут является металлом. Оксиды и гидроксиды мышьяка (III) и сурьмы (III) — амфотерные, а гидроксид висмута (III) — слабое основание.

Как следует из положения этих элементов в периодической системе, во внешнем электронном слое их атомов находится 5 электронов ( $ns^2np^3$ ). Элементы главной подгруппы V группы могут отдавать до 5 электронов, проявляя положительные степени окисления.

#### 12.1. Азот и его соединения

Азот, образующий 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  $-196^\circ C$  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.

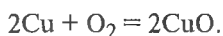
Азот физиологически инертен при атмосферном давлении. При более высоком давлении азот оказывает наркотическое действие. Жид-

кий азот используется для замораживания участков тканей при хирургических операциях, при лечении псориаза и других кожных заболеваний животных и человека. Газообразный азот поставляется в стальных баллонах под давлением, жидкий — в сосудах Дьюара.

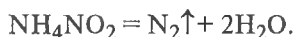
Атомы в молекуле азота связаны друг с другом тройной связью  $N \equiv N$ . Эта связь прочная. Для разрыва ее требуется энергия 943 кДж/моль, что обуславливает инертность молекул азота и трудность связывания его в химические соединения, которые необходимы для обеспечения организма животных и человека азотсодержащими веществами. Связывание атмосферного азота в природе происходит биологическим путем автономными бактериями (цианобактерии, *Azotobakter*, спириллы) и симбиотическими, живущими в симбиозе с высшими растениями и микроорганизмами (например, 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 1772 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 путем разложения нитрита аммония:



Азот, используемый в практике ветеринарной медицины, должен быть освобожден 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**  $\text{NH}_3$  — 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 недостаточной вентиляции в животноводческих помещениях может накапливаться значительное количество аммиака (предельно допустимая его концентрация

в воздухе  $0,02 \text{ г/м}^3$ ). Он 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 при высокой его концентрации приводит к некрозу слизистых оболочек, пневмонии, отеку легких. Аутоинтоксикация аммиаком лежит в основе патогенеза теплового удара, возникающего у животных 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 до  $1\text{--}2 \text{ мг\%}$  у животного появляются беспокойство, учащенное дыхание, понос, мышечная дрожь, переходящая в судороги; через  $20\text{--}30$  мин наступает смерть.

При лечении отравлений, вызванных аммиаком, назначают внутрь  $1\text{--}2\text{-й \%}$  раствор формальдегида ( $30\text{--}50 \text{ мл}$ ); при бронхите и пневмонии — пенициллин, сульфаниламидные препараты, при поражении глаз их промывают водой, затем закапывают оливковое масло и  $30\text{-й}$  раствор альбумида.

**Раствор аммиака** в воде  $10\text{-й}$  (*Ammonii causticum solutum*; *Liquor Ammonii caustici*) носит название «нашатырный спирт». Неофициальный препарат. Представляет собой прозрачную жидкость со специфическим запахом. Препарат несовместим с кислотами, кислыми солями, солями щелочноземельных металлов, алкалоидами, сердечными гликозидами, окислителями. Раздражающее средство. Местный раздражающий эффект нашатырного спирта сопровождается спинномозговыми рефлекторными воздействиями на внутренние органы. При ингаляции вызывает учащение дыхания и повышение артериального давления.

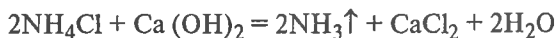
Применяют нашатырный спирт наружно (втирание в кожу) при спастических коликах, воспалении сухожилий и сухожильных влагалищ, хронических артритах, невралгиях; путем ингаляции — для возбуждения центральной нервной системы, в частности центров дыхания и кровообращения; внутрь — для усиления функций желудка и кишечника. Нашатырный спирт следует хранить в прохладном месте в склянках с притертыми пробками или в бутылках с корковыми пробками, обернутыми станиолом, так как нашатырный спирт разъедает простую корковую пробку и жидкость буреет.

**Нашатырно-анисовые капли** (*Liquor Ammonii anisatus*;  $\Phi X$ ) — отхаркивающее средство. В их состав входят масло анисовое —  $2,81 \text{ г}$ , раствор аммиака —  $15 \text{ мл}$ , спирт — до  $100 \text{ мл}$ . Прозрачная бесцветная или желтоватая жидкость с сильным анисовым и аммиачным запахом. Применяют при лечении животных. Хранят в склянках с притертыми пробками.



При отравлении аммиаком в качестве противоядия применяют уксус, лимонную и винную кислоты в виде 1%-го раствора. В газах аммиак обнаруживают по посинению влажной лакмусовой бумажки.

Аммиак получают нагреванием хлорида аммония с гашеной известью:



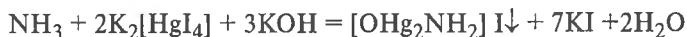
Газ сушат, пропуская его через склянку с натронной известью.

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  $[\text{OHg}_2\text{NH}_2]$  I. Окраска изменяется от желтой до красно-коричневой в зависимости от концентрации иона аммония и аммиака:



Водный раствор аммиака с сулемой  $\text{HgCl}_2$  образует белый осадок амидохлорида ртути (II):



При обработке водного раствора аммиака хлоридом ртути (I)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  выпадает черный осадок, обусловленный выделением свободной металлической ртути Hg:



Пары аммиака (над открытой склянкой) образуют с хлороводородной кислотой, нанесенной на поверхность палочки, белый дым  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :



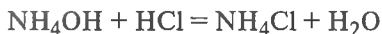
Примеси в препаратах аммиака определяют следующим образом:  
соли угольной  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и карбаминовой  $\text{H}_2\text{NCOOH}$  кислот определяют по помутнению известковой воды;

наличие мышьяка — по реакции Тиле или Гутцейта;

восстанавливающие вещества — по обесцвечиванию  $\text{KMnO}_4$ ;

тяжелые металлы — по реакции с  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Количественное определение аммиака проводится методом нейтрализации (индикатор метиловый красный):



Эфирное масло определяют расслоением препарата в смеси насыщенного раствора хлорида натрия и разбавленной серной кислоты.

#### Соединения азота с кислородом

В соединениях с кислородом азот проявляет степени окисления от +1 до +5, которым соответствуют пять оксидов. Два из них,  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NO}$ , являются несолеобразующими, остальные три — кислотными. Для ветеринарной практики имеет значение оксид азота (I), который является фармакопейным препаратом.

**Оксид азота (I)**  $\text{N}_2\text{O}$  (Nitrogenium oxydulatum; ФХ), оксид диазота — средство для ингаляционного наркоза. Бесцветный газ тяжелее воздуха, с характерным приятным запахом и сладковатым вкусом. Не воспламеняется, поддерживает горение. При 20 °С один объем газа растворяется в 2 объемах 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  $\text{N}_2\text{O}$  используют название закись азота, уже не применяемое в химии.

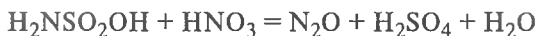
Вдыхание оксида диазота первоначально оказывает возбуждающее действие на организм, почему он и получил название «веселящий газ». Дальнейшее вдыхание оксида диазота вызывает как бы опьянение, бесчувственное состояние. На этом свойстве основано его применение в ветеринарии в качестве газового наркоза в 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 побочных явлений. В этом его преимущество перед другими средствами для наркоза.

Оксид диазота 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 разлагается:



При температуре выше 573 К разложение соли сопровождается взрывом вследствие выделения газообразных продуктов —  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$ . Полученный таким образом оксид диазота содержит примеси оксидов азота, от которых освобождаются, пропуская газ через ряд поглотителей.

Чистый оксид диазота может быть получен путем нагревания сульфаминовой кислоты  $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{OH}$  с 73 %-й азотной кислотой, предварительно прокипяченной для удаления оксидов азота:

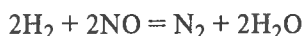


Глеющая лучина в парах оксида диазота вспыхивает ярким пламенем без красного дыма, что используют для определения его подлинности.

Молекула  $N_2O$  имеет линейную структуру  $N = N = O$ . С водой, растворами кислот и щелочей химически не взаимодействует. Образует кристаллогидрат  $N_2O \cdot 6H_2O$ . Формально ей соответствует малоустойчивая азотноватистая кислота  $H_2N_2O_2$ .

Так как оксид диазота 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 диазота пропускают через ряд поглотительных склянок с водой, куда добавлены реактивы, дающие характерные реакции с той или другой примесью. Баритовая вода  $Ba(OH)_2$  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 диазота может быть загрязнен 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 со взрывом восстанавливается водородом:

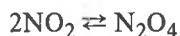


Легко окисляется кислородом воздуха:

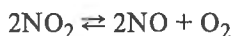


Последняя реакция используется в производстве азотной кислоты.

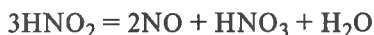
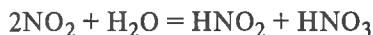
**Диоксид азота**  $NO_2$  — бурый ядовитый газ. При обычных условиях  $NO_2$  находится в равновесии с бесцветным димером  $N_2O_4$ , устойчивым при низких температурах.



При более высоких температурах диоксид азота диссоциирует на оксид азота (II) и кислород:



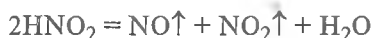
Взаимодействие диоксида азота с водой сопровождается реакциями диспропорционирования:



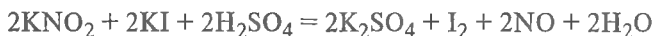
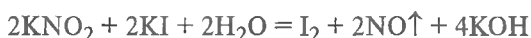
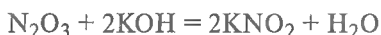
В присутствии кислорода воздуха  $\text{NO}_2$  окисляется до нитрат-иона  $\text{NO}_3^-$ :



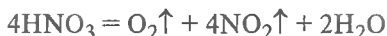
Оксид азота (III) взаимодействует с водой с образованием азотистой кислоты  $\text{HNO}_2$ , оксид азота (V) образует сильную азотную кислоту  $\text{HNO}_3$ . Азотистая кислота существует только в разбавленных растворах. При повышении концентрации раствора или нагревании она разлагается с диспропорционированием:



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.



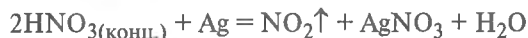
Азотная кислота  $\text{HNO}_3$  при обычных условиях существует как в чистом виде, так и в водных растворах. Она разлагается при обычной температуре на свету и при нагревании, о чем свидетельствуют выделяющиеся газы и изменение окраски кислоты от светлой до бурой по мере протекания реакции



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 иона аммония  $\text{NH}_4^+$  наблюдается при взаимодействии очень разбавленной азотной кислоты с некоторыми активными металлами (щелочно-земельные металлы, олово, железо, цинк).

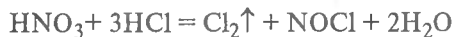


Степень окисления азота в продуктах реакции повышается при увеличении концентрации кислоты и понижении активности восстановителей, в качестве которых могут быть также неметаллы (сера, фосфор, уголь) и сложные вещества:



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:

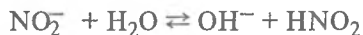


При работе с концентрированной азотной кислотой следует соблюдать осторожность.

Соли азотистой кислоты называются нитритами, а азотной кислоты — нитратами. Все нитриты в растворах гидролизуются. Растворы нитритов щелочных металлов имеют щелочную среду:



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**  $\text{NaNO}_2$  (Natrii nitris; ФХ, список Б) — спазмолитическое, коронарорасширяющее средство. Белые или белые со слабым

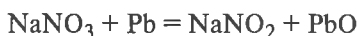
желтоватым оттенком кристаллы. Нитрит натрия легко растворяется в воде, образуя растворы слабощелочной реакции; в спирте растворяется трудно. Препарат гигроскопичен, легко окисляется на воздухе и на свету. Применяют при спазмах сосудов, эпилептиформных судорогах, отравлении цианидами (вслед за амилнитритом). Хранят в хорошо укупоренных банках из оранжевого стекла в сухом темном месте.

В медицине для подкожных инъекций используется в ампулах в виде 1%-го раствора. Натрия нитрит находит также применение при отравлении цианидами: внутривенно вводят по 5 мл 1%-й 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:

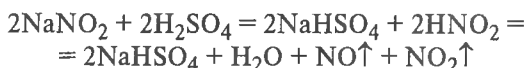


Нитрит натрия можно получить восстановлением селитры:



Подлинность нитрита натрия подтверждается по катиону  $\text{Na}^+$  и нитрит-иону  $\text{NO}_2^-$ . Официальными по ФХИ являются реакции взаимодействия нитрит-иона с дифениламино в кислой среде (ярко-синее окрашивание раствора) и с антипирином в среде хлороводородной кислоты с образованием нитрозоантипирина, имеющего изумрудно-зеленое окрашивание.

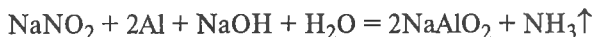
В качестве одной из стандартных реакций на  $\text{NO}_2^-$  в ФХИ приводится взаимодействие раствора нитрита с разведенной серной кислотой, протекающее с выделением оксидов азота желто-бурого цвета — реакция диспропорционирования, в которой степень окисления азота у продуктов реакции составляет +2 и +4.



Нитрит-анионы  $\text{NO}_2^-$  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  $\text{N}^{+3}$ , который может окисляться до азота  $\text{N}^{+5}$  (азотная кислота и ее соли). С другой стороны, он может восстанавливаться до ок-

сидов 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 нитрит натрия проявляет окислительные свойства, например с бромидами и иодидами в кислой среде или с алюминием в щелочной среде:



С окислителями нитрит натрия проявляет восстановительные свойства, что используется для его количественного определения (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 эталоны.

**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.

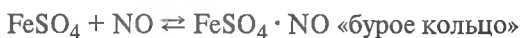
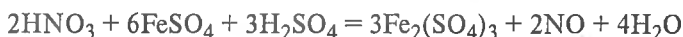
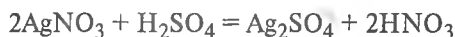
В почве, растениях, организме животных под влиянием оксидоредуктазных ферментов нитраты восстанавливаются до аммиака через стадию образования нитритов, которые значительно токсичнее нитратов. Кроме того, при взаимодействии нитратов и нитритов с аминами могут образовываться N-нитрозоамины. Токсическое действие нитратов обусловлено блокадой железа в железосодержащих дыхательных ферментах, что приводит к кислородному голоданию (гипоксии) тканей. При отравлении характерны 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:

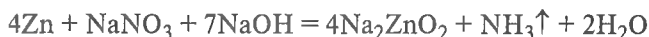


Официальными (ФХИ) также являются реакции с дифениламином (сопровождается синим окрашиванием раствора) и с перманганатом калия в кислой среде (отсутствие обесцвечивания в отличие от нитритов).

Для нитрата серебра (см. Соединения меди и серебра), который является фармакопейным препаратом, нитрат-ион  $\text{NO}_2^-$  можно определить по образованию бурого кольца при взаимодействии  $\text{AgNO}_3$  с  $\text{FeSO}_4$  в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



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  $\text{NH}_3$ , который обнаруживается органолептически или по посинению смоченной водой лакмусовой бумажки, помещенной в пары, выделяющиеся при кипячении реакционной смеси.



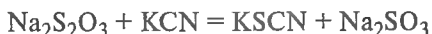
Реакция протекает в щелочной среде.

**Синильная кислота**, цианистый водород,  $\text{HCN}$  — 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 и др., 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), через кожу и слизистые оболочки. Блокируют фермент цитохромоксидазу. Клинические признаки отравления зависят от количества поступившего в организм яда. В легких 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 тяжелых случаях все симптомы быстро развиваются, наступают судороги и смерть от асфиксии.

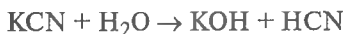
Цианиды, соли синильной кислоты — цианистый натрий, цианистый калий, цианистый кальций, цианплав (смесь цианидов с карбидом кальция, углеродом). Применяются для борьбы с вредителями на citrusовых и чайных плантациях и для дератизации. Смертельные дозы для животных: цианид натрия — 1,8 мг/кг, цианид калия — 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:

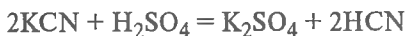


Цианиды в водных растворах подвергаются гидролизу:

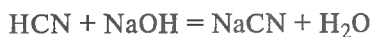
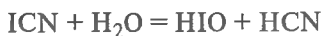


Образовавшаяся синильная кислота летуча, обладает запахом, по которому в некоторых случаях можно определить наличие цианидов в растворе.

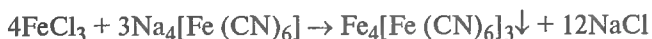
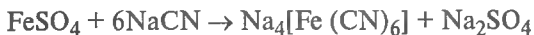
Для обнаружения цианидов (например, в активированном угле) из смеси препарата с разведенной серной кислотой осторожно отгоняют часть жидкости. При наличии цианидов отгон содержит синильную кислоту, которую нейтрализуют раствором гидроксида натрия:



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 дает осадок синего цвета — гексацианоферрат (II) железа (III),  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  (берлинская лазурь).

## 12.2. ФОСФОР И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Фосфор наряду с такими элементами, как кислород, углерод, водород, азот, кальций, калий, магний, сера, хлор, натрий, относится к макроэлементам.

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. Минераль-

ные 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 образования которых могут быть нарушение минерального обмена, хроническое воспаление и т. д.

При отравлении фосфором назначают внутрь калия перманганат в форме 1–3%-х растворов как противоядие.

При отравлении животных белым фосфором назначают внутрь 1–2%-й 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. Профилактикой заболевания является балансирование кормовых рационов по минеральному составу.

**Фосфорная кислота и ее соли.** Наиболее важное значение для организма животного и человека имеют ортофосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и ее соли. Фосфорная кислота не образует гидраты, но смешивается с водой во всех отношениях. Ее добавляют к растворам пероксида водорода, 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  $\text{PO}_4$ , имеют общую формулу  $\text{M}_n + 2[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]$ , где катион М 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 реак-

циях трансфосфорилирования, при биосинтезе белка, нуклеиновых кислот и фосфатидов. Все эти соединения аденозина (А) описываются формулой полифосфатов при замене одного из катионов (М) на аденозин (А):  $A-[P_nO_{3n+1}]M_{n+1}$ , где  $n$  может принимать значения от 1 до 3.

В процессе синтеза АТФ накапливается свободная энергия. Процесс гидролиза АТФ сопровождается выделением свободной энергии (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 крови обусловлено буферными системами крови (карбонатной  $H_2CO_3/NaHCO_3$ , фосфатной  $NaH_2PO_4/Na_2HPO_4$ , белковой плазмы и белкового 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 его нормальной жизнедеятельности.

Фосфорная кислота входит в состав дезоксирибонуклеиновых кислот (ДНК). Дезоксирибонуклеотиды, в последовательности азотистых оснований которых закодирована вся наследственная информация, соединены через остатки фосфорной кислоты в определенной последовательности, специфичной для каждой индивидуальной ДНК.

Из соединений фосфора фармацевтическим препаратом является натрия гидрофосфат  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ , Natrii phosphas. 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).

### 12.3. МЫШЬЯК И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Мышьяк в больших дозах является сильнейшим ядом, в малых дозах он оказывает тонизирующее действие и представляет собой ценное лекарственное средство, которое вызывает усиленный обмен веществ и действует на кроветворительную функцию организма, стимулируя образование эритроцитов и подавляя лейкопоз (образование лейкоцитов).

Соединения мышьяка как яды. Металлический мышьяк малотоксичен, но его растворимые соединения — сильные яды. Особенно ядовит  $As_2O_3$ , который вызывает смертельное отравление в дозе 60–70 мг. Со-

единения мышьяка, применяемые в стекольной, красильной, кожевенной и фармацевтической промышленности, попадают в организм в виде пыли или с пищей и водой. Соединения мышьяка могут длительно фиксироваться в костях, печени, волосах, коже.

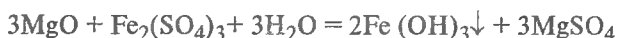
Токсичность соединений мышьяковой кислоты объясняется тем, что арсенат-ион может замещать фосфат-ион во всех фосфорилирующих реакциях. Арсенат-ион разобщает процессы фосфорилирования и окисления, препятствует протеканию синтеза АТФ из АДФ. Арсенит-ион  $\text{AsO}_2^-$  способен реагировать с тиоловыми группами (с липоевой кислотой). Блокируя окислительные ферменты, арсенит-ион способствует накоплению пировиноградной и других  $\alpha$ -кетокислот.

При длительном контакте с тканями соединения мышьяка (III) вызывают паралитическое расширение капилляров с повышением проницаемости их стенок, нарастающим снижением кровяного давления, различными признаками поражения центральной нервной системы вплоть до развития судорожно-паралитического синдрома, а также резкими расстройствами обменных процессов. В дальнейшем на месте воздействия препарата наступает некроз.

Острые отравления наблюдаются при попадании больших доз соединений мышьяка внутрь или при всасывании через раневую поверхность. При острой желудочно-кишечной форме отравления у животных через несколько часов после поступления яда внутрь появляются слюнотечение, рвота, затрудненное глотание, сильная болезненность органов брюшной полости, колики, запор, сменяющийся поносом. Снижается диурез, в моче обнаруживают белок и кровь. В дальнейшем наступает ослабление сердечной деятельности, резко падает кровяное давление, наблюдается общая слабость (иногда судороги). Погибают животные обычно через 3–7 сут с явлениями паралича. При быстром поступлении соединений мышьяка в кровь в больших количествах отравление протекает с симптомами общей слабости, параличей отдельных групп мышц, одышкой; животное может погибнуть через 1–10 ч.

При хроническом отравлении соединениями мышьяка в первую очередь нарушаются функции пищеварительного тракта (потеря аппетита, склонность к рвоте, поносам). Отмечаются конъюнктивиты, риниты, трахеиты, гастриты. Кожа становится сухой, шерсть взъерошивается, выпадает. В последующем появляются симптомы поражения периферической и центральной нервной системы с явлениями моторного и чувствительного паралича; наблюдается паралич голосовых связок.

При острых отравлениях мышьяком вводят апоморфин под кожу как рвотное средство, промывают желудок и кишечник теплой водой с добавлением (1:50) жженой магнезии  $\text{MgO}$  или взвеси активированного угля. Затем внутрь вводят *Antidotum arsenici* (оксид магния — 2 части, раствор сульфата железа (III) — 10 частей, вода — 60 частей). Исходные вещества хранят в аптеке и используют для приготовления *Antidotum arsenici* по мере надобности:



Это противоядие следует готовить *ex tempore*. Только свежеосажденный гидроксид железа (III) обладает противоядным свойством, адсорбирует соединения мышьяка и образует нерастворимый в желудочном соке арсенит железа (III). Сульфат магния, образующийся при реакции, действует как слабительное и способствует выведению яда из организма.

Более эффективное средство при отравлении мышьяком — так называемое противоядие от металлов, *Antidotum metallorum*. Представляет собой щелочной раствор сероводорода в воде, куда добавляют сульфат магния. Выпускается препарат в склянках по 100 мл. Состав препарата:  $\text{H}_2\text{S}$  — 0,5–0,7 г;  $\text{NaOH}$  — 0,1;  $\text{NaHCO}_3$  — 1,25;  $\text{MgSO}_4$  — 0,38 г. Механизм действия этого противоядия сводится к тому, что реактив образует с мышьяком нерастворимые, а следовательно, и не всасывающиеся, нетоксичные осадки. Перед тем как применить это противоядие, дают 3 г лимонной или 4 г виннокаменной кислоты или 1/2 столовой ложки уксусной эссенции, разведенной в 300 мл воды.

Унитиол — противоядие, содержащее SH-группы, образует с соединениями мышьяка, находящимися в крови и тканях, нетоксичные комплексы, которые выводятся с мочой.

Как противоядие при отравлении препаратами мышьяка применяют также тиосульфат натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (*Natrii thiosulfas*; ФХ), который назначают внутривенно (10–30%-е растворы) или внутрь.

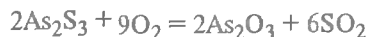
#### Свойства соединений мышьяка

Мышьяк известен с древних времен. В чистом виде он получен и описан немецким алхимиком Магнусом в XIII в. Впервые начал применять соединения мышьяка для лечебных целей Парацельс. В природе мышьяк встречается в виде арсенопирита  $\text{FeAsS}$ , реальгара  $\text{As}_4\text{S}_4$ , аурипигмента  $\text{As}_2\text{S}_3$ , а также соединений со многими металлами: железом, кобальтом, никелем, медью, серебром, редко в чистом виде. В небольших количествах содержится он и в минеральных водах. Получают мышьяк преимущественно из арсенопирита путем прокаливании без доступа воздуха.

Металлический мышьяк — вещество серебристо-серого цвета с характерным металлическим блеском. На воздухе сгорает синим пламенем с образованием оксида мышьяка (III)  $\text{As}_2\text{O}_3$ , распространяя характерный чесночный запах. Мышьяк образует два оксида —  $\text{As}_2\text{O}_3$  и  $\text{As}_2\text{O}_5$ , где он имеет степени окисления +3 и +5 соответственно.

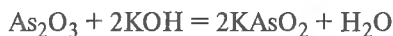
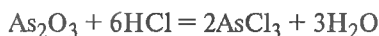
Оксид мышьяка (III) был известен еще арабам в VIII в. В XI в. его описал знаменитый таджикский ученый Ибн-Сина (Авиценна).

Оксид мышьяка (III) получают путем обжига сернистых руд мышьяка в токе воздуха:



Продукт очищают возгонкой. В зависимости от температуры, при которой происходит конденсация, оксид мышьяка получается в виде рыхлого белого порошка или в виде стеклообразного продукта.

Оксид мышьяка (III) проявляет амфотерные свойства. Ему соответствуют слабое основание  $\text{As}(\text{OH})_3$ , две слабые кислоты — метамышьяковистая  $\text{HAsO}_2$  и ортомышьяковистая  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ . Оксид мышьяка (III) хорошо растворяется в соляной кислоте, растворах щелочей и карбонатов щелочных металлов:



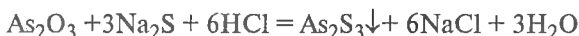
Растворяется  $\text{As}_2\text{O}_3$  в воде, образуя метамышьяковистую кислоту:



Лекарственными препаратами являются соединения мышьяка (III) и мышьяка (V). В ФХІ для обнаружения  $\text{As}^{+3}$  и  $\text{As}^{+5}$  применяются, за некоторым исключением, одни и те же реактивы, но результаты реакций в том и другом случае различны.

#### Официальные реакции на мышьяк (III) по ФХ.

А. Реакция соединений мышьяка (III) с сульфидом натрия в присутствии разбавленной соляной кислоты идет с образованием желтого осадка сульфида мышьяка (III):

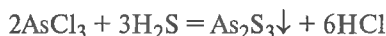


Осадок, нерастворимый в концентрированной соляной кислоте, растворяется в водном растворе аммиака и карбоната аммония:

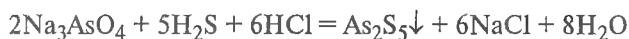


Осадок  $\text{As}_2\text{S}_3$  растворяется также в полисульфиде и сульфиде аммония, едких и углекислых щелочах, в концентрированной азотной кислоте.

При взаимодействии с сероводородом соединений мышьяка (V) в отличие от мышьяка (III) желтый осадок сульфида мышьяка (III) выпадает не сразу вследствие особенностей протекания реакции. Сначала  $\text{As}^{+5}$  частично восстанавливается до  $\text{As}^{+3}$ , который затем с сероводородом дает желтый осадок сульфида:

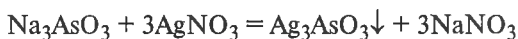


При нагревании раствора до 70–80 °С осаждение ускоряется. На холоду в концентрированной соляной кислоте преобладает осадок  $\text{As}_2\text{S}_5$ :

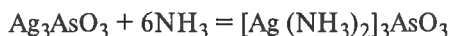


Сульфид мышьяка (V) растворяется в сульфиде и полисульфиде аммония, щелочах и карбонатах щелочных металлов и в концентрированной азотной кислоте.

Б. Реакция соединений мышьяка (III) с нитратом серебра дает желтый осадок арсенита серебра:



Осадок растворим в азотной кислоте и нашатырном спирте из-за образования растворимой комплексной соли:



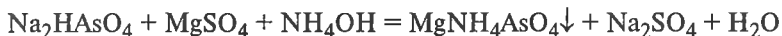
**Официальные реакции на мышьяк (V) по ФХ.**

А. Реакция соединений мышьяка (V) с раствором нитрата серебра дает осадок арсената серебра шоколадного цвета:

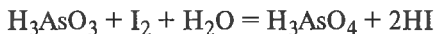


Осадок растворим в  $\text{NH}_4\text{OH}$  и азотной кислоте.

Б. Реакция соединений мышьяка (V) с магниевой смесью ( $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH} + \text{MgSO}_4$ ) дает 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:



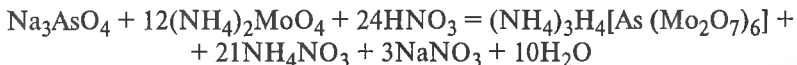
Реакцию проводят в гидрокарбонатной среде для связывания образующегося иодоводорода, что предотвращает обратимость реакции:



В кислой среде соединения мышьяка (V) окисляют иодиды до свободного иода, вследствие чего раствор окрашивается в желтый цвет:

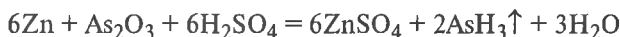


Раствор молибдата аммония в азотной кислоте (молибденовая жидкость) при добавлении к соединениям мышьяка (V) и нагревании дает желтый кристаллический осадок арсеномолибдата аммония:

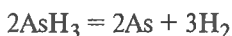


**Обнаружение примеси мышьяка.** Мышьяк может попасть в лекарства из материала аппаратуры, используемой в производстве препарата, или вместе с исходным сырьем, растворителями. Вследствие особой ядовитости мышьяка и недопустимости его наличия в лекарственных препаратах применяют специальные чувствительные 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 при восстановлении соединений мышьяка:

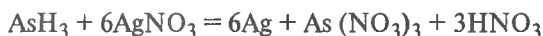


Если выделяющиеся газы пропускать через стеклянную трубку, нагретую до красного каления, то арсин распадается



и мышьяк осаждается на стенках трубки сразу за зоной нагрева в виде черного металлического зеркала. Эта реакция называется *пробой Марша*. Она позволяет обнаружить до  $7 \cdot 10^{-4}$  мг мышьяка и используется в судебно-химических исследованиях.

*Реакция Гутцейта* основана на восстановлении нитрата серебра арсином. Сосуд, в котором проходит реакция образования арсина, накрывают фильтровальной бумагой, смоченной раствором нитрата серебра. При наличии арсина на бумаге образуется темное пятно металлического серебра:



Кристаллик нитрата серебра, положенный на бумагу (без смачивания), при наличии арсина желтеет из-за образования двойного соединения арсенида и нитрата серебра.

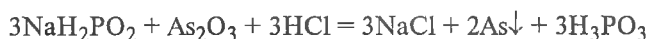
Раствор нитрата серебра восстанавливают также фосфин и стибин, и в их присутствии возможно ложное открытие мышьяка. Проведению реакции мешают также окислители, летучие восстановители и вещества, дающие темные осадки с нитратом серебра, например сероводород. Если в исследуемом растворе имеются сульфиды, в пробирку, где происходит реакция, помещают ватный тампон, смоченный уксусом свинца (II), который связывает мешающий определению мышьяка сероводород.

