

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА  
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ  
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**И. Б. Бутылина, Д. Т. Кожич, С. В. Слонская**

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

*Рекомендовано Учебно-методическим объединением  
по аграрному техническому образованию  
в качестве учебно-методического пособия для студентов  
учреждений высшего образования по специальностям:  
1-74 06 01 Техническое обеспечение процессов хранения  
и переработки сельскохозяйственной продукции,  
1-74 06 07 Управление охраной труда в сельском хозяйстве*

Минск  
БГАТУ  
2015

УДК 54(07)  
ББК 24я7  
Б93

Рецензенты:  
кафедра химии Учреждения образования  
«Белорусский государственный педагогический университет  
имени Максима Танка»;  
профессор кафедры физической и коллоидной химии  
Учреждения образования  
«Белорусский государственный технологический университет»,  
доктор химических наук, профессор Л. А. Башкиров

**Бутылина, И. Б.**  
Б93 Физико-химические и токсические свойства веществ. Лабораторный практикум : учебно-методическое пособие / И. Б. Бутылина, Д. Т. Кожич, С. В. Слонская. – Минск : БГАТУ, 2015. – 172 с.  
ISBN 978-985-519-713-4.

Содержит описание лабораторных работ по физико-химическим и токсическим свойствам веществ. Включает теоретическую часть, методики выполнения лабораторных работ, разноуровневые контрольные задания.

Для студентов учреждений высшего образования по специальностям: 1-74 06 01 Техническое обеспечение процессов хранения и переработки сельскохозяйственной продукции; 1-74 06 07 Управление охраной труда в сельском хозяйстве.

УДК 54(07)  
ББК 24я7

ISBN 978-985-519-713-4

© БГАТУ, 2015

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Модуль 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ I–VII ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ.....	11
Лабораторная работа № 1.1 Физико-химические и токсические свойства германия, олова, свинца и их соединений.....	12
Лабораторная работа № 1.2 Физико-химические и токсические свойства цинка, ртути и их соединений.....	28
Лабораторная работа № 1.3 Физико-химические и токсические свойства меди и ее соединений.....	44
Лабораторная работа № 1.4 Физико-химические и токсические свойства марганца и его соединений.....	56
Лабораторная работа № 1.5 Физико-химические и токсические свойства железа, кобальта, никеля и их соединений.....	70
Лабораторная работа № 1.6 Физико-химические и токсические свойства хрома и его соединений.....	89
Модуль 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	102
Лабораторная работа № 2.1 Физико-химические и токсические свойства спиртов и простых эфиров.....	103
Лабораторная работа № 2.2 Физико-химические и токсические свойства альдегидов и кетонов.....	123
Лабораторная работа № 2.3 Физико-химические и токсические свойства карбоновых кислот и их производных.....	138
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	157

## ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Физико-химические и токсические свойства веществ» охватывает изучение основных свойств различных органических и неорганических веществ, способов их получения.

Цель дисциплины – формирование у студентов системы знаний, умений и профессиональных компетенций по физико-химическим и токсическим свойствам основных классов неорганических и органических веществ, наиболее широко применяемых в сельском хозяйстве.

Задача дисциплины – приобретение студентами навыков по физико-химическим и токсическим свойствам, аналитическим методам исследований веществ и умение оценивать возможные экологические риски в результате их применения.

Подготовка специалиста в рамках изучения дисциплины позволит сформировать у студентов следующие компетенции:

*академические:* владеть исследовательскими навыками, уметь работать самостоятельно;

*социально-личностные:* уметь работать в команде;

*профессиональные:* выявлять естественнонаучную сущность проблем, возникающую в ходе профессиональной деятельности, привлекать для их решения соответствующий физико-математический аппарат.

Указанные компетенции развиваются посредством:

– использования современных педагогических методик и технологий, способствующих самостоятельному поиску студентами знаний и освоению опыта решения разнообразных задач, в частности, модульной технологии обучения;

– применения средств диагностики формируемых компетенций (тесты, разноуровневые задания и др.);

– использования современных информационных технологий для сопровождения учебного процесса;

– реализации управляемой самостоятельной работы студентов.

В соответствии с учебным планом дисциплина «Физико-химические и токсические свойства веществ» преподается после дисциплины «Химия» и является логическим продолжением основ теоретической химии, полученных в данном курсе.

Заключительной стадией изучения дисциплины является выполнение зачетного задания, которое позволит применить полученные

знания при решении поставленной исследовательской или учебно-методической задачи.

В результате изучения дисциплины студент должен:

**знать:**

- основные физико-химические и токсические свойства неорганических и органических веществ, применяемых в сельском хозяйстве;
- новейшие достижения в теоретических основах методов их получения и практического применения;

**уметь:**

- применять знания по физико-химическим и токсическим свойствам веществ для решения практических задач в инженерной деятельности.

**владеть:**

- физико-химическими методами исследований в практической деятельности;
- навыками грамотного и безопасного обращения с токсическими веществами.

Для усвоения дисциплины «Физико-химические и токсические свойства веществ» потребуются знания, приобретенные студентами при изучении дисциплины «Химия». Знания, полученные при изучении дисциплины «Физико-химические и токсические свойства веществ», потребуются выпускникам-инженерам в будущей профессиональной деятельности.

В настоящее время одной из актуальнейших проблем является ухудшение здоровья населения в связи с различными вредными факторами окружающей среды. Осложнение экологической обстановки приводит к увеличению суммарной токсикогенной нагрузки на человека. Одним из наиболее неблагоприятных факторов является загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами. Важнейшими в токсикологическом отношении «металлическими ядами» являются соединения Ba, Cd, Mn, Cu, Hg, Pb, Ag, Tl, Cr, Zn, которые, попадая в организм человека, вызывают отравления.

Негативное действие «металлических ядов» на организм человека проявляется в их выраженном нейротоксическом действии. Токсичность объясняется тем, что в организме они связываются с функциональными группами белков, аминокислот, пептидов и других жизненно важных веществ, в результате чего нарушаются нормальные функции клеток тканей. Образующиеся в организме

комплексы металлов очень прочные, поэтому изолировать металлы и обнаружить их невозможно без предварительного разрушения органического вещества, с которым они связаны. Согласно другой точке зрения все металлы необходимы для жизнедеятельности, но в определенных количествах. Эта точка зрения выражается формулой: «Все вещества токсичны, но отсутствие веществ также вредно».

По воздействию на организм человека металлы классифицируют следующим образом:

1) металлы, необходимые человеку и животным при питании (Co, Cu, Cr, Ge, Fe, Mn, Mo, Ni, Se, Si, V, Zn).

2) металлы, имеющие токсические свойства (As, Be, Cd, Cu, Co, Cr, Hg, Mo, Ni, Pb, Pd, Se, Sn, Ti, V, Zn).

При этом следует отметить, что 8 из перечисленных элементов отнесено к обеим группам.

Токсические металлы в низких дозах не оказывают вредного действия и не несут биологических функций, однако в высоких дозах оказывают токсическое действие. Тем не менее, существуют металлы, которые проявляют сильно выраженные токсикологические свойства при самых низких концентрациях и не выполняют какой-либо полезной биологической функции. К таким токсичным элементам относят ртуть, кадмий, свинец, мышьяк.

### ***Требования, предъявляемые к выполнению лабораторной работы***

Успешное усвоение материала, предусмотренного рабочей программой, возможно только в результате систематической работы студента над каждой темой: изучение теоретического материала, его применение при решении задач и выполнении лабораторных работ.

*К лабораторной работе студент должен:*

1) изучить программный теоретический материал по данной теме, пользуясь учебником, конспектом лекций, методическими пособиями или указаниями;

2) уметь решать типовые задачи по данной теме;

3) выполнить задание предлабораторного контроля и получить допуск к выполнению лабораторной работы.

После этого студент может приступить к выполнению лабораторной работы. В тетради для лабораторных работ необходимо оформить соответствующий отчет по лабораторной работе.

*Отчет по лабораторной работе должен включать:*

- 1) название лабораторной работы и дату выполнения;
- 2) цель работы;
- 3) решенную задачу предлабораторного контроля;
- 4) теоретическую часть (краткие ответы на контрольные вопросы к лабораторной работе);
- 5) экспериментальную часть (наименование опыта; краткое описание хода опыта и наблюдений с обязательными ответами на вопросы, имеющиеся в тексте лабораторной работы;
- 6) рисунок прибора или схему;
- 7) уравнения реакций;
- 8) выводы.

После окончания лабораторной работы студент приводит в порядок рабочее место. По каждой выполненной работе студент сдает зачет. При этом он предъявляет преподавателю свою тетрадь с полностью оформленным отчетом по лабораторной работе. При сдаче зачета студент должен хорошо разбираться в теоретических вопросах, относящихся к выполняемой работе, ясно излагать условия опыта, описывать наблюдавшиеся явления, уметь составлять молекулярные, ионные уравнения протекавших реакций, делать соответствующие выводы.

### ***Правила работы в химической лаборатории***

1. Работайте аккуратно, без лишней торопливости; соблюдайте в лаборатории тишину.
2. Работайте всегда на одном и том же месте (желательно, в халате).
3. Не загромождайте рабочее место портфелями, свертками, сумками и т. п. Для них в лаборатории отведены специальные столы.
4. Прежде чем приступить к работе по данной теме, тщательно изучите ее описание. Необходимые приборы и реактивы находятся на рабочем столе.
5. Внимательно наблюдайте за ходом опыта, отмечая и записывая каждую его особенность (выпадение и растворение осадков, изменение окраски, температуры и т. д.).
6. Расходуйте для осуществления химических реакций то количество реактивов, которое рекомендовано в указаниях по выполнению опыта, а если нет специальных указаний – минимальное.
7. Не уносите приборы, аппараты, реактивы общего пользования на свое рабочее место. Закрывайте склянки с реактивами

соответствующими пробками, не путайте их во избежание загрязнения реактивов.