Существует модификация реакции Гутцейта, которой можно обнаружить до  $10^{-8}$  г мышьяка. В этом случае нитрат серебра заменен сулемой  $\text{HgCl}_2$ . Последняя окисляет арсин 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 кислой среде при нагревании происходит темно-бурое окрашивание или выпадает бурый осадок As (в зависимости от концентрации мышьяка):



Предельная чувствительность реакции *Буго и Тиле* составляет 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 слова (II) в концентрированной соляной кислоте до элементарного мышьяка (черно-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).

### Препараты мышьяка

Фармакопея описывает три препарата мышьяка: оксид мышьяка (III), калия арсенит и натрия арсенат. Все препараты мышьяка относятся к списку А, должны храниться под замком с особой осторожностью. В ветеринарии применяют также органические препараты: осарсол, новарсенол, миарсенол.

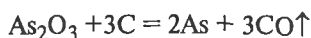
**Оксид мышьяка (III)**  $\text{As}_2\text{O}_3$  (*Acidum arsenicosum anhydricum*; ФХ, список А), в ветеринарии называется мышьяковистый ангидрид, ангидрид мышьяковистой кислоты, белый мышьяк — улучшающее обмен и тонизирующее средство. Тяжелые белые фарфоровидные или стекловидные куски, часто слоистого строения, с раковистым изломом, или белый порошок. Умеренно растворим в воде. Применяют внутрь при хронических нарушениях пищеварения, истощении, анемии, рахите, остеодистрофии. Хранят в хорошо закупоренных банках с надписью «Яд».

В медицинской практике мышьяковистый ангидрид применяется для лечения некоторых кожных заболеваний. В стоматологии он употребляется для некротизации пульпы. Внутрь назначается в пилюлях при малокровии, истощении, неврастении. Входит в состав таблеток «Бло с мышьяком».

Для установления подлинности препарата мышьяка (III) в ФХ рекомендуются реакции с сульфидом натрия и нитратом серебра (см. выше) и возгонка. При осторожном нагревании оксид мышьяка (III) воз-

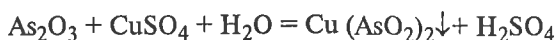
гоняется и осаждается на стенках пробирки в виде белого налета (мельчайших прозрачных октаэдрических кристаллов).

Для идентификации  $\text{As}_2\text{O}_3$  могут быть использованы и нефармакопейные реакции, например восстановление углем:



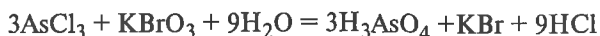
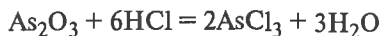
Реакция проводится в маленькой трубочке с шариком на конце. В шарик помещают пробу, а поверх нее раскаленный уголь. При нагревании пары оксида соприкасаются с углем и восстанавливаются до свободного мышьяка, который оседает на стенках трубочки в виде металлического зеркала.

Оксид мышьяка (III) с солями меди (II) дает зеленый осадок арсенита меди (II) («зелень Шееле»):

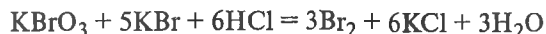


В препарате оксида мышьяка (III) не допускается примесь сульфида мышьяка  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Ее обнаруживают растворением препарата в аммиаке с последующим добавлением к полученному раствору минеральной кислоты. Сульфид мышьяка выпадает в виде желтого осадка.

Количественное определение содержания оксида мышьяка (III) в препарате проводится броматометрическим методом (ФХ). Раствор оксида мышьяка (III) титруется раствором бромата калия  $\text{KBrO}_3$  в кислой среде по индикатору метиловому красному до обесцвечивания:



Избыточная капля раствора  $\text{KBrO}_3$  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  $\text{As}_2\text{O}_3$  рассчитывают по затраченному на титрование иоду.

**Калия арсенит.** В ветеринарной медицине применяется раствор калия арсенита  $\text{KAsO}_2$  (Liquor Kalii arsenitis, Liquor arsenicalis Fowleri, ФХ, список А), фаулеров раствор мышьяка — 1%-й раствор оксида мышьяка (III) в растворе поташа  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , спирта, камфорного спирта и разведен-

ной соляной кислоты. Используется как тонизирующее средство при малокровии, истощении, неврастении. Бесцветная прозрачная жидкость с камфорным запахом. Кислоту добавляют во избежание окисления мышьяка (III) в щелочной среде. Хранят под замком в хорошо укупоренных склянках.

Для идентификации препарата применимы все реакции, характерные для мышьяка (III). Ионы  $K^+$  определяют по реакции образования осадка гидротартрата калия  $KHC_4H_4O_6$ .

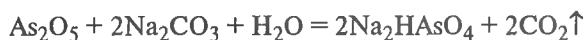
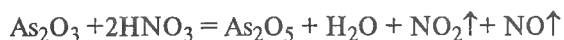
Количественное содержание препарата определяется броматометрически (фармакопейный метод) или иодометрически, подобно  $As_2O_3$ .

**Натрия арсенат**  $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$  (Natrii arsenas; ФХ, список А), натрия гидроарсенат, натрия арсенат кристаллический, мышьяковоокислый натрий — общеукрепляющее и тонизирующее средство. Бесцветные, выветривающиеся на воздухе кристаллы без запаха. Растворим в воде. Натрия арсената 1%-й раствор (Solutio Natrii arsenatis 1% pro injectionibus) применяют подкожно для улучшения обмена веществ, восстановления функции кроветворения, повышения тонуса центральной нервной системы. Хранят под замком в хорошо укупоренной таре.

В медицине применяют препарат в виде 0,5–1%-го водного раствора для подкожных инъекций (Solutio Natrii arsenatis 1% pro injectionibus), представляющего собой бесцветную жидкость без запаха. Назначается в качестве общеукрепляющего средства и для стимулирования кроветворения при упадке питания, малокровии, неврозах. Высшая разовая доза под кожу составляет 0,01 г, суточная — 0,02 г.

Препарат  $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$  содержит кристаллизационную воду, при выветривании которой содержание мышьяка в дозе повысится, что может вызвать отравление. Выветрившиеся на воздухе кристаллы натрия арсената имеют матовый вид. Под названием натрия арсенат в ветеринарии используется гидроарсенат натрия. Гидроарсенат натрия подвергается гидролизу с образованием щелочной среды.

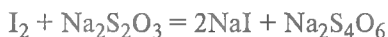
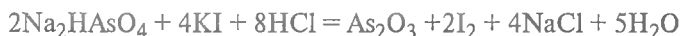
Препарат получают окислением оксида мышьяка (III) до оксида мышьяка (V), который затем обрабатывают карбонатом натрия. В качестве окислителя берут обычно азотную кислоту, которая восстанавливается до летучих оксидов азота:



Препарат дает все реакции, характерные для мышьяка (V).

Качество препарата определяется отсутствием примесей карбонатов, нитратов, арсенидов. Примеси хлоридов, сульфатов допускаются в количестве, не превышающем эталоны. Обнаруживаются примеси общепринятыми на них реакциями.

Количественное содержание натрия арсената в препарате определяется иодометрическим методом (ФХ):



**Олова арсенат** (*Stanni arsenas*; список А), олово мышьяковокислородное — антигельминтик. Белый порошок без запаха и вкуса. Нерастворим в воде. Применяют внутрь при мониезиозе ягнят, тизаниезиозе и авителлинозе овец, аскаридозе и цестодозах кур. Перед дачей олова арсената необходимо голодание в течение 14–18 ч. В день дегельминтизации животным не дают воду; кормят не раньше чем через 2–3 ч после обработки. При передозировке олова арсенат может вызвать отравление.

## 12.4. СУРЬМА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

Сурьма и ее соединения ядовиты. Металлическая сурьма применяется при изготовлении различных сплавов. Оксиды сурьмы используются для выработки огнестойких текстильных материалов, огнеупорных красок, эмали, керамики, а различные ее соли (сульфиды, хлориды) — для окрашивания металлических изделий, вулканизации каучука, производства спичек, в пиротехнике. При обработке кислотами металлов, содержащих сурьму, выделяется ядовитый газ стибин  $\text{SbH}_3$ .

Сурьма и ее соединения поступают в организм главным образом через органы дыхания, могут длительно задерживаться в печени, коже, волосах. Отравления человека возможны при производстве сурьмы и ее сплавов. Острое отравление проявляется сильным раздражением слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей, может наблюдаться поражение желудочно-кишечного тракта, центральной нервной системы, печени, почек. Соединения сурьмы (III), в первую очередь стибин, вызывают поражение крови (анемия), желтуху.

Биологическая роль сурьмы до сих пор не выяснена. Сурьма и ее соединения способствуют отложению жира у свиней. Сурьма обнаружена в растениях (0,06 мг на 1 кг сухого веса), в организмах животных и человека. Сурьма избирательно концентрируется в печени, селезенке, щитовидной железе. В плазме крови в основном накапливается сурьма в степени окисления +5, а в эритроцитах — +3. В 1974 г. открыта «сурьмяная» бактерия, которая окисляет оксид сурьмы (III) до соединений сурьмы (V). Полагают, что многие природные соединения сурьмы (V) образовались с участием этой бактерии.

Получают сурьму из минерала антимонита (сурьмяный блеск), который представляет собой сульфид трехвалентной сурьмы.

В XV–XVI вв. препараты сурьмы использовались в качестве лекарственных средств, главным образом отхаркивающих и рвотных. Чтобы вызвать рвоту, пациенту давали вино, выдержанное в сурьмяном сосуде. Впоследствии было обнаружено, что в таком лекарстве действующим

щим началом служит двойная соль винной кислоты с калием и антимоном  $\text{SbO}^+ - \text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Это соединение получило название «рвотный камень». Соединения сурьмы и теперь применяют для лечения некоторых инфекционных заболеваний животных и человека, например сонной болезни.

**Сульфид сурьмы (III)**  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , сурьма трехсернистая (*Stibium sulfuratum nigrum*), антимонит, сурьмяный блеск — используется как отхаркивающее средство. Препарат представляет собой серовато-черные тяжелые куски или порошок без запаха. Нерастворим в воде, растворим в кислотах. Назначают при катарах дыхательных путей, легких. Крупным животным дают с кормом, мелким — в форме каши, в комбинации с растительными отхаркивающими средствами. Сульфид сурьмы (III) противопоказан при остром гастрите и энтерите, легочных кровотечениях, истощении. Хранят в хорошо укупоренной таре.

**Сульфид сурьмы (V)**,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ , сурьма пятисернистая (*Stibium sulfuratum aurantiacum*) — отхаркивающее средство. Рыхлый аморфный оранжево-красный порошок без запаха. Нерастворим в воде. Применяют одновременно с растительными отхаркивающими средствами при болезнях органов дыхания (при трудноотделяемой мокроте). Дозы и условия хранения такие же, как и для сульфида сурьмы (III).

## 12.5. ВИСМУТ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Висмут — элемент, у которого ярко выражены металлические свойства. Большая часть висмута добывается из полиметаллических руд. Собственные минералы — висмут самородный, висмутин  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , бисмит  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и другие — имеют второстепенное значение. В соединениях висмут большей частью трехвалентен. Оксид висмута (III) обладает основными свойствами и растворяется в кислотах с образованием солей. Действием очень сильных окислителей на соединения висмута (III) могут быть получены соединения висмута (V), например висмутат калия  $\text{KBiO}_3$ . В ветеринарии используются соединения висмута (III).

При непосредственном контакте с кровоточащей тканью препараты висмута оказывают коагулирующее действие на белки и применяются как кровоостанавливающие средства местного действия. Обладают соединения висмута и антисептическим действием.

Соединения висмута (III), вводимые внутрь путем инъекций, очень токсичны. Но при попадании в пищеварительный тракт соединения висмута безвредны даже в больших количествах, так как они нерастворимы и не усваиваются. Препараты висмута применяются внутрь при желудочно-кишечных заболеваниях, связанных с накоплением соединений серы в кишечнике. Сера, взаимодействуя с солями висмута, образует нерастворимое в кислотах и щелочах соединение —  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

**Висмута нитрат основной**  $\text{BiONO}_3$ , нитрат висмутила (*Bismuthi subnitras*; ФХ) — вяжущее, противовоспалительное и дезинфицирующее средство. Препарат содержит 70,9–73,9 % висмута и представляет собой белый аморфный или микрокристаллический порошок. Нерастворим в

воде и спирте, растворим в слабых кислотах. Выпускается в порошке и таблетках по 0,25 и 0,5 г. Применяют внутрь при гастритах, энтеритах, колитах, наружно в форме присыпок и 5–10%-х мазей при болезнях кожи.

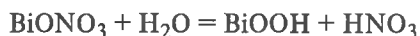
Висмута нитрат основной получают нагреванием или растворением в воде средней соли нитрата висмута (III). В процессе растворения порошкообразного висмута в азотной кислоте



и последующего упаривания раствора образуются кристаллы пентагидрата нитрата висмута (III)  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . При дальнейшем нагревании отщепляются вода и азотная кислота, остается основная соль  $\text{BiONO}_3$ . Основные соли также образуются при гидролизе средних солей висмута (III):



При увеличении разбавления гидролиз может идти дальше:



Основные соли висмута обладают большой адсорбционной способностью и удерживают на своей поверхности часть еще не разложившейся средней соли. Поэтому препарат, полученный таким образом, содержит некоторое количество нитрата и гидроксида висмута. Их доля зависит от количества и температуры добавленной воды и от продолжительности соприкосновения осадка с маточным раствором.

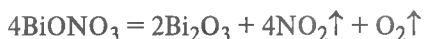
Препарат хранят в хорошо укупореженной таре в темном месте. В случае доступа в препарат влажного воздуха оставшаяся в препарате средняя соль подвергается гидролизу с выделением оксидов азота, ощутимых по запаху. Такой препарат для медицинских целей непригоден.

При смачивании водой препарат окрашивает синюю лакмусовую бумажку в красный цвет, что обусловлено образованием кислоты вследствие гидролиза соли.

Так как висмутовые руды сопровождаются в природе соединениями других элементов, препарат может быть загрязнен ими. Для обнаружения свинца препарат растворяют в серной кислоте. Наличие свинца определяется по осадку сульфата. Все остальные примеси определяют в фильтрате соответствующими реакциями. Фармакопея допускает содержание примесей хлоридов и сульфатов в пределах норм.

Подлинность препарата устанавливают путем прокаливания (ФХ) и по реакциям растворов в разведенных кислотах (ФХI): в соляной — с сульфидом натрия или сероводородом и в серной — с иодидом калия.

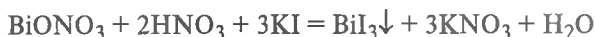
При прокаливании препарата образуется оксид висмута (III), окрашенный в характерный желто-оранжевый цвет. При этом выделяются красно-бурые пары оксидов азота:



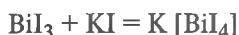
В реакции с сероводородом образуется коричневатый-черный осадок, растворимый в концентрированной азотной кислоте:



Интенсивность цвета осадка зависит от концентрации растворов висмутовой соли. Висмут может быть открыт этой реакцией в разведении 1: 100 000. При добавлении к концентрированному подкисленному раствору препарата раствора иодида калия выделяется черный осадок иодида висмута (III):



Осадок растворяется в избытке реактива с образованием комплексной соли — тетраиодовисмутата (III) калия темно-оранжевого цвета:



Официальный (ФХ) метод количественного определения висмута нитрата основного — комплексометрический. Точную навеску препарата растворяют в горячей азотной кислоте и титруют раствором трилона Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) с кислородным оранжевым или пирокатехиновым фиолетовым (индикатор) при pH 2—3 до перехода красной или синей окраски в желтую.

При отсутствии индикаторов для количественного определения висмута нитрата основного как неофициальный метод можно использовать реакцию образования  $\text{K}[\text{BiI}_4]$  оранжевого цвета с последующим титрованием трилоном Б до обесцвечивания.

В качестве неофициальной реакции, подтверждающей подлинность препарата, может использоваться проба с тиомочевинной, при добавлении которой к разбавленному раствору соли висмута возникает интенсивное желтое окрашивание. Состав продукта взаимодействия солей висмута с тиомочевинной зависит от условий проведения реакций (концентрация раствора, pH среды и др.).

## Глава 13

### Р-ЭЛЕМЕНТЫ IV ГРУППЫ

Углерод С, кремний Si, германий Ge, олово Sn и свинец Pb образуют главную подгруппу IV группы периодической системы элементов. Все эти элементы имеют на внешнем энергетическом уровне четыре электрона ( $ns^2np^2$ ), поэтому они могут отдавать электроны и присоединять их до получения устойчивой внешней оболочки из 8 электронов. Наиболее характерные степени окисления этих элементов +2 и +4.

Углерод наряду с соединениями  $CO_2$  и  $CS_2$  образует также CO и CS, менее устойчивые, чем первые два соединения. Способность проявлять в соединениях положительную степень окисления, равную двум, нарастает при переходе от кремния к свинцу. По мере увеличения порядкового номера металлические свойства р-элементов IV группы постепенно усиливаются. Углерод и кремний проявляют неметаллический характер и являются кислотообразующими элементами. Оксиды и гидроксиды германия, олова и свинца проявляют амфотерные свойства. Олово и свинец по своим физическим свойствам являются типичными металлами.

В соединениях с водородом углерод, кремний, олово и свинец всегда четырехвалентны. Водородные соединения летучи, их устойчивость сильно падает при переходе от углерода к кремнию и совсем незначительна у тяжелых элементов (олово, свинец).

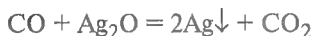
Для ветеринарной практики наибольшее значение имеют соединения углерода и свинца.

#### 13.1. УГЛЕРОД И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

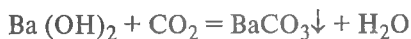
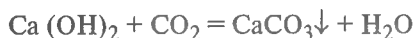
В природе углерод встречается в свободном (уголь, графит, алмаз, фуллерены) и в связанном состоянии в многочисленных соединениях. Он находится в виде углекислого газа в воде и в воздухе, а в виде угольной кислоты, ее солей и органических остатков — в почве и массе земной коры. В растениях и животных углерод присутствует в составе органических и неорганических веществ. Ассимиляция углекислоты наряду с процессами связывания азота микроорганизмами имеет фундаментальное значение для жизни на Земле.



Оксиды углерода часто бывают примесями газообразных препаратов. Оксид углерода (II) ядовит. Обнаруживают его благодаря способности восстанавливать некоторые соли серебра. Такая реакция с аммиачным раствором нитрата серебра сопровождается потемнением раствора вследствие выделения свободного серебра:



Оксид углерода (IV) обнаруживают по помутнению баритовой (раствор гидроксида бария) или известковой (раствор гидроксида кальция) воды:



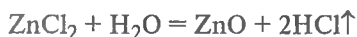
Для ветеринарии представляют интерес уголь, соли угольной кислоты.

**Уголь** обладает способностью к адсорбции, является продуктом разложения органических веществ, богатых углеродом. В зависимости от характера вещества, из которого получается уголь, и способа его получения различают уголь животного происхождения *Carbo animalis* (костный уголь) и уголь растительного происхождения *Carbo lignum* (древесный уголь). Животный уголь получается путем обжига обезжиренных костей (костный уголь), крови (кровяной уголь). Такой уголь содержит до 80 % золы (минеральные соли), главным образом фосфат кальция, и лишь 7—10 % углерода. Для очистки животного угля от золы его обрабатывают кислотами, которые вымывают примеси солей. Кислоты в свою очередь вымываются водой, после чего уголь просушивают. Обработанный таким образом уголь содержит всего 5—6 % золы, до 90 % угля и обладает высокой адсорбционной способностью. Уголь растительного происхождения получается путем обжигания листовых пород деревьев без доступа воздуха. Этот уголь содержит небольшое количество зольных веществ (около 6 %), поэтому не требуется его дополнительной обработки, как в случае животного угля.

Ценность угля определяется степенью его адсорбционных свойств, которые обусловлены большой пористостью угля. Если уголь подвергнуть дополнительному прокаливанию в токе перегретого пара, то все поры прочищаются, внутренняя поверхность угля возрастает, в связи с чем значительно повышается его адсорбционная способность. Такой уголь называется активированным. Поглотительная поверхность 1 г активированного угля достигает 300—1000 м<sup>2</sup>. За счет этой огромной поверхности уголь может поглощать значительные количества веществ. Например, 10 г активированного угля могут поглотить до 50 г хлора, занимающего при обычных условиях объем около 15 л.

Адсорбционную способность угля можно повысить, увеличивая его поверхность путем разрыхления соответствующими реагентами. Например, уголь пропитывают летучими солями ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ), а затем

прокаливают. Образующийся при нагревании водяной пар реагирует с солями с образованием газообразного хлороводорода:



Последний, улетучиваясь, разрыхляет уголь и тем самым увеличивает его поверхность. Такой уголь не годится для медицинских целей, так как содержит примеси  $\text{ZnO}$  и  $\text{MgO}$ , которые небезразличны для организма животных. Медицинский уголь активируют обычно водяным паром при температуре 1120 К.

Уголь активированный (*Carbo activatus*;  $\Phi\text{X}$ ) — адсорбирующее средство. Черный кристаллический порошок без запаха. Применяют при отравлении алкалоидами, солями тяжелых металлов, кормовых и других отравлениях, а также при заболеваниях желудочно-кишечного тракта, сопровождающихся повышенной кислотностью, брожением и скоплением газов. Назначают в виде взвеси с водой или в виде таблеток. Хранить уголь активированный следует в хорошо закупоренной таре в сухом месте, так как влага в значительной степени способствует снижению его адсорбционной способности.

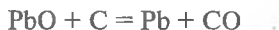
Уголь активированный выпускается в порошке и в таблетках ( $\Phi\text{X}$ ) — *Tabulettae Carbonis activati* 0,25 aut 0,5. В состав таблеток входит 73 % активированного угля, 10 % сахара, 12 % крахмала и 5 % поваренной соли. Уголь активированный имеет очень высокую степень дисперсности и поэтому обладает большой площадью свободной поверхности и адсорбционной способностью. В связи с этим активированный уголь применяют в качестве адсорбента.

Фармакопея требует определения адсорбционной способности угля. Для этого 0,1 г высушенного при 393 К до постоянного веса и тонко растертого препарата вносят в цилиндр с притертой пробкой и добавляют 16 мл 0,15 %-го раствора метиленового синего. После энергичного взбалтывания смеси (5 мин) ей дают отстояться в течение получаса и затем фильтруют. Фильтрат должен быть прозрачным и бесцветным. Если испытание при указанных условиях не получилось, такой препарат угля активированного для лечебных целей непригоден.

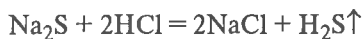
Подлинность препарата определяют по свойствам активированного угля, который нерастворим в воде и других растворителях, не изменяется при нагревании без доступа воздуха и сгорает на воздухе. При нагревании угля с серной кислотой образуется углекислый газ, который определяют по помутнению баритовой или известковой воды:



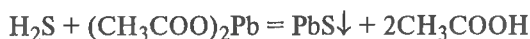
Уголь является восстановителем. При высокой температуре он отнимает кислород от оксидов многих металлов. Например, при прокаливании оксида свинца (II) с углем последний восстанавливает оксид свинца (II) до свободного свинца:



Применяемый в ветеринарной медицине уголь активированный должен быть свободен от примесей сульфидов, мышьяка, цианидов и других примесей. Фармакопея допускает лишь примеси железа, хлоридов, сульфатов в количестве, не превышающем эталоны. Предел щелочности, примеси сульфатов и хлоридов определяется в водной вытяжке препарата общепринятыми для них реакциями. При обработке угля хлороводородной кислотой при наличии в нем примеси сульфидов будет ощущаться запах сероводорода:



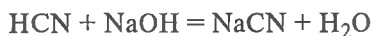
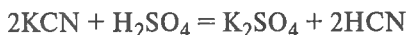
Фильтровальная бумажка, смоченная раствором ацетата свинца (II), чернеет в выделяющихся газах от осадка сульфида свинца (II):



При обработке угля хлороводородной кислотой обнаруживаются также примеси карбонатов по выделению пузырьков углекислого газа:



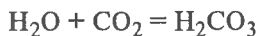
Опасность представляют примеси цианидов. Для их обнаружения из смеси угля с разведенной серной кислотой осторожно отгоняют часть жидкости. При наличии цианидов отгон содержит синильную кислоту, которую нейтрализуют раствором гидроксида натрия:



Полученный раствор используют для обнаружения цианидов (по синему осадку берлинской лазури  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ).

Уголь может быть загрязнен различными смолистыми веществами — продуктами сухой перегонки дерева. Для обнаружения этих примесей уголь обрабатывают спиртом. После отстаивания фильтрат должен быть чистым и бесцветным. При наличии смол раствор окрашивается в желтый и бурый цвет в зависимости от количества смол. При испытании активированного угля на зольность, которая не должна превышать 4 %, его смачивают спиртом и сжигают. Остаток прокаливают.

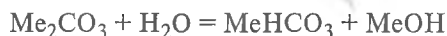
**Угольная кислота и ее соединения.** Углерод в неорганических соединениях встречается в виде карбонатов, производных угольной кислоты. Угольная кислота  $\text{H}_2\text{CO}_3$  — слабая двухосновная кислота, продукт растворения углекислого газа в воде:



С углекислотой и ее солями, растворенными в плазме крови, связан целый ряд жизненно важных процессов. Перенос  $\text{CO}_2$  от тканей к орга-

нам дыхания, поддержание слабощелочной активной реакции крови pH 7,35—7,47 обусловлено буферными системами крови, в том числе карбонатной  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ . Карбонаты входят в состав мочи животных.

Сама угольная кислота не представляет интереса для медицины, но ее соли со щелочными металлами, особенно натрия, широко применяются в ветеринарии. Соли калия используются меньше вследствие токсичности иона калия. Щелочные соли угольной кислоты могут быть средние (карбонаты)  $\text{Me}_2\text{CO}_3$  и кислые (гидрокарбонаты)  $\text{MeHCO}_3$ . В водных растворах вследствие гидролиза они имеют щелочную реакцию:



На этом свойстве основано применение карбонатов в ветеринарии. Чаще используются гидрокарбонаты, которые имеют в растворе более слабую щелочную реакцию и поэтому не обладают едким действием. Их действие сводится к повышению щелочности крови, они поддерживают «щелочной резерв» в организме. Карбонаты применяются в медицине как вещества, нейтрализующие кислоты. Гидрокарбонаты щелочных металлов входят в состав минеральных вод.

Натрия гидрокарбонат является официальным препаратом.

**Натрия гидрокарбонат**  $\text{NaHCO}_3$  (Natrii hydrocarbonas; ФХ), натрия бикарбонат, сода двууглекислая — противовоспалительное и антисептическое средство. Белый кристаллический порошок без запаха. Растворим в воде. pH его водных растворов равен 8,37. Применяют при гастроэнтеритах, как отхаркивающее, при отравлениях; для промывания слизистых оболочек и спринцевания мочеполовых путей (1—3%-е растворы). Хранят в сухом и прохладном месте в хорошо укушенной таре.

ФХ приводит также таблетки натрия гидрокарбоната — *Tabulettae Natrii hydrocarbonatis* 0,3 aut 0,5. Выпускается препарат в порошке, таблетках и растворах. Применяют натрия гидрокарбонат как антацидное средство при повышенной кислотности желудочного сока. При нейтрализации избыточной кислотности происходит выделение углекислоты  $\text{CO}_2$ , которая оказывает возбуждающее действие на рецепторы слизистой оболочки желудка и вызывает вторичное усиление секреции. Натрия гидрокарбонат часто назначают с обволакивающими, адсорбирующими веществами, которые снижают это побочное действие препарата. Назначают натрия гидрокарбонат внутрь в виде порошка, в минеральных водах, а также в виде микстуры как отхаркивающее средство. В виде 0,5—2%-х растворов применяется для полосканий, ингаляций. Раствор 2%-й водный используют для промывания слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей при попадании на них кислот.

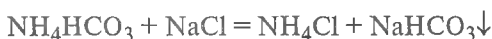
Натрия гидрокарбонат  $\text{NaHCO}_3$  образуется как промежуточный продукт при получении кальцинированной соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  по аммиачному способу, предложенному в 1863 г. бельгийским инженером Сольве. В давние времена соду добывали главным образом из золы расте-

ний. С 1791 г. ее стали получать из поваренной соли по способу, предложенному французским врачом Лебланом. Однако сода, полученная этим способом, загрязнена хлоридами, сульфидом кальция и требует соответствующей очистки.

По способу Сольве концентрированный раствор поваренной соли насыщают аммиаком при охлаждении и одновременно под давлением пропускают через него углекислый газ:



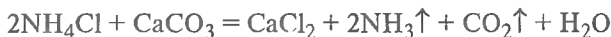
Продуктом взаимодействия гидрокарбоната аммония с хлоридом натрия является труднорастворимый в воде натрия гидрокарбонат, который выпадает в осадок:



Прокаливанием осадка освобождаются от примеси хлорида аммония, который улетучивается, а гидрокарбонат переводят в карбонат:



Нагревая с известью раствор хлорида аммония, снова получают аммиак



который вместе с углекислым газом повторно используется в производстве. Таким образом, единственным нецелевым продуктом при этом способе производства является хлорид кальция.

Полученный таким способом карбонат натрия не содержит кристаллизационной воды и называется кальцинированной содой. Путем перекристаллизации соды получают декагидрат карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , из которого насыщением углекислым газом и перекристаллизацией из воды, насыщенной углекислотой, получают применяемый в лечебной практике чистый препарат натрия гидрокарбоната  $\text{NaHCO}_3$ . Натрия гидрокарбонат называют пищевой содой.

Подлинность препарата устанавливается по окрашиванию пламени горелки в желтый цвет (реакция на ион  $\text{Na}^+$ ) и по выделению  $\text{CO}_2$  при действии хлороводородной кислоты:



Фармакопея требует отсутствия в препарате примесей солей аммония, тяжелых металлов и допускает содержание хлоридов, сульфатов, железа, калия, мышьяка в соответствии с эталонами. Количественное содержание  $\text{NaHCO}_3$  в препарате определяется методом нейтрализации (титруется кислотой в присутствии метилового оранжевого).

**Натрия карбонат**  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Natrii carbonas), сода — дезинфицирующее средство. Белый рыхлый кристаллический порошок. Хорошо рас-

творяется в воде. Применяют 0,1%-й раствор наружно перед противочесоточными обработками, 1—2%-е растворы — для стерилизации инструментов кипячением, горячие 3%-е растворы — для дезинфекции кормушек, животноводческих помещений, кормокухонь.

**Калия карбонат**  $K_2CO_3$  (Kalii carbonas), поташ — дезинфицирующее средство. Тонкий или зернистый белый порошок. Легкорастворим в воде, нерастворим в спирте, гигроскопичен. Горячие 3—5%-е растворы калия карбоната применяют для дезинфекции животноводческих помещений, кормушек, грубой мебели, различного оборудования. Для мытья животных перед использованием противочесоточных средств применяют 0,3—1%-е растворы, подогретые до 40—50 °С.

Карбонаты кальция, магния, меди рассматриваются в главах *s-* и *d-*элементов как препараты кальция, магния и меди.

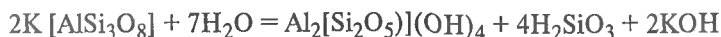
### 13.2. СОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ

Кремний — второй после кислорода по распространенности в земной коре элемент (27,6 % по массе). Содержание германия — всего  $7 \cdot 10^{-4}$  %. В свободном состоянии кремний в природе не встречается, находится преимущественно в виде диоксида кремния или силикатов. Кремний входит в состав всех растительных и животных организмов.