8. Работы с вредными веществами проводите только в вытяжном шкафу. Концентрированные кислоты и щелочи наливайте осторожно в вытяжном шкафу; не уносите их на свои рабочие столы.

9. Если случайно прольете кислоту или щелочь, то быстро смойте их водой, а потом обратитесь к дежурному лаборанту и по его указанию приведите в надлежащий порядок свое рабочее место.

10. Не выливайте в раковину отработанные концентрированные кислоты и щелочи, а используйте для этого специально отведенную посуду, установленную в вытяжном шкафу. Отработанные металлы складировать в специальную емкость. Бумагу и остатки твердых веществ бросайте в урну.

11. При работе постоянно следите за тем, чтобы реактивы (особенно кислоты, щелочи) не попадали на лицо, руки, одежду.

12. В случае ожога (пламенем горелки или горячим предметом) обожженное место смочить раствором перманганата калия. Можно приложить ватку, смоченную жидкостью от ожога.

13. При разбавлении щелочей, кислот и тому подобных веществ, а также при мытье посуды с веществами, разъедающими кожу рук, обязательно надевайте резиновые перчатки.

14. В конце работы уберите рабочее место, выключите воду, электроприборы.

*Запрещается:*

1. Работать с включенными токоприемниками одному.
2. Вдыхать (нюхать) выделяющиеся газы, близко наклоняясь к сосуду. Если нужно понюхать газ, то следует сделать это осторожно, слегка направляя рукой поток воздуха к себе.
3. Принимать пищу в химической лаборатории.
4. Работать в химической лаборатории в неаккуратно застегнутой одежде, с неподбранными волосами.
5. Нагревать на открытом огне горючие жидкости.
6. При нагревании реактивов или жидкостей наклоняться над сосудом во избежание попадания брызг на лицо, одежду, обувь.
7. При нагревании жидкостей в колбе держать ее отверстием к себе или в сторону соседа.
8. Сливать горячие растворы в толстостенную посуду.

После прохождения инструктажа по технике безопасности каждый студент расписывается в специальном журнале по технике безопасности, который хранится на кафедре.

**Меры оказания первой помощи пострадавшим  
при несчастных случаях**

Таблица

Учебно-информационная модель изучения дисциплины

Для оказания первой помощи в лаборатории имеется аптечка, содержащая необходимые медикаменты и кровоостанавливающие средства.

*Порезы.* Наиболее распространенным видом травм являются порезы. При ранении стеклом необходимо убедиться, что в ране нет остатков стекла (если они есть, то аккуратно извлечь их из раны), удалить кровь с места пореза ватой или бинтом, смоченным в растворе перманганата калия или спирте, смазать кожу вокруг раны йодом, перевязать.

*Ожоги кислотами* (серная, азотная, и др.). Промыть ожог большим количеством воды, затем 5%-м раствором гидрокарбоната натрия (питьевая сода).

*Ожоги щелочами.* Промыть водой, затем 2%-м раствором уксусной или борной кислоты, смазать вазелином или 5%-м раствором перманганата калия, закрыть рану перевязочным материалом.

*Ожоги глаз.* При ожогах глаз кислотами хорошо промыть чистой водой или 2%-м раствором питьевой соды, при ожогах глаз щелочами промыть их водой, затем 1%-м раствором борной кислоты.

*Ожоги фенолом (карболовой кислотой).* Промыть место ожога спиртом.

*Отравления кислотами.* Прополоскать рот большим количеством воды или 5%-м раствором гидрокарбоната натрия. Пить молоко, суспензию оксида магния.

*Отравления щелочами.* Прополоскать рот большим количеством воды, затем 1%-м раствором уксусной или лимонной кислоты.

*Отравления аммиаком.* Необходимо выпить большое количество воды с добавлением уксуса или лимонного сока. Выпить яичный белок, молоко, растительное масло. Вывести пострадавшего на свежий воздух и предоставить ему покой.

*Отравления фенолом (карболовой кислотой).* Необходимо вызвать рвоту. Выпить большое количество воды. Выпивать суспензию оксида магния в воде через каждые 5 минут. Можно выпить разбавленный раствор перманганата калия.

Во всех случаях отравления необходимо вызвать врача!

Номер и название модуля	Общее количество аудиторных часов на модуль	В том числе				всего УСРС по модулю, ч
		Лекции, ч		лабор. зан., ч		
		часы по плану	в том числе УСРС	часы по плану	в том числе УСРС	
М 1. Физико-химические и токсические свойства соединений элементов I–VII групп Периодической системы	24	12	2	12	4	6
М 2. Физико-химические и токсические свойства органических соединений	12	6	1	6	1	2
Итого:	36	18	3	18	5	8

**Модуль 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ I–VII ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ**

Студент должен **знать:**

*а) понятия:* галогены, щелочные металлы, щелочноземельные элементы, аллотропия, купоросы, селитра, квасцы, окисление, восстановление, ПДК, микроэлементы, микроудобрения, токсичность;

*б) характеристику:* физико-химических и окислительно-восстановительных свойств элементов подгрупп периодической системы; основных способов получения веществ; особых свойств и токсического действия веществ;

*в) прогнозирование:* токсических свойств элементов и их соединений.

**уметь:**

- классифицировать неорганические вещества;
- составлять уравнения получения веществ и называть их;
- составлять конспект;
- осуществлять сравнительный анализ свойств элементов и их соединений для различных подгрупп Периодической системы химических элементов.

**формировать** базовые умения и компетенции.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕРМАНИЯ, ОЛОВА, СВИНЦА И ИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**Цель работы:**

- 1) закрепить теоретические знания о физико-химических и токсических свойствах металлов IV A подгруппы и их соединений;
- 2) исследовать свойства германия, олова, свинца и их соединений;
- 3) применить знания по общей химии и токсикологии для характеристики элементов и их соединений.

**Задачи предлабораторного контроля**

**I уровень**

Составьте уравнения реакций, необходимых для осуществления следующих цепочек превращений веществ, и расставьте в них коэффициенты:

1.  $\text{GeO}_2 \rightarrow \text{Ge} \rightarrow \text{Ge}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow \text{Ge}(\text{OH})_4$ .
2.  $\text{Ge} \rightarrow \text{GeO}_2 \rightarrow \text{Ge} \rightarrow \text{K}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6]$ .
3.  $\text{Pb} \rightarrow \text{PbO} \rightarrow \text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{PbO}_2$ .
4.  $\text{PbO} \rightarrow \text{Pb} \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{K}_2\text{PbO}_2$ .
5.  $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{PbO} \rightarrow \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .
6.  $\text{Pb} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{PbO}_2 \rightarrow \text{Ca}_2\text{PbO}_4$ .
7.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{PbO} \rightarrow \text{Pb} \rightarrow \text{Pb}(\text{HCO}_3)_2$ .
8.  $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .
9.  $\text{Pb}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{PbO}_2 \rightarrow \text{PbCl}_2$ .
10.  $\text{Sn} \rightarrow \text{SnO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{SnO}_3 \rightarrow \text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ .
11.  $\text{SnO}_2 \rightarrow \text{Sn} \rightarrow \text{SnCl}_2 \rightarrow \text{SnCl}_4$ .
12.  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{SnO} \rightarrow \text{SnSO}_4$ .
13.  $\text{Sn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{SnO} \rightarrow \text{SnCl}_2 \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ .
14.  $\text{Sn} \rightarrow \text{SnCl}_2 \rightarrow \text{SnCl}_4 \rightarrow \text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
15.  $\text{Sn} \rightarrow \text{SnO}_2 \rightarrow \text{Sn} \rightarrow \text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ .

**II уровень**

1. В 360 см<sup>3</sup> воды растворено 140 г хлорида олова. Плотность полученного раствора равна 1,14 г/см<sup>3</sup>. Рассчитайте: а) массовую долю (ω); б) молярную долю (χ); в) молярную концентрацию (С) полученного раствора.

2. Лучшим растворителем для олова является «царская водка». Напишите уравнение данной химической реакции и расставьте

коэффициенты, используя метод электронного баланса, определите окислитель и восстановитель.

3. Если в раствор хлорида олова (II) опустить маленький кусочек металлического цинка, что будет происходить? Напишите уравнения реакции в молекулярном и ионном виде. Возможна ли аналогичная реакция, если заменить цинк железом? Ответ обоснуйте.

### Контрольные вопросы

1. Какую валентность и степень окисления могут проявлять металлы IV A подгруппы в соединениях? Почему?

2. Что происходит с германием, оловом и свинцом на воздухе?

3. Какие из металлов (**Ge, Sn, Pb**) способны вытеснять водород из кислот? Напишите уравнения соответствующих реакций.

4. Напишите уравнения реакций германия, олова и свинца со щелочами.

5. Какие свойства называются амфотерными? Приведите примеры соединений металлов IV A подгруппы, которые обладают амфотерными свойствами.

6. Напишите уравнения реакций, указывающих на амфотерные свойства оксида олова (II).

7. Напишите уравнения реакций, указывающих на амфотерные свойства гидроксида свинца (II).