Предполагают, что биологическая роль кремния в соединительной ткани состоит в его способности обеспечивать образование поперечных связей. Биологическая роль германия пока не ясна. Он является микроэлементом, обнаружен в ядрах нервных клеток собак и коров. Содержание его в почве 100 мг/кг приводит к гибели ячменя и овса. Вдыхание животными частиц  $SiO_2$  вызывает тяжелое заболевание — силикоз. При вдыхании крысами пыли металлического германия или диоксида германия  $GeO_2$  вредного воздействия не обнаруживается (из-за быстрого выведения через почки), однако однократное внутри-трахеальное введение 250 мг/кг пыли приводит к морфологическим изменениям легких и задержке роста животных. На мышей  $GeO_2$  оказывает защитное действие от радиации и токсического действия селена и свинца. Хлорид германия (IV)  $GeCl_4$  — яд,  $GeH_4$  — высокотоксичное соединение. Предполагают, что в основе токсического действия германия и олова может лежать общий принцип ингибирования окислительного фосфорилирования.

**Каолин.** Глина белая (Bulus alba; ФХ), каолин ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ) — силикат алюминия с небольшой примесью силикатов кальция и магния. Белый порошок с желтым или сероватым оттенком, жирный на ощупь. С небольшим количеством воды замешивается в пластическую массу. Препарат нерастворим в воде и разведенных кислотах. Глина белая обладает адсорбирующими свойствами. Применяют внутрь в виде взвесей при кишечных интоксикациях и метеоризме, наружно — в форме присыпок для лечения ран, ожогов, мокнущих экзем.

Каолин образуется из полевого шпата. Этот процесс можно передать суммарным уравнением



Алюмосиликатные фильтры используются для умягчения воды.

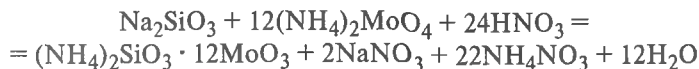
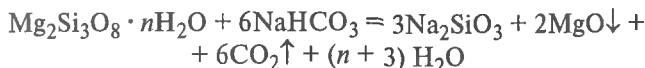
Из производных кремниевой кислоты в ветеринарной медицине находят применение тальк и магнезия трисиликата. Последний является фармакопейным препаратом. Исследуются адсорбционные свойства вермикулита и возможности его применения в ветеринарии.

**Магнезия трисиликата**  $Mg_2Si_3O_8 \cdot nH_2O$ , *Magnesii trisilicas* (ФХ, *Magnesium trisilicicum*) — синтетический препарат, белый порошок без вкуса и запаха. Нерастворим в воде. В ветеринарии применяется как адсорбирующее средство при гастритах и кишечных заболеваниях и антацидное средство при язвенной болезни желудка, повышенной кислотности, диспепсии и других заболеваниях.

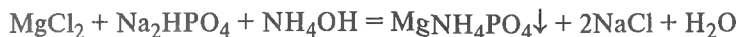
Получают путем обработки сульфата магнезия гидроксидом натрия и очищенным жидким стеклом, содержащим 12,85—15,8 %  $SiO_2$  и 4,96—6 %  $Na_2O$ . Разлагается минеральными кислотами по следующему уравнению:



Для установления подлинности препарата по ФХ его смешивают с раствором гидрокарбоната натрия, кипятят и фильтруют. К охлажденному фильтрату добавляют азотную кислоту и раствор молибдата аммония. При этом появляется желтое окрашивание, соответствующее комплексу  $(NH_4)_2SiO_3 \cdot 12MoO_3$ .

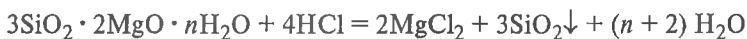


Остаток на фильтре, который представляет собой  $MgO$ , промывают водой, обрабатывают хлороводородной кислотой, добавляют хлорид аммония, гидрофосфат натрия и раствор аммиака до щелочной реакции. Выпадает белый кристаллический осадок.



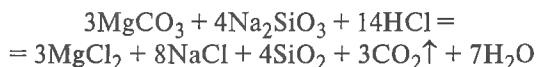
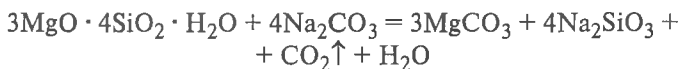
Фармакопея требует определения щелочности, адсорбционной способности препарата и содержания примесей мышьяка, железа, тяжелых металлов, сульфатов и хлоридов. При оценке содержания кремниевой кислоты ( $SiO_2$ , должно быть не менее 67 % и не более 70,5 %) и оксида магнезия препарат обрабатывают хлороводородной кислотой при

температуре кипения воды. Осадок  $\text{SiO}_2$  отфильтровывают, промывают, высушивают и прокаливают до постоянного веса.



Количественное содержание  $\text{MgO}$  в препарате определяют методом нейтрализации. Содержание  $\text{MgO}$  в препарате должно быть не менее 28,5 % и не более 31 %.

**Тальк** (Talcum)  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  — природное вещество, силикат магния, содержащий 64 % оксида магния и 36 % кремниевой кислоты. Мелкодисперсный порошок белого, иногда сероватого цвета, матовый, жирный и скользкий на ощупь. Тальк почти всегда имеет примесь солей алюминия. Так как это силикат, он нерастворим ни в воде, ни в органических растворителях, поэтому обычными методами его подлинность определить нельзя. Чтобы перевести его в растворимое состояние, препарат сплавляют с содой, затем подкисляют. При этом выделяется осадок  $\text{SiO}_2$ , а в растворе остается соль магния. При добавлении к ней фосфата натрия, хлорида аммония и аммиака выпадает белый кристаллический осадок  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ .



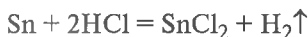
Тальк является препаратом для наружного употребления. Используется как адсорбент. В медицине его применяют для обволакивания пилюль и как присыпку. Употребляется при массаже вместо жира для создания скользкой поверхности. Входит в состав белил, румян.

### 13.3. СОЕДИНЕНИЯ ОЛОВА

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.

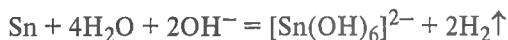
Металлическое олово — практически нерастворимое вещество. Не ядовито. В старых и сильноокислых консервах могут содержаться растворимые соединения олова, вредные для человека и животных.

Разбавленные кислоты очень медленно растворяют олово. Лучше всего олово растворяется в крепкой хлороводородной кислоте:



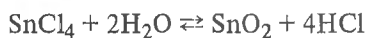


При кипячении с раствором едких щелочей олово переходит в раствор с образованием гидроксоантанид-ионов:



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, являются слабыми электролитами. Хлорид олова (IV)  $\text{SnCl}_4$  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).

### 13.4. СВИНЕЦ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Попадание в организм животных и человека свинца и его соединений обусловлено разнообразием их применений. 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, кроветворение, 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 элементов. С кислородом он образует два оксида:  $\text{PbO}$  и  $\text{PbO}_2$ , с водородом — весьма летучее соединение гидрид свинца  $\text{PbH}_4$ . В природе чаще встречается в виде сернистых соединений ( $\text{PbS}$  — свинцовый блеск), реже — в виде солей  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbCrO}_4$ . 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 солей других 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 сохранили свое значение оксид свинца (II)  $\text{PbO}$ , применяемый для изготовления свинцового пластыря.

ря, средняя уксуснокислая соль свинца (II) (ацетат свинца) и основная соль ацетата свинца (II) (свинцовый уксус). Из них фармакопейным препаратом является оксид свинца (II).

К ядовитым соединениям свинца относятся его нитраты, ацетаты, гидрохлориды и тетраэтилсвинец. Растворимые свинцовые соли могут попадать в организм животных при подаче на фермы по свинцовым трубам мягкой или, наоборот, высокоминерализованной воды, особенно содержащей нитраты и примеси органические веществ. Источниками отравлений в некоторых случаях могут быть неправильно луженая (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, на поздних стадиях — темная кайма на деснах. Ранний и очень важный симптом отравления свинцом — выделение с мочой порфиринов в 50—250 раз выше нормы; моча приобретает розоватый цвет. При остром отравлении поражается в основном желудочно-кишечный тракт, при этом наблюдаются отказ от корма, судороги жевательных мышц, слюнотечение, понос; в тяжелых случаях наступает кома и через 1—2 сут 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 черного цвета. Через 10—14 сут 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%-м 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 — тетаин-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.

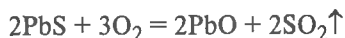
**Свинца (II) оксид**  $PbO$  (Plumbi oxydum (ФХ), Plumbum oxydatum), называемый в технике свинцовым глетом, — желтый или красновато-желтый порошок или чешуйки. Практически нерастворим в воде и спирте. Водная вытяжка имеет слабощелочную реакцию. Растворим в

уксусной и азотной кислотах, в горячих растворах едких щелочей. Применяется для изготовления свинцового уксуса, а также 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:

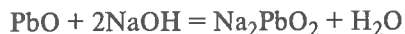


3) термическое расщепление карбоната или нитрата свинца (II):

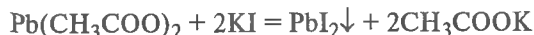
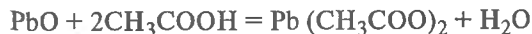


В зависимости от способа получения и условий кристаллизации оксид свинца (II) существует в двух модификациях: красной и желтой. Глетом называется кристаллический порошок оксида свинца (II) красно-желтого цвета, полученный первым способом. Рыхлый аморфный порошок оксида свинца (II) желтого цвета, полученный вторым способом, называется массикот. Желтый оксид свинца (II) при высокой температуре может переходить в красный, и наоборот.

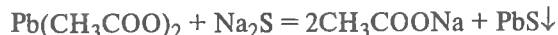
Оксид свинца (II) проявляет амфотерный характер с преобладанием основных свойств: легко растворяется в кислотах, а его водный раствор окрашивает красную лакмусовую бумажку в синий цвет. Растворяется в избытке щелочи вследствие образования растворимых солей (плумбитов):



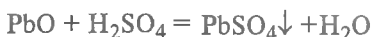
Подлинность препарата определяют путем растворения в разведенной уксусной кислоте и последующих реакций с растворами иодида калия и сульфида натрия (ФХ). выпадающий желтый осадок иодида свинца (II) растворяется при нагревании и вновь выделяется при охлаждении раствора в виде золотистых чешуек:



Во втором случае выделяется черный осадок сульфида свинца (II):



При добавлении к препарату разведенной серной кислоты выпадает белый осадок сульфата свинца (II):



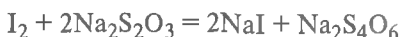
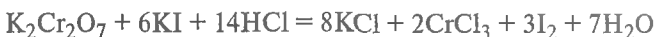
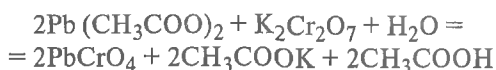
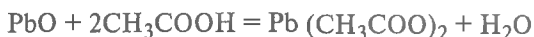
Оксид свинца (II) поглощает из воздуха влагу и углекислый газ и переходит в основной карбонат свинца (II), который при нагревании до температуры плавления снова переходит в оксид свинца (II):



В качестве примесей в препарате допускается предельное содержание железа, меди, карбонатов, влаги, нерастворимых в уксусной кислоте веществ.

Количественное определение оксида свинца (II) по ФХ проводят комплексонометрически. Препарат растворяют в концентрированной азотной кислоте. Используют метод обратного титрования трилона Б раствором сульфата цинка в присутствии аммиачного буферного раствора и индикатора кислотного хрома черного специального. В конечной точке титрования 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  $\text{PbCrO}_4$  с иодометрическим определением избытка  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .



**Свинца (II) 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. Легкорастворимы в воде. Применяют наружно при дерматите, ожоге, ушибах, пролежнях, экземе, бурейте, тендовагините в форме 2—3 %-го раствора; в акушерской практике — при метрите, вагините в виде спринцеваний 0,5—2 %-м раствором. Свинца ацетат входит в состав свинцового уксуса, свинцовой воды, мазей; несовместим с алкалоидами, гликозидами, щелочами, ихтиолом. Хранят в хорошо закупоренных банках.

## Глава 14

### Р-ЭЛЕМЕНТЫ III ГРУППЫ

Элементы главной подгруппы III группы периодической системы — бор В, алюминий Al, галлий Ga, индий In и таллий Tl. На внешнем электронном слое они содержат три электрона ( $ns^2np^1$ ), поэтому тенденция к присоединению электронов до устойчивой оболочки из 8 электронов проявляется ими весьма слабо и не является для них характерной. Вследствие этого отрицательной степени окисления они в своих соединениях не проявляют. Бор, алюминий, галлий и индий в своих соединениях имеют степень окисления +3. С увеличением порядкового номера металлические свойства элементов подгруппы усиливаются. Бор имеет ярко выраженный неметаллический характер. Оксид  $B_2O_3$  и гидроксид  $H_3BO_3$  являются кислотными. Алюминий, галлий и индий — металлы с амфотерными свойствами оксидов и гидроксидов. У таллия металлические свойства выражены еще более ярко.

Для многих живых организмов бор является жизненно важным элементом. При недостатке бора в почве заметно уменьшаются урожаи многих культур, причем особенно сильно нехватка бора сказывается на урожае семян. Бор влияет на углеродный и белковый обмен в растениях. Вместе с урожаем культурных растений с каждого гектара почвы ежегодно уходит до 10 г бора. Особенно активно уносят его корнеплоды и кормовые травы. Эту естественную убыль приходится восполнять, внося в почву борные удобрения, в качестве которых чаще всего применяют бораты магния, суперфосфат с добавками соединений бора и др. Такие удобрения вносят под многолетние травы, лен, хлопчатник, овощные, плодово-ягодные и многие другие культуры. Эффект от применения борных удобрений во много раз превосходит затраты на их производство и внесение в почву.

Из элементов III группы только бор и алюминий используются в ветеринарной медицине. Некоторые их соединения находят применение в фармацевтической практике как лекарственные препараты.

Таллий обнаружен в растительных и живых организмах. Он содержится в табаке, корнях цикория, шпинате, древесине бука, в винограде, свекле и других растениях. Из животных больше всего таллия содержат медузы, актиния, морские звезды и другие обитатели морей. Некоторые растения аккумулируют таллий в процессе жизнедеятельности.

Таллий был найден в свекле, произраставшей в почве, в которой его не удавалось обнаружить самыми тонкими аналитическими методами. Теперь известно, что даже при минимальной концентрации таллия в почве свекла способна концентрировать и накапливать его.

Галлий — нетоксичный и легкоплавкий ( $T_{пл} = 301,6 \text{ K}$ ). Он находит применение в стоматологии при изготовлении композиций для пломбирования зубов. Имеется запатентованный состав для зубных пломб, в который наряду с серебром, оловом, цинком и медью входит порошкообразный индий. Материал отличается высокой коррозионной и механической прочностью. Индий сводит к минимуму усадку при затвердевании композиции, что весьма важно в такой деликатной области, как стоматология.

#### 14.1. 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  $K_2SO_4 \times Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$  или  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . Растворимы в воде, нерастворимы в спирте. Квасцы несовместимы с арсенатами, сульфатами, карбонатами, боратами. Применяют как вяжущее и антисептическое средство, местно при конъюнктивите, стоматите, фарингите, ларингите, эндометрите, вагините в форме 0,2—1%-х растворов, как кровоостанавливающее средство внутрь при внутренних кровотечениях в форме пилюль и 0,2—1%-х растворов. Квасцы жженные (Alumen ustum) назначают как прижигающее средство в офтальмологии. Хранят квасцы в хорошо укупоренной таре.

Жидкость Бурова — 8%-й 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 раз и более и используют для орошений, примочек, спринцеваний при воспалительных заболеваниях кожи и слизистых оболочек.

Уксусный запах обусловлен выделением уксусной кислоты  $CH_3COOH$  вследствие гидролиза соли.



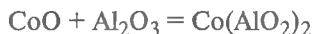
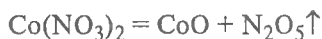
Гидроксид алюминия  $Al(OH)_3$  (Aluminii hydroxydum, ФХ), алюминия гидроокись — антацидное средство. Белый рыхлый аморфный порошок, практически нерастворим в воде, но образует гель, растворим при нагревании в разбавленных кислотах и растворах щелочей с образованием прозрачного или слабомутного раствора. Применяют в качестве адсорбирующего и обволакивающего средства: наружно — при-

сыпучи; внутрь — при повышенной кислотности желудочного сока, гиперацидных гастритах. Хранят в хорошо укупоренной таре.

Гидроксид алюминия имеет ряд модификаций, из которых аморфный гидроксид алюминия обладает наибольшей адсорбционной активностью. Он повышает рН воды до 9,45 и, следовательно, пригоден в качестве адсорбента и антацидного средства.

По ФХ препарат проверяется на присутствие примесей карбонатов, хлоридов, сульфатов, железа, аммиака, тяжелых металлов, мышьяка, для которых приводятся предельные концентрации.

Для определения подлинности препарата по ФХ его смачивают раствором нитрата кобальта и прокаливают. Полученный остаток должен быть окрашен в синий цвет (тенарова синь). При сильном прокаливании (570 К) гидроксид Al (ОН)<sub>3</sub> теряет воду, нитрат кобальта разлагается. Твердый остаток представляет собой алюминат кобальта (II) CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:



Алюминаты кобальта имеют синюю и голубую окраску, используются в качестве надглазурных керамических красок в производстве изделий из фарфора и фаянса.

## 14.2. БОР И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Бор является микроэлементом, играющим определенную физиологическую роль в организме. В виде борной кислоты H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> содержится в незначительных количествах в ягодах, фруктах, хмеле, а иногда и в вине. Бор играет активную роль в организме животных за счет взаимодействия с рядом биологически активных соединений — углеводами, некоторыми ферментами и гормонами. Обмен бора в организме связан с обменом калия. В ветеринарной практике соединения бора применяются в виде борной кислоты H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> и буры Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, которые обладают дезинфицирующим свойством.

Соединения бора используются в промышленности. Применяются для изготовления оптического и химически стойкого стекла. Чистый кристаллический бор весьма инертен, однако получение его в свободном состоянии представляет трудную задачу. Бор впервые был получен в 1808 г. Гей-Люссаком.

Бор довольно распространенный элемент. В природе он встречается главным образом в виде кислородных соединений. Например, бор входит в состав борной кислоты, соединения которой содержатся в минеральных водах, в воде горячих источников вулканических местностей, наряду с иодидами и бромидами — в нефтяных буровых водах. В при-

роде распространены многочисленные разновидности солей борной кислоты. Наиболее известна бура, или гинкал,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Известно около 90 борсодержащих минералов: борацит  $2\text{Mg}_3\text{B}_8\text{O}_{15} \times \text{MgCl}_2$ , гидроборацит  $\text{MgCaB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , пандермит  $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \times 3\text{H}_2\text{O}$ , кернит  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , ашарит  $3\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (или  $\text{MgHBO}_3$ ).

В большинстве соединений бор трехвалентен, в комплексных соединениях является акцептором. Комплексная фтороборная кислота  $\text{H}[\text{BF}_4]$  относится к сильным кислотам. Оксид бора  $\text{B}_2\text{O}_3$  проявляет кислотные свойства, очень гигроскопичен. За счет влаги воздуха он покрывается тонкой пленкой борной кислоты. При взаимодействии  $\text{B}_2\text{O}_3$  с водой образуются кристаллы борной кислоты, две разновидности которой — метаборная  $\text{HBO}_2$  и ортоборная  $\text{H}_3\text{BO}_3$  — известны в свободном виде. Ортоборная кислота является фармацевтическим препаратом, приводится в ФХ.

**Кислота борная**  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (*Acidum boricum*; ФХ) — противомикробное средство; слабая неорганическая кислота. Бесцветные блестящие, слегка жирные на ощупь чешуйки или мелкий кристаллический порошок, без запаха. Кислота растворима в воде (лучше в горячей), спирте (1:25) и медленно (1:7) в глицерине. Водные растворы имеют слабокислую реакцию. Растворы 2—4%-е борной кислоты применяют в офтальмологии и гинекологии, 2—3%-е — для полоскания горла. Борная кислота используется в мазах и присыпках. Хранят в хорошо укупленной таре. Борная кислота использовалась ранее для консервирования пищевых продуктов, но теперь это запрещено, так как установлено, что соединения бора ядовиты.

При длительном нагревании до 373 К борная кислота теряет часть воды и переходит в метаборную кислоту:



При более сильном нагревании борная кислота превращается в тетраборную кислоту  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и, наконец, пройдя стадию стекловидной сплавленной массы, теряет всю воду и превращается в оксид бора



В процессе растворения в воде все эти соединения снова переходят в борную кислоту. При нагревании борная кислота и продукты ее распада легко растворяют оксиды металлов, а также вытесняют летучие кислоты из солей.

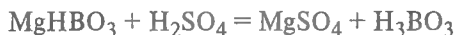
Хорошо растворимы в воде только бораты щелочных металлов, которые в зависимости от условий взаимодействия исходных веществ бывают четырех типов. Из них наибольшее значение имеют метабораты типа  $\text{MeBO}_2$  и тетрабораты  $\text{Me}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . К последним относится бура —  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (*Natrii tetraboras*, ФХ). Обработкой горячего раствора



буры минеральной кислотой получают борную кислоту для лечебных целей:

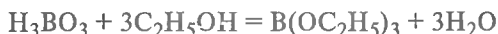


Промышленное получение борной кислоты основано на использовании борсодержащих минералов, например ашарита  $\text{MgHBO}_3$ . На него действуют концентрированной серной кислотой:



Полученная таким способом борная кислота требует соответствующей очистки, так как загрязнена примесями сульфатов тех элементов, которые сопровождают борсодержащие породы (сульфаты кальция, магния, алюминия, железа и др.).

Борная кислота легко взаимодействует с органическими веществами, что используется для обнаружения бора в его соединениях. Фармакопейной является реакция борной кислоты со спиртом в присутствии серной кислоты (водоотнимающее средство) с образованием борноэтилового эфира, который горит пламенем с зеленой каймой:



Для обнаружения бора в его соединениях также используется ФХ реакция борной кислоты с куркумином. Куркумин (диферулоилметан) — кристаллическое органическое вещество желто-оранжевого цвета, получаемое из экстракта корней куркумы. Для реакции применяется куркумовая бумажка, представляющая собой обычную фильтровальную бумагу, пропитанную спиртовой настойкой куркумина и высушенную в помещении, не содержащем паров кислот и аммиака. Исследуемый раствор борной кислоты наносят на куркумовую бумажку, одновременно добавляя несколько капель хлороводородной кислоты. При высушивании бумажки появляется розовый или буровато-красный цвет, который после смачивания раствором аммиака переходит в зеленовато-черный. При хранении куркумина с доступом воздуха чувствительность реакции его с борной кислотой несколько снижается.

Структура молекул исследуется методами инфракрасной спектроскопии. Этими методами установлено, что в структуре красителя, содержащегося в куркумине, имеются кетонная ( $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$ ) и енольная ( $-\text{CO}-\text{CH}=\text{COH}-$ ) формы. В растворах в зависимости от условий куркумин присутствует в виде обеих таутомерных форм, находящихся в равновесии. Исходя из того, что характерная атомная группа, с которой может вступать во взаимодействие бор, содержится только в енольной структуре, предполагается, что только этот таутомер непосредственно вступает в реакцию комплексообразования с бором с образованием розоцианина, окрашенного в красный цвет. Образованию окрашенного комплекса способствуют щавелевая кислота, кото-

рая с куркумином дает комплекс руброкуркумин, а также трихлоруксусная, салициловая и  $\beta$ -оксинафтойная кислоты.

Соединения целого ряда элементов, таких, как железо, молибден, вольфрам и др., реагируют с куркумином с образованием комплексов, имеющих окраску розоцианина, что мешает определению бора. Мешают этой реакции также окислители, окисляющие куркумин.

В качестве неофициальных реакций для обнаружения бора в его соединениях могут быть использованы реакции с  $\alpha$ -окси и  $\alpha$ -аминоантрахинонами, которые сопровождаются образованием цветных продуктов. Наиболее удобен ализарин красный S, фиолетовая окраска которого в слабощелочной среде ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) в процессе реакции с борной кислотой переходит в желтую. Из других антрахинонов для обнаружения бора в его соединениях могут применяться только те, в молекуле которых имеется хотя бы одна гидроксильная группа в  $\alpha$ -положении. Желтая окраска таких соединений в присутствии борной кислоты переходит в интенсивную красно-оранжевую.

В соответствии с требованиями ФХИ часть чистой борной кислоты должна полностью растворяться в 25 частях воды, в 4 частях кипящей воды, в 25 частях спирта и медленно в 7 частях глицерина. Фармакопея допускает в препарате примеси тяжелых металлов, кальция, железа, мышьяка, хлоридов и сульфатов в количествах, не превышающих эталоны.

Среди химических методов количественного определения борной кислоты наибольшее распространение получил метод нейтрализации, основанный на титровании щелочью комплексных соединений борной кислоты с многоатомными спиртами или сахарами. Борная кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3$  — слабая кислота, диссоциирует незначительно даже по первой ступени:



Константа диссоциации по первой ступени  $K_1$  при  $18^\circ\text{C}$  составляет:

$$K_1 = [\text{H}^+] \cdot [\text{BO}_3^-] / [\text{H}_3\text{BO}_3] = 7,3 \cdot 10^{-10}$$

Константы диссоциации остальных двух ступеней



еще меньше:  $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$  и  $K_3 = 2 \cdot 10^{-14}$ . Гидролизуются даже однозамещенные соли борной кислоты, например  $\text{NaH}_2\text{BO}_3$ . Трехзамещенные соли, например  $\text{Na}_3\text{BO}_3$ , нельзя получить из водных растворов. Все это приводит к тому, что точка эквивалентности при титровании борной кислоты щелочью находится при pH 11,0. В этой области pH трудно найти индикатор, который дал бы резкий переход окраски.

Продуктами взаимодействия щелочи с борной кислотой являются соли не ортоборной кислоты  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , а соли тетраборной кислоты  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и в конечном счете соли метаборной кислоты  $\text{HBO}_2$ . Метабораты сильно гидролизуются с образованием щелочной среды:

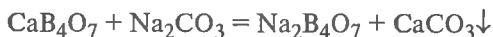


Из-за гидролиза продуктов изменение окраски индикатора наступает до достижения конечной точки титрования. Непосредственное титрование борной кислоты щелочью с необходимой точностью почти невозможно. Для усиления кислотных свойств борной кислоты используют ее способность реагировать с многоатомными спиртами или сахарами (маннит, фруктоза и др.). Продуктами этих реакций являются комплексные соединения (кислоты) с более сильными кислотными свойствами, чем борная кислота, что, с одной стороны, открывает возможность титровать щелочью в присутствии индикатора фенолфталеина, а с другой стороны, взаимодействие борной кислоты с органическими веществами характеризует реакционную способность борной кислоты и возможное влияние ее на процессы метаболизма в организме животного. Реакции получения глицероборного комплекса изучены лучше, чем маннитоборных комплексов, поэтому в ФХ используется при титровании глицерин. При недостатке глицерина соль, полученная в процессе титрования, подвергается гидролизу, вследствие чего среда становится щелочной. Учитывая это, в титрованную смесь к концу титрования добавляют еще глицерин. Если при этом розовое окрашивание не исчезает, значит окраска вызвана избытком щелочи, а не гидролизом. Если окраска исчезает, следует добавить глицерина и продолжить титрование. Вода, глицерин и раствор едкой щелочи, применяемые для количественного определения борной кислоты, не должны содержать карбонатов и  $\text{CO}_2$ , так как их присутствие может влиять на изменение окраски фенолфталеина. Дистиллированную воду, используемую для растворения точной навески борной кислоты при количественном определении, следует предварительно прокипятить для удаления  $\text{CO}_2$ . При нагревании до 323 К и выше комплекс борной кислоты с глицерином разрушается, поэтому борную кислоту рекомендуется титровать при комнатной температуре. Точку эквивалентности можно обнаружить инструментально (потенциометрически). Имеются методики комплексонометрического титрования борной кислоты.

**Натрия тетраборат**  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Natrii tetraboras; ФХ), бура (Borax) — антисептическое средство. Бесцветные, прозрачные, легко выветривающиеся кристаллы или белый кристаллический порошок. Растворим в воде, лучше в горячей. Легко растворяется в глицерине, нерастворим в спирте. Водные растворы имеют солоновато-щелочной вкус и щелочную реакцию. Применяется бура аналогично борной кислоте как антисептик при воспалении слизистой оболочки глаза, носа,

рта в 3—4 %-х растворах. Хранить препарат следует в хорошо закупоренных банках в прохладном месте, чтобы исключить выветривание воды.

Тетраборат натрия ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) получают из минералов тинкал и кернит, которые в химическом отношении являются натриевой солью тетраборной кислоты  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , и из боратов кальция или борной кислоты при действии водного горячего раствора карбоната натрия:



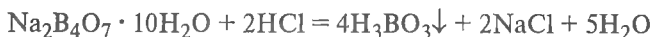
Кристаллический порошок  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  получают концентрированием раствора натрия тетрабората. При прокаливании натрия тетраборат превращается в безводную соль  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (Borax usta). Кристаллизационная вода фармакопейного препарата  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  легко теряется (выветривается) и без нагревания.

В водных растворах натрия тетраборат подвергается гидролизу, протекающему преимущественно по первой ступени с образованием гидротетрабората натрия  $\text{NaHB}_4\text{O}_7$  и щелочной среды ( $\text{NaOH}$ ). Сокращенное ионное уравнение гидролиза:



В отличие от водных растворов глицериновые растворы натрия тетрабората имеют кислую среду, что обусловлено образованием глицероборного комплекса, диссоциирующего как кислота.

Натрия тетраборат дает все реакции, характерные для  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , но в отличие от кислоты окрашивает пламя в желтый цвет из-за присутствия натрия в составе соли. Хлороводородная кислота осаждает из горячего раствора натрия тетрабората борную кислоту, которая при охлаждении раствора выпадает в осадок:



Приведенная реакция взаимодействия буры с хлороводородной кислотой используется для количественного определения натрия тетрабората в препарате методом нейтрализации. Раствор, приготовленный растворением точной навески препарата в воде, титруют 0,1 н. раствором хлороводородной кислоты по метиловому оранжевому до розовато-оранжевого окрашивания. Натрия тетрабората в препарате должно быть от 99,5 % до 103,0 % (ФХ).

Препарат натрия тетрабората не должен содержать примесей карбонатов, а содержание примеси мышьяка, тяжелых металлов, железа, хлоридов и сульфатов должно быть в пределах эталонов (ФХ).

## Глава 15

### ЭЛЕМЕНТЫ II ГРУППЫ

Группа II периодической системы элементов подразделяется на две подгруппы: главную, включающую *s*-элементы: бериллий Be, магний Mg, стронций Sr, барий Ba и радий Ra, и подгруппу цинка, включающую *d*-элементы: цинк Zn, кадмий Cd и ртуть Hg. Как *s*-элементы, так и *d*-элементы рассматриваемой группы содержат на внешнем энергетическом уровне атома только 2 электрона. Поэтому элементы данной группы легко отдают электроны, превращаясь в положительно заряженные ионы.

Элементы главной подгруппы, за исключением бериллия, — ярко выраженные металлы. По главным представителям подгруппы — кальцию, стронцию, барию и магнию — вся главная подгруппа называется подгруппой щелочноземельных металлов. Все эти элементы отличаются высокой реакционной способностью. По мере увеличения порядкового номера металл становится более электроположителен. Так, металлический барий является таким же сильным восстановителем, как и щелочные металлы. Оксиды реагируют с водой, образуя гидроксиды, растворимость которых увеличивается от гидроксида бериллия к гидроксиду бария. В той же последовательности возрастает и основной характер этих соединений.

Элементы Zn, Cd и Hg проявляют положительную степень окисления, равную двум, — в этом их сходство с элементами главной подгруппы. Имеющееся различие обусловлено разными размерами радиусов их атомов и ионизационными потенциалами. Металлические свойства *d*-элементов ослабевают от цинка к ртути. Оксид ZnO — амфотерный, CdO, HgO и Hg<sub>2</sub>O — основные оксиды. Гидроксиды имеются только у цинка и кадмия.

Некоторые соединения элементов Mg, Ca, Ba, Zn и Hg представляют интерес для ветеринарной медицины. Все эти элементы используются в составе важнейших лекарственных препаратов. Цинк вместе с бором, марганцем, медью и молибденом входит в число пяти важнейших для живых организмов элементов.

Растворимые соли бария преимущественно применяются в качестве реактивов и ядов для насекомых и грызунов. Растворимые соединения ртути и бария наиболее токсичны. Сульфат бария, практически нерастворимая ни в одном растворителе соль, находит применение в ветеринарии.

## 15.1. СОЕДИНЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ

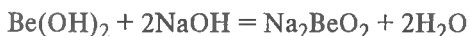
Бериллий в природе встречается преимущественно в гранитных пегматитах в виде минерала берилла  $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ . Для растений бериллий безвреден. Он обнаружен в растениях, произрастающих на бериллийсодержащих почвах, а также в тканях и костях животных. Однако бериллий 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,  $\text{Be}^{2+}$  конкурирует с  $\text{Mg}^{2+}$  за связывание со специфическими центрами.

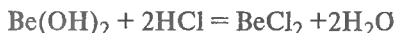
Допустимое содержание бериллия в воздухе ( $0,001 \text{ мг/м}^3$ ) значительно меньше допустимых норм даже для таких токсичных металлов, как свинец.

Для лечения бериллиоза применяют чаще всего химические соединения, связывающие ионы бериллия и способствующие их выведению из организма. К числу труднорастворимых соединений можно отнести карбонат гидрособериллия  $(\text{BeOH})_2\text{CO}_3$ .

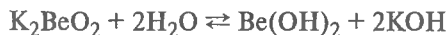
Оксиды и гидроксиды бериллия амфотерны, в воде не растворяются. Гидроксиды бериллия растворяются в щелочах с образованием бериллатов  $(\text{Na}_2\text{BeO}_2)$  и тетрагидрособериллатов  $(\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4])$



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 ( $\text{Be}^{2+}$ ) трудно отличить от ионов алюминия ( $\text{Al}^{3+}$ ). Поэтому сначала алюминий осаждают на холоду избытком концентрированного раствора карбоната

аммония. При дальнейшем кипячении 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.

## 15.2. МАГНИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

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. Шестидесят процентов магния в организме находится в костях. Концентрация ионов  $\text{Mg}^{2+}$  в сыворотке крови составляет  $\sim 0,85$  ммоль/л, в тканях —  $\sim 5\text{--}8$  ммоль/л. Около 1 ммоль/л  $\text{Mg}^{2+}$  находится в организме в свободном виде. Остальная часть магния связана с белками и растворимыми соединениями, такими, как АТФ, АДФ.

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  $\text{Mg}^{2+}$ . С участием ионов магния связано функционирование многих ферментов. К числу  $\text{Mg}^{2+}$ -зависимых относятся ферменты, катализирующие перенос фосфатных групп. Временное увеличение концентрации ионов  $\text{Mg}^{2+}$  наблюдается при падении pH от 7,3 до 6,3 за счет значительного снижения степени связывания  $\text{Mg}^{2+}$  молекулами АТФ. К числу реакций, снижающих концентрацию свободных ионов  $\text{Mg}^{2+}$ , относится взаимодействие последнего с дифосфоглицератом, высвобождающимся из комплекса с гемоглобином при оксигенации. Эти изменения концентрации свободных ионов  $\text{Mg}^{2+}$  имеют значение в метаболической регуляции.

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.

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 гидроксомagnesия  $\text{MgOHCl}$ , который носит название магнезиального цемента и обладает вяжущим свойством, получается путем взаимодействия оксида магния  $\text{MgO}$  с хлоридом магния  $\text{MgCl}_2$ :



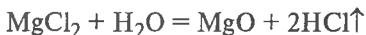
При затвердевании образуется полимерная цепь  $\text{—Mg—O—Mg—O—Mg—}$ , на концах которой находятся ионы  $\text{Cl}^-$  или гидроксидные группы  $\text{OH}^-$ .

Магний наиболее широко распространенный элемент в природе. Его содержание в земной коре достигает 2 %. Химически активен, в свободном виде в природе не встречается. Всего известно около 200 минералов, содержащих магний. Карбонаты в виде магнезита  $\text{MgCO}_3$  и доломита  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$  вместе с известняком и мелом образуют холмы и горы. Магний входит в состав многих силикатов, таких, например, как тальк  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Соединения магния содержатся в почве, многих минеральных источниках, морской и природных водах.

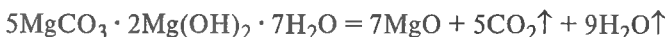
Магния оксид, магния пероксид, магния карбонат основной и магния сульфат являются фармакопейными препаратами. Первые три препарата оказывают антацидное действие, применяются при повышенной кислотности желудочного сока. Они действуют так же, как очень легкие слабительные. Магния пероксид оказывает дезинфицирующее действие. Магния сульфат применяется в качестве успокаивающего, спазмолитического и слабительного средства.

**Магния оксид**  $\text{MgO}$  (*Magnesii oxydum*; ФХ), магния окись, магнезия жженая — антацидное средство, адсорбент газов. Белый мелкий порошок без запаха. Нерастворим в воде, не содержащей углекислоты. Растворим в разведенных соляной, серной и уксусной кислотах. Применяют как легкое слабительное средство при тимпаниях (вздутиях), гиперацидозах, отравлении препаратами тяжелых металлов; в больших дозах — при отравлении кислотами; в малых дозах — как мягкую щелочь при изжоге, вызванной повышением кислотности. Оксид магния входит в состав зубных порошков и является составной частью противоядия от мышьяка. Хранят в хорошо закупоренной таре.

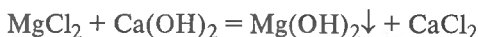
Проще всего оксид магния получить путем обработки хлорида магния перегретым водяным паром:



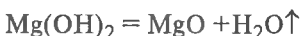
В более сложном способе прокаливают основной карбонат магния



или продукты производства калийных солей, содержащие хлорид магния. К рассолу добавляют известковое молоко и серную кислоту. В первую очередь осаждается примесь железа в виде гидроксида, а сульфат-ионы связывают примеси кальция в нерастворимую соль. Дальнейшее добавление известкового молока приводит к образованию гидроксида магния:



который при прокаливании переходит в оксид магния:

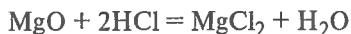




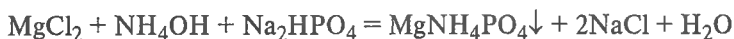
Магния оксид нерастворим в воде, но при настаивании с водой постепенно переходит в гидроксид, который обуславливает щелочность раствора:



Подлинность препарата определяется по катиону магния  $\text{Mg}^{2+}$ . Оксид магния предварительно растворяют в разбавленной соляной кислоте:



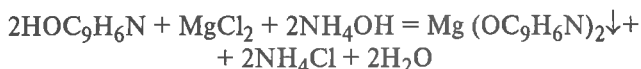
Полученный раствор должен давать характерную реакцию на магний. В ФХ для обнаружения ионов  $\text{Mg}^{2+}$  используется реакция образования белого осадка двойного фосфата, аммония и магния. На растворимую соль магния  $\text{MgCl}_2$  действуют гидрофосфатом натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  в аммиачном растворе в присутствии хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :



Выпадает белый кристаллический осадок  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ , 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.

Катионы магния могут реагировать с некоторыми органическими веществами, поэтому для качественного определения  $\text{Mg}^{2+}$  широко применяются как неорганические, так и органические реактивы. Наиболее распространенным и более специфичным, чем другие органические реактивы на  $\text{Mg}^{2+}$ , является 8-оксихинолин  $\text{HOC}_9\text{H}_6\text{N}$ , который в присутствии аммиака и хлорида аммония образует кристаллический осадок оксихинолята магния  $\text{Mg}(\text{OC}_9\text{H}_6\text{N})_2$  зеленовато-желтого цвета:



В качестве реактива на катионы магния может быть использован спиртовой раствор хинализарина, который при добавлении щелочи приобретает сине-фиолетовый цвет, а в присутствии катионов магния — васильково-синюю окраску комплекса хинализарина с  $\text{Mg}^{2+}$ .

Фармакопея устанавливает допустимый предел содержанию примеси железа, кальция, бария, карбонатов щелочных металлов, железа, тяжелых металлов. Примеси сульфатов и хлоридов в препаратах магния могут появляться при использовании серной или соляной кислот для обработки сырья. В препарате может быть также примесь мышьяка. Примеси обнаруживаются соответствующими реакциями.

Официальным (ФХ) методом количественного определения препаратов магния является комплексонометрический. Реакцию обычно

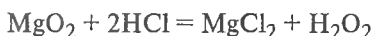
проводят в среде аммиачного буфера ( $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ). Индикатор кислотный хром черный специальный взаимодействует с  $\text{Mg}^{2+}$  при pH 9,5—10 с образованием красно-фиолетового комплекса. При прямом титровании комплексоном (трилоном Б) этот комплекс распадается и в конечной точке титрования цвет раствора красно-фиолетовый переходит 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 растиранием в ступке и перемешиванием. Фармакопейным является также 0,2%-й раствор индикатора в 95%-м 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 гравиметрического определения магния чаще всего применяется 8-оксихинолин. Полученный осадок высушивают и взвешивают. Неорганическим реактивом — гидрофосфатом натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  — осаждается магний в виде  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ . Весовой формой является пиррофосфат 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  $\text{Ca}^{2+}$ .

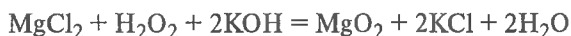
**Магния пероксид** (*Magnesii peroxydum*, ФХ), магния перекись, магния пергидроль. Препарат содержит 85 % оксида магния  $\text{MgO}$  и 15 % пероксида магния  $\text{MgO}_2$ . Белый порошок без запаха. Практически нерастворим в воде, растворим в разведенных минеральных кислотах с выделением пероксида водорода. Применяют при диспепсии, брожении в желудке и кишечнике, поносах. Эффект частично связан с действием оксида магния, частично — с образованием пероксида водорода при растворении препарата в кислом содержимом желудка. Назначают взрослому человеку по 0,25—0,5 г 3—4 раза в день. Хранят в хорошо укупленной таре в защищенном от света месте.

Магния пероксид — твердый препарат, удобен при транспортировке. Благодаря своему составу препарат оказывает комбинированное действие. Входящий в препарат оксид магния нейтрализует повышенную кислотность желудка. Пероксид магния реагирует с водой и кислотой, находящейся в желудке, выделяя пероксид водорода:



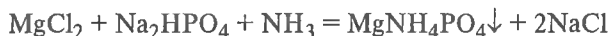
Одновременно проявляется действие мягкой щелочи и антисептика.

Пероксид магния получается при взаимодействии соли магния с пероксидом водорода в щелочной среде:



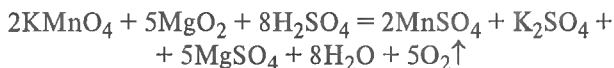
Для идентификации препарат растворяют в разбавленной соляной или серной кислоте. Образующийся пероксид водорода и ионы магния определяют соответствующими реакциями (ФХ).

Ионы  $\text{Mg}^{2+}$  идентифицируют по образованию белого осадка

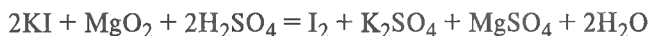


Так как препарат применяется внутрь, ФХ предъявляет определенные требования к его чистоте. Эти требования в основном совпадают с требованиями к чистоте оксида магния. Содержание примесей связано с исходными материалами и со способами получения препарата. Использование  $\text{MgSO}_4$  влечет за собой примесь мышьяка и сульфатов, а  $\text{MgCl}_2$  — хлоридов. Препарат не должен содержать примеси мышьяка, хлоридов, сульфатов, карбонатов, солей железа, кальция и тяжелых металлов в количестве, превышающем эталоны.

Количественное содержание  $\text{MgO}_2$  в препарате определяется перманганатометрическим методом (ФХ):



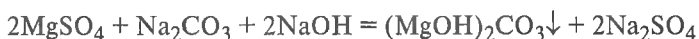
или иодометрически:



**Магния карбонат основной**  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (*Magnesii subcarbonas*; ФХ), карбонат гидроксомagnesия, магнезия белая — вяжущее и антацидное средство. Белый легкий порошок, иногда большие пористые куски, без запаха. Практически нерастворим в воде, не содержащей углекислоты. Растворим в разведенных минеральных кислотах. Применяют наружно как присыпку, внутрь как легкое слабительное и как средство при гиперацидозах и отравлении кислотами. Хранят в хорошо закрытых сосудах без доступа воздуха в сухом месте.

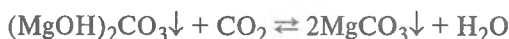
В медицине применяется как вяжущее и антацидное средство. Назначается внутрь по 1—3 г при повышенной кислотности желудочного сока и как легкое слабительное. Входит в состав зубных порошков.

Получают карбонат гидроксомagnesия осаждением из раствора сульфата магния  $\text{MgSO}_4$  содой  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в присутствии гидроксида натрия:



Образуются  $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  или  $5\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{Mg}(\text{OH})_2 \times 7\text{H}_2\text{O}$ . Состав зависит от температуры и других условий проведения реакции.

Водная вытяжка препарата имеет слабощелочную реакцию. Препарат поглощает углекислый газ:



Дальнейшее насыщение раствора соли угольной кислотой приводит к образованию растворимого гидрокарбоната магния  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ :



При стоянии раствор снова мутнеет вследствие выделения углекислого газа и образования нерастворимой средней соли карбоната магния:



Препарат легко растворяется в разведенных минеральных кислотах с бурным выделением углекислого газа, что используется для подтверждения подлинности препарата по карбонат-аниону (ФХ):



Подлинность препарата определяется по катиону  $\text{Mg}^{2+}$  подобно тому, как это проводится для оксида магния.

В препарате не допускается присутствие кальция, растворимых в воде и разведенной уксусной кислоте солей бария, сульфатов. Фармакопея нормирует содержание мышьяка, железа, тяжелых металлов, хлоридов, карбонатов щелочных металлов.

**Магния сульфат**  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Magnesii sulfas; ФХ), горькая соль, английская соль, эпсомит — успокаивающее, спазмолитическое, слабительное средство. Бесцветные призматические кристаллы, выветривающиеся на воздухе. Растворим в 1 части воды, 0,3 части кипящей воды. Водные растворы имеют горько-солёный вкус. Действует также желчегонно и диуретически; вызывает при соответствующих дозах расслабление скелетных мышц и сон. Местно гипертонические растворы способствуют очищению ран и более быстрому их заживлению. Применяют при коликах, засорении кишечника, отравлениях, метеоризме, дегельминтизации, болезнях печени, сужении пищевода; для ослабления спазма шейки матки во время родов, ацетонемии и тетании (внутривенно), дерматитах (собакам), при базисном наркозе. Выпускается в порошке (хранят в хорошо укупоренной таре) и ампулах, содержащих по 2, 5, 10 и 20 мл 25%-го раствора.

Магния сульфат широко применяется в медицине. Его принимают внутрь в качестве слабительного по 15—30 г на прием. При парентеральном применении магния сульфат оказывает успокаивающее действие на центральную нервную систему. Концентрация препарата в

крови 9—10 мг% обладает снотворным действием, а концентрация 15—18 мг% — наркотическим. Большие концентрации вызывают угнетение дыхания. В случае угнетения дыхания, связанного с передозировкой, применяют внутривенно 10%-й раствор кальция хлорида.

В ФХ приводится препарат магния сульфат высушенный  $\text{MgSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$  (Magnesii sulfas exsiccatus), который получается из кристаллического сульфата магния путем нагревания на водяной бане до потери 32—37 % первоначальной массы. Обезвоженный магния сульфат применяется в том случае, если соль прописана для порошковых смесей.

Как лечебное средство магния сульфат начали применять в конце XVII в. в Англии, где его добывали из вод эпсомских минеральных источников (отсюда и его название — горькая, или *английская*, соль).

Сульфат магния широко распространен в природе в виде кизерита  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  или эпсомита (горькой соли)  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , которые являются спутниками каменной соли. Залежи этих солей находятся в Сибири, на Кавказе, Кубани. Богаты сульфатом магния воды Каспийского моря.

Получают препарат из магнезита  $\text{MgCO}_3$ , действуя серной кислотой:



Берут избыток кислоты, иначе вследствие гидролиза  $\text{MgSO}_4$  получаются основные соли. Полученный раствор концентрируют упариванием до кристаллизации эпсомита  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Подлинность препарата определяется по катиону  $\text{Mg}^{2+}$  и аниону  $\text{SO}_4^{2-}$ . Так как сульфат магния применяется внутрь и в больших дозах, Фармакопея предъявляет строгие требования в отношении его чистоты. Содержание мышьяка как самой опасной примеси допускается не более 0,0002 %. Нормируется содержание хлоридов, тяжелых металлов, марганца, влаги.

Препарат, применяемый для инъекций, — *Solutio Magnesii sulfatis* 20 % aut 25 % pro injectionibus, не должен содержать марганца.

Количественное определение проводится комплексонометрически.

### 15.3. КАЛЬЦИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

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. Ионы  $\text{Ca}^{2+}$  особенно важны как участники так называемого ионного насоса (вместе с  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ ). Они усиливают жизнедеятельность клеток, способствуют сокращению скелетных мышц и мышц сердца. С уменьшением концентрации ионов кальция в крови повышается возбудимость мышц, что нередко приводит к судорогам. Высокие концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  часто антагонистичны по отношению к  $\text{Mg}^{2+}$ . 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 относится к подгруппе щелочноземельных элементов, имеет много общих свойств с соединениями магния и бария.

Благодаря высокой химической активности кальций находится в природе лишь в связанном состоянии. Особенно распространены залежи солей карбоната кальция  $CaCO_3$  (мел, известняк, мрамор), доломита  $CaMg(CO_3)_2$ , гипса  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , ангидрита  $CaSO_4$ , плавикового шпата  $CaF_2$ , фосфорита  $Ca_3(PO_4)_3$ , апатита  $Ca_5F(PO_4)_3$ . Источниками для получения медицинских препаратов кальция являются природные соединения кальция, особенно карбонаты. Для этой цели чаще всего используется мрамор как наиболее чистый, свободный от примесей материал.

Из соединений кальция в ветеринарии применяются кальция оксид (известь жженая), кальция сульфат жженный (гипс жженный), кальция карбонат осажденный (мел осажденный), кальция хлорид и соли органических кислот (глицерофосфат кальция, кальция глюконат и др.). Фармакопейным препаратом является кальция хлорид.

Кальция хлорид  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  (Calcii chloridum; ФХ) — источник ионов кальция, антиаллергическое средство. Бесцветные кристаллы, без запаха, горько-соленого вкуса. Гигроскопичен, на воздухе расплавляется. Растворим в воде и спирте. Местно действует раздражающе. Применяют внутривенно в форме 10%-го раствора при сепсисе, для предотвращения развития воспалительных отеков, предупреждения аборта, при воспалении матки и родовых путей, крапивнице, лихорадке, родильном парезе, токсических поражениях печени. Хранят в закупоренных банках с пробками, залитыми парафином, в сухом месте. Выпускается также в ампулах по 5—10 мл 10%-го 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) соляной кислотой:



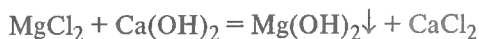
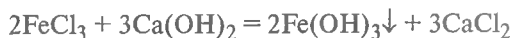
Образующийся углекислый газ улетучивается, а из оставшейся воды выкристаллизовывается чистый хлорид кальция.

Технический кальция хлорид получают из отходов многих химических производств, например в процессе очистки растворов кипячением с едкой известью при получении соды. Природный карбонат кальция сопровождается примесями магния и железа, которые при обра-

ботке соляной кислотой переходят в  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ . Чтобы очистить препарат от этих солей, раствор кальция хлорида, содержащий примеси, насыщают газообразным хлором. При этом  $\text{FeCl}_2$  переходит в  $\text{FeCl}_3$ :



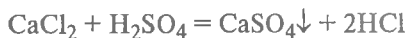
Примеси из полученного раствора осаждают гидроксидом кальция в виде гидроксидов. В растворе накапливается хлорид кальция:



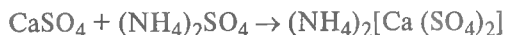
Раствор отделяют от осадка и упаривают. При этом выкристаллизовывается  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , водные растворы которого имеют нейтральную реакцию. При 307 К  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  плавится в своей кристаллизационной воде, при нагревании до 473 К (200 °С) теряет часть своей кристаллизационной воды и превращается в дигидрат  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , который на воздухе еще более жадно поглощает влагу и расплывается. По внешнему виду  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  отличается от фармакопейного препарата тем, что представляет собой пористые, очень легкие куски. Применяется для осушки газов. При нагревании до 1070 К хлорид кальция теряет всю кристаллизационную воду. Безводный  $\text{CaCl}_2$  применяется для осушки жидкостей. Не пригоден для сушки сложных эфиров и спирта, с которыми он взаимодействует: со спиртом, например, образует комплекс  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Непостоянство состава препарата  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  из-за гигроскопичности может привести к неточной дозировке при изготовлении лекарств, содержащих хлорид кальция. В связи с этим в аптеках готовят 50%-й раствор хлорида кальция (*Calcium chloratum solutum* 50 %), который затем используют для приготовления лекарств.

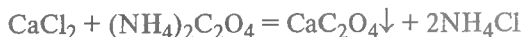
Хлорид кальция с серной кислотой или сульфатами щелочных металлов образует белый осадок сульфата кальция  $\text{CaSO}_4$ :



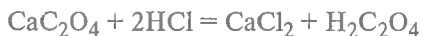
При взаимодействии осадка с сульфатом аммония получается растворимый бесцветный комплекс:



Подлинность препарата подтверждается качественными реакциями на ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$ . Официальной на  $\text{Ca}^{2+}$  является реакция с оксалатом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  (ФХИ):



Осадок нерастворим в уксусной кислоте и растворе аммиака, растворим в разведенных минеральных кислотах:



Официальным (ФХИ) методом является также обнаружение катионов  $\text{Ca}^{2+}$  по окраске пламени, которое окрашивается в кирпично-красный цвет солью кальция, смоченной хлороводородной кислотой.

Для микрокристаллоскопического обнаружения  $\text{Ca}^{2+}$  может использоваться реакция с пикролоновой кислотой, в результате которой выделяется из растворов солей кальция кристаллический осадок внутримолекулярной соли пикролоната кальция красного цвета. Пикролонат кальция имеет характерные кристаллы, которые отличаются от кристаллов пикролонатов свинца и магния.

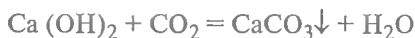
В препарате не допускаются примеси растворимых солей бария, железа, алюминия, фосфатов. Другие возможные примеси, такие, как сульфаты, тяжелые металлы, мышьяк, соли магния, допускаются в пределах, установленных эталонами.

Количественное определение кальция хлорида в препарате проводится комплексонометрическим методом (ФХ). Индикатор хромоген черный специальный реагирует с  $\text{Ca}^{2+}$ , 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  $\text{Ca}^{2+}$  используют флюорексон (сложное органическое соединение), который реагирует с ионами  $\text{Ca}^{2+}$  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 в качестве осадителя используется оксалат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

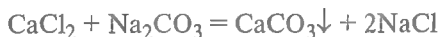
**Кальция карбонат осажженный**  $\text{CaCO}_3$  (*Calcii carbonas praecipitatus*), мел осажженный — мелкий белый порошок без запаха. Почти нерастворим в воде, не содержащей угольной кислоты; легко растворяется в кислотах с выделением  $\text{CO}_2$ , нерастворим в органических растворителях. Применяют внутрь при нарушении кальциевого обмена, недостатке кальция в рационе, гиперацидном гастрите, отравлении кислотами, поносах.

Кальция карбонат осажженный получают взаимодействием известкового молока с угольным газом:





или при взаимодействии хлорида кальция с содой в растворе



Кальция карбонат осажденный мягче и тоньше, чем молотый карбонат кальция (мел), получаемый из природных карбонатов кальция (известняк, мрамор). При попадании в желудок карбонат кальция взаимодействует с кислотой, понижая кислотность среды.



Растворимость препарата в воде, содержащей уголекислоту, обусловлена образованием растворимого гидрокарбоната кальция



Реакция обратима: при кипячении раствора средняя соль снова выпадает в осадок. По этой причине концентрацию гидрокарбонатов кальция (и магния) в воде называют временной жесткостью воды в отличие от постоянной (некарбонатной) жесткости воды, обусловленной присутствием солей сильных кислот — сульфатов или хлоридов кальция и магния.

Кальция карбонат осажденный назначается внутрь, поэтому в препарате не должно быть примеси растворимых в воде и разведенной уксусной кислоте солей бария, сульфатов. Содержание примеси мышьяка, железа, тяжелых металлов, хлоридов, карбонатов щелочных металлов в препаратах ограничено пределами допустимых норм.

**Кальция сульфат жженный**  $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  *Calcii sulfas ustus*, гипс (*Gypsum*), жженный полугидрат сульфата кальция. Тонкий белый или серый порошок, получаемый путем частичного обезвоживания природного гипсового камня  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . При смешивании с водой образует тестообразную массу, затвердевающую через 10—15 мин. Это свойство гипса положено в основу изготовления гипсовых повязок. В стоматологии гипс применяется для снятия слепков с челюстей при изготовлении искусственных зубов. При смешивании порошка с 3%-м раствором хлорида натрия или 1%-м раствором квасцов ( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$ ) затвердевание ускоряется. Хранят в хорошо укупороенных стеклянных и жестяных банках в сухом прохладном месте.

В природе сульфат кальция встречается в больших количествах в виде минерала гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Чистый гипс бесцветен. Различные примеси сообщают ему серую, желтоватую или красноватую окраску. При нагревании гипса до 400—420 К он теряет часть своей кристаллизационной воды и превращается в  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Такой гипс называется жженным и употребляется в ветеринарной медицине для наложения гипсовых повязок. Смешанный с небольшим количеством воды до кашицеобразной массы, он снова присоединяет воду, превращаясь в дигидрат  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , который быстро затвердевает с некоторым увеличением объема. При нагревании гипса выше 420 К он теряет всю

кристаллизационную воду. Безводный сульфат кальция называется ангидритом или пережженным гипсом. Он не обладает способностью «схватываться», присоединять воду. При добавлении к нему воды масса не затвердевает, поэтому он не может применяться для наложения гипсовых повязок.

Водный раствор используемого в ветеринарии гипса имеет нейтральную реакцию. Подлинность препарата подтверждается по иону кальция  $\text{Ca}^{2+}$  реакцией с раствором оксалата аммония и по сульфат-аниону  $\text{SO}_4^{2-}$  реакцией с раствором хлорида бария.

Вместо количественного определения гипс испытывают на затвердение. Для этого смешивают 10 частей гипса с 5 частями воды — смесь должна затвердевать в белую твердую плотную массу не ранее чем через 4 мин и не позднее чем через 10 мин.

Кальция гидроксид  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , известь гашеная, кальция гидроокись, едкая известь, пушонка — дезинфицирующее средство; щелочь. Рыхлый белый порошок, малорастворим в воде. Применяют для дезинфекции животноводческих помещений, кормушек, вагонов, навоза в виде 10—20%-х взвесей. В форме известковой воды (*Aqua calcis*), получаемой при растворении 1,26 г извести гашеной в 1 л воды, применяют внутрь молодняку при поносах как вяжущее средство, при рахите и остеодинтрофии как пластический кальциевый препарат, при отравлении кислотами, тимпании преджелудков как средство, связывающее газы. Известковую жидкую мазь (*Linimentum calcis*), приготовленную из равных частей извести гашеной и льняного масла, назначают наружно при ожогах (готовят перед употреблением).

Оксид кальция ( $\text{CaO}$ , негашеная известь) и хлорная известь ( $\text{CaOCl}_2$ ) в ветеринарии применяются для дезинфекции.

#### 15.4. БАРИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Растворимые соли бария (хлориды, бромиды, иодиды, нитраты, цианиды) токсичны. Препаратами бария являются: бария сульфат  $\text{BaSO}_4$  — для рентгеноскопии, бария сульфид  $\text{BaS}$  — депиляторий, бария хлорид  $\text{BaCl}_2$  — руминоторное и слабительное средство.

Из-за токсичности препараты бария в ветеринарной лечебной практике применяются редко. Токсичны и те соли бария, которые нерастворимы в воде, но растворимы в соляной кислоте, например  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaS}$ , так как в кислой среде желудочного сока они переходят в растворимую соль  $\text{BaCl}_2$ . Разница между терапевтическими и токсичными дозами бария препаратов 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 в слабительных дозах.

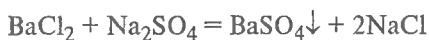
Несмотря на высокую токсичность барий в незначительных количествах обнаруживается во всех органах и тканях живых существ. Следовательно, он является одним из микроэлементов, играющих определенную физиологическую роль в жизнедеятельности организма животных и человека. В последние годы сделаны интересные открытия — барий в значительных количествах обнаружен в пигментной оболочке глаза. Предполагают, что соединения бария в пигментной оболочке глаза играют роль флуоресцирующего экрана, который увеличивает интенсивность освещения световоспринимающего слоя сетчатки.

В ветеринарной практике широко применяется бария сульфат  $\text{BaSO}_4$ , который является фармакопейным препаратом.

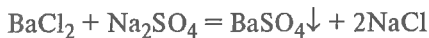
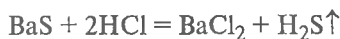
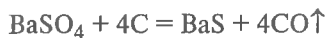
**Бария сульфат для рентгеноскопии**  $\text{BaSO}_4$  (Barii sulfas pro roentgeno; ФХ) — белый рыхлый порошок без запаха и вкуса. Нерастворим в воде, в разведенных кислотах и щелочах. Применяют в качестве контрастного препарата при рентгеноскопии желудочно-кишечного тракта. Принимают сульфат бария в смеси с водой в виде «бариевой кашицы», которая заполняет желудок и непрозрачна для рентгеновских лучей. Через определенное время она полностью выводится из организма. Хранят препарат в хорошо укупоренной таре отдельно от карбонатов калия, натрия.

Нетоксичность бария сульфата 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  $\text{BaSO}_4$  значительна (до 10—12 %), что связано с образованием комплексного соединения.