8. Почему гидроксиды  $\text{Me}(\text{OH})_4$  называют кислотами? Напишите формулы данных кислот и назовите их.

9. Соли  $\text{Sn}^{2+}$  или соли  $\text{Pb}^{2+}$  в большей степени подвергаются гидролизу? Почему? Напишите уравнения гидролиза хлорида данного металла. Укажите реакцию среды.

10. Какой из трех металлов (**Ge, Sn, Pb**) самый опасный для человека? Почему? Назовите основные источники поступления данного металла в окружающую среду.

11. Сравните токсические свойства германия и олова.

12. Охарактеризуйте основные источники поступления олова в окружающую среду и применение его в сельском хозяйстве.

13. Опишите применение металлов IV A группы в промышленности и сельском хозяйстве.

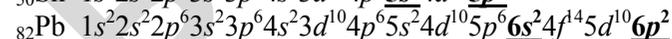
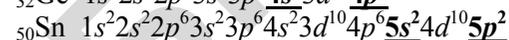
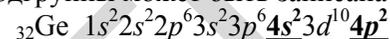
14. Охарактеризуйте токсические свойства германия.

15. К какому классу опасности относится свинец и его соединения? В каком количестве содержится свинец в пищевых продуктах?

### Теоретическая часть

#### Физико-химические свойства

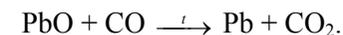
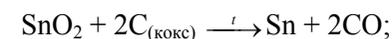
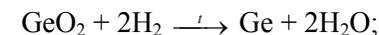
Из элементов главной подгруппы IV группы периодической системы углерод и кремний относятся к неметаллам, к металлам относятся германий, олово и свинец. Атомы этих металлов на последнем электронном уровне имеют по четыре электрона. Общая электронная формула валентного слоя электронов металлов данной подгруппы может быть записана как  $ns^2np^2$ .



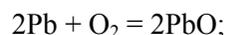
В нормальном состоянии все атомы имеют на внешнем слое по два неспаренных  $p$ -электрона. При очень незначительной затрате энергии один  $s$ -электрон переходит на  $p$ -подуровень. В таком состоянии все четыре валентных электрона являются неспаренными, поэтому характерной валентностью металлов является валентность два и четыре, степень окисления – +2 и +4.

С увеличением порядкового номера у элементов IV A подгруппы радиусы атомов увеличиваются, в связи с этим металлические свойства усиливаются.

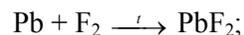
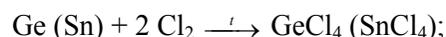
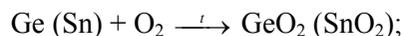
В ряду **Ge – Sn – Pb** с увеличением порядкового номера более устойчивой становится более низкая степень окисления, поэтому для германия более устойчива степень окисления +4, а для свинца – +2. Способность к отдаче электронов у этих элементов выражена слабее, чем у атомов металлов I–III групп, поэтому у элементов IV группы происходит уменьшение металлических свойств, эти металлы проявляют амфотерные свойства. Металлы IV A подгруппы – серебристо-белые, мягкие и низкоплавкие (кроме германия). В природе встречаются в полиметаллических рудах. Элементы **Ge, Sn, Pb** получают термическим восстановлением их оксидных соединений с помощью  $\text{H}_2$ , C, CO:



При обычной температуре германий и олово устойчивы по отношению к воздуху, а свинец покрывается на воздухе тонкой пленкой оксида и теряет металлический блеск:



При нагревании металлы подгруппы германия взаимодействуют со многими неметаллами:



В ряду напряжений олово и свинец располагаются непосредственно перед водородом, а германий – после водорода, между медью и серебром. Металлы подгруппы германия по-разному относятся к действию кислот (табл. 1).

Таблица 1

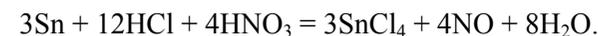
Продукты взаимодействия металлов с кислотами

Металл	Кислота	
	разбавленная	концентрированная
Соляная кислота (HCl)		
Ge	Не взаимодействует	Не взаимодействует
Sn	$\rightarrow \text{SnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ (очень медленно)	$\xrightarrow{t} \text{SnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ (довольно быстро)
Pb	$\rightarrow \text{PbCl}_2\downarrow + \text{H}_2\uparrow$ (реакция практически не идет за счет образования солевой пленки)	$\xrightarrow{t} \text{H}_2[\text{PbCl}_4] + \text{H}_2\uparrow$
Серная кислота (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )		
Ge	Не взаимодействует	$\xrightarrow{t} \text{Ge}(\text{SO}_4)_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ или $\text{GeO}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Sn	$\rightarrow \text{SnSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$ (медленно)	$\xrightarrow{t} \text{Sn}(\text{SO}_4)_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Pb	$\rightarrow \text{PbSO}_4\downarrow + \text{H}_2\uparrow$ (реакция практически не идет за счет образования солевой пленки)	$\xrightarrow{t} \text{Pb}(\text{HSO}_4)_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

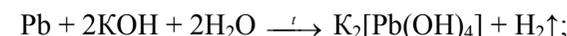
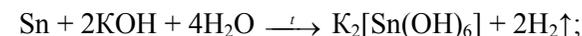
Окончание табл. 1

Металл	Кислота	
	разбавленная	концентрированная
Азотная кислота (HNO <sub>3</sub> )		
Ge	$\rightarrow \text{H}_2\text{GeO}_3 \text{ (GeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O)} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$\xrightarrow{t} \text{H}_2\text{GeO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Sn	$\rightarrow \text{Sn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{H}_2\text{SnO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} - \beta\text{-оловянная кислота}$
Pb	$\rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Свинец покрывается защитной солевой пленкой в разбавленных растворах соляной и серной кислот, т.е. свинец не будет растворяться в этих кислотах. Самый лучший растворитель германия и олова – «царская водка», а свинца – разбавленная азотная кислота.

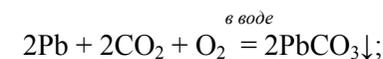


Концентрированные растворы щелочей растворяют олово и свинец, германий растворяется в щелочах только в присутствии окислителей:

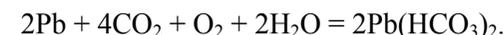


В воде германий и олово устойчивы, а свинец окисляется растворенным в ней кислородом. В зависимости от содержания CO<sub>2</sub> в воде при окислении получают различные продукты:

а) в случае небольшого количества CO<sub>2</sub> в воде в месте контакта он покрывается защитной пленкой PbCO<sub>3</sub>:

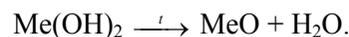


б) в случае высокого содержания CO<sub>2</sub> в воде свинец корродирует, превращаясь в растворимый гидрокарбонат свинца:



Из-за того, что вода постепенно загрязняется свинцом, свинцовые трубы для водопроводов не применяют, несмотря на его низкую химическую активность и довольно высокую коррозионную устойчивость.

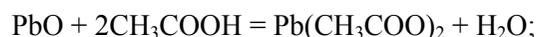
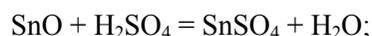
**Оксиды и гидроксиды металлов.** Металлы подгруппы германия образуют два типа оксидов  $\text{MeO}$  и  $\text{MeO}_2$ , практически не растворимых в воде. Оксиды  $\text{MeO}$  получают разложением гидроксидов ( $\text{GeO}$  и  $\text{SnO}$  в атмосфере азота):



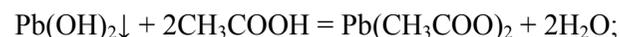
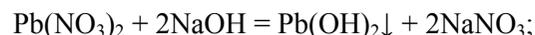
Оксид свинца можно получить разложением нитрата свинца:



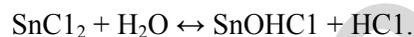
Оксиды  $\text{SnO}$  и  $\text{PbO}$  проявляют амфотерные свойства, растворяются в кислотах и щелочах:



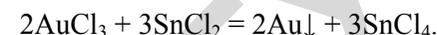
Гидроксиды типа  $\text{Me}(\text{OH})_2$  получают действием на соли растворов щелочей. Эти гидроксиды проявляют амфотерные свойства, образуя соли (станниты или плюмбиты), которые в значительной степени подвергаются гидролизу:



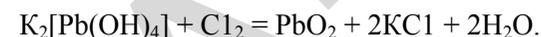
В ряду  $\text{Ge}(\text{OH})_2 - \text{Sn}(\text{OH})_2 - \text{Pb}(\text{OH})_2$  основные свойства преобладают над кислотными свойствами, основные свойства в этом ряду усиливаются. Поэтому соли  $\text{Sn}^{2+}$  в большей степени подвергаются гидролизу, чем соли  $\text{Pb}^{2+}$ :



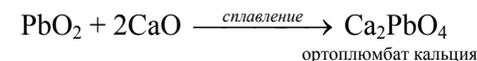
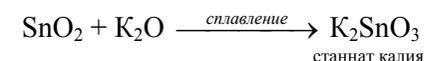
В ряду  $\text{Ge}^{+2} - \text{Sn}^{+2} - \text{Pb}^{+2}$  восстановительные свойства уменьшаются, так как у свинца наиболее устойчивая степень окисления +2, а у германия и олова наиболее устойчивая степень окисления +4. Поэтому соединения олова(II) часто используются в качестве восстановителей:



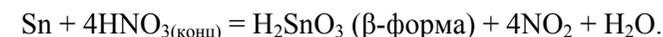
Окисление соединений свинца (II) до соединений свинца (IV) происходит лишь под действием сильных окислителей:



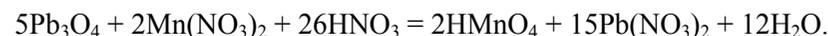
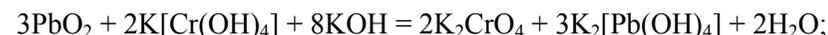
Оксиды металлов подгруппы германия типа  $\text{MeO}_2$  – амфотерные оксиды, у которых кислотные свойства преобладают над основными свойствами, поэтому они трудно растворяются в кислотах, легче взаимодействуют со щелочами или при сплавлении с основными оксидами:



У гидроксидов  $\text{Me}(\text{OH})_4$  преобладают кислотные свойства, поэтому гидроксиды данного типа называют кислотами: германиевой, оловянной и свинцовой. Кислоты существуют в двух формах  $\text{H}_2\text{MeO}_3$  (метаформа) и  $\text{H}_4\text{MeO}_4$  (ортоформа). В ряду  $\text{H}_2\text{GeO}_3 - \text{H}_2\text{SnO}_3 - \text{H}_2\text{PbO}_3$  кислотные свойства уменьшаются. Гидроксид олова (IV), кроме того, существует в двух формах:  $\alpha$ -( $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) и  $\beta$ -( $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).



В ряду  $\text{Ge}^{+4} - \text{Sn}^{+4} - \text{Pb}^{+4}$  окислительные свойства увеличиваются. Соединения свинца со степенью окисления +4 являются сильными окислителями. В качестве окислителя часто используют  $\text{PbO}_2$  или  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ .



Соединение  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (сурик) можно рассматривать как смешанный оксид ( $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ ) или свинцовую соль ортосвинцовой кислоты

(Pb<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>) – ортоплюмбат свинца (II). Все соединения свинца (II) ядовиты (особенно растворимые и тем более органические соединения).

### Токсические свойства

*Антропогенные источники поступления в окружающую среду германия.* Значительное количество германия поступает в атмосферу в результате сжигания каменного угля. Почвы могут загрязняться германием в результате орошения сточными водами или применения органических удобрений. Пределы содержания германия в зерне составляют 0,09–0,70 мг/кг, в овощах 0,02–1,07 мг/кг (все на влажную массу).

*Токсическое действие.* Германий не токсичен. Человек переносит без признаков отравления прием внутрь до 1,4 г металлического германия при поступлении дозами 0,1–0,2 г. Летальная доза для человека не определена. Оксид германия (IV) не раздражает кожу, на конъюнктиву глаз оказывает раздражающее действие. Хлорид германия (IV) вызывает у человека умеренное раздражение кожных покровов.

Гигиенические нормативы германия приведены в табл. 2.

Таблица 2

Гигиенические нормативы германия

Вещество	Воздух рабочей зоны	Атмосферный воздух	Вода водоисточников	Почва	Класс опасности
	ПДК <sub>р.з.</sub> , мг/м <sup>3</sup>	ПДК <sub>з</sub> , мг/м <sup>3</sup>	ПДК <sub>в</sub> , мг/л	ПДК <sub>п</sub> , мг/кг	
Германий	2,0	—	—	—	3

*Применение.* Для современной техники металлы этой группы и их сплавы имеют большое значение. Основную массу германия используют для изготовления электронных приборов. Оксид германия GeO<sub>2</sub> применяют для изготовления прозрачных и сильно преломляющих оптических стекол.

*Антропогенные источники поступления в окружающую среду олова.* В основном это промышленные сточные воды и атмосферные выбросы оловодобывающих и перерабатывающих предприятий, металлургических и химических производств.

Загрязнение почвы оловом может происходить вследствие применения оловосодержащих минеральных удобрений и пестицидов. Утилизация и захоронение промышленных и бытовых отходов, продуктов сжигания бытового мусора, обогащенного оловом в значительной степени, а также использование удобрений, приготовленных из коммунально-бытовых отходов, на несколько десятков процентов увеличивают содержание металла в почвах по сравнению с природным.

*Токсическое действие.* Острое отравление оловом происходит при его попадании в организм, главным образом, с пищей и характеризуется сильными головными болями, головокружением, болями в животе, задержкой мочи, расстройством зрения (фотофобия), быстрым похудением и психическими расстройствами. Смерть наступает в состоянии комы после сердечных и легочных расстройств. Самая низкая известная доза олова, вызывавшая клинические проявления интоксикации (тошнота, рвота, диарея) – 250 мг/кг.

Большую опасность представляло собой (возможно, представляет и в настоящее время) повышенное содержания олова в консервированных продуктах питания и в напитках, где оно могло быть обусловлено коррозией и вымыванием металла из тары, изготовленной из обычной нелакированной жести или из оловянной фольги. Коррозия белой жести в пищевых консервах определяется несколькими факторами, в том числе видом пищевого продукта, продолжительностью и температурой хранения, кислотностью продукта и количеством воздуха в свободном пространстве консервной банки. Окисляющие агенты (нитраты, соли Fe и Cu), антициановые пигменты, метиламин, оксид серы (IV) усиливают коррозию, а растворенные соли олова, сахара и коллоиды (желатин) подавляют ее. Некоторые пищевые продукты, способствующие коррозии, непригодны для упаковки в подобные консервные банки. Например, плоды томатов могут накапливать нитраты при выращивании в условиях сочетания высокой температуры, применения большого количества азотных удобрений и низкой освещенности. Такие томаты вызывают интенсивное разрушение полуды на внутренней поверхности консервных банок (полуда – слой чистого олова или смеси олова и свинца, наносимый на поверхность металлических изделий для предохранения от окисления; а концентрация нитратов/нитритов в томатном и других соках не должна превышать 3 мг/кг).

Гигиенические нормативы олова, а также ПДК в некоторых пищевых продуктах приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

## Гигиенические нормативы олова

Вещество	Воздух рабочей зоны	Атмосферный воздух	Вода водоемных источников	Почва	Класс опасности
	ПДКр.з., мг/м <sup>3</sup>	ПДК <sub>3</sub> , мг/м <sup>3</sup>	ПДКв, мг/л	ПДКп, мг/кг	
Олово	0,2	—	2,0	4,5	2

Таблица 4

## ПДК олова в некоторых пищевых продуктах

Продукты	ПДК, мг/кг
Рыбные	200,0
Мясные	200,0
Молочные	100,0
Овощи	200,0
Фрукты	100,0
Соки и напитки	100,0

*Применение.* Поскольку олово устойчиво по отношению к воздуху и воде, то его используют для покрытия других металлов (лужение). Олово входит в состав многих сплавов (бронза, баббиты). Оксид олова (IV) входит в состав эмалей и глазурей. В связи с тем, что многие из оловоорганических соединений токсичны, их используют в качестве инсектицидов. Так, например, на базе ацетата трифенилолова ( $C_6H_5)_3SnOOCCH_3$  был создан эффективный препарат для борьбы с грибковыми заболеваниями таких важных сельскохозяйственных культур, как картофель и сахарная свекла. Это вещество также стимулирует рост и развитие растений.

*Антропогенные источники поступления в окружающую среду свинца.* Загрязнение окружающей среды свинцом и его соединениями предприятиями промышленности определяется спецификой их производственной деятельности. Это непосредственное производство свинца и его соединений, попутное извлечение свинца из других видов сырья, содержащих свинец в виде примеси, использование свинца в производстве различной продукции и т. д.

Наибольшие выбросы свинца в атмосферу происходит в следующих отраслях производства: металлургическая промышленность,

причем на долю цветной металлургии приходится 98 % от общего выброса предприятиями данной промышленности; машиностроение, в том числе производство аккумуляторов; топливно-энергетический комплекс, где загрязнение среды обусловлено производством этилированных бензинов; химический комплекс, в котором выбросы связаны с производством пигментов, сиккативов, специальных стекол, смазок, антидетонационных присадок к автомобильным бензинам, полимеризацией пластмасс и др.; стекольные предприятия; консервное производство; деревообрабатывающая и целлюлозно-бумажная промышленность; предприятия оборонной промышленности.

Антропогенное загрязнение почвы связано не только с осадением свинца из атмосферы (например, вблизи автомагистралей, из мало разбавленных выхлопных газов), но и с прямым попаданием на почву различных промышленных, коммерческих и бытовых отходов, удобрений и т. п.

*Токсическое действие.* В организм человека большая часть свинца поступает с продуктами питания, а также с питьевой водой, атмосферным воздухом, при курении. С атмосферным воздухом поступает незначительное количество свинца – всего 1–2 %. Смерть вызывает однократный прием свинца в дозе 155–454 мг/кг. Известны массовые и единичные отравления самогоном, получаемым в аппаратах, имеющих свинцовые детали или свинцовую пайку, молочными продуктами из фляг со свинцовым припоем, апельсиновым соком, который держали в открытой консервной банке в холодильнике при 5 °С, и др. Известны случаи интоксикации в стрелковом тире, где концентрация свинца в воздухе может в 240 раз превышать предельно допустимую.

Гигиенические нормативы свинца, а также ПДК в некоторых пищевых продуктах приведены в табл. 5 и 6.