Растворимость  $\text{BaSO}_4$  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). Ниже приведены реакции получения  $\text{BaSO}_4$  из природного карбоната бария (витерита):

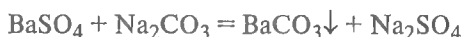


Получение препарата из тяжелого шпата  $\text{BaSO}_4$  включает процесс прокаливании с углем, что усложняет технологию:

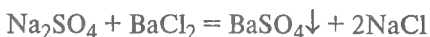


Осадок  $\text{BaSO}_4$  промывают для удаления как ионов  $\text{Cl}^-$ , так и  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Подлинность  $\text{BaSO}_4$  устанавливают по ионам  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  (ФХ). Навеску препарата кипятят с водным раствором карбоната натрия:



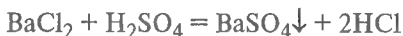
Фильтрат, нейтрализованный хлороводородной кислотой, дает характерную реакцию на сульфаты с хлоридом бария:



Осадок  $\text{BaCO}_3$  обрабатывают разведенной  $\text{HCl}$  и фильтруют:

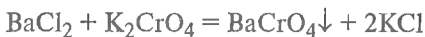


Фильтрат с разведенной серной кислотой образует белый осадок:

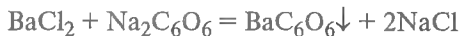


Приведенные реакции являются официальными (ФХ).

Ионы  $\text{Ba}^{2+}$  можно определять по окрашиванию пламени горелки в желто-зеленый цвет. Имеется целый ряд качественных реакций на ионы  $\text{Ba}^{2+}$ , которые можно провести капельным методом на фильтровальной бумаге или на часовом стекле. Чувствительной реакцией на  $\text{Ba}^{2+}$  является реакция с хроматом калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , в результате которой образуется желтый кристаллический осадок хромата бария:



Реактивами на  $\text{Ba}^{2+}$  могут быть различные органические вещества. Специфичным реактивом на  $\text{Ba}^{2+}$  является 4-нитро-3-оксibenзойная кислота, которая с  $\text{Ba}^{2+}$  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  $\text{BaC}_6\text{O}_6$ :



Сульфат бария применяется внутрь 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  $\text{BaCl}_2$ , но и в кислотах, например  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaS}$ . Не допускаются в препарате примеси фосфатов, мышьяка, сульфитов ( $\text{BaSO}_3$ ) и других восстанавливающих веществ. Мышьяк может попасть в препарат в том случае, если при получении  $\text{BaSO}_4$  использовались не  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или  $\text{MgSO}_4$ , а серная кислота, которая может содержать примесь мышьяка.

Особые требования при определении примесей предъявляются к 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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 перманганата калия, капли раствора 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)  $\text{PbS}$ .

Фармакопея требует определения степени дисперсности препарата. Для этого навеску препарата помещают в цилиндр с водой и сильно встряхивают в течение 1 мин. Дисперсность оценивают по границе осадка по истечении 15 мин (ФХ).

Количественного определения  $\text{BaSO}_4$  в препарате ФХ не требует.

Бария сульфат поступает в аптеку в фабричной упаковке. В аптеках препарат не расфасовывается. На этикетке должно быть полностью написано название препарата на русском и латинском языках, серия, дата выпуска, кем и когда проведен контроль качества препарата.

## 15.5. ЦИНК И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

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.

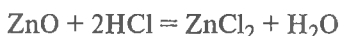
Цинк является синергетиком витаминов, веществом, способствующим проявлению их действия. Ионы цинка играют важную роль в различных биологических процессах, служат в качестве стабилизаторов инсулина—гормона, который обеспечивает перенос глюкозы в клетку. Ионы цинка участвуют в одной из ключевых реакций 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, дает соединения с белками — альбуминаты; растворимые альбуминаты оказывают действие от слабоявляющего до резко прижигающего. Нерастворимые альбуминаты обычно образуют пленку на тканевой поверхности, что способствует заживлению ткани (подсушивающее действие).

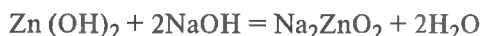
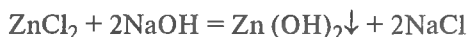
В природе цинк довольно широко распространен в виде минералов: цинковой обманки  $ZnS$ , цинкового шпата (галмеза)  $ZnCO_3$ , каламина  $Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$ . Фармакопейными препаратами цинка являются цинка оксид и цинка сульфат.

**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, разведенных 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, йодоформом), мазей и паст (мазь цинковая, паста цинково-салициловая, цинко-нафталанная). Хранить препарат следует в хорошо закупоренной 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)  $\text{ZnCO}_3$ :



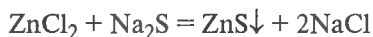
Другим способом получения  $\text{ZnO}$  является прокаливание свежесозданного карбоната гидроксоцинка  $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$ , который получают при взаимодействии горячего раствора кристаллической соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с водным раствором сульфата цинка:



Осадок основной соли цинка отстаивают, отмывают от сульфатов и прокаливают до прекращения выделения углекислого газа:

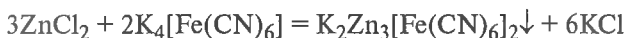
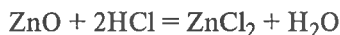


Официальной на ионы  $\text{Zn}^{2+}$  является реакция с сульфидом натрия  $\text{Na}_2\text{S}$  или с сероводородом (ФХІ). В такой реакции из нейтрального раствора соли цинка образуется белый осадок, нерастворимый в уксусной кислоте и растворимый в разведенной хлороводородной кислоте:



Второй способ идентификации оксида цинка: при прокаливании препарат желтеет, а при охлаждении снова белеет (ФХ).

Для определения цинка кроме указанных реакций ФХІ используется реакция с гексацианоферратом (II) калия — выпадает белый осадок двойной соли, нерастворимый в разбавленной хлороводородной кислоте:



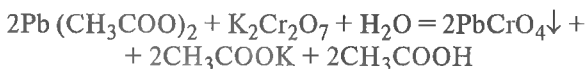
Чувствительна на цинк во всех его соединениях реакция образования цинката кобальта (II)  $\text{CoZnO}_2$  — при прокаливании с нитратом кобальта (II) получается зеленое окрашивание (зелень Ринмана):



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  $\text{ZnO}$  определяют также примесь свинца, который часто обнаруживается в продажном препарате. Для этой цели обычно используются реакции с  $\text{Na}_2\text{S}$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Эти реакции открывают, помимо свинца, и другие тяжелые металлы, поэтому реко-

мендуют провести в качестве контрольной реакции получение нерастворимого в уксусной кислоте хромата свинца (II):

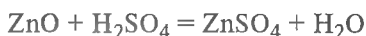
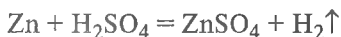


Количественное определение оксида цинка в препарате проводится комплексонометрически (ФХ) в присутствии аммиачного буферного раствора и хромогена черного специального в качестве индикатора.

**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. Цинка сульфат 20%-й раствор прижигает ткань. Цинка сульфат применяется наружно как антисептическое и вяжущее средство в глазной практике в виде 0,1; 0,25; 0,5 и 1%-го раствора местно при конъюнктивите, кератите, язве роговицы и век. Часто в глазных каплях цинка сульфат прописывается вместе с борной кислотой. Используется также в гинекологической практике для спринцевания в виде 0,1—0,5%-го раствора при вагините, эндометрите, уретрите. Раствор 2%-й 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 предосторожностью (список Б), в хорошо укупленной таре.

Сульфат цинка применяется для лечебных целей издавна под названием белого купороса. 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.

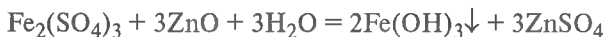
Сульфат цинка можно получить путем растворения цинка или его оксида в разбавленной серной кислоте:



Примеси меди, кадмия и свинца в разбавленной серной кислоте не растворяются. Растворяется примесь железа. Чтобы освободиться от примеси железа, раствор обрабатывают пероксидом водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ . При этом  $\text{FeSO}_4$  переходит в  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ :



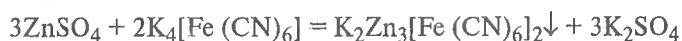
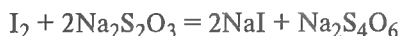
Образующийся сульфат железа (III) осаждается оксидом цинка:



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  $\text{BaSO}_4$ , нерастворимого в разведенной  $\text{HCl}$ . Количественное содержание  $\text{ZnSO}_4$  в препарате определяют титрованием трилоном Б в аммиачном буферном растворе до синего окрашивания (индикатор кислотный хром черный специализированный). Можно применить и иодометрический метод, основанный на восстановлении гексацианоферрата (III) калия иодидом калия до гексацианоферрата (II) калия. Последний, реагируя с ионами  $\text{Zn}^{2+}$ , образует нерастворимую сложную комплексную соль гексацианоферрат (II) цинка и калия  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ .

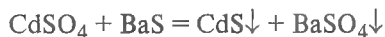


Присутствие сульфат-ионов предотвращает обратимость реакции.

## 15.6. КАДМИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Чистый кадмий, его соли и кислоты применяются в электроплавленном, аккумуляторном, электролитическом производствах, в пиротехнике, при изготовлении красок, люминофоров, в ядерных энергетических установках как поглотитель нейтронов.

Сульфид кадмия имеет синюю окраску пламени. Селенидом кадмия окрашивают рубиновые стекла, из желтого нерастворимого в воде сульфида кадмия  $\text{CdS}$  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  $\text{CdO}$  и  $\text{CdSO}_4$ , 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.

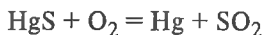
## 15.7. РТУТЬ И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

Биологическая роль ртути как микроэлемента в организме животных недостаточно изучена. В минимальных количествах ртуть содержится во многих растительных и животных организмах, причем, посту-

пая 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 распространенным из них является сулема  $\text{HgCl}_2$ , используемая для получения других ртутных соединений 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 виде соединения с серой  $\text{HgS}$  (киноварь). Этот минерал имеет ярко-красный цвет, применяется в качестве краски, служит сырьем для получения металлической ртути. Киноварь обжигают в специальных печах в струе воздуха при температуре 630 К:



Металлическая ртуть при обычной температуре находится в жидком состоянии. Это блестящая жидкость серебристого цвета, 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, легко растворяется в разбавленной азотной кислоте, в горячей серной кислоте растворяется с выделением сернистого газа. На холоде ртуть не реагирует с соляной 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<sub>2</sub>, Hg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, и Hg (I), например Hg<sub>2</sub>O, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 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). Из них выделяют реакции со щелочами, иодидом калия, сульфидами, сероводородом и аммиаком.

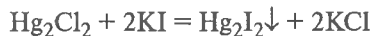
Соли ртути (I) взаимодействуют со щелочью с образованием черного осадка оксида ртути (I):



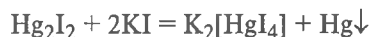
В случае соединений ртути (II) образуется желтый осадок оксида ртути (II):



Реакция раствора иодида калия KI и соединения ртути (I) сопровождается осадком иодида ртути (I) Hg<sub>2</sub>I<sub>2</sub> желто-зеленого цвета:



Наряду с иодидом ртути (I) Hg<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, 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:

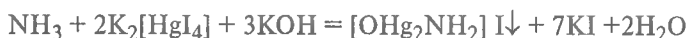


При взаимодействии соли ртути (II) с KI образуется осадок иодида ртути (II) HgI<sub>2</sub> ярко-красного цвета, который полностью растворяется в избытке KI с образованием раствора комплексного соединения — тетраиодомеркурата (II) калия K<sub>2</sub>[HgI<sub>4</sub>]:



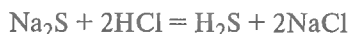
Водный раствор тетраиодомеркурата (II) калия K<sub>2</sub>[HgI<sub>4</sub>] (раствор двойных иодидов калия и ртути (II) K<sub>2</sub>[HgI<sub>4</sub>] · 2H<sub>2</sub>O) в концентрированном растворе едкой щелочи известен под названием реактива Несслера. Вещество K<sub>2</sub>[HgI<sub>4</sub>] · 2H<sub>2</sub>O — светло-желтые кристаллы, легкорас-

творимые в воде и спирте. Реактив Несслера чувствителен на ион  $\text{NH}_4^+$ . Его используют для открытия и определения небольших количеств аммиака и солей аммония по образованию красно-бурого осадка:

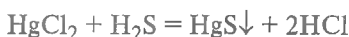


Иодид оксодимеркураммония  $[\text{OHg}_2\text{NH}_2] \text{I}$  — комплексное соединение, в котором  $\text{N}^{3-}$  является комплексообразователем, катионы  $\text{OHg}_2^{2+}$  и  $\text{H}^+$  — лигандами. Реактивом Несслера обнаруживаются и некоторые восстановители (первичные и вторичные спирты, альдегиды и др.) по образованию осадков, содержащих металлическую ртуть.

Взаимодействие соединений ртути (I) с сульфидом натрия  $\text{Na}_2\text{S}$  в кислой среде сопровождается реакцией диспропорционирования с образованием черного осадка сульфида ртути (II)  $\text{HgS}$  и металлической ртути:

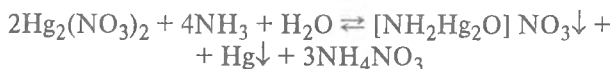


В случае соединений ртути (II) выделения свободной ртути не происходит. Образуется коричнево-черный осадок сульфида ртути (II)  $\text{HgS}$ , нерастворимый в разведенной азотной кислоте:



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:

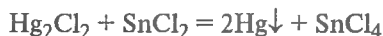
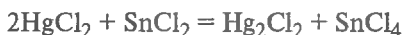


В приведенных примерах продуктами реакций являются амидохлорид ртути (II)  $\text{NH}_2\text{HgCl}$  и нитрат оксодимеркураммония  $[\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{O}] \text{NO}_3$ .

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 до металлической. Например, в реакции с хлоридом олова (II), взятого в качестве восстановителя:

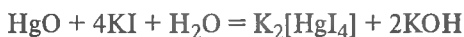


Эта реакция является чувствительной качественной реакцией на соединения не только ртути (II), но и ртути (I).

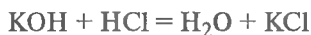
Соединения ртути (II) отличаются от соединений ртути (I) способностью к комплексообразованию как с неорганическими, так и с органическими реагентами. Многие из этих комплексов являются либо труднорастворимыми соединениями, либо интенсивно окрашены и поэтому применяются для подтверждения подлинности соединений ртути в аналитической практике. Комплексные соединения с  $\text{Hg}^{2+}$  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.

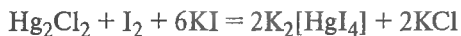
В ФХ для количественного определения соединений ртути используются объемные методы — иодометрический и метод нейтрализации. В методе нейтрализации используется взаимодействие соединений ртути (II) с иодидом калия KI. В зависимости от характера определяемого соединения ртути (II) при взаимодействии с 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  $\text{HgI}_2$ , а избыток  $\text{I}_2$  оттитровывают тиосульфатом натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

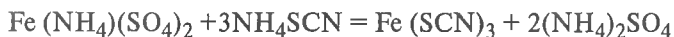
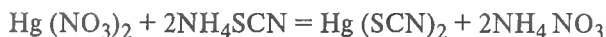
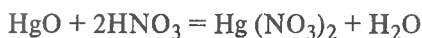


При определении соединений ртути (II) иодометрическим методом к изложенной схеме добавляется предварительное восстановление ио-

нов ртути (II) до металлического состояния раствором формальдегида 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 соединение ртути (II) непосредственно (или после растворения в азотной кислоте, как это делают, например, с  $\text{HgO}$ ) титруют роданидом аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в присутствии сульфата железа (III) или железоаммониевых (железных) квасцов  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 24\text{H}_2\text{O}$ :



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 и раздражающие его, проявляют слабительное действие.

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 ( $LD_{50}$  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 ртути 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 угнетенное, наблюдают тремор мышц, отсутствие аппетита, обильное выделение слюны, кашель. Каловые массы жидкие, с измененным запахом и цветом; сильный понос. Дыхание затрудненное. Нередко при остром отравлении животное погибает в течение нескольких часов; иногда болезнь длится от 3 сут 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.

#### **Противоядия при отравлении ртутными солями**

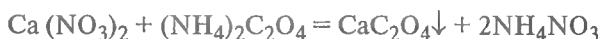
Профилактика отравлений соединениями ртути состоит в строгом соблюдении правил их применения и хранения, в осуществлении мер, исключающих контакт животных с соединениями ртути или обработанными ими объектами. Мясо вынужденно убитых животных, отравленных соединениями ртути, в пищу не допускается.

Первая помощь при отравлении ртутью состоит в приеме 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  $HgCl_2$  (сулема).

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 дают апо-

морфин, остальным видам животных — слабительные соли. При поражении ротовой полости ее промывают 0,1—0,2%-м раствором перманганата калия или 2%-м раствором бертолетовой соли, орошают десны 1%-м 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. Tetacin-calcium — динатриево-кальциевая соль этилендиаминтетрауксусной 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 этом основано применение препарата в качестве противоядия при отравлениях солями тяжелых металлов. Фармакопейным препаратом является раствор тетацин-кальция.

**Раствор тетацин-кальция 10%-й для инъекций, Solutio Tetacini-calcii 10 % pro injectionibus.** Бесцветная прозрачная жидкость. Применяют внутрь и внутривенно. Выпускается в ампулах по 10 мл 10%-го раствора (и таблетках по 0,5 г). Хранят в защищенном от света месте. Подлинность препарата определяется реакциями на  $\text{Ca}^{2+}$ . Для этого препарат обрабатывают раствором нитрата свинца. Освобождающийся  $\text{Ca}^{2+}$  дает с раствором оксалата аммония белый осадок оксалата кальция:



Осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  нерастворим в уксусной кислоте и растворе аммиака, растворим в разведенных минеральных кислотах. Ионы  $\text{Na}^+$  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 %).

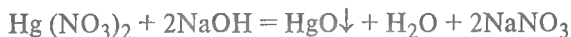
Фармакопейными препаратами ртути являются соединения ртути (II): оксид, хлорид (сулема), амидохлорид, оксицианид.

**Ртути (II) оксид желтый  $\text{HgO}$  (Hydrargyri oxydum flavum; ФХ, список Б),** ртути окись желтая, ртуть осадочная желтая — наружное антисептическое средство; обладает также противовоспалительным действием. Желтый или оранжево-желтый, тяжелый, 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%-й мази, а также при рините, кожных болезнях. Официальный препарат — желтая ртутная мазь (Unguentum Hydrargyri oxydati flavi). Хранят препарат с предосторожностью (список Б), в хорошо укупоренных 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)  $\text{Hg}_2\text{O}$  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  $\text{HgO}$  в препарате является метод нейтрализации. Пригоден также роданидный метод.

**Ртуть (II) хлорид**  $\text{HgCl}_2$  (*Hydrargyri dichloridum*; ФХ, список А), дихлорид ртути, ртуть двухлористая, 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%-м раствором эозина и содержащих 0,5—1,0 г  $\text{HgCl}_2$  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 внутрь не применяется. Обладает дезинфицирующим свойством, избирательно действует на микроорганизмы, разрушая их белки. Для дезинфекции белья, одежды, обмывания стен, предметов ухода за больными употребляют 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  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , вследствие образования комплексных соединений типа  $\text{NaHgCl}_3$ ,  $\text{KHgCl}_3$ . При продолжительном нагревании водный раствор хлорида ртути (II) мутнеет, что обусловлено образованием основных солей из-за гидролиза:



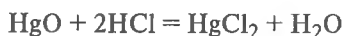
В сухом виде сулема более стойка, чем в водном растворе. При продолжительном хранении растворов сулемы на свету выпадает белый осадок и образуются соляная кислота и кислород:



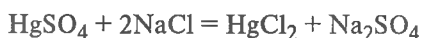
Образование растворимого комплекса при добавлении хлорида натрия или аммония предотвращает разложение сулемы под действием света и обеспечивает лучшее ее растворение и всасывание организмом. Сулема дает осадки с алкалоидами, белковыми веществами. Органические соединения (сахар, гуммиарабик и другие) восстанавливают сулему.

Ртуть (II) хлорид может быть получен:

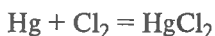
растворением оксида ртути (II) в хлороводородной кислоте:



растворением металлической ртути в серной кислоте с последующим выпариванием полученного раствора сульфата ртути (II)  $\text{HgSO}_4$  в присутствии хлорида натрия:



Хлориды ртути летучи (хлорид ртути (II) плавится при 538 К и улетучивается при 568 К). При нагревании полученной смеси ртути (II) хлорид возгоняется, а сульфат натрия остается в виде сухого остатка; реакцией свободной ртути с хлором при температуре 610—615 К:



При этом образуется и хлорид ртути (I)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , 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:

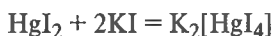
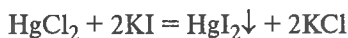


После восстановления смесь подкисляют уксусной кислотой для нейтрализации избыточной щелочи, которая может реагировать с иодом, прибавляют титрованный раствор иода. Ртуть растворяется, образуя  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ ; избыточный иод  $\text{I}_2$  оттитровывают тиосульфатом натрия:

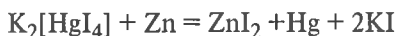


Хлорид ртути (II) можно определить методом нейтрализации (косвенно через взаимодействие с KI). Ртуть (II) из раствора осажда-

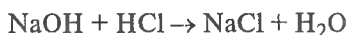
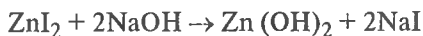
ют иодидом калия, а образовавшийся осадок  $\text{HgI}_2$  растворяют в избытке реактива:



Из полученного комплексного соединения выделяют ртуть действием металлического цинка:



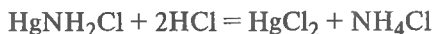
При этом образуется иодид цинка  $\text{ZnI}_2$  в количестве, эквивалентном  $\text{HgCl}_2$ . Иодид цинка осаждают титрованным раствором едкого натра, который берут в избытке. Избыток  $\text{NaOH}$  оттитровывают кислотой.



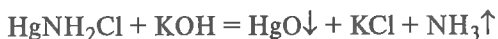
**Ртуть (II) амидохлорид**  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$  (*Hydrargyri amidochloridum*; ФХ, список Б), ртуть белая осадочная — наружное антисептическое средство, обладает также раздражающим, противопаразитарным и противовоспалительным действием. Белые комки или белый аморфный порошок без запаха. Практически нерастворим в воде, спирте, эфире. Ядовит и внутрь не употребляется. Применяют в виде 5—10%-х 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)  $\text{NI}_3$ . Подобное разложение может также произойти, если такую смесь смочить водой или спиртом. Учитывая это, не следует прописывать ртуть (II) амидохлорид с иодом и тем более с иодной настойкой.

Ртуть (II) амидохлорид растворяется при нагревании в разбавленных кислотах — соляной, азотной и уксусной:



При нагревании ртуть (II) амидохлорида со щелочью выделяется оксид ртути (II) и ощущается запах аммиака:



В фильтрате после отделения осадка оксида ртути (II) обнаруживается хлорид-ион  $\text{Cl}^-$  действием раствора нитрата серебра.

Ртуті (II) амидохлорид получают реакцией сулемы с аммиаком:



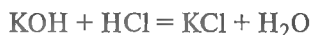
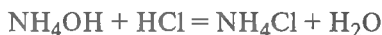
Осадок амидохлорида ртути (II) отфильтровывают, о мывают водой от хлорида аммония и сушат при температуре не выше 320 К. Воды для промывания следует брать небольшое количество, иначе вследствие гидролиза полученного продукта может образоваться основная соль. Препарат при этом приобретает желтое окрашивание:



Амидохлорид ртути (II) после растворения в кислотах (соляная, азотная, уксусная) дает 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  $\text{CO}_2$ . Количественное определение  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$  в препарате проводится методом нейтрализации. Сущность этого метода в том, что при действии раствора иодида калия на ртути (II) амидохлорид образуются  $\text{KOH}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  в количестве, эквивалентном ртути (II) амидохлориду:

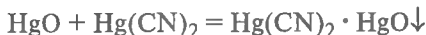


Гидроксиды  $\text{KOH}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  нейтрализуются предварительно добавленным титрованным раствором соляной кислоты, избыток которой оттитровывают щелочью по метиловому красному (индикатор):



**Ртуті (II) окисианид**  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgO}$  (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 концентрации 1:1000 в качестве дезинфицирующего средства для промывания при гонорее, конъюнктивитах и т. п. Высшая разовая и суточная доза для взрослого человека в мышпы 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 ртути (II) окисианидом требуется большая осторожность, так как при растирании его в ступке может произойти взрыв, сопровождающийся образованием ядовитых паров ртути и циана  $\text{NC-CN}$ .

Ртут (II) оксицианид получают реакцией свежеприготовленного оксида ртути (II) с раствором цианида ртути (II) при нагревании:



или взаимодействием сулемы с раствором цианида натрия:

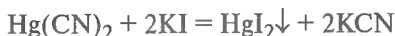
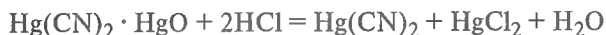


Полученный комплекс разлагают далее едким натром:

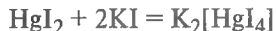


Для удаления хлорида натрия осадок промывают водой и затем высушивают при температуре около 313 К.

Подлинность препарата устанавливается по ионам  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{CN}^-$ . Ион  $\text{CN}^-$  обнаруживают по синему осадку берлинской лазури  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ . Присутствие в растворе ионов  $\text{Hg}^{2+}$  определяют реакциями образования красного осадка иодида ртути (II):

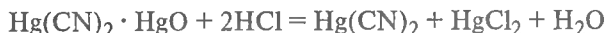


Осадок  $\text{HgI}_2$  проверяют на растворимость в избытке KI:

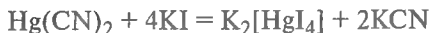


В растворе аммиака препарат образует желтую муть, нерастворимую в избытке аммиака, в то время как цианид ртути (II) с аммиаком не дает осадка. Препарат испытывается на прозрачность раствора (отсутствие продуктов разложения) и зольность. При сжигании препарата остаток не должен превышать 0,1 %.

Фармакопейным методом количественного определения ртути (II) оксицианида является метод нейтрализации. Этим методом определяется как  $\text{HgO}$ , так и  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ . Точную навеску препарата растворяют в воде, нагретой до 303—313 К, и титруют соляной кислотой в присутствии метилового оранжевого и хлорида натрия. Его прибавляют для предотвращения гидролиза образующегося дихлорида ртути. В данном случае титруется только оксид ртути (II)  $\text{HgO}$ , которого должно быть в препарате не менее 45,7 %.



К оттитрованной жидкости добавляют иодид калия, при этом цвет жидкости из розового переходит в желтый по реакции:



При дальнейшем титровании раствором соляной кислоты определяется цианид ртути, которого должно быть в препарате не менее 53,3 %:



Неофициальными препаратами ртути, применяемыми в ветеринарии, являются ртути (I) хлорид (*Hydrargyri monochloridum*), ртути (II) иодид (*Hydrargyri diiodidum*), ртути (II) цианид (*Hydrargyri cyanidum*).

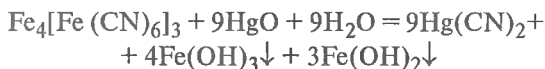
**Ртуть (I) хлорид**  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , ртуть моноклорид (*Hydrargyri monochloridum*; список Б), однохлористая ртуть, каломель (*Calomel*) — слабительное, антисептическое и мочегонное средство. Тяжелый белый или слегка желтоватый мелкокристаллический порошок без запаха. Нерастворим в воде и 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.

**Ртуть (II) иодид**  $\text{HgI}_2$ , ртуть диiodид (*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%-х мазей при хронических воспалениях кожи, мышц, сухожилий, суставов, бурс. Мази готовят перед употреблением. Хранят под замком (список А) в хорошо закупоренных банках оранжевого стекла.

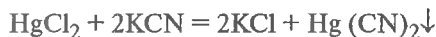
**Ртуть (II) цианид**  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  (*Hydrargyri cyanidum*, список А) — бесцветные игольчатые кристаллы без запаха, отвратительного металлического вкуса. Растворим в спирте, воде; легко растворим в кипящей воде. Трудно растворяется в эфире. Применяется в терапии, для лечения больных сифилисом, 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:

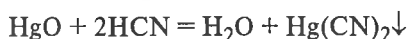
взаимодействием гексацианоферрата (II) железа (III) (берлинской лазури)  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  с желтым оксидом ртути (II):



взаимодействием растворов цианида калия и сулемы при температуре 306 К. В этом случае  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  выпадает в осадок:

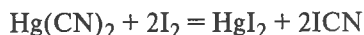


растворением оксида ртути (II) в синильной кислоте:



Два последних метода связаны с использованием ядовитых веществ, поэтому применяются очень редко.

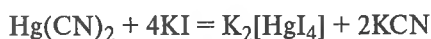
В присутствии иода при нагревании  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  разлагается:



Иод диспропорционирует ( $2\text{I}_2^0 \rightarrow 2\text{I}^{-1} + 2\text{I}^{+1}$ ), а ртути (II) иодид  $\text{HgI}_2$  возгоняется с образованием на стенках пробирки красного возгона и белого налета (в верхней части).

Подлинность препарата определяется по ионам  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{CN}^-$ . Ион  $\text{Hg}^{2+}$  обнаруживается реакциями на соединения ртути (II), ион  $\text{CN}^-$  — реакцией образования берлинской лазури  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ . В препарате не должно быть примесей хлоридов и сульфатов в количестве большем, чем в эталонных растворах. При добавлении к раствору препарата раствора аммиака не должно быть мути (что свидетельствует об отсутствии примеси оксицианида 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 соляной кислотой.

---

## Глава 16

### ВОДОРОД И ЭЛЕМЕНТЫ I ГРУППЫ

---

Водород H и все элементы, составляющие I группу периодической системы элементов, имеют на внешнем электронном слое только один электрон ( $ns^1$ ), который они с легкостью отдают, превращаясь в положительные одновалентные ионы с конфигурацией инертного газа. Этим объясняется их очень высокая реакционная способность по отношению к электроотрицательным элементам. Однако второй снаружи слой у водорода отсутствует, а у элементов I группы неодинаков. Этим обусловлено различие в свойствах водорода, элементов главной и побочной подгрупп первой группы элементов. Главная подгруппа включает *s*-элементы, называемые щелочными металлами: литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs и франций Fr. Все они, кроме Li, содержат на предпоследнем слое 8 электронов.

В побочную подгруппу входят *d*-элементы: медь Cu, серебро Ag и золото Au. Предпоследний электронный слой этих элементов состоит из 18 электронов. Некоторые электроны этого слоя могут переходить в наружный слой и принимать участие в химических реакциях. Это обуславливает переменную степень окисления элементов данной группы.

Молекулярный водород  $H_2$  с воздухом образует взрывоопасные смеси, в ветеринарии не применяется. Основными препаратами водорода являются пероксид водорода  $H_2O_2$  и оксид водорода (вода)  $H_2O$ . Другие соединения водорода с *p*-элементами, имеющие значение для ветеринарии, рассмотрены в соответствующих главах *p*-элементов.

В свободном виде щелочные металлы в природе не встречаются. Оксиды элементов главной подгруппы при взаимодействии с водой образуют сильные щелочи, с чем и связано название щелочных металлов.

Щелочные металлы обладают резко выраженными металлическими свойствами. Способность к присоединению электронов у них совершенно отсутствует, вследствие чего они в своих гетерополярных соединениях всегда имеют степень окисления +1. Соли щелочных металлов легко растворимы в воде. Исключение составляет литий, который образует ряд труднорастворимых солей. Соли щелочных металлов и слабых кислот, например карбонаты, вследствие гидролиза имеют щелочную реакцию.