Таблица 5

## Гигиенические нормативы свинца

Вещество	Воздух рабочей зоны	Атмосферный воздух	Вода водоемных источников	Почва	Класс опасности
	ПДКр.з., мг/м <sup>3</sup>	ПДК <sub>3</sub> , мг/м <sup>3</sup>	ПДКв, мг/л	ПДКп, мг/кг	
Свинец	0,01	0,0003	0,01	32,0	1

Таблица 6

ПДК свинца в некоторых пищевых продуктах

Продукты	ПДК, мг/кг
Рыбные	1,0
Мясные	0,5
Молочные	0,05
Хлебные и зернопродукты	0,2
Овощи	0,5
Фрукты	0,4
Соки и напитки	0,4

*Применение.* Большое количество свинца идет на изготовление аккумуляторов, химической аппаратуры, оболочки кабелей. Так как свинец сильно поглощает гамма-лучи, то применяется для защиты от гамма-излучения при работе с радиоактивными веществами. Оксид свинца (II) используется для производства хрусталя, соли свинца  $PbCrO_4$ ,  $PbI_2$  и сурик  $Pb_3O_4$  используются для производства красок. Арсенат  $Pb_3(AsO_4)_2$  и арсенит свинца  $Pb_3(AsO_3)_2$  применяют в технологии инсектицидов для уничтожения насекомых – вредителей сельского хозяйства (непарного шелкопряда и хлопкового долгоносика).

### Экспериментальная часть

#### Опыт 1. Отношение олова к кислотам

В три пробирки налейте по 0,5–1 мл 2 н. растворов кислот: соляной, серной и азотной. В каждую пробирку опустите по маленькому кусочку олова. Что происходит? Составьте уравнения реакций и расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса.

#### Опыт 2. Отношение свинца к кислотам

В три пробирки налейте примерно по 0,5–1,0 мл 2 н. растворов кислот: соляной, серной и азотной. В каждую пробирку опустите по маленькому кусочку свинца. Видны ли какие-нибудь признаки протекания реакций? Нагрейте пробирки на водяной бане. Во всех ли пробирках протекает реакция? Охладите пробирки. Затем в каждую пробирку добавьте по 2–3 капли 0,1 н. раствора йодида калия  $KI$ . Взаимодействие ионов  $Pb^{2+}$  с ионами  $I^-$  используется как качественная

реакция на ионы свинца. При этом образуется ярко-желтый осадок  $PbI_2$ . Во всех ли пробирках появился желтый осадок  $PbI_2$ ? Составьте уравнения реакций и расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса.

#### Опыт 3. Получение гидроксидов металлов и их свойства

##### а) Гидроксид олова и его свойства

В пробирку налейте по 0,5–1,0 мл 0,5 н. раствора соли олова (II) и добавьте несколько капель 2 н. раствора  $NaOH$  до образования осадка. Выпавший осадок разделите на 2 пробирки. В одну пробирку прибавьте несколько капель 2 н. раствора серной кислоты, в другую – несколько капель 2 н. раствора щелочи. Что происходит? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения всех реакций.

##### б) Гидроксид свинца и его свойства

В пробирку налейте 0,5–1,0 мл 0,1 н. раствора соли свинца (II) и добавьте несколько капель 2 н. раствора  $NaOH$  до образования осадка. Выпавший осадок разделите на 2 пробирки. В одну пробирку прибавьте несколько капель 2 н. раствора азотной кислоты, в другую – несколько капель 2 н. раствора щелочи. Что происходит? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения всех реакций.

#### Опыт 4. Гидролиз солей

##### а) Гидролиз солей олова (II)

В пробирку налейте 2–3 мл дистиллированной воды и добавьте несколько кристалликов соли хлорида олова (II). Раствор перемешайте и с помощью универсального индикатора определите характер среды в растворе соли. К прозрачному раствору добавьте еще немного воды (5–10 капель). Отметьте образование осадка гидрохлорида олова (II). Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этой соли.

##### б) Гидролиз солей свинца (II)

В пробирку поместите 2–3 кристаллика нитрата свинца (II) и добавьте примерно 1 мл воды (или используйте раствор соли, имеющийся в лаборатории). Перемешайте раствор до полного растворения соли. Определите характер среды в растворе с помощью универсального индикатора (или лакмуса). Раствор слегка нагрейте и добавьте к нему такой же объем 0,5 н. раствора карбоната натрия.

В пробирке образуется осадок гидрокарбоната свинца (II) –  $(\text{PbOH})_2\text{CO}_3$ . Как влияет добавление соды на процесс гидролиза соли свинца? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этой соли.

#### Опыт 5. Окислительно-восстановительные свойства соединений олова и свинца

##### а) Восстановительные свойства соединений олова (II)

В пробирку к 2–3 каплям 0,5 н. раствора хлорида олова (II) по каплям добавьте 2 н. раствор щелочи (NaOH) до растворения образовавшегося в начале осадка гидроксида олова (II). К полученному раствору  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$  добавьте несколько капель 0,5 н. раствора нитрата висмута (III) и перемешайте раствор. Образовавшийся вначале осадок  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  чернеет, так как  $\text{Bi}^{+3}$  восстанавливается до  $\text{Bi}^0$ , а станнит натрия окисляется и образуется станнат натрия:



Используя метод электронного баланса, расставьте коэффициенты в уравнении реакции. Эта реакция используется как качественная реакция на ионы  $\text{Sn}^{2+}$ .

##### б) Окислительные свойства соединений свинца (IV)

В пробирку поместите несколько кристалликов  $\text{PbO}_2$  (на кончике шпателя). Затем в пробирку добавьте 5–10 капель 2 н. раствора азотной кислоты и 1–2 капли 0,5 н. раствора сульфата марганца (II). Содержимое пробирки осторожно нагрейте и затем дайте раствору отстояться. Отметьте окраску полученного раствора. Напишите уравнение реакции и расставьте коэффициенты в уравнении реакции, используя метод электронного баланса. Учтите, что реакция протекает с образованием марганцевой кислоты и соли свинца (II):

#### Контрольные задания

1. Запишите полную электронную формулу атома элемента, которая заканчивается в нормальном состоянии электронной конфигурацией  $4s^2 4p^2$ . Определите элемент. В каком периоде и в какой группе он находится? К какому электронному семейству принадлежит? Запишите электронные схемы атома в нормальном и возбужденном состояниях. Какова его спин-валентность в разных состояниях?

2. Напишите электронную формулу и краткую электронную схему элемента с порядковым номером  $Z = 82$ . К какому электронному семейству, периоду, группе, подгруппе он принадлежит? Почему? Какова его спин-валентность в разных состояниях? Какими свойствами обладает данный элемент и почему?

3. Определите комплексобразователь, его степень окисления и координационное число в комплексных соединениях  $\text{H}[\text{SnCl}_3]$ ,  $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$ .

4. Определите комплексобразователь, его степень окисления и координационное число в комплексных соединениях  $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ ,  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ .

5. В пяти литрах раствора содержится 196 г ацетата свинца. Определите концентрации: а) молярную ( $C$ ); б) моляльную ( $C_m$ ) раствора  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

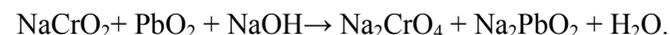
6. Моляльность раствора хлорида олова (II) равна 0,5 моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ . Определите массу  $\text{SnCl}_2$  в таком растворе, содержащем 200  $\text{cm}^3$  воды.

7. Напишите ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза по I ступени и укажите реакцию среды (рН) водных растворов солей:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ .

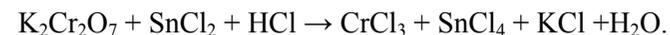
8. Определите молярную долю ( $\chi$ ) хлорида олова (IV) и моляльность ( $C_m$ ) в растворе с массовой долей ( $\omega$ )  $\text{SnCl}_4$ , равной 18 %.

9. Какой объем концентрированного раствора серной кислоты с массовой долей ( $\omega$ )  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , равной 88 %, плотность которого равна 1,80  $\text{г/см}^3$  надо взять для приготовления 5 литров аккумуляторного электролита с  $\omega = 36$  %, плотностью 1,27  $\text{г/см}^3$ ?

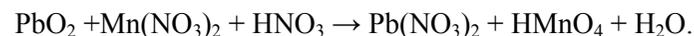
10. Используя метод электронного баланса, расставьте коэффициенты в ОВР. Определите окислитель и восстановитель:



11. Используя метод электронного баланса, расставьте коэффициенты в ОВР. Определите окислитель и восстановитель:



12. Используя метод электронного баланса, расставьте коэффициенты в ОВР. Определите окислитель и восстановитель:



13. Оловянный электрод погружен в 0,01 М раствор хлорида олова (II). Вычислите значение электродного потенциала оловянного электрода, если  $\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14 \text{ В}$ .

14. Составьте схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте железной детали со свинцовой в растворе серной кислоты. Напишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. Значения стандартных электродных потенциалов:  $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13 \text{ В}$ ;  $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$ .

15. Составьте схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при повреждении луженого железа в атмосферных условиях ( $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ). Напишите уравнения электродных процессов. Каков характер покрытия (анодное или катодное)? Значения стандартных электродных потенциалов:  $\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14 \text{ В}$ ;  $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$ .

## Лабораторная работа № 1.2

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИНКА, РТУТИ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

#### Цель работы:

- 1) закрепить теоретические знания о физико-химических и токсических свойствах металлов II В подгруппы и их соединений;
- 2) исследовать свойства цинка, ртути и их соединений;
- 3) применить знания по общей химии и токсикологии для характеристики данных металлов и их соединений.

#### Задачи предлабораторного контроля

#### I уровень

Составьте уравнения реакций, необходимых для осуществления следующих цепочек превращений веществ, и расставьте в них коэффициенты:

1.  $\text{Zn} \rightarrow \text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{ZnOHCl} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$ .
2.  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{Zn}$ .
3.  $\text{Zn} \rightarrow \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnO}$ .
4.  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3](\text{OH})_2$ .
5.  $\text{ZnO} \rightarrow \text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ .
6.  $\text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{ZnSO}_4$ .
7.  $\text{Zn} \rightarrow \text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnSO}_4$ .
8.  $\text{Hg} \rightarrow \text{HgO} \rightarrow \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{HgO}$ .
9.  $\text{Zn} \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{ZnSO}_4$ .
10.  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{Zn}$ .
11.  $\text{ZnS} \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ .
12.  $\text{Zn} \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ .
13.  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{Zn}$ .
14.  $\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Zn}$ .
15.  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Zn}$ .

#### II уровень

1. Напишите ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза по I ступени и укажите реакцию среды (рН) водных растворов солей:  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Назовите полученные соединения.

2. Цинковую пластинку массой 70 г поместили в раствор нитрата свинца (II). Через некоторое время масса пластинки стала равна 88,4 г. Рассчитайте массу цинка, которая перешла в раствор в виде ионов, и определите массу свинца, осажденного на пластинке.

3. В какой посуде – оцинкованной, эмалированной, железной, алюминиевой – можно хранить водный раствор  $\text{CuSO}_4$ ? Составьте уравнения возможных реакций.

### Контрольные вопросы

1. В каком периоде, в какой группе и подгруппе периодической системы находится цинк? К какому электронному семейству принадлежит данный металл?

2. В каком периоде, в какой группе и подгруппе периодической системы находится ртуть? К какому электронному семейству принадлежит данный металл?

3. Какие степени окисления наиболее характерны для цинка? Какие свойства проявляют оксиды и гидроксиды данного металла?

4. Какие степени окисления наиболее характерны для ртути? Какие свойства проявляют оксиды и гидроксиды данного металла?

5. Растворимы ли оксиды цинка и ртути в воде? Предложите способ получения гидроксида цинка.

6. Как протекает процесс взаимодействия цинка с разбавленной и концентрированной азотной кислотой? Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, расставьте коэффициенты методом электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель.

7. Как изменяют реакцию среды при гидролизе соли цинка? Какое вещество надо добавить в раствор хлорида цинка (при необходимости его длительного хранения), чтобы избежать изменения его физико-химических свойств, связанных с гидролизом?

8. Способен ли цинк к комплексообразованию? Составьте уравнение реакции взаимодействия гидроксида цинка с водным раствором аммиака, назовите полученное соединение, укажите координационное число.

9. Составьте уравнения реакции взаимодействия ртути с раствором хлорида железа (III) и порошкообразной серой, которые лежат в основе метода дезактивации пролитой металлической ртути.

10. Охарактеризуйте токсические свойства элементов подгруппы цинка. Соединения **Zn** или **Hg** наиболее токсичны?

11. Охарактеризуйте токсические свойства хлорида ртути (I) и опишите его применение в сельском хозяйстве.

12. Охарактеризуйте токсические свойства дихлорида ртути и опишите его применение в сельском хозяйстве.

13. Чем обусловлена ограниченность применения ртутьсодержащих препаратов в сельском хозяйстве и промышленности?

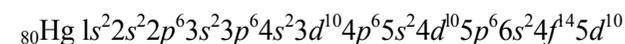
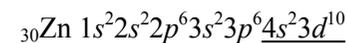
14. Сравните токсические свойства неорганических и органических соединений ртути, применяемых в сельском хозяйстве.

15. К какому классу опасности относятся соединения цинка, применяемые в сельском хозяйстве?

### Теоретическая часть

#### Физико-химические свойства

В побочной подгруппе II группы периодической системы (или подгруппе цинка) находятся *d*-элементы: цинк, кадмий и ртуть.



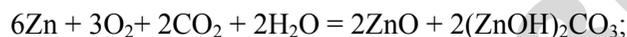
Общая электронная формула валентного слоя электронов данной подгруппы может быть записана как  $ns^2(n-1)d^{10}$ , валентные электроны относятся к двум энергетическим уровням. У элементов II В подгруппы предпоследний электронный слой полностью заполнен, неспаренных электронов нет. Это определяет стабильность и особенности химических свойств элементов. В нормальном состоянии атомы элементов главной и побочной подгрупп второй группы имеют на внешнем слое по 2 электрона, поэтому для этих элементов характерны металлические свойства. В химических реакциях атомы металлов подгруппы цинка отдают два электрона и образуют соединения, в которых они двухвалентны. На предпоследнем энергетическом уровне *d*-элементы имеют по 18 электронов, в отличие от элементов главной подгруппы II группы, имеющих на предпоследнем уровне 8 электронов. Поскольку у этих элементов завершается заполнение *d*-подуровней, то их свойства заметно отличаются от других *d*-элементов в своих периодах низкими температурами плавления и кипения, твердостью, высоким значением энтропии, меньшей плотностью. От **Zn** к **Hg** электроотрицательность увеличивается, металлические и восстановительные свойства металлов уменьшаются.

Все металлы подгруппы цинка имеют серебристо-белый цвет, относятся к тяжелым металлам, имеют относительно низкие температуры кипения и плавления, образуют сплавы со многими металлами. В природе встречаются в виде сульфидов, оксидов, карбонатов и других соединений. Ртуть изредка встречается в самородном состоянии. Эти элементы в соединениях проявляют только положительные степени окисления +2. У ртути в двухатомном катионе  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  может быть степень окисления +1, в котором ртуть двухвалентна ( $-\text{Hg}-\text{Hg}-$ ).

Цинк химически более активный, чем ртуть, которая в электрохимическом ряду металлов стоит за водородом. В отличие от элементов II A подгруппы элементы подгруппы цинка, имея меньший радиус, труднее окисляются, проявляют меньшую реакционную способность и имеют более слабые металлические свойства.

Свойства металлов зависят от степени чистоты и степени измельчения металлов. Загрязнение цинка свинцом или мышьяком вызывает появление хрупкости. Цинк становится пластичным при температуре 100–150 °С. Ртуть при нормальных условиях находится в жидком состоянии. Металлы подгруппы цинка образуют большое число сплавов с различными металлами. Ртуть со многими металлами (Na, R, Ag, Zn, Cd, Sn, Pb) образует жидкие и твердые сплавы, называемые амальгамами. Амальгамы образуют металлы, как правило, расположенные близко к ртути в периодической системе.

Металлы подгруппы цинка устойчивы на воздухе и в воде. Во влажном воздухе поверхность цинка покрывается тонкой защитной пленкой, которая предохраняет металл от коррозионного действия веществ, находящихся в атмосфере:



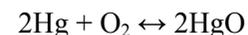
Металлический цинк не разлагает воду при комнатной температуре и при кипячении, поскольку в присутствии воды поверхность металла покрывается тонкой защитной пленкой гидроксида, которая препятствует дальнейшему разрушению металла.

При комнатной температуре и во влажном воздухе цинк взаимодействует с галогенами. В сухом состоянии галогены, как и некоторые другие вещества (S, Se,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ), взаимодействуют с цинком только при нагревании:

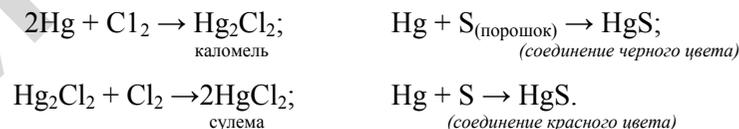


Цинк непосредственно не взаимодействует с азотом, углеродом, водородом.

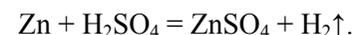
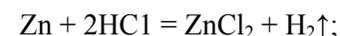
При обычной температуре сухой воздух и кислород не действуют на ртуть. В присутствии следов воды ртуть покрывается серым слоем оксида ртути. При нагревании ртути на воздухе до 350 °С образуется оксид ртути (II) красного цвета, который при температуре 500 °С разлагается на элементы:



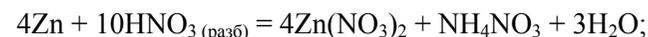
Металлическая ртуть взаимодействует с галогенами, серой, селеном при обычной температуре:



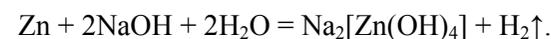
Цинк в ряду напряжений находится левее водорода, поэтому он вытесняет водород из разбавленных растворов кислот:



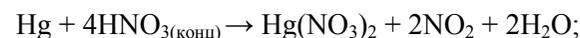
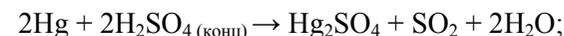
Цинк растворяется в концентрированных серной и азотной кислотах:

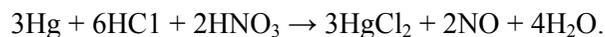


Цинк, кроме того, растворяется в водных растворах щелочей. Кадмий и ртуть в щелочах не растворяются.