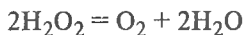
Соли щелочных металлов находят применение в ветеринарной медицине. Наиболее широко применяются в ветеринарии соли натрия. Соли калия используются меньше вследствие токсичности иона калия. Применение лития связано с психотропным и антипсихотическим действием его соединений, а также со способностью давать с мочевой кислотой легкорастворимые соли, вследствие чего выводятся почечными камнями из организма животных.

## 16.1. ПЕРОКСИД ВОДОРОДА

Пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , *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 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Его готовят из 10 г пергидроля и 0,05 г антифебрин разбавлением водой до 100 мл. Бесцветная прозрачная жидкость без запаха или со слабым своеобразным запахом, слабокислой реакции. Вкус жгучий, вяжущий. Смешивается с водой в любых соотношениях. В медицинской практике  $\text{H}_2\text{O}_2$  применяется как наружное средство в качестве антисептика. Оказывает антимикробное, дезодорирующее и кровоостанавливающее действие. Механически очищает раны.

Антисептическое действие  $\text{H}_2\text{O}_2$  обусловлено его окислительными свойствами. Пероксид водорода в присутствии ферментов (каталазы) крови быстро разлагается. При этом бурно выделяется кислород, что создает видимость пены:

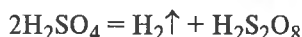


Пероксид водорода применяют при лечении ран, язв, воспалении наружного уха (3%-й раствор), фибринозном конъюнктивите и фарингите, дифтерите кур (1—2%-й раствор), в акушерской практике и как кровоостанавливающее средство при порезах. Свойства пероксида водорода определяют и условия его хранения — в склянках 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.

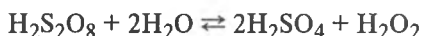
Пероксид водорода был впервые получен в 1818 г. Тенаром, который, изучая действие различных минеральных кислот на пероксид ба-

рия, обнаружил новое вещество, имеющее состав  $\text{H}_2\text{O}_2$ . 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, образующие пероксодвусерную, или надсерную, кислоту  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ :

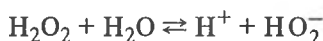


Надсерная кислота  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  устойчива лишь при очень низких температурах. При нагревании она подвергается гидролизу:

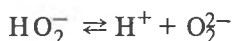


В промышленности пероксид водорода получают электролизом кислых растворов сульфата аммония. Образующийся при этом персульфат аммония разлагается водой с образованием  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Таким способом получают обычно разбавленные растворы пероксида водорода. Из них можно приготовить более концентрированные 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  $\text{H}_2\text{O}_2$ , из которого при охлаждении образуются кристаллы  $\text{H}_2\text{O}_2$  (100 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Получение таких концентрированных растворов связано с возможностью сильных взрывов. Эти растворы весьма нестойки при хранении, поэтому в ветеринарной медицине применяют разбавленные растворы  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

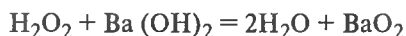
Пероксид водорода обладает слабовыраженными кислотными свойствами. Пероксид водорода — очень слабая двухосновная кислота ( $K_1 = 2,6 \cdot 10^{-12}$ ). В растворе он незначительно диссоциирует на ионы:



Диссоциация по второй ступени протекает лишь в щелочной среде:

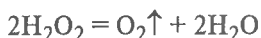


С некоторыми основаниями пероксид водорода реагирует как кислота, образуя соли — пероксиды металлов:



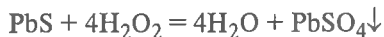
Структурная формула пероксида водорода  $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$  показывает, что два атома кислорода непосредственно соединены друг с другом, поэтому кислород имеет степень окисления  $-1$ . Связь между атомами кислорода непрочная, что и обуславливает неустойчивость молекулы.

Пероксид водорода постепенно разлагается с выделением кислорода:

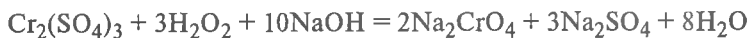
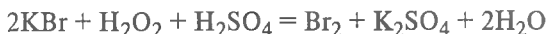
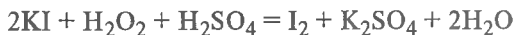


Этот процесс ускоряют свет, нагревание, щелочная среда и соприкосновение с окисляющими или восстанавливающими веществами. Активными катализаторами разложения пероксида водорода являются соли некоторых тяжелых металлов, например  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mn}$ . Платиновая чернь, оксид марганца (IV), уголь разлагают пероксид водорода со взрывом. Для уменьшения скорости разложения пероксида водорода используют стабилизаторы. Стабилизатором является пиродифосфат (дифосфат) натрия  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . В качестве стабилизатора в фармакопейном препарате пероксида водорода используется антифебрин. 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 осадка сульфата свинца:



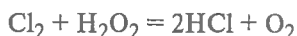
В реакциях с бромидами, иодидами, солями хрома (III) пероксид водорода является окислителем:



Пероксид водорода окисляет катионы  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$ , 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:

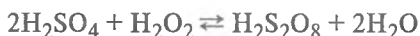


Восстановительные свойства пероксида водорода проявляются при взаимодействии с перманганатом калия  $\text{KMnO}_4$  и оксидом серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$ , полученным осаждением из раствора  $\text{AgNO}_3$  аммиаком.



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.

Характерна для  $\text{H}_2\text{O}_2$  способность образовывать надкислоты, содержащие характерную для пероксидов  $-\text{O}-\text{O}-$  связь:



В аналитической практике для подтверждения подлинности  $\text{H}_2\text{O}_2$  используются реакции образования надхромовых кислот, которые в зависимости от условий проведения реакции имеют разный состав от  $\text{H}_2\text{CrO}_5$  до  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$  и окрашены в различные цвета, но чаще в синий. Реакция (ФХ) взаимодействия 30%-го  $\text{H}_2\text{O}_2$  с дихроматом калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  при  $0^\circ\text{C}$  протекает с образованием  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$  синего цвета. Соли надхромовых кислот экстрагируют эфиром. Соль  $\text{K}_3\text{CrO}_8$  красно-коричневого цвета,  $\text{K}_2\text{CrO}_6$  имеет темно-фиолетовую окраску. Они неустойчивы. При стоянии синяя окраска соли переходит в зеленую вследствие восстановления хрома из  $\text{Cr}^{+6}$  в  $\text{Cr}^{+3}$ , например  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Представляет интерес имеющаяся в литературе качественная реакция на пероксид водорода, основанная на люминесценции, вызываемой  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии люминола (гидразид 3-аминофталевой кислоты) и катализатора, в качестве которого используется сульфат меди (II).

ФХ требует подтверждения подлинности антифебрина (ацетанилида), входящего в состав раствора пероксида водорода в качестве стабилизатора. Для этого пробу исследуемого раствора пероксида водорода упаривают, к сухому остатку (антифебрин) прибавляют соляную 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  из пероксида бария в качестве нежелательных примесей могут присутствовать соли бария, из которых наиболее опасны растворимые. Они определяются дейст-

вием на препарат серной кислоты. При этом выделяется белый осадок  $\text{BaSO}_4$ . Использование в перексиде водорода кислот, например щавелевой, фосфорной и др., 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  являются классические объемные методы анализа — перманганатометрический (ФХ), который применим как для разбавленных, так и для более концентрированных растворов, и иодометрический (менее точен). Оба метода основаны на окислительно-восстановительных свойствах  $\text{H}_2\text{O}_2$ . К физико-химическим методам определения  $\text{H}_2\text{O}_2$  относятся УФ-спектрофотометрический, колориметрический, рефрактометрический, газометрический. Колориметрический метод основан на определении концентрации по окраске, образующейся при взаимодействии  $\text{H}_2\text{O}_2$  с различными реактивами. Например, можно использовать красную окраску роданида железа  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  при реакции  $\text{FeSO}_4$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии роданида аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Предложены и другие реактивы: оксид меди (II), фенолфталеин, флюоресцеин, дифениламин. Для определения концентрации растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$  можно применить рефрактометрию. Измерив показатель преломления раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ , можно затем найти концентрацию  $\text{H}_2\text{O}_2$  по соответствующим 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 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ . 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  $\text{H}_2\text{O}_2$ . 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%-го раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Применяют наружно в форме 0,25—1%-го раствора при лечении ран, язв, для промывания полостей, главным образом для полоскания полости рта и горла. Таблетки гидроперита сохраняют в темном месте в хорошо закупоренных банках при температуре не выше 20 °С.

## 16.2. ОКСИД ВОДОРОДА (ВОДА)

Вода, оксид водорода,  $\text{H}_2\text{O}$  — 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 °С, кипит при 100 °С, при 4 °С имеет максимальную плотность, равную 1 г/мл. 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  $^1\text{H}$ , дейтерий  $^2\text{D}$  и радиоактивный тритий  $^3\text{T}$ ) и три изотопа кислорода ( $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$ ). С учетом 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  $\text{H}_2\text{O}$  (99,73 %),  $\text{D}_2\text{O}$  (0,04 %) и  $\text{HDO}$  (около 0,02 %).

Оксид дейтерия  $\text{D}_2\text{O}$  получил название *тяжелой воды*. Тяжелая вода — гигроскопичное вещество, применяется на атомных станциях. Молекулярная масса  $\text{D}_2\text{O}$  на 20 % больше обычной воды. Это обуславливает целый ряд различий свойств  $\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Плотность  $\text{D}_2\text{O}$  при 20 °С 1,1059 г/мл, температура максимальной плотности 11,6 °С, замерзания 3,82 °С, кипения 101,42 °С. 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 ее в активный стимулятор жизни.

Вода — самое распространенное 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.

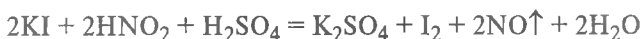
Вода обладает высокой диэлектрической проницаемостью, является хорошим растворителем. Природная вода содержит различные макро- и микроэлементы (хлор, сера, натрий, кальций, магний, калий, железо, кобальт, марганец, иод, фтор и др.). Вода природных источников представляет собой естественные растворы, в которых состав и количество растворенных веществ может колебаться в широких пределах. Общее содержание растворенных солей в большинстве 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, освобо-

жденная путем перегонки от содержащихся в ней органических и неорганических примесей. Такая вода называется перегнанной, или дистиллированной (*Aqua destillata*).

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 ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ), некоторые летучие органические соединения, которые могут присутствовать в воде, и, наконец, соли, которые попадают в дистиллят за счет уноса паром мельчайших капелек воды.

Поскольку дистиллированная вода имеет значение как растворитель при изготовлении лекарств, ФХ предъявляет определенные требования к ее качеству. Для контроля качества дистиллированной воды Фармакопея рекомендует проведение ряда испытаний, определяющих отсутствие или допустимый предел различных примесей. Прежде всего испытывают реакцию воды (рН). Для этого к небольшому количеству свежeproкипяченной воды добавляют несколько капель метилового красного: чистая вода должна быть нейтральна и поэтому окраска ее при добавлении метилового красного должна быть желтой. Добавление капли 0,01 н. раствора  $\text{HCl}$  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  $\text{CO}_2$  из воздуха. Возможные примеси солей азотной и азотистой кислот определяют по реакции с раствором дифениламина в сернокислой среде, которая дает синее окрашивание раствора. Наличие азотистой кислоты или ее солей можно установить и по реакции с  $\text{KI}$ :

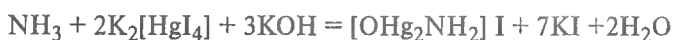


Дистиллированная вода, предназначенная для инъекций (*Aqua pro injectionibus*), кроме указанных выше испытаний должна проверяться на наличие различных микроорганизмов (определение пирогенности). Фармакопея требует для дистиллированной воды отсутствия пирогенных веществ, которые определяются биологическим путем. Вода считается чистой от пирогенных веществ, если при введении ее в ушную вену трем кроликам 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, подкисленного разведенной серной кислотой, и доводят до кипения. Розовое окрашивание воды должно сохраниться (отсутствие восстанавливающих веществ). 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  $K_2[HgI_4]$ ) по реакции образования осадка иодида оксодимеркураммония  $[OHg_2NH_2]I$ , окраска которого может быть от желтой до красно-коричневой (ФХ):



Для отличия дистиллированной воды от природной может быть использована цветная реакция, которая применяется для оценки качества дистиллированной воды по содержанию неорганических катионов. Реактивом служит насыщенный (в 0,5%-м 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. Продолжительное хранение дистиллированной воды в стеклянной посуде даже из химически стойкого стекла всегда приводит к загрязнению ее продуктами выщелачивания. Поэтому дистиллированную воду долго хранить нельзя. Фармакопея допускает возможность хранения дистиллированной воды не более 3 сут.

С медицинской целью широко применяются минеральные воды. Минеральной называется такая вода, в 1 л которой содержится более 1 г растворенных твердых веществ, в том числе гидрокарбонатов. В зависимости от состава и количества преобладающего вещества минеральные воды делятся на карбонатные, например нарзан (Кисловодск); щелочно-карбонатные (боржом) и щелочно-соляные (Ессентуки); железистые (Липецк, Франценсбад); сернистые (Пятигорск, Мацеста); известковые (Баталинский источник на Кавказе) и др.



Кроме натуральных минеральных вод широкое распространение получили минеральные воды, изготавливаемые искусственным путем (сельтерская, содовая и пр.). По составу искусственные минеральные воды соответствуют 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.

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, колититр не менее 200). Вода может быть промежуточной средой обитания паразитов (трематоды), фактором распространения инфекционных болезней (сальмонеллез, лептоспироз, дизентерия, туляремия). Через воду передаются простейшие (амебы, лямблии) и гельминты (фасциола).

Вода в организме животных выполняет важную механическую роль, является пластическим материалом. Она участвует в терморегуляции (путем испарения) и во всех биохимических процессах организма. Воду в организме животных подразделяют на внутриклеточную, внеклеточную и трансцеллюлярную. Наибольшее количество воды (40—45 %) находится внутри клеток. Внеклеточная жидкость включает плазму крови, межклеточную жидкость и лимфу. Трансцеллюлярная 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 чистой воды.

Вода является средой, в которой протекают все химические и физико-химические реакции, связанные с жизнедеятельностью организма. Вода способствует электролитической диссоциации растворенных в ней электролитов, является основой внутренней среды высококодифференцированного 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 жизнедея-

тельности организма. Внутренняя среда организма принимает непосредственное 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 все количество воды, которое поступает в организм животного с питьем и кормом, а также образуется в организме при окислении органических веществ, равно количеству воды, выделяемой из организма. Вода участвует в приготовлении пищеварительных соков, всасывается, главным образом в тонких кишках, частично задерживается в печени, но в основном она 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. Растворенные 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 легкие (путем 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.

Вода применяется также в гидротерапии (водолечении) животных. В этом случае для лечения животного применяют водные процедуры, в которых действие температурного фактора, может сочетаться также с механическим действием воды и воздействием химических веществ. Холодные водные процедуры показаны при ушибах, капиллярных кровотечениях, атониях преджелудков и кишечника, теплые — при спазмах кишечника.

### **16.3. МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА В ОРГАНИЗМЕ ЖИВОТНЫХ**

Растворенные в воде неорганические вещества ассимилируются растениями и 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 расчете на сухое вещество) и хрящевой (2—10 %) тканях; 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 минеральных 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 и угольная кислота 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) 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 принимают участие ряд гормонов и витамин D<sub>2</sub>. 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).

#### 16.4. ПРЕПАРАТЫ ЛИТИЯ, КАЛИЯ И НАТРИЯ

Соли лития, натрия и калия оказывают на организм животного различное воздействие. Катионы натрия преимущественно концентрируются во внеклеточной среде, а катионы калия — в цитоплазме. Концентрация ионов K<sup>+</sup> внутри клетки в 10—20 раз выше, чем снаружи. Для

ионов натрия наблюдается противоположная картина. Катион  $\text{Na}^+$  является главным внеклеточным ионом, а катион  $\text{K}^+$  — 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 этих ионов против градиента концентраций через клеточную мембрану называют калий-натриевым насосом. Живая клетка активно поддерживает низкие концентрации ионов натрия в цитоплазме. Ионы калия, свободно переходя через мембрану по проточным каналам, восполняют дефицит заряда 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 реагирует 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 ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  в молоке не является результатом биохимических процессов секреторной деятельности клеток молочной железы. В условиях гомеостаза ионный состав молока существенно отличается от такового в крови, что следует рассматривать как результат высокоэффективного трансмембранного переноса вещества против концентрационного и электрического градиентов. В случае ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ , 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 в молоке по мере развития мастита (особенно  $\text{Na}^+$ ), эффективность работы калий-натриевого насоса в молочной железе остается высокой.

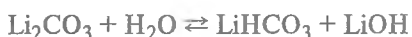
Механизм психотропного действия препаратов лития также связан с особенностями функционирования калий-натриевого насоса и объясняется влиянием ионов лития на транспорт ионов натрия в нервных и мышечных клетках. Ионы  $\text{Li}^+$  выступают как антагонисты ионов натрия. Под влиянием ионов лития уменьшается концентрация свободного адреналина и его производных, действующих на адренорецепторы в тканях мозга.

По действию на организм препараты щелочных металлов можно разделить на две группы: щелочные (гидроксиды, карбонаты, тетрабораты) и нейтральные (соли серной кислоты, галогеноводородных ки-

слот и фосфорной кислоты). Большинство из них описано в главах соответствующих *p*-элементов.

**Лития карбонат**  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , Lithii carbonas, Lithium carbonicum — белый кристаллический порошок, трудно растворим 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) снижают содержание аммиака в организме животного и увеличивают количество мочевины в моче, увеличивают мочеотделение.

Щелочная среда растворов лития карбоната обусловлена гидролизом соли, который протекает преимущественно по первой ступени:



**Натрия хлорид** (Natrii chloridum; ФХ),  $\text{NaCl}$ , хлористый натрий, поваренная соль — незаменимое кормовое вещество, постоянная составная часть организма. Белые кубические кристаллы или белый кристаллический порошок без запаха. Легко растворим в воде. В лечебной практике применяют наружно гипертонические растворы  $\text{NaCl}$  при лечении ран; внутрь при атонии рубца, хроническом гастрите, диспепсиях, в качестве мочегонного; в вену при сильных кровопотерях и падении кровяного давления после сильных физиологических нагрузок в форме изотонических или гипотонических растворов. Хлорид натрия входит в состав кровезамещающих жидкостей (физиологический раствор, раствор Рингера—Рокка и др.).

При дефиците натрия в кормах молочная и мясная продуктивность животных уменьшается почти в два раза, поэтому в рацион животных вводят хлорид натрия. Применение хлорида натрия в количествах свыше 0,5 % в рационе, особенно для свиней, птиц, собак, пушных зверей, вызывает отравление. Чувствительность животных возрастает при низком уровне минерального питания и недостаточном обеспечении животных водопоем. Отравление обусловлено повышением проницаемости клеточных мембран, гидратацией и отеком тканей головного мозга, деполяризацией нервных клеток, образованием в крови метгемоглобина, нарушением дыхания и функций центральной нервной системы. Проявляется оно беспокойством, жаждой, пониженным аппетитом, угнетением, ослаблением зрения, слюнотечением, поносом, нарушением координации движений, тремором и судорогами скелетных мышц, парезами и параличами конечностей. В печени павших свиней обнаруживают содержание соли 0,4—0,6 %, в моче от 1 до 2,6 %. Для лечения используют растворы глюкозы и 10%-й раствор хлорида кальция.

Почти все 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 участву-

ет в поддержании осмотического давления, обеспечивающего перемещения 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 NaCl могут наблюдаться спазмы гладкой мускулатуры, судорожные сокращения скелетных мышц.

Хлорид натрия является основной составной частью солевых и коллоидно-солевых растворов, применяющихся в качестве плазмозамещающих жидкостей. Хлорид натрия вводится внутривенно или подкожно в виде 0,9%-го водного раствора, называемого изотоническим раствором. Введение его нормализует осмотическое давление крови. ФХ описывает три препарата хлорида натрия: 1) *Natrii chloridum* (Натрия хлорид), 2) *Tabulettae Natrii chloridi 0,9* (Таблетки натрия хлорида по 0,9 г) и 3) *Solutio Natrii chloridi isotonica 0,9 % pro injectionibus* (раствор натрия хлорида изотонический 0,9%-й для инъекций), представляющий собой бесцветную прозрачную жидкость солоноватого вкуса. Кроме фармакопейных препаратов существуют гипертонические растворы хлорида натрия: 3, 5 и 10%-й. Их применяют наружно для компрессов и примочек при лечении гнойных ран. Благодаря осмотическому влиянию эти растворы способствуют отделению гноя из раны. Гипертонические растворы, инъецированные под кожу, вызывают воспаление и некроз тканей. Хлорид натрия используют также для ванн, обтираний, полосканий при заболеваниях верхних дыхательных путей.

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 соленых озерах. Водный раствор каменной соли выпаривают, предварительно очистив его от сопровождающих хлорид натрия примесей (главным образом солей магния и сульфатов). С этой целью к солевым растворам добавляют хлорид кальция (для удаления сульфатов) и известь (для удаления магния). Выделяющийся гидроксид магния, действуя как адсорбирующее вещество, увлекает за собой взвешенные в растворе органические примеси. Путем перекристаллизации из хлороводородной кислоты, в которой хлорид натрия плохо растворим, получают более чистые препараты хлорида натрия для лечебных целей. Для этого хлорид натрия растворяют в воде и прибавляют концентрированную соляную кислоту или пропускают газообразный хлороводород. Растворимость хлорида натрия уменьшается, и он выпадает в осадок, а примеси остаются в растворе. Осадок отфильтровывают и сушат при температуре до 200 °С.

Еще более чистый препарат можно получить путем разложения карбоната натрия химически чистой хлороводородной кислотой:



Подлинность препарата устанавливают по ионам  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ .

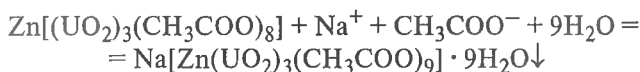
Реакции на ион  $\text{Na}^+$ .

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:

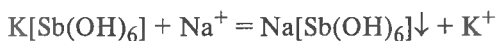


Чувствительность реакции повышается в присутствии солей магния и цинка. При взаимодействии цинкуранилацетата с солями натрия образуется желтый кристаллический осадок:



Эту реакцию можно считать специфичной для ионов  $\text{Na}^+$ , так как большинство катионов не мешает ее проведению.

Кроме фармакопейных реакций, указанных выше, ионы  $\text{Na}^+$  в растворах можно обнаружить реакцией со стибатом калия; при этом выпадает кристаллический осадок белого цвета:



Реакцию следует проводить в строго нейтральной среде и на холоду, так как при нагревании осадок стибата натрия может раствориться.

Хлорид-ион определяют нитратом серебра по белому осадку. Количественное определение проводится титрованием нитратом серебра в присутствии индикатора хромата калия.

**Калия хлорид**  $\text{KCl}$  (*Kalii chloridum*; ФХ), хлористый калий — бесцветные кристаллы, белый кристаллический порошок без запаха, соленого вкуса, источник ионов калия (применяют при гипокалиемии), антиаритмическое средство. Хранят в хорошо закупоренной таре.

Основным показанием к применению хлорида калия является нарушение сердечного ритма, особенно в связи с интоксикацией сердечными гликозидами, что связано с обеднением клеток миокарда ионами калия. Калия хлорид применяется также в случаях гипокалиемии (снижение концентрации ионов калия в крови), которая возникает при длительном применении диуретиков (дихлотиазид и другие из группы бензотиадиазина). В сыворотке крови человека содержится около 20 мг % ионов калия. Назначают хлорид калия внутрь в виде 10%-го водного раствора. Соли калия быстро всасываются при приеме внутрь и быстро выводятся почками. Подобно другим солям калия хлорид калия оказывает умеренное диуретическое действие.

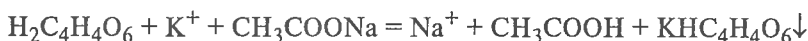
Хлорид калия получают методами растворения и отдельной кристаллизации. В качестве сырья используют руды, представленные сочетаниями минералов сильвина  $\text{KCl}$  и карналита  $\text{KCl} \cdot \text{MCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

В зависимости от состава руды конечный продукт может содержать различные примеси. Препарат принимается внутрь, поэтому ФХ ограничивает их содержание. В препарате не должно быть натрия, аммония, магния, бария. Нормируется содержание мышьяка, железа, тяжелых металлов, калиция и сульфатов. Растворы препарата проверяются на прозрачность, цветность и кислотность (или щелочность).

Подлинность препарата устанавливают по ионам  $K^+$  и  $Cl^-$ .

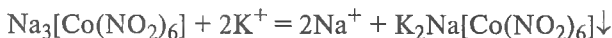
Реакции на ион  $K^+$ .

1. При взаимодействии винной кислоты  $H_2C_4H_4O_6$  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 сильноокислой среде с выделением винной кислоты —  $H_2C_4H_4O_6$  и в сильнощелочной среде с образованием средней соли —  $K_2C_4H_4O_6$ .

2. Гексанитритокобальтат (III) натрия  $Na_3[Co(NO_2)_6]$  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:

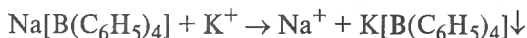


Этой реакцией можно обнаружить ион  $K^+$  только в отсутствие ионов  $NH_4^+$ , которые с этим реактивом также дают осадок. Поэтому, прежде чем исследовать соли калия данной реакцией, нужно прокалить их для удаления солей аммония.

3. 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.

Все перечисленные реакции рекомендуются ФХI.

Чувствительной реакцией на ионы  $K^+$  является реакция с натрия тетрафенилборатом  $Na[B(C_6H_5)_4]$ , который с солями калия дает объемистый мелкокристаллический осадок калия тетрафенилбората  $K[B(C_6H_5)_4]$ , нерастворимого в минеральных кислотах. Это дает возможность осаждать 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.):



Хлорид-ион определяют нитратом серебра по белому осадку. Количественное определение проводится титрованием нитратом серебра в присутствии индикатора хромата калия.

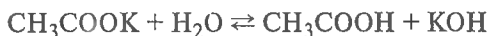
Калия ацетат (*Kali acetat*; ФХ) — диуретическое средство. Белый кристаллический порошок без запаха или со слабым запахом уксусной



кислоты, солоноватого вкуса. Гигроскопичен, расплывается на воздухе. Очень легко растворим в воде, легко — в спирте. Применяют при одновременном приеме большого количества воды, часто в комбинации с сердечными гликозидами, уротропином или можжевельновыми ягодами, при отеках сердечного происхождения. Хранят в хорошо закупоренной таре, предохраняющей от действия влаги.

Диуретический эффект ацетата калия, как других солей, например хлорида калия, хлорида натрия, нитрата калия, основан на законах осмоса. Поступая в кровь, такие вещества несколько увеличивают осмотическое давление плазмы, что приводит к увеличению объема циркулирующей крови за счет перехода в нее 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:



**Калия гидроксид** KOH (*Kalii hydrooxydatum fusum*, список Б), калия гидроокись, кали едкое — дезинфицирующее средство; сильная щелочь. Бесцветные кристаллы, гигроскопичны. В концентрациях более 1 % вызывают некроз тканей. Применяют 2—10%-е 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 гидроокись, натр едкий, каустическая сода — щелочь; сильное противомикробное средство. Белые гигроскопичные куски или цилиндрические палочки кристаллической структуры на изломе. Применяют 0,2—10%-е растворы натрия гидроксида для дезинфекции животноводческих помещений, скотных дворов, кормушек, вагонов и других объектов при многих инфекционных болезнях животных; 0,5%-е растворы гидроксида натрия с добавлением 10%-го 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.

## 16.5. СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ И СЕРЕБРА

К особенностям *d*-элементов первой подгруппы, в отличие от щелочных металлов, относятся: склонность к комплексообразованию, переменная степень окисления 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 эле-

ментов. 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 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 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  $\text{Cu}^{2+}$  в организме взрослого человека достигает  $1 \cdot 10^{-3}$  мг/л. Медь участвует в процессах кроветворения. Входит в состав нескольких ферментов (лактаза, оксидаза).

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 представители животного мира, обладающие в буквальном смысле слова голубой кровью.

Гемоцианины — это гигантские молекулы, которые могут существовать в свободном состоянии в растворе. Гемоцианин, содержащий 0,15—0,26 % меди, связывает одну молекулу  $\text{O}_2$  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 как гемоцианина, так и тирозиназы — фермента, активирующего молекулярный кислород при окислении тирозина, основано на прямом ковалентном взаимодействии меди (I) и молекулярного кислорода. Гриб *Gyromorus esculentus*, который при прикосновении тотчас синеет, также содержит медьсодержащий белок, или, как его еще называют, «голубой» белок.

Медь в природе встречается как в виде самородного металла, так и различных руд, чаще всего серных, например медный колчедан  $\text{CuFeS}_2$ , медный блеск  $\text{Cu}_2\text{S}$ , пестрая медная руда  $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Менее распространены кислородсодержащие соединения меди, например красная медная руда (куприт)  $\text{Cu}_2\text{O}$ , малахит  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , тенорит  $\text{CuO}$ .

Существует два оксида меди — оксид меди (II)  $\text{CuO}$  и оксид меди (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Оба оксида обладают основным характером, растворяются в ки-

слотах 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.

Золото в количестве 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 ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) 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 Ag (II) известны  $\text{AgF}_2$ ,  $\text{AgO}$  и несколько комплексных соединений серебра с органическими веществами. Ag (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 загнивает. Своеобразное стерилизующее действие оказывает даже та весьма малая концентрация ионов  $\text{Ag}^+$ , которая создается в воде при соприкосновении с серебром. Чем больше поверхность соприкосновения воды с серебром, тем быстрее протекает накопление ионов  $\text{Ag}^+$ . 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», которые можно применять 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 широко используется для дезинфекции питьевой и минеральных вод, консервирования некоторых продуктов питания, ряда фармацевтических препаратов и в лечебных целях.

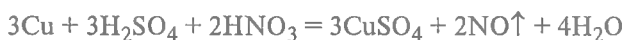
Препараты серебра применяются в ветеринарной медицине внутрь и наружно как вяжущие, антисептические и прижигающие средства при лечении кожных, урологических и глазных болезней. Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$  применяется как вяжущее и прижигающее средство. В ветеринарной медицине используются также 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.

Все растворимые соединения меди, серебра и золота ядовиты.

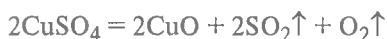
**Меди сульфат**  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Cupri sulfas; ФХ, список Б), медный купорос — антисептическое, вяжущее, прижигающее средство; антигельминтик. Синие кристаллы или синий кристаллический порошок без запаха. Легко растворим в воде, нерастворим в спирте. Применение препарата основано на антисептическом, вяжущем, прижигающем действии. Применяют наружно, иногда внутрь как рвотное средство. Применяют наружно 1—3%-е растворы меди сульфата при лечении ран и болезней слизистых оболочек, внутрь 1%-й раствор меди сульфата для дегельминтизации при мониезиозе и гемонхозе, как кровоостанавливающее (1%-й раствор), при отравлении белым фосфором (1—2%-й 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:

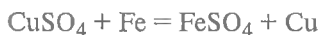


Избыток азотной и серной кислот удаляют выпариванием, остаток растворяют в воде, из которой при стоянии выкристаллизовываются прозрачные кристаллы темно-синего цвета  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Водные растворы имеют слабокислую реакцию. На воздухе и в сухом месте кристаллы выветриваются и 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 голубоватого цвета — моногидрат сульфата меди (II). 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 (спирт, эфир и т. д.).