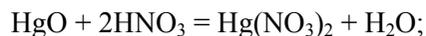


Ртуть находится в электрохимическом ряду металлов после водорода, поэтому растворяется в концентрированной серной кислоте, азотной кислоте и царской водке при нагревании:

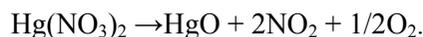




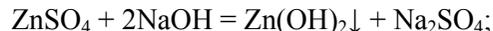
**Свойства оксидов и гидроксидов.** Оксиды металлов подгруппы цинка в воде практически не растворяются. Оксид цинка проявляет амфотерные свойства, оксид ртути (II) – основные. Все оксиды растворяются в кислотах, оксид цинка растворяется и в растворах щелочей:



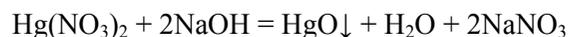
Получают оксиды разложением карбонатов, нитратов и гидроксидов этих металлов при нагревании:



Гидроксид цинка образуется при взаимодействии растворов солей металла с эквивалентными количествами щелочей:

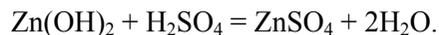


Гидроксид ртути (II) неустойчив и разлагается на HgO и H<sub>2</sub>O в момент образования:



*(осадок желтого цвета)*

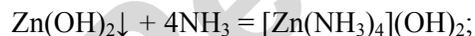
Гидроксид цинка легко растворяется в кислотах:



Гидроксид цинка легко растворяется в избытке щелочи, гидроксид кадмия в щелочах растворяется только при кипячении с концентрированной щелочью с образованием гидроксокомплексов:



Гидроксид цинка растворяется в водном растворе аммиака с образованием комплексного соединения – аммиаката:



При действии аммиака на галогениды ртути (II) получают галогениды амидортути (II):



Соли цинка подвергаются гидролизу и их водные растворы имеют pH < 7.

### Токсические свойства

Все соединения элементов подгруппы цинка ядовиты. Токсичность соединений II В подгруппы увеличивается от цинка к ртути, поэтому особенно ядовиты соединения кадмия и ртути, поскольку они плохо выводятся из организма. Для сбора пролитой металлической ртути используют амальгамированные медные и жестяные пластины и кисточки. Дезактивация проводится обработкой порошкообразной серой или раствором FeCl<sub>3</sub>.

**Антропогенные источники поступления в окружающую среду ртути.** Главными загрязнителями окружающей среды ртутью являются различные промышленные производства. Только в результате сжигания каменного и бурого углей на земном шаре ежегодно выбрасывается в окружающую среду более 3000 т ртути. Накопление же ртути в почве в результате применения ее органических соединений в сельском хозяйстве на протяжении многих лет несущественно.

Современные антропогенные выбросы ртути в атмосферу соизмеримы с поступлениями ртути в окружающую среду в результате естественных процессов.

Ртуть может поступать в водоемы, как в свободном виде, так и в виде соединений: неорганических растворимых в воде (HgCl<sub>2</sub>, Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, HgSO<sub>4</sub>); малорастворимых (HgO, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); органических (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>HgCl – этилмеркурхлорид (основа препарата гранозан), (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Hg – диэтилртуть, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>HgOCOCH<sub>3</sub> – фенилмеркур-ацетат и др.).

Загрязнение почв, растительности и водоемов происходит в основном через атмосферу. Ртуть прочно фиксируется почвой, образуя комплексы с гуминовыми кислотами. Период полувыведения ртути из почвы – 250 лет.

*Токсическое действие.* Большинство соединений ртути обладает высокой токсичностью, но наибольшую физиологическую активность имеют вещества, хорошо растворимые в воде и быстро всасывающиеся в кровь в желудочно-кишечном тракте животных.

Неорганические соединения ртути, попадая в водоем, под действием микроорганизмов подвергаются метилированию с образованием иона  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ . Эти соединения растворимы в жирах и потому легко проникают в клеточные мембраны, в результате чего их токсичность резко возрастает, они накапливаются в организме и в конечном итоге вызывают необратимые изменения и гибель клеток.

*Хлорид ртути (I)* (хлористая каломель) из всех неорганических соединений наиболее токсичен и опасен для любых форм жизни. Техногенно рассеиваемая ртуть в виде паров водорастворимых солей и органических соединений отличается геохимической подвижностью и поэтому более опасна в экологическом отношении по сравнению с природными (преимущественно сульфидными, труднорастворимыми, малолетучими) соединениями ртути. Неорганические соединения ртути в целом менее токсичны, чем соответствующие органические. Токсичность соединений ртути зависит от степени ионности химических связей. Например: токсичность  $\text{HgCl}_2 > \text{HgSO}_4 > \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

Органические соединения ртути (метильные, этильные, фенильные производные) также относятся к высокотоксичным веществам, по токсичности для человека и животных превосходят неорганические соединения, в том числе самое токсичное из них – сулему. Они могут проникать в организм человека через дыхательные пути, желудочно-кишечный тракт, через слизистые оболочки и кожные покровы. Органические соединения ртути алифатического ряда – сильные фунгициды, а соединения ароматического ряда – активные бактерициды. С введением в алифатический радикал функциональных групп фунгицидная активность изменяется.

Ртутьсодержащие фунгициды обладают универсальностью фунгицидного действия и бактерицидными свойствами, а их активность настолько высока, что превосходит активность химических соединений практически всех других классов.

Ртуть является одним из приоритетных экотоксикантов, воздействующим на человека в процессе производства (где они более локализованы и концентрированы), во внешней среде и в бытовых

условиях. Гигиенические нормативы ртути и ее соединений, а также ПДК в некоторых пищевых продуктах приведены в табл. 7 и 8.

Таблица 7

Гигиенические нормативы ртути и ее соединений

Вещество	Воздух рабочей зоны	Атмосферный воздух	Вода водоемов	Почва	Класс опасности
	ПДКр.з., мг/м <sup>3</sup>	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	ПДКв, мг/дм <sup>3</sup>	ПДКп, мг/кг	
Ртуть	0,01	0,0005	0,001	2,1	1
Оксид ртути (II)	0,2	–	–	–	1
Хлорид ртути (I)	0,2	0,005	–	2,1	1
Йодид ртути (II)	0,2	–	0,001	–	1
Амидохлорид ртути (II)	0,2	–	–	–	1
Нитрит дигидрат ртути (I)	0,2	–	0,001	–	1
Нитрат семигидрат ртути (II)	0,2	–	0,001	–	1

Таблица 8

ПДК ртути в некоторых пищевых продуктах

Продукты	ПДК, мг/кг
Рыбные	0,3–0,6
Мясные	0,03
Молочные	0,005
Овощи	0,02
Фрукты	0,01
Соки и напитки	0,05
Зерновые	0,01

*Применение.* Ртуть широко используется в электротехнической промышленности: для изготовления выпрямителей переменного тока, ламп дневного света, ртутных кварцевых ламп. Соли ртути используются в качестве ядохимикатов в сельском хозяйстве, медицине и для изготовления красок. Соль мышьяковой кислоты

$\text{HgHAsO}_4$  используется для производства водонепроницаемых и необрастаемых красок для морских судов. Сульфат ртути (II) используется как катализатор в синтезе некоторых органических продуктов. В сельском хозяйстве соединения ртути применяют в качестве фунгицидов, главным образом для протравливания семян. В качестве протравителя используют *этилмеркурхлорид* – действующее вещество препарата гранозан, за рубежом наиболее широко применяют *фенилмеркурпроизводные соединения*. Некоторые препараты ртути используют в медицинской и ветеринарной практике в качестве слабительных, дезинфицирующих и противовоспалительных средств (*моноклорид ртути – каломель, дихлорид – сулема, диодид ртути, желтая окись ртути* и др.).

*Хлорид ртути (I) (каломель)*, используется в качестве фунгицида.

В сельском хозяйстве *дихлорид ртути – сулема* – применяется как фунгицид. Данное вещество используется в медицине как дезинфицирующее средство, в технике – для обработки дерева, получения некоторых видов чернил, травления и чернения стали.

*Амидохлорид ртути* (белый преципитат ртути) входит в состав некоторых масел. В ветеринарии амидохлорид ртути применяется как средство против паразитарных заболеваний кожи.

*Нитрат ртути (II)* применяется для отделки меха и получения других соединений этого металла.

Многие органические соединения ртути используются в качестве пестицидов и средств для обработки семян. Отдельные органические соединения ртути применяются как диуретические средства. Из смешанных органических солей ртути наибольшую фунгицидную активность проявляют соли метил- и этилртути.

*Соединения ртути* в практике сельского хозяйства в настоящее время применяются только для обеззараживания семян весьма ограниченного числа культур. Это связано с чрезвычайно высокой токсичностью ртутьсодержащих фунгицидов для теплокровных животных и человека. Для протравливания семян используют следующие препараты:

**гранозан** (криптодин, НИУИФ-2, фузариол, церезан, ЭМХ) – серое вещество, нерастворимое в воде, хорошо растворяется в спирте. Выпускают в виде 2%-го порошка. Содержит сильнодействующее ядовитое начало – *этилмеркурхлорид*;

**меркуран** – смесь этилмеркурхлорида (2 %) и гексахлорана (12 %);

**меркургексан** – смесь этилмеркурхлорида (1 %), гексахлорбензола (25 %) и гексахлорана (20 %).

Несмотря на высокую эффективность органических соединений ртути, их применение в сельском хозяйстве постепенно сокращается, что связано с опасностью накопления ртути в объектах окружающей среды.

Категорически запрещается хранение и прием пищи, а также курение в помещениях, где возможно выделение паров ртути и ее соединений.

*Антропогенные источники поступления в окружающую среду цинка*. Основной источник – выброс цинка в атмосферу при высокотемпературных технологических процессах. Металлический цинк окисляется кислородом воздуха и выпадает в виде оксида  $\text{ZnO}$ . В среднем с атмосферными осадками ежегодно выпадает на  $1 \text{ км}^2$  поверхности Земли 72 кг цинка – в 3 раза больше, чем свинца, и в 12 раз больше, чем меди. Помимо глобального загрязнения атмосферы, человечество сталкивается с локальными техногенными геохимическими аномалиями – чаще всего речь идет о металлургических предприятиях, ореолы рассеяния вокруг которых имеют протяженность до 30–40 км. В районе одного из цинкоплавильных заводов в радиусе 0,8 км в поверхностном слое почвы содержание цинка достигало 80 мг/г. На территории около 468 га вокруг завода погибла практически вся растительность. Большой вред ландшафту и сельскому хозяйству причиняют ГРЭС на буром угле, выброс цинка с летучей золой которых достигает 8,68 тонн в год на  $1 \text{ км}^2$ . Свообразным индикатором интенсивности загрязнения атмосферы цинком является содержание его в шерсти домашних собак – в крупных городах до 207 мкг/г. Для Мирового океана особую опасность представляют шламы сточных вод и сами сточные воды химического, деревообрабатывающего, текстильного, бумажного, цементного производств, а также рудников, горнообогатительных и плавильных заводов, металлургических комбинатов. Серьезным источником поступления цинка в воду является вымывание его горячей водой из оцинкованных водопроводных труб (до 1,2–2,9 мг с поверхности  $1 \text{ дм}^2$  в сутки). Есть данные, что значительное количество цинка поступает в организм с дождевой водой, если ее собирать и хранить в емкостях из оцинкованного железа.

*Токсическое действие*. Цинк и его соединения относятся к группе высокотоксичных металлов, способных вызывать в реальных

условиях острые и хронические отравления, обладающих широким спектром токсического действия с многообразными клиническими проявлениями. Поступление в организм цинка в высоких дозах приводит к симптомам отравления желудочно-кишечного тракта, проявлению патологии почек и развитию желтухи. Растворимые соединения цинка образуются на стенках оцинкованной посуды при воздействии на них слабых кислот и щелочей, содержащихся в соленых и квашеных продуктах. Учитывая это, ни в коем случае нельзя в оцинкованной посуде солить, квасить и хранить огурцы, грибы, помидоры, капусту и другие овощи и плоды.

Следует проявлять большую осторожность при использовании для орошения полей сточных вод, их ила и шлама, так как содержание тяжелых металлов в них может достигать огромных величин. Отрицательное влияние цинка на микроорганизмы и микрофауну почвы снижает ее плодородие: в условиях умеренного климата урожай зерновых снижается на 20–30 %, свеклы на 35 %, бобов на 40 %, картофеля на 47 %.

Пороговые концентрации цинка в почвах: недостаточное содержание – до 30, норма – 30–70, избыточное содержание – свыше 70 мг/кг; пороговые концентрации в сельскохозяйственных культурах: недостаточное содержание 0,4–96, норма – до 229, избыточное содержание – до 7500 мг/кг сухого вещества.

В воде цинк образует токсичный ион  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ , который взаимодействует с органическими и неорганическими веществами с образованием различных комплексов. Цинк и его соединения не канцерогенны, но способствуют росту опухолей.

Лица, контактирующие с цинксодержащими удобрениями, жалуются на общую слабость, сухость в носу, кашель, шум в ушах. Гигиенические нормативы нитрата цинка, а также ПДК в некоторых пищевых продуктах приведены в табл. 9 и 10.

Таблица 9

Гигиенические нормативы нитрата цинка

Вещество	Воздух рабочей зоны	Атмосферный воздух	Вода водоемных источников	Почва	Класс опасности
	ПДК <sub>р.з.</sub> , мг/м <sup>3</sup>	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	ПДК <sub>в.</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	ПДК <sub>п.</sub> , мг/кг	
Нитрат цинка	0,5	–	1,0	23,0	3

ПДК цинка в некоторых пищевых продуктах

Продукт	ПДК, мг/кг
Рыба	40,0
Мясо	100,0
Молоко	5,0
Овощи	10,0
Фрукты	10,0
Соки и напитки	5,0
Зерновые	50,0

**Применение.** Цинк используют для изготовления различных сплавов и для поверхностной защиты металлов (железа) от коррозии. Оксид цинка используют для изготовления цинковых белил, обладающих хорошей кроющей способностью и химической стойкостью. Сульфат цинка применяют как противогнилостное средство для пропитки древесины. Хлорид цинка – для изготовления минеральных красок, для очистки поверхности металла при пайке латуни, меди, железа.

При взаимодействии цинка с серной кислотой получают *сульфат цинка* (кристаллогидрат сульфата цинка называют *цинковым купоросом*), который используется как протрава при крашении тканей, как отбеливатель бумаги при ее производстве. В медицине сульфат цинка – компонент глазных капель, в сельском хозяйстве – микроудобрение. Древесина, пропитанная *ацетатом цинка*, не боится сырости и стойко противостоит гнилостным микробам, поэтому ацетат цинка используется как консервант древесины. Все растворимые в воде соединения цинка очень ядовиты. Поэтому, используя некоторые из соединений цинка в быту (например, *хлорид* для травления металлов перед пайкой и также как консерватор древесины), нужно обращаться с ними очень осторожно. *Фосфид цинка* применяется в борьбе с грызунами и неоднократно был причиной отравления домашних птиц.

### Экспериментальная часть

#### Опыт 1. Взаимодействие цинка с кислотами

В три пробирки налейте примерно по 0,5–1,0 мл 2 н. растворов кислот: серной, соляной и азотной. В каждую пробирку поместите

по одной грануле цинка. Для ускорения реакции содержимое пробирок можно слегка подогреть. Что происходит? Слейте разбавленные кислоты и налейте в те же пробирки с цинком по 1 мл тех же концентрированных кислот (*пользуйтесь вытяжным шкафом!*).

Над пробирками с концентрированными серной и азотной кислотами подержите влажную лакмусовую бумажку. Изменяется ли цвет бумаги? Какой газ выделяется? Составьте уравнения реакций и расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса.

#### Опыт 2. Взаимодействие цинка со щелочами

К 1 мл 2 н. раствора гидроксида натрия добавьте гранулу цинка, пробирку слегка подогреть. Что происходит? Какой газ выделяется?

#### Опыт 3. Получение и свойства гидроксида цинка

К 0,5–1,0 мл 0,5 н. раствора соли цинка добавьте по каплям 2 н. раствор гидроксида натрия до образования осадка. Каков характер и цвет осадка? Разделите осадок на две пробирки. В одну пробирку добавьте несколько капель 2 н. раствора соляной или серной кислоты и перемешайте раствор, в другую – несколько капель 2 н. раствора гидроксида натрия. Растворяется ли осадок в кислоте и щелочи? Сделайте вывод о свойствах гидроксида цинка. Составьте уравнения всех реакций в ионно-молекулярной и молекулярной форме.

#### Опыт 4. Гидролиз солей цинка

С помощью универсального индикатора или лакмусовой бумажки определите реакцию среды в растворе любой соли цинка, нанеся каплю 0,5 н. раствора соли на индикаторную бумажку. Определите реакцию среды в растворе этой соли. Составьте уравнения гидролиза в ионно-молекулярной и молекулярной форме.

#### Опыт 5. Образование малорастворимых соединений цинка

В две пробирки налейте по 0,5–1,0 мл 0,5 н. раствора сульфата цинка. В одну пробирку добавьте несколько капель 0,5 н. раствора сульфида аммония, а во вторую – несколько капель 0,1 н. раствора желтой кровяной соли  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Отметьте окраску образовавшихся осадков. Проверьте растворимость осадков в кислоте и щелочи, добавив в каждую пробирку по 2–3 капли 2 н. раствора соляной кислоты и 2 н. раствора щелочи.

При добавлении к нейтральному или слабокислоте раствору цинковой соли калия гексацианоферрата (II) (желтой кровяной соли) образуется белый осадок:



Осадок нерастворим в разбавленной соляной кислоте, но растворим в щелочах. Составьте уравнения всех реакций в ионно-молекулярной и молекулярной форме.

#### Опыт 6. Образование аммиачных комплексных соединений цинка

В пробирку налейте примерно 0,5–1,0 мл 0,5 н. раствора сульфата цинка, затем в пробирку по каплям добавьте раствор аммиака до образования осадка. Отметьте характер и цвет осадка. Затем в пробирку добавьте по каплям избыток раствора аммиака до полного его растворения. Составьте уравнения реакций в ионно-молекулярной и молекулярной форме.

Сравните силу оснований  $Zn(OH)_2$  и  $[Zn(NH_3)_4](OH)_2$ . Напишите уравнения диссоциации этих оснований. Сделайте вывод о комплексообразующей способности металлов главной и побочной подгрупп II группы.

#### Контрольные задания

1. На основании электронного строения объясните валентность, характерную для  $d$ -элементов второй группы.
2. Сравните строение и радиусы атомов  $d$ - и  $s$ -элементов второй группы, находящихся в одном периоде. Объясните причину различия в свойствах элементов цинка и кальция. Как происходит взаимодействие этих элементов с водой? Составьте уравнения соответствующих реакций.
3. Составьте уравнения взаимодействия цинка с разбавленной азотной кислотой. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса, определите окислитель и восстановитель.
4. Составьте уравнение реакции взаимодействия ртути с разбавленной азотной кислотой, расставьте коэффициенты методом