Подлинность препарата определяется по сульфат-иону с раствором  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  — выпадает нерастворимый белый осадок  $\text{BaSO}_4$ , а также по способности солей меди восстанавливаться до свободной меди. Железная пластинка, помещенная в раствор сульфата меди, покрывается красным налетом металлической меди:

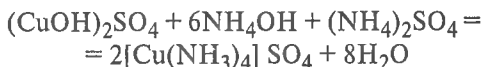


Реакции взаимодействия растворов сульфата меди (II) с аммиаком являются фармакопейными. Они имеют следующие характерные особенности.

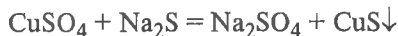
При добавлении некоторого количества раствора аммиака к раствору препарата образуется голубой осадок нерастворимого сульфата гидроксомеди (II)  $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ :



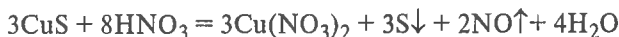
Голубой осадок растворяется в избытке реактива  $\text{NH}_4\text{OH}$  с образованием комплексной соли сульфата тетрааммин меди (II), окрашенной в синий цвет:



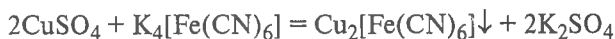
Известны чувствительные к катиону меди (II) неофициальные реакции. Среди них реакция взаимодействия  $\text{Na}_2\text{S}$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  с раствором препарата, протекающая с образованием черного осадка сульфида меди (II)  $\text{CuS}$ :



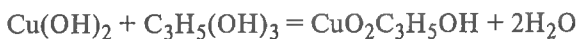
Осадок растворяется в азотной кислоте, при этом выделяется сера, окрашивающая помутневший раствор в желтый цвет:



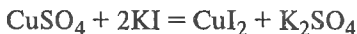
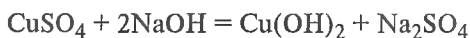
Взаимодействие сульфата меди (II) и гексацианоферрата (II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  сопровождается образованием красновато-коричневого осадка гексацианоферрата (II) меди (II)  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , растворимого в аммиаке и нерастворимого в разбавленных кислотах. При небольшой концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  раствор окрашивается в розовый цвет. Этой реакцией ионы  $\text{Cu}^{2+}$  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)  $\text{CuI}_2$ , который тотчас разлагается до свободного иода и труднорастворимого иодида меди (I)  $\text{Cu}_2\text{I}_2$  белого цвета:



Эта реакция лежит в основе количественного определения сульфата меди 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  $\text{CuSO}_4$  в препарате можно определить комплексонометрически титрованием трилоном Б в присутствии индикаторов пирокатехинового 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)  $\text{CuCO}_3$  не получена. Действием  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на  $\text{CuSO}_4$  получается основная соль  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , которая при нагревании до 470 К переходит в безводную форму меди карбоната основного  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ .

**Меди карбонат основной** (*Cupri subcarbonas*) — антигельминтик. Пылевидный порошок светло-зеленого цвета, без запаха, нерастворим в воде. Применяют при мониезиозе овец. С лечебной целью меди карбонат дают в смеси с дробленным зерном и с профилактической целью в смеси с солью. Хранят в сухом месте.

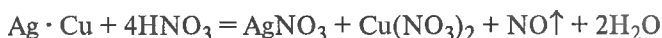
**Серебра нитрат**  $\text{AgNO}_3$  (*Argenti nitras*; ФХ, список А), азотнокислое серебро, ляпис — антисептическое и прижигающее средство, действует также вяжуще и противовоспалительно. Бесцветные прозрачные кристаллы, без запаха, в продаже в виде пластинок или белых цилиндрических палочек. Под действием света препарат темнеет. Растворим в воде. Применяют наружно в виде 3—5%-го водного раствора при эрозиях, язве, мокнущей экземе; в форме 5—10%-го раствора или палочек — при избыточном росте грануляционной ткани, новообразованиях, для остановки мелких наружных кровотечений; 0,5—1%-е растворы — в офтальмологии; 0,5—2%-е растворы — при стоматите; 0,05—0,2%-е растворы — для спринцеваний. Хранят под замком (список А) в хорошо укупоренных банках с притертой пробкой, в защищенном от света месте.

В медицине применяют наружно при эрозиях, язвах, остром конъюнктивите, трахоме в виде водных растворов (2, 5, 10%-е), а также мазей (1—2%-е). Внутри назначают в виде 0,05—0,06%-го раствора при язвенной болезни желудка и хроническом гастрите. Нитрат серебра применяется также для профилактики бленореи у новорожденных

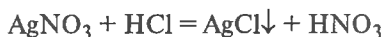
(заболевание глаз). Высшие дозы для взрослого человека: разовая внутрь 0,03 г, суточная 0,1 г.

Применение серебра нитрата в ветеринарной медицине основано на его антисептическом и прижигающем действии. Последнее обусловлено способностью серебра нитрата свертывать 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.

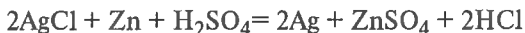
Серебра нитрат получают путем растворения сплава серебра с медью в азотной кислоте при нагревании:



Чтобы очистить полученный нитрат серебра от примесей, его осаждают соляной кислотой в виде хлорида серебра:



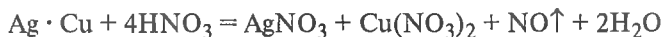
Хлорид серебра восстанавливают цинком:



Осадок серебра снова растворяют в азотной кислоте:



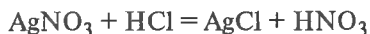
В другом способе получения растворяют сплав серебра с медью в азотной кислоте с последующим нагреванием. Нитрат меди, образующийся при этом, разлагается с образованием оксида меди (II), а нитрат серебра не изменяется:



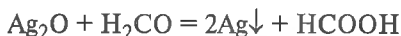
Реакционную смесь после нагревания обрабатывают горячей водой и отфильтровывают оксид меди. Фильтрат, содержащий серебра нитрат, концентрируют до кристаллизации. Выделенные кристаллы отфильтровывают, промывают водой и высушивают в темноте.

Подлинность препарата устанавливают по иону  $\text{Ag}^+$  и  $\text{NO}_3^-$ .

А) При добавлении к препарату соляной кислоты или ее солей выпадает белый осадок хлорида серебра, нерастворимый в азотной кислоте и хорошо растворимый в аммиаке:



Б) Для обнаружения ионов серебра  $\text{Ag}^+$  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:



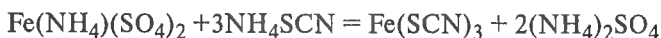
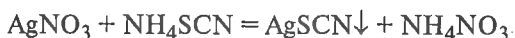
Реакции (А) и (Б) являются фармакопейными. Чувствительной неофициальной реакцией обнаружения серебра является реакция с хроматом калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , протекающая с образованием осадка хромата серебра кирпично-красного цвета:



Осадок растворим в  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  и трудно растворим в уксусной кислоте.

Нитрат-ион  $\text{NO}_3^-$  определяют дифениламином (синее окрашивание, ФХ) и по образованию бурого кольца при взаимодействии  $\text{AgNO}_3$  с  $\text{FeSO}_4$ .

Доброкачественность препарата характеризуют допустимой кислотностью и отсутствием солей тяжелых металлов — свинца, меди, висмута. Официальное (по ФХ) количественное определение  $\text{AgNO}_3$  в препарате проводится методом осаждения роданидом аммония в среде разбавленной азотной кислоты. В качестве индикатора используются железо-аммониевые 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 описку 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 %. Отличаются 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, легко растворимый в воде. Оба пре-



парата 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, а остаток, представляющий собой серебро, растворяют в азотной кислоте и подтверждают подлинность образовавшегося  $\text{AgNO}_3$  обычными на него реакциями. Количественное содержание серебра в препаратах определяют (после озоления) методом Фольгарда. Колларгол является сильным бактерицидным средством. Применяется наружно в виде 1—2%-х растворов и внутривенно в виде 2%-го раствора. Протаргол в виде 1—2%-х растворов применяется наружно как вяжущее, антисептическое, противовоспалительное средство в клинике уха, горла и носа. Внутрь протаргол назначают при язвах желудка и кишечника в пилюлях по 0,1 г.

## Глава 17

### МЕТАЛЛЫ VIII ГРУППЫ

Восьмую группу периодической системы образуют две подгруппы — главную подгруппу составляют элементы благородных газов (гелий и *p*-элементы — неон, аргон, криптон, ксенон и радон); побочная подгруппа объединяет триады *d*-элементов (первая триада — железо, кобальт и никель, вторая — рутений, радий и палладий, третья — осмий, иридий и платина). Все элементы побочной подгруппы на внешнем электронном слое имеют не более 2 электронов, что обуславливает их металлические свойства. Из элементов подгруппы важнейшим с точки зрения ветеринарной медицины является железо, которое находится в природе в виде силикатов, кислородных и сернистых соединений.

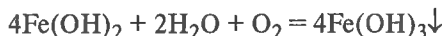
#### 17.1. СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

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 Sipunculidoidea, служит белок, содержащий негемное железо, гемэритрин.

Чистое железо имеет серебристо-белый цвет, плавится при температуре выше 1770 К, обладает магнитными свойствами, во влажном

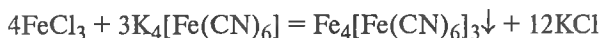
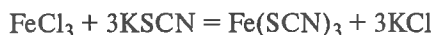
воздухе и воде окисляется кислородом — ржавеет. Разведенные кислоты легко растворяют железо с выделением водорода. Степени окисления железа могут быть +2, +3 и +6. Оксид железа (VI)  $\text{FeO}_3$  проявляет кислотные свойства, непрочен и для ветеринарной медицины не играет роли. Оксид железа (II)  $\text{FeO}$  имеет основной характер. Оксид железа (III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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)



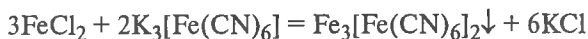
Соединения железа находят применение в сельском хозяйстве и в химическом анализе ветеринарных препаратов. Например, часто применяется сульфат железа (II) в виде гептагидрата (железного купороса)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  или в виде двойной соли, называемой солью Мора,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . 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 железокалиевыми 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) находят применение в ветеринарной медицине. Соединения железа могут присутствовать в ряде препаратов, используемых в ветеринарной практике, в виде примесей. Например, в препараты хлороводородной кислоты может попасть примесь  $\text{FeCl}_3$  из материала аппарата, в котором получают кислоту. Обнаружить присутствие солей железа (III) можно по реакциям образования окрашенных соединений (роданид железа (III)  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  — красного цвета, гексацианоферрат (II) железа (III) (берлинская лазурь)  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  — синего цвета):



Кристаллогидрат комплексного соединения железа (II) гексацианоферрат (II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{Fe}^{2+}$ , который при взаимодействии с гексацианоферратом (III) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (*красная кровяная соль*) дает осадок гексацианоферрата (III) железа (II)  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  (турнбулевая синь) темно-синего цвета



Из неофициальных реакций наиболее чувствительным реактивом на  $\text{Fe}^{2+}$  является спиртовой раствор диметилглиоксима (реактив Чугае-

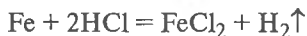
ва,  $C_4H_8O_2N_2$ ), который образует с солями железа (II) красное, нерастворимое в аммиаке соединение.

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.

**Железо восстановленное Fe (Ferrum reductum, ФХ)** — антианемическое средство, действующее на кроветворные органы и процессы обмена веществ при остром малокровии, самый активный препарат железа. Мелкий, от серого до темно-серого цвета, блестящий или матовый порошок, нерастворим в воде, растворим в разведенной соляной кислоте. Применяют внутрь в форме пилюль и болусов при анемиях, больших потерях крови, истощении. Хранят в хорошо закупоренной таре в сухом месте.

Восстановленное железо для лечебных целей 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 pH сернокислотного раствора 3,0—4,0. Полученный таким способом препарат содержит 99 % железа.

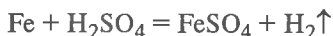
Препарат при нагревании плавится и переходит в черный оксид  $Fe_3O_4$ . Растворяется в кислотах с образованием солей:



Подлинность препарата устанавливают по иону  $Fe^{2+}$ , предварительно растворяя в соляной кислоте.

Фармакопея 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. Фармакопея 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 исчезающей розовой окраски:



**Железа глицерофосфат  $Fe_2(C_3H_5(OH)_2PO_4)_3 \cdot nH_2O$  (Ferri glycerophosphas)** — антианемическое средство; содержит 18 % железа (III) и 15 % фосфора. Желтый или буровато-желтый порошок, нерастворим в воде.

**Железа (II) сульфат  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (Ferrosi sulfas)**, железа закисного сульфат, железный купорос — антианемическое средство, наиболее стой-

кий препарат железа (II). Бледно-голубые с зеленоватым оттенком кристаллы, растворим в воде. При высушивании теряет воду и превращается в железа закисного сульфат высушенный. Применяют при анемиях, хлорозе, истощении животных. Местно назначают в качестве вяжущего, кровоостанавливающего, прижигающего и противомикробного средства.

В ветеринарии используют также металлорганические соединения железа (II), в том числе лактат и аскорбинат железа.

**Железа (II) лактат**  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CHONCOO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Ferri lactas, Ferrum lacticum), железа лактат, железа закисного лактат — антианемическое средство. Зеленоватый-белый кристаллический порошок или мелкие игольчатые кристаллы с характерным запахом. Растворим в воде и разведенных минеральных кислотах. Хорошо всасывается, не раздражает слизистые оболочки.

**Железоаскорбиновая кислота**  $(\text{C}_6\text{H}_8\text{FeO}) \cdot 0,5\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Acidum ferro-ascorbicum), аскорбинат железа — комплексное соединение сульфата железа (II) и аскорбиновой кислоты. Порошок черно-фиолетового цвета с металлическим отливом; растворим в воде. Применяют внутрь в виде порошка или таблеток при С-гиповитаминозе и анемии, вызванной дефицитом железа.

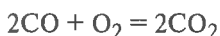
## 17.2. СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА

В организме животных и человека кобальт является стимулятором кроветворения, способствует усвоению организмом железа и стимулирует процессы его преобразования (образование белковых комплексов, синтез гемоглобина и др.), нормализует эритропоэтическую активность и ведет к купированию анемий. Кобальт входит в состав водорастворимого фермента  $\text{V}_{12}$ , является компонентом ряда ферментов, в микродозах является необходимым элементом для нормальной жизнедеятельности многих растений и животных. Недостаточное содержание кобальта в почвах (таежно-лесная нечерноземная зона) приводит к развитию малокровия у животных, называемого акаобальтозом (сухоткой). Болезнь излечивается введением в рацион животных кормов, содержащих соединения кобальта. Для этих целей может использоваться, например, подкормка мелассой (кормовая патока — отход сахарного производства), которая в 1 кг содержит 15 мг кобальта.

Витамин  $\text{V}_{12}$ , выделенный из печени английской исследовательницей нобелевским лауреатом Доротой Крауфут-Ходжкин, содержит 4 % кобальта. Кобальт (III) образует также кофермент, представляющий собой алкилкобальт — первое соединение, обнаруженное в природе, содержащее ковалентную  $\sigma$ -связь  $\text{Co}-\text{C}$  (длина связи 0,205 нм, угол  $\text{Co}-\text{C}-\text{C}$  составляет  $130^\circ$ , что указывает на частично ионный характер связи  $\text{Co}-\text{C}$ ).

Форель, которую подкармливают витамином  $\text{V}_{12}$ , лучше усваивает корм, быстрее растет, меньше болеет и хорошо переносит зимовку. Менее благородных ее собратьев — карпов — подкармливают хлоридом кобальта  $\text{CoCl}_2$  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  $\text{CoSO}_4$  повышает урожайность виноградарников.

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

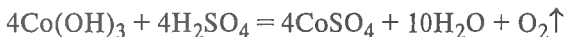


Широкое применение в технике обуславливает вероятность попадания соединений кобальта в организм животных. Повышенные концентрации кобальта являются токсичными. Страдают прежде всего водные экосистемы. В природные воды соединения кобальта попадают в результате выщелачивания их из медно-колчедановых и 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.

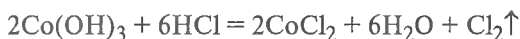
Соединения кобальта в природных водах находятся в растворенном и взвешенном состоянии. Соединения кобальта (II) более устойчивы относительно соединений железа (II) и кобальта (III). Содержатся преимущественно в поверхностных водах. Гидроксид кобальта (II)  $\text{Co}(\text{OH})_2$  окисляется до  $\text{Co}(\text{OH})_3$  кислородом воздуха (медленно) и в присутствии сильных окислителей (быстро), например гипохлорита натрия.



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:

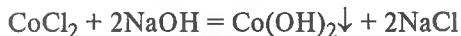


Нитрат кобальта (III) в чистом виде не известен. Хлорид кобальта (III) не существует. Гидроксид кобальта (III) окисляет соляную кислоту:



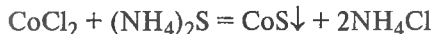
Для кобальта (III) и кобальта (II) характерна способность к комплексообразованию. Координационное число кобальта равно 6. Растворенные формы в природных водах представлены в основном комплексными соединениями. К наиболее важным из комплексных соединений кобальта (III) можно отнести гексанитритокобальтаты (III) калия  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  и натрия  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ . 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)  $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , 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  $\text{Co}^{2+}$ : при добавлении  $\text{NaOH}$  к водному раствору  $\text{CoCl}_2$  выпадает голубой осадок  $\text{Co}(\text{OH})_2$



При нагревании голубой осадок приобретает розовый цвет вследствие перехода  $\text{Co}(\text{OH})_2$  в другую кристаллическую форму. На открытом воздухе  $\text{Co}(\text{OH})_2$  постепенно окисляется с образованием гидроксида  $\text{Co}(\text{OH})_3$ , имеющего коричневатую окраску.

С сульфидом аммония ионы  $\text{Co}^{2+}$  дают осадок черного цвета  $\text{CoS}$ , который не растворяется в разбавленных кислотах:



Для обнаружения очень малых концентраций солей кобальта (II) в исследуемой среде можно воспользоваться реакцией с роданидом аммония. Реакция протекает с образованием темно-синего раствора комплексной соли кобальта — тетрароданокобальтата (II) аммония:



В ветеринарной практике используются металлоорганические соединения кобальта, в том числе цианокобаламин и коамид.

**Цианокобаламин**, цианокобаламин (Cyanocobalaminum), витамин  $\text{B}_{12}$  (Vitaminum  $\text{B}_{12}$ ) — антианемический водорастворимый витамин. По химической природе это комплексное соединение кобальта (III), координационно связанного с цианогруппами. 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 и восстанавливающие вещества (например, аскорбиновая кислота) и соли тяжелых металлов способствуют инактивации витамина. Микрофлора быстро поглощает витамин, поэтому растворы должны храниться в асептических условиях.

Содержится в печени, почках, яйцах, сое, молоке, кормах животного происхождения. Витамин  $\text{B}_{12}$  в организме животных не образуется. Синтезируется сине-зелеными водорослями, микроорганизмами, в том числе актиномицетами и бактериями рубца. Основная функция этого витамина — участие в кроветворении. Цианокобаламин оказывает благоприятное влияние на периферическую и центральную нервную систему. Способствует также нормализации функции печени. Цианокобаламин в форме протионово-ацидофильной бульонной культуры широко применяется в кормлении свиней и птиц, так как у них вследствие анатомических особенностей желудочно-кишечного тракта усвоение синтезируемого бактериями цианокобаламина ограничено.

**Коамид** (Coamidum), дихлорникотинамид-кобальт — порошок светло-фиолетового цвета, без запаха, горького вкуса. Легко растворим в воде, pH 1%-го раствора 5,5—7,0. Препарат легко всасывается и хорошо переносится больными. Применяют для лечения различных анемий, в том числе при гипосидеремических анемиях, резистентных к препаратам же-

леза. При необходимости препарат назначают одновременно с препаратами железа. Формы выпуска: порошок и ампулы по 1 мл 1%-го раствора.

### 17.3. НИКЕЛЬ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Никель содержится в растениях ( $5 \cdot 10^{-5} \%$  по массе), в организмах морских животных ( $1,6 \cdot 10^{-4} \%$ ), наземных животных ( $1 \cdot 10^{-6} \%$ ), 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, дающих пустые орехи, на Гавайских островах. Некоторые растения под влиянием избытка никеля принимают необычные формы, что используется при разведке месторождений никеля.

Как и соединения кобальта, многие соединения никеля окрашены и используются в качестве основы стойких красок, в парфюмерии.

Важнейшие комплексные соединения никеля — амины, содержащие 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 или фиолетовые кристаллы.

Качественно и количественно никель обнаруживают по образованию алого осадка при взаимодействии с диметилглиоксимом 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. При таких условиях возможно определение никеля в присутствии 200-кратного избытка кобальта.

### 17.4. АНТИДОТЫ

Противоядия, антидоты — средства, применяемые для профилактики и лечения отравлений токсичными веществами. Различают противоядия прямого действия (химические противоядия), обезвреживающие яд путем химического взаимодействия с ним, и противоядия физиологического действия, применение которых основано на противодействии токсическим эффектам благодаря физиологическому антагонизму. Одни противоядия применяют до всасывания, другие — после его резорбции. К первым относятся химические противоядия, обезвреживающие яд в желудке, на коже и слизистых оболочках, например танин, гидрокарбонат натрия, сульфат натрия, хлорид натрия, хлорид



кальция и др. Ко вторым противоядиям относятся вещества, обезвреживающие яд в крови в результате непосредственного взаимодействия с ним, например унитиол, метиленовый синий и др., или при участии ферментных систем организма, а также противоядия физиологического действия — конкурентные и функциональные антагонисты. Конкурентные антагонисты устраняют токсический эффект вследствие их преимущественного взаимодействия с биохимической системой, в результате чего происходит вытеснение яда из этой системы и ее реакция. Конкретные примеры различных токсичных веществ неорганической природы и противоядий к их действию приведены в табл. 4.

Назначение противоядия при лечении животных не исключает применения общих мер, а именно прекращения контакта с ядом, использования вводимых внутрь адсорбентов (активированный уголь, жженая магнезия, белая глина), удаления яда (рвотные, слабительные, мочегонные средства), симптоматического лечения.

**Унитиол (ФХ)** — отечественный препарат, обладает хелатирующим и антиоксидантным действием, применяется при радиационных поражениях и острых отравлениях соединениями ртути, кадмия, мышьяка, свинца, сурьмы, являющихся наиболее распространенными ядами — блокаторами сульфгидрильных (тиоловых, меркапто-) групп биомолекул. Известно более 100 ферментов, активность которых может тормозиться при блокировании тиоловых группировок, входящих в их структуру.

Таблица 4

**Основные соединения, вызывающие отравления животных,  
и противоядия к ним**

Ядовитые вещества	Противоядия и лечебные средства
Соединения бария	10%-й раствор сульфата натрия
Соединения меди	0,2—0,5%-й раствор желтой кровяной соли, унитиол, тиосульфат натрия
Соединения свинца	Унитиол в тех же дозах, что при отравлении препаратами меди; 10%-й раствор дикаптола
Соединения фтора	10%-й раствор хлорида кальция, глюконат кальция
Соединения мышьяка	Унитиол и дикаптол в тех же дозах, что при отравлении препаратами меди и свинца. Антидот при отравлении мышьяком: 100,0 г сульфата железа (III), 20,0 г оксида магния и 600,0 мл воды
Фосфид цинка	0,1—0,25%-й раствор перманганата калия или 0,1%-й раствор сульфата меди
Фосфорорганические соединения	Сульфат атропина, тропацин с дипиросксомом; смесь фосфоли-тина с дипиросксомом; 40%-й раствор изонитразина
Соединения ртути	10%-й раствор унитиола; унитиол в дозах, соответствующих виду животного
Мочевина и ее производные	0,5%-й раствор уксусной кислоты; глутаминовая кислота
Цианистые соединения	1%-й раствор нитрита; 1%-й раствор метиленового синего
Нитриты, нитраты	1%-й раствор метиленового синего в тех же дозах, что при отравлении цианистыми соединениями

---

## Глава 18

### *d*-ЭЛЕМЕНТЫ III—VII ГРУПП

---

Марганец Mn, хром Cr, молибден Mo и ванадий V, титан Ti, вольфрам W, являющиеся *d*-элементами III-VII групп периодической системы элементов Д. И. Менделеева, относятся к микроэлементам.

#### 18.1. 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 организме 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: иод 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, иода, фтора, молибдена. 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 являются мощными регуляторами 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 входит в состав ряда энзиматических систем, является составной частью ферментов, имеющих значение для процессов дыхания (карбоангидраза, карбооксипептидазы). Медь входит в состав аскорбиноксидазы, тирозиназы, цитохромоксидазы, уриказы, молибден — ксантиноксидазы и альдегидоксидазы, селен — глутатионпероксидазы, марганец — аргиназы. В молекуле витамина B<sub>12</sub> содержится 4,5 % кобальта. Марганец стимулирует биосинтез аскорбиновой кислоты. Селен обладает анти-

окисидантным действием. Йод входит в состав гормонов щитовидной железы и играет важнейшую роль в ее деятельности. На функциональную активность щитовидной железы также оказывают влияние фтор, бром, кобальт, марганец, не входя в состав ее гормонов. Благоприятное действие на функции половых желез и гипофиза оказывают цинк и медь. Микроэлементы имеют значение в иммунобиологических реакциях, в функции нервной системы.

Содержание микроэлементов в организме животных зависит от наличия их в кормах и во внешней среде, а также от физиологического состояния животных. При недостатке или избытке микроэлементов в кормах и воде нарушается обмен веществ, в результате чего возникают 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 вследствие гипопункции 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.

## 18.2. ПОДГРУППА СКАНДИЯ

Скандий Sc, иттрий Y, лантан La и актиний Ac — *d*-элементы, образующие побочную подгруппу III группы.

В эту подгруппу входят также *f*-элементы — лантаноиды и актиноиды, из которых соединения урана используются в качественном анализе компонентов официальных препаратов.

Скандий — легкий, прочный металл, обладающий высокой устойчивостью против коррозии. Плотность его  $3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ , что в 2,5 раза меньше плотности стали. Скандий не так редок, как рассеян, что обуславливает дороговизну его добычи и производства. Собственные минералы скандия очень редки.

В сотых и тысячных долях процента скандий встречается в различных рудах, низкосортных углях, в морской воде и водорослях.

Хлорид скандия  $\text{ScCl}_3$ , наряду с хлоридами меди, иттрия, циркония, тория и урана, входит в состав катализаторов разложения хлорида водорода с целью защиты природы от действия этого ядовитого газа, выброс которого в атмосферу недопустим.

### 18.3. ПОДГРУППА ТИТАНА

Титан  $\text{Ti}$ , цирконий  $\text{Zr}$ , гафний  $\text{Hf}$  и искусственно полученный курчатовий  $\text{Ku}$  —  $d$ -элементы, образующие побочную подгруппу IV группы. Металлические свойства у этих элементов выражены сильнее, чем у металлов главной подгруппы IV группы периодической системы элементов — олова и свинца. Наиболее характерная степень окисления +4. В свободном состоянии по внешнему виду похожи на сталь, тугоплавки, устойчивы по отношению к воздуху и воде. В порошке и стружке цирконий самовозгорается. Пыль циркония в воздухе способна взрываться.

Благодаря высокой коррозионной стойкости цирконий находит применение в нейрохирургии. Из сплавов циркония делают кровоостанавливающие зажимы, хирургический инструмент и даже нити для наложения швов при операциях мозга.

Гафний не имеет собственных минералов и встречается в виде примеси в минералах циркония. Сплавы гафния используются в качестве регулирующих стержней в ядерных реакторах.

Титан — легкий, прочный, обладающий замечательной устойчивостью против коррозии металл. Соединения титана неядовиты. Оксид титана (IV)  $\text{TiO}_2$  используется в качестве белил. В человеческом организме содержится до 20 мг титана. Больше всего титана в селезенке, надпочечниках и щитовидной железе. В этих органах его содержание с возрастом не изменяется, но в легких за 65 лет жизни возрастает более чем в 100 раз. Титаном богата водоросль кладофора, в которой содержание этого элемента превышает 0,03 %.

### 18.4. ПОДГРУППА ВАНАДИЯ

К подгруппе ванадия относятся элементы побочной подгруппы V группы: ванадий  $\text{V}$ , ниобий  $\text{Nb}$  и тантал  $\text{Ta}$ .

Ванадий содержится во многих растениях, залежах угля, торфа и сланцев. Много ванадия в бледной поганке. В крови некоторых обитателей морей и океанов — морских ежей и голотурий — содержание ванадия достигает 10 %. Существует гипотеза, что ванадий играет здесь ту же роль, что железо в гемоглобине.

При введении соединений ванадия в пищу быков и свиней у животных улучшается аппетит и они быстро прибавляют в весе. Плесень черный аспергил развивается нормально только в присутствии солей ванадия. Ванадий вместе с молибденом, кобальтом, вольфрамом, марганцем и цинком участвует в жировом обмене веществ. Все факты

указывают на то, что ванадий играет определенную роль в жизненных процессах.

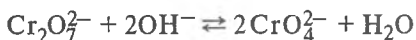
Ванадий, молибден и кобальт участвуют в уникальном, имеющем наряду с ассимиляцией углекислоты фундаментальное значение для жизни на Земле, процессе биологического поглощения молекул азота из атмосферного воздуха микроорганизмами бобовых культур (клубеньковыми бактериями бобовых растений *Serradella*), стимулируют эту фиксацию, а в конечном итоге и синтез белка. Предполагают, что во всех этих явлениях участвует также титан.

### 18.5. ПОДГРУППА ХРОМА

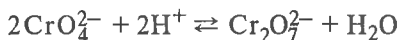
Элементы группы хрома — хром Cr, молибден Mo и вольфрам W — составляют побочную подгруппу VI группы. Во внешнем электронном слое атомов Cr и Mo содержится один электрон, атома W — два электрона, что обуславливает их металлические свойства. Максимальная степень окисления +6.

В своих соединениях хром проявляет преимущественно степени окисления +2, +3 и +6, из которых последние два состояния для него более характерны. Соединения хрома Cr<sup>+2</sup> наименее устойчивы, окисляются до соединений Cr<sup>+3</sup> и Cr<sup>+6</sup> под действием различных окислителей. Оксиды и гидроксиды Cr<sup>+2</sup> — основные, Cr<sup>+3</sup> — амфотерные, Cr<sup>+6</sup> — кислотные.

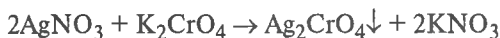
Хроматы и дихроматы широко используются в анализах различных препаратов, применяемых в ветеринарной медицине. Дихромат калия используется как индикатор, поскольку окраска его растворов зависит от pH среды. Растворы хроматов имеют желтую окраску, а дихроматов — оранжевую. Хроматы устойчивы в щелочных средах, а дихроматы — в кислотных. При добавлении щелочи дихроматы переходят в хроматы:



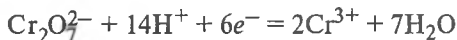
При добавлении кислоты хроматы снова переходят в дихроматы:



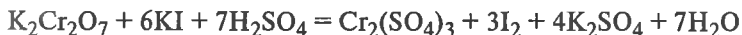
Хроматы идентифицируют по образованию красного осадка Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> в реакции с нитратом серебра:



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 раствором тиосульфата натрия.

Оксид хрома (VI)  $\text{CrO}_3$ , хромовая кислота  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  и ее соли чрезвычайно ядовиты. При попадании на пораненные участки кожи они могут вызвать глубокие язвы. Оксид хрома (VI) действует на почки, смертельная доза — 0,6 г. В медицинской практике используется как разъедающее средство. Разбавленные растворы  $\text{CrO}_3$  используются как фиксирующее средство для гистологических препаратов.

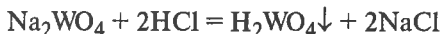
В связи с разнообразным применением соединений хрома имеется возможность отравления ими животных, поэтому они представляют интерес с точки зрения ветеринарии.

Молибден проявляет положительные степени окисления от +6 до +2, наиболее стойкие соединения молибдена в степени окисления +6. Важнейшие из них — соли молибденовой кислоты  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  (молибдаты) находят применение в анализе официнальных 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  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — аммониевая соль комплексной фосфорно-молибденовой 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 отравление жвачных молибденом. Чаще заболевает крупный рогатый скот, реже овцы. У крупного рогатого скота наблюдают расстройства пищеварения (поносы), истощение. У овец, особенно у ягнят, возникают тяжелые атаксические поражения нервной системы в форме атаксии и параличей конечностей. Лечат животных путем систематического введения в организм солей меди, которая является антагонистом молибдена, скармливанием животным аминокислоты метионина.

Соединения вольфрама очень схожи по своим свойствам с соединениями молибдена. Из них наибольшее значение для ветеринарии имеют вольфрамовая кислота  $\text{H}_2\text{WO}_4$  и ее соли. Из водных растворов действием соляной кислоты можно получить вольфрамовую кислоту:



Она выделяется в виде аморфного желтого осадка.

## 18.6. ПОДГРУППА МАРГАНЦА

Марганец, технеций и рений составляют побочную группу VII группы периодической системы. Во внешнем электронном слое атома 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. Низшие оксиды  $MnO$  проявляют основные свойства, с повышением степени окисления основные свойства ослабевают, а кислотные усиливаются: оксид марганца (IV)  $MnO_2$  — амфотерный, гидроксид марганца (VI) и оксид  $Mn_2O_7$  — 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 марганца 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. Морским свинкам вводили смертельные дозы столбнячных и дизентерийных бактерий. Если после этого вводилась только противостолбнячная и противодизентерийная сыворотка, то животным она уже не помогала. Введение же одновременно сыворотки и хлорида марганца (II) излечивало морских свинок. Внутривенным вливанием раствора сульфата марганца (II) удается спасти укушенных каракуртом — ядовитейшим из среднеазиатских пауков.

Из многочисленных соединений марганца для ветеринарии имеют значение соли марганцовой кислоты  $HMnO_4$ , или перманганаты.

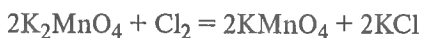
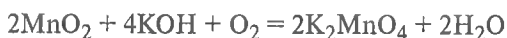
Калия перманганат  $KMnO_4$  (Kalii permanganas; ФХ) — антисептическое средство. Представляет собой темно- или красно-фиолетовые кристаллы либо мелкий кристаллический порошок. Растворим в воде.

Перманганат калия несовместим с иодом, металлической ртутью, многими алкалоидами. Обладает вяжущим и дезодорирующим дейст-

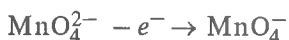
вием. Наружно применяют (0,1—1%-е растворы) при стоматитах, фарингитах, проктитах, вагинитах и эндометритах, при трихомонозе крупного рогатого скота (путем спринцевания). Внутри назначают 1—3%-е растворы как противоядие при отравлении фосфором, морфином; 0,1—2%-е растворы при остром гастроэнтерите; 0,02%-й раствор дают больной птице при алиментарном гастрите птиц (кутикулите).

Перманганат калия оказывает коагулирующее действие на белки, используется как кровоостанавливающее средство местного действия. Для промывания ран, полоскания горла, в гинекологической практике применяются 0,01—0,5%-е растворы; при ожогах кожи используются 2—5%-е растворы — кожа подсушивается и пузырь не образуется; 0,1—0,2%-м раствором промывают ротовую полость в случаях поражения ее при отравлениях соединениями ртути (меркуриализме). Хранят в хорошо закупоренных банках или в запаянных жестянках.

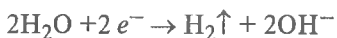
Сырьем для получения соединений марганца, в том числе и  $\text{KMnO}_4$ , служит природный минерал пиролюзит  $\text{MnO}_2$ . При сплавлении  $\text{MnO}_2$  со щелочами в присутствии окислителей образуются манганаты — соединения темно-зеленого цвета, в которых степень окисления марганца равна +6. При действии на манганаты сильных окислителей ( $\text{Cl}_2$  и др.) марганец подвергается дальнейшему окислению до перманганата калия, где степень окисления марганца равна +7:



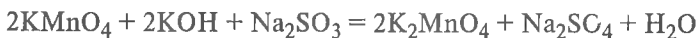
В промышленности  $\text{KMnO}_4$  получают также электролизом концентрированного раствора  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ . На аноде протекает процесс окисления манганат-ионов  $\text{MnO}_4^{2-}$  до ионов  $\text{MnO}_4^-$ :



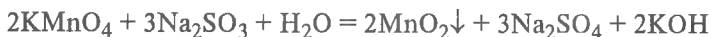
на катоде выделяется водород:



Перманганат калия — сильный окислитель, степень восстановления его зависит от pH среды. В сильнощелочной среде  $\text{KMnO}_4$  восстанавливается до соли марганца (VI), при этом фиолетово-красная окраска раствора переходит в темно-зеленую:

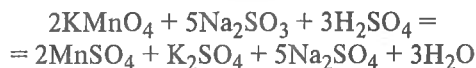


В нейтральной среде  $\text{KMnO}_4$  восстанавливается до оксида марганца (IV), выпадающего в осадок бурого цвета:





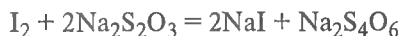
В кислой среде происходит восстановление  $\text{KMnO}_4$  до марганца (II), при этом раствор  $\text{KMnO}_4$  обесцвечивается:



Подлинность препарата  $\text{KMnO}_4$  подтверждается реакцией с пероксидом водорода в среде разбавленной серной кислоты:



В качестве официального (ФХ) метода количественного определения калия перманганата в препарате используется иодометрический метод (окисление иодида калия до свободного иода):



В препарате должно быть не менее 99,0 %  $\text{KMnO}_4$ .

### Заключение

Из проведенного обзора свойств, биологической роли и применения в ветеринарии соединений неорганической природы следует, что в ветеринарной практике используются их самые разнообразные свойства, в том числе такие, которые на первый взгляд не имеют никакого отношения к ветеринарной медицине, например низкая температура кипения азота или нерастворимость сульфата бария.

Фармакопея предъявляет определенные требования к чистоте препаратов, особенно тех, которые принимаются внутрь или вводятся подкожно. Вместе с тем среда обитания животных содержит спектр веществ, часть из которых перерабатывается и усваивается живым организмом в комплексном виде. Следовательно, можно ожидать, что наиболее эффективными могут быть лекарственные препараты, представляющие собой смесь веществ. Такие лекарственные смеси называются *комбинированными химиотерапевтическими препаратами*. К подобным препаратам относится, например, кальция борглюконат — прозрачный водный раствор кальция глюконата, натрия бората и борной кислоты. Состав этой жидкости подобран таким образом, что препарат пригоден для подкожной инъекции.

При комбинировании препаратов может возникнуть либо взаимное усиление их действия, либо ослабление, либо ничего не изменится. Исходя из этого, различают индифферентное, аддитивное, синергидное и антагонистическое взаимодействия составляющих препарата. Для достижения синергидного эффекта, позволяющего уменьшить дозы препарата, а следовательно и затраты на лечение, при комбинировании химиотерапевтических средств, в том числе и неорганического происхождения, могут быть полезными знания свойств отдельных компонентов.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Балткайс Я. Я., Фатеев В. А.* Взаимодействие лекарственных веществ (фармакотерапевтические аспекты). — М.: Медицина, 1991. — 304 с.
- Биохимическая фармакология* / Под ред. П. В. Сергеева. — М.: Высшая школа, 1982. — 343 с.
- Ветеринарные препараты: Справочник* / Под ред. А. Д. Третьякова. — М.: Агропромиздат, 1988. — 319 с.
- Ветеринарный энциклопедический словарь*. — М.: Сов. Энциклопедия, 1981. — 639 с.
- Глинка Н. Л.* Общая химия. — Л.: Химия, 1988. — 702 с.
- Голиков С. Н., Сонецкий И. В., Тиунов Л. А.* Общие механизмы токсического действия. — Л.: Медицина, Ленингр. отд., 1986. — 279 с.
- Государственная фармакопея СССР*. — М.: Медицина, 1968. — Изд. X. 1080 с.; 1987. — Изд. XI. Вып. 1. 336 с.; 1989. — Изд. XI. Вып. 2. 400 с.
- Дюга Г., Пенни К.* Биоорганическая химия: Химические подходы к механизму действия ферментов / Пер. с англ. Под ред. Ю. А. Овчинникова. — М.: Мир, 1983. — 512 с.
- Кантор Ч., Шиммел П.* Биофизическая химия. В 3-х т. / Пер. с англ. — М.: Мир, 1984. — Т.1, 336 с.; Т.2, 496 с.; 1985. — Т.3, 536 с.
- Карапетьянци М. Х.* Химическая термодинамика. — М.: Химия, 1975. — 584 с.
- Лекарственные средства: свойства, применение, противопоказания: Справочник* / Под ред. М. А. Ключева. — Петрозаводск: БНП, 1993. — 570 с.
- Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1989. — 446 с.
- Машковский М. Д.* Лекарственные средства. — М.: Медицина, 1993. — Т. I, 543 с.; Т. II, 527 с.
- Мелентьева Г. А.* Фармацевтическая химия. — М.: Медицина, 1976. — Т.1, 480 с.
- Мецлер Д.* Биохимия. — М.: Мир, 1980. — Т.1, 408 с.; Т.2, 608 с.; Т.3, 488 с.
- Неорганическая биохимия* / Ред. Г. Эйхгорн. — М.: Мир, 1978. — Т.1, 712 с.; Т. 2, 736 с.
- Поллинг Л.* Общая химия. — М.: Мир, 1974. — 648 с.
- Ремис Г.* Курс неорганической химии. — М.: Мир, 1972. — Т.1. 824 с.; 1974. — Т. 2. 776 с.
- Соколов В. Д., Ноздрин Г. А., Рыбаков Ю. Н.* Лекарственные средства, применяемые в ветеринарной практике: Справочник. — Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1992. — 269 с.
- Справочная книга по ветеринарной токсикологии пестицидов*. — М.: Колос, 1976. — 272 с.
- Фармакология* / Под ред. проф. В. Д. Соколова. — М.: Колос, 2000. — 575 с.
- Харкевич Д. А.* Фармакология. — М.: ГЭОТАР медицина, 2000. — 661 с.
- Хомченко Г. П., Цитович И. К.* Неорганическая химия. — М.: Высшая школа, 1987. — 463 с.
- Цитович И. К.* Курс аналитической химии. — М.: Высшая школа, 1994. — 495 с.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Antidotum  
  arsenici, 152  
  metallorum, 153
- Азот, 138  
  закись, 142  
  оксиды, 142, 143
- Активность, 70
- Алюминий, 177  
  ацетат, 178  
  гидроксид, 178  
  жидкость Бурова, 178  
  квасцы, 178  
  препараты, 178
- Амальгама, 206
- Аммиак, 139
- Ангидрит, 194
- Английская соль, 193
- Анион, 69
- Антифебрин, 221, 223
- Апатит, 194
- Апоморфин, 152, 174
- Астат, 97
- Атом, 5  
  изотопы, 5  
  масса, 6  
  нуклиды, 15  
  потенциал ионизации, 20  
  сродство к электрону, 20  
  электроотрицательность, 20  
  ядро, 15
- Барий, 198  
  сульфат, 199  
  токсичность, 198
- Бериллий, 185, 186
- Бериллаты, 186
- Бериллиоз, 186
- Берлинская лазурь, 105
- Бертолетова соль, 115
- Бертоллиды, 7
- Бор, 179  
  бораты, 183
- Бром, 97  
  бромиды, 101  
  препараты, 101  
  Бура, 183
- Валентность, 7
- Ванадий, 256
- Вещество, 5  
  неорганическое, 5  
  органическое, 5  
  простое, 5
- Висмут, 161  
  нитрат основной, 161  
  препараты, 161
- Вода, 225  
  в организме, 230  
  дистиллированная, 227  
  примеси, 227  
  для инъекций, 227  
  жавелевая, 118  
  лабарракова, 118  
  природная, 226  
  тяжелая, 226
- Водород, 220  
  оксид, 225  
  пероксид, 221
- Воздух, 120
- Вольфрам, 257
- Восстановитель, 90
- Галлий, 178
- Гафний, 256
- Германий, 170
- Гидролиз, 79, 80, 81
- Гидроперит, 225
- Гипс, 197
- Глауберова соль, 124
- Давление  
  пара, 64  
  парциальное газа, 67
- Дальтон, 6
- Дальтониды, 7
- Двойственность окислительно-восстановительная, 91
- Диссоциация

- воды, 76
- гидроксидов, 74
- комплексных соединений, 88
- слабого электролита, 71
- степень, 69, 71
- электролитическая, 69
- Диффузия, 62
- Доломит, 188, 194
- Железо**
  - восстановленное, 248
  - железа (III) обнаружение, 247
  - негемное, 247
  - неофициальные препараты, 249
- Жидкие кристаллы, 57
- Жидкость *Дакена* и *Карреля*, 113
- Закон**
  - Вант-Гоффа*, 64
  - Генри*, 67
  - Гесса*, 34
  - Гесса* следствие, 34
  - действия масс
    - кинетический, 45
  - Мозли*, 15
  - Оствальда*, 72
  - Рауля*, 64
  - термодинамики второй, 37
  - термодинамики первый, 36
  - термодинамики третий, 39
  - эквивалентов, 10
- Золото, 220, 239
- Известняк, 188, 194, 197
- Известь
  - белильная, 113
  - гашеная, 198
  - едкая, 198
  - негашеная, 198
  - пушонка, 198
  - хлорная, 198
- Ингибирование, 52
- Ингибитор, 52
- Индий, 177
- Иод, 108
  - иодиды, 101
  - получение, 111
  - препараты, 109
- Ион, 69
  - одноименные, 73
  - связывающие, 73
- Кадмий, 205
- Каиод, 103
- Калий, 231, 232, 233
  - арсенит, 158
  - ацетат, 236
  - гидроксид, 237
  - иодид, 104
  - карбонат, 170
  - перманганат, 259
  - сульфат, 135
  - сульфид, 127
  - хлорат, 115
  - хлорид, 235
- Каломель, 218
- Кальцийодиод, 103
- Кальций, 193, 194
  - гидроксид, 198
  - карбонат осажденный, 196
  - оксид, 194
  - сульфат жженный, 197
  - хлорид, 194
- Каолин, 170
- Катализ, 52
- Катализатор, 52
- Катион, 69
- Кислород, 116, 117
  - в воде, 120
  - в воздухе, 120
  - получение, 118
- Кислота
  - борная, 180
  - синильная, 148
  - угольная, 167
  - фосфорная, 150
  - хлорноватистая, 114
  - хлороводородная, 99
- Кобальт, 249
  - препараты, 251
- Константа
  - воды, 77
  - гидролиза, 81, 82
  - нестойкости, 88
  - равновесия, 50, 82
  - скорости реакции, 45, 53
- Концентрация, 45, 58, 59, 63, 74, 77, 82
  - доля, процент, 60, 61
  - молярность, 61
  - молярность, 61
  - нормальность, 61
  - титр, 61, 62
  - титрование, 62
- Коэффициент
  - активности, 70
  - изотонический *Вант-Гоффа*, 71
  - растворимости, 59
- Кремний, 164, 170
  - в организме, 170
- Кристаллизация, 55
- Кристаллологидрат, 58
- Кристаллы, 56
- Куркумин, 181
- Лизуха, 255
- Литий, 220, 221
  - карбонат, 233
  - препараты, 231
- Ляпис, 242

- Магnezит, 188, 193  
 Магний, 185, 187  
     горькая соль, 193  
     карбонат основной, 191  
     магнезиальный цемент, 187  
     оксид, 188  
     пергидроль, 190  
     пероксид, 190  
     силикат, 172  
     сульфат, 192  
     трисиликат, 171  
     эпсомит, 193  
 Марганец, 254  
 Медь, 220, 237  
     карбонат основной, 242  
     оксиды, 238  
     сульфат, 240  
 Мел, 188, 194  
 Метод  
     полуреакций, 93  
     электронного баланса, 92  
 Механизм  
     донорно-акцепторный, 21  
     обменный, 25  
 Микроэлементы, 254  
 Минеральные вещества, 230  
 Молекула, 5  
 Молекулярность реакции, 46  
 Молибден, 254  
 Моль, 6  
 Мрамор, 194  
 Мышьяк, 151  
     белый, 174  
     обнаружение, 156  
     оксиды, 157  
     подлинность, 154, 155  
     противоядия, 153  
     свойства, 153  
     яд, 152  
 Надкислоты, 224  
 Натрий, 220, 231  
     амальгама, 206  
     гидрокарбонат, 168  
     гидроксид, 237  
     гидрофосфат, 151  
     глауберова соль, 124, 132  
     иодид, 102  
     карбонат, 169  
     нитрит, 145  
     селенит, 136  
     сульфат, 134  
     тетраборат, 183  
     тетратионат, 134  
     тиосульфат, 132  
     хлорид, 233  
 Нашатырно-анисовые капли, 140  
 Неравенство Клаузиуса, 38  
 Нesslera реактив, 207  
 Никель, 252  
 Ниобий, 256  
 Нитраты, 147  
 Нитриты, 146  
 Озон  
     атмосферный, 123  
     свойства, 122  
 Озониды, 123  
 Окислитель, 90  
 Оксодимеркураммоний  
     иодид, 207  
 Олово, 164, 178  
     арсенат, 160  
 Орбиталь  
     атомная, 16  
     гибридная, 24  
     молекулярные, 25  
 Осмос, 63  
     в живой природе, 64  
 Парообразование, 37  
 Пергидроль, 221  
 Плавииковый шпат, 194  
 Плавление, 37  
     тройная точка, 55  
 Показатель  
     pH, pOH, pCl, 77  
     pPr, 75  
     концентрации, 77, 78  
 Полоний, 116  
 Порядок реакции, 46  
 Поташ, 170  
 Потенциал  
     диффузионный, 96  
     изобарно-изотермический, 40  
     изохорно-изотермический, 40  
 Правило  
     Вант-Гоффа, 47  
     Клечковского, 18  
     Хунда, 18  
 Принцип  
     Ле-Шателье, 52  
     Паули, 17  
 Процесс  
     адиабатный, 31  
     биохимический, 25  
     изобарный, 31  
     изотермический, 31  
     изохорный, 31  
     необратимый, 31  
     неравновесный, 31  
     обратимый, 31  
     равновесный, 31  
     самопроизвольный, 41, 62  
     экзотермический, 31  
     эндотермический, 31  
 Радиолиз, 222  
 Раствор, 57  
     коллигативные свойства, 62

- насыщенный, 59
- ненасыщенный, 60
- пересыщенный, 60
- Растворение, 58
- Растворимость, 59, 66
  - газов, 66, 67
  - произведение, 75
- Растворитель, 69
- Рвотный камень, 161
- Реакция
  - диспропорционирования, 91
  - необратимая, 49
  - обратимая, 49
  - окислительно-восстановительная, 90
  - скорость химической, 44, 45
  - сопряженная, 46
  - химическая, 5, 6
  - экзотермическая, 31
  - эндотермическая, 31, 51
- Ртуть, 185, 205
  - амидохлорид, 215
  - иодиды, 218
  - оксиды, 212
  - оксицианид, 216
  - противоядия, 211
  - хлориды, 213, 214, 218
  - цианиды, 218
  - яд, 210
- Рубидий, 220
- Свинец, 173
  - ацетат, 176
  - в медицине, 173
  - оксиды, 174
  - пластырь, 175
  - уксус, 174
  - яд, 21
- Связь
  - водородная, 28
  - ионная, 26
  - ковалентная, 21
  - ковалентная разновидности, 22
  - металлическая, 27
- Селен, 116, 135
  - препараты, 136
  - яд, 136
- Селенаты, 137
- Селитры, 147
- Сера, 116, 124
  - жидкость *Вакенродера*, 130
  - коллоидная, 130
  - осажденная, 129
  - очищенная, 129
  - суспензия, 130
- Серебро, 220, 237
  - неофициальные препараты, 244
  - нитрат, 242
  - оксид, 244
- Силикаты, 188, 246
- Синергидный эффект, 261
- Система
  - буферная, 78
  - гетерогенная, 30
  - гомогенная, 30
  - дисперсные, 59
  - компоненты, 29
  - термодинамическая, 29
  - термодинамическая неравновесная, 39, 44
  - химическая, 44
- Скандий, 255
- Сода
  - кальцинированная, 168
  - питьевая, 168
- Соединение
  - комплексное, 84
  - макроэргическое, 150
- Сонолиз, 222
- Спирт
  - нашатырный, 140
- Степень окисления, 7
- Стронций, 185
- Сулема, 206, 213
- Сульсен, 137
- Сурьма, 138, 160
- Сульфиды, 161
- Таллий, 177
- Тальк, 172
- Тантал, 256
- Теллур, 116
- Тенарова синь, 179
- Теория
  - активных столкновений, 48
  - Вернера, 84
  - активированного комплекса, 48
- Теплота
  - образования, 34
  - сгорания, 34
- Термодинамическая
  - вероятность, 39
  - обратимость, 31
  - параметры, 30
- Термохимия, 33
- Титан, 256
- Титрование, 62
- Трилон Б, 190, 196
- Углерод, 164
  - гидрокарбонаты, 168
  - диоксид, 165
  - карбонаты, 168
  - оксид, 165
- Уголь, 165
  - активированный, 166
- Унитиол, 127
- Уравнение
  - Аррениуса*, 48
  - Клапейрона—Клаузиуса*, 51
  - Менделеева—Клапейрона*, 55

*Нернста*, 95  
термохимическое, 33  
*Шредингера*, 16

**Фактор**  
энтальпийный, 42  
энтропийный, 42

**Флюороз**, 108

**Формула де Бройля**, 16

**Фосфор**, 149

**Фосфаты**, 151

**Фосфорит**, 194

**Франций**, 220

**Фтор**, 97

**Фториды**, 107

**Химическая**  
кинетика, 44  
номенклатура, 8  
равновесие, 49

**Химия**, 5  
неорганическая, 6  
органическая, 6

**Хлор**, 97  
активный, 112  
гипохлориты, 112

**Хлориды**, 106

**Хром**, 257

**Цезий**, 220

**Цианиды**, 148

**Цинк**, 185, 201  
оксид, 202  
сульфат, 204

**Цирконий**, 256

**Число**

*Авогадро*, 6  
главное, 16  
магнитное, 17  
окислительное, 7  
орбитальное, 17  
спиновое, 17

**Эквивалент**, 10

восстановителя, 13  
кислоты, 12  
окислителя, 10  
оксида, 11  
основания, 12  
соли, 12  
элемента, 11

**Эквивалентный объем**, 13

**Электролит**, 68  
сильный, 70  
слабый, 69

**Элемент химический**, 5

**Энергия**

внутренняя, 31  
свободная *Гельмгольца*, 40  
свободная *Гиббса*, 40  
связи, 22

**Энтальпия**, 30

**Энтропия**, 30

**Эффект тепловой**, 33

**Яды и противоядия**, 253

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	3
<b>РАЗДЕЛ I. ОСНОВЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ .....</b>	<b>5</b>
<b>Глава 1. Основные понятия и законы. Основы химической номенклатуры .....</b>	<b>5</b>
1.1. Предмет химии. Химические вещества .....	5
1.2. Основные понятия и законы в химии .....	6
1.3. Валентность и степень окисления элементов .....	7
1.4. Основы химической номенклатуры .....	8
1.5. Закон эквивалентов. Эквивалентные массы химических элементов и соединений. ....	10
<b>Глава 2. Строение атома. Периодический закон Д. И. Менделеева .....</b>	<b>14</b>
2.1. Периодический закон и периодическая система Д. И. Менделеева .....	14
2.2. Развитие представлений о строении атома .....	15
2.3. Квантовые числа. Принцип Паули .....	16
2.4. Порядок заполнения электронных оболочек атомов .....	18
2.5. Строение атома и периодичность свойств элементов .....	18
2.6. Характеристики реакционной способности атома .....	20
<b>Глава 3. Химическая связь .....</b>	<b>21</b>
3.1. Природа химической связи. Типы химической связи. ....	21
3.2. Ковалентная связь .....	21
3.2.1. Метод валентных связей .....	21
3.2.2. Ковалентные $\sigma$ - и $\pi$ -связи. ....	23
3.2.3. Гибридизация атомных орбиталей .....	24
3.2.4. Механизмы образования ковалентной связи .....	25
3.2.5. Метод молекулярных орбиталей .....	25
3.3. Ионная связь .....	26
3.3.1. Поляризация ионов .....	26
3.3.2. Биологическая роль ионов .....	27
3.4. Металлическая связь .....	27
3.5. Водородная связь и межмолекулярные взаимодействия .....	28
<b>Глава 4. Химическая термодинамика .....</b>	<b>29</b>
4.1. Предмет химической термодинамики .....	29
4.2. Термодинамические системы .....	29
4.3. Термодинамические параметры .....	30
4.4. Термодинамические процессы .....	31
4.5. Энергетические величины .....	31



4.6. Термохимия	33
4.6.1. Тепловой эффект реакции	33
4.6.2. Закон Гесса	34
4.7. Законы термодинамики	36
4.7.1. Первый закон термодинамики	36
4.7.2. Второй закон термодинамики	37
4.7.3. Третий закон термодинамики	39
4.8. Термодинамические потенциалы	40
4.9. Направленность химических процессов	41
<b>Глава 5. Химическая кинетика. Химические и фазовые равновесия</b>	<b>44</b>
5.1. Предмет химической кинетики	44
5.2. Скорость химических реакций. Закон действия масс	44
5.3. Зависимость скорости реакции от температуры	47
5.4. Химическое равновесие	49
5.5. Фазовые равновесия	51
5.6. Смещение равновесий	52
5.7. Катализ и катализаторы	52
<b>Глава 6. Агрегатные состояния вещества. Общие сведения о растворах. Растворы неэлектролитов</b>	<b>55</b>
6.1. Агрегатные состояния вещества	55
6.2. Понятие о растворах	57
6.3. Растворы и дисперсные системы	58
6.4. Типы растворов	59
6.5. Способы выражения состава раствора	60
6.6. Растворы неэлектролитов	62
6.6.1. Явление осмоса	62
6.6.2. Давление пара над растворами неэлектролитов	64
6.6.3. Кипение и замерзание растворов неэлектролитов	65
6.7. Растворимость газов в жидкостях	66
<b>Глава 7. Растворы электролитов</b>	<b>68</b>
7.1. Особенности свойств растворов электролитов	68
7.2. Теории электролитической диссоциации	69
7.3. Классификация электролитов	69
7.4. Связи между изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа и степенью диссоциации	71
7.5. Электролитическая диссоциация слабых электролитов	71
7.6. Произведение растворимости электролитов	75
7.7. Диссоциация воды	76
7.8. Гидролиз солей	79
<b>Глава 8. Комплексные соединения</b>	<b>84</b>
8.1. Строение комплексных соединений	84
8.2. Классификация комплексных соединений	86
8.3. Диссоциация комплексных соединений	88
8.4. Биологическая роль комплексных соединений	89
<b>Глава 9. Окислительно-восстановительные реакции</b>	<b>90</b>
9.1. Окислительные и восстановительные процессы	90
9.2. Важнейшие окислители и восстановители	90

9.3. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. . . . .	92
9.3.1. Метод электронного баланса . . . . .	92
9.3.2. Метод электронно-ионного баланса. . . . .	93
9.4. Направление реакций окисления и восстановления. . . . .	95
<b>РАЗДЕЛ II. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ . . . . .</b>	<b>97</b>
<b>Глава 10. Галогены. . . . .</b>	<b>97</b>
10.1. Соединения галогенов с отрицательной степенью окисления. . . . .	98
10.1.1. Галогеноводороды . . . . .	98
10.1.2. Соединения галогенов с металлами (галогениды) . . . . .	101
10.2. Свободные галогены. Иод и его препараты . . . . .	108
10.3. Соединения галогенов с положительной степенью окисления. . . . .	112
10.3.1. Соли хлорноватистой кислоты (гипохлориты) . . . . .	112
10.3.2. Соли хлорноватой кислоты (хлораты) . . . . .	115
<b>Глава 11. p-Элементы VI группы . . . . .</b>	<b>116</b>
11.1. Кислород и его соединения . . . . .	116
11.2. Сера и ее соединения . . . . .	124
11.3. Селен и его соединения . . . . .	135
<b>Глава 12. p-Элементы V группы . . . . .</b>	<b>138</b>
12.1. Азот и его соединения. . . . .	138
12.2. Фосфор и его соединения. . . . .	149
12.3. Мышьяк и его соединения. . . . .	151
12.4. Сурьма и ее соединения . . . . .	160
12.5. Висмут и его соединения . . . . .	161
<b>Глава 13. p-Элементы IV группы . . . . .</b>	<b>164</b>
13.1. Углерод и его соединения. . . . .	164
13.2. Соединения кремния и германия. . . . .	170
13.3. Соединения олова . . . . .	172
13.4. Свинец и его соединения . . . . .	173
<b>Глава 14. p-Элементы III группы . . . . .</b>	<b>177</b>
14.1. Препараты алюминия . . . . .	178
14.2. Бор и его соединения . . . . .	179
<b>Глава 15. Элементы II группы . . . . .</b>	<b>185</b>
15.1. Соединения бериллия. . . . .	186
15.2. Магний и его соединения. . . . .	187
15.3. Кальций и его соединения . . . . .	193
15.4. Барий и его соединения . . . . .	198
15.5. Цинк и его соединения. . . . .	201
15.6. Кадмий и его соединения. . . . .	205
15.7. Ртуть и ее соединения . . . . .	205
<b>Глава 16. Водород и элементы I группы. . . . .</b>	<b>220</b>
16.1. Пероксид водорода . . . . .	221
16.2. Оксид водорода (вода) . . . . .	225

16.3. Минеральные вещества в организме животных .....	230
16.4. Препараты лития, калия и натрия .....	231
16.5. Соединения меди и серебра .....	237
<b>Глава 17. Металлы VIII группы .....</b>	<b>246</b>
17.1. Соединения железа .....	246
17.2. Соединения кобальта .....	249
17.3. Никель и его соединения .....	252
17.4. Антидоты .....	252
<b>Глава 18. d-Элементы III—VII групп .....</b>	<b>254</b>
18.1. Микроэлементы .....	254
18.2. Подгруппа скандия .....	255
18.3. Подгруппа титана .....	256
18.4. Подгруппа ванадия .....	256
18.5. Подгруппа хрома .....	257
18.6. Подгруппа марганца .....	259
Заключение .....	261
Рекомендуемая литература .....	262
Предметный указатель .....	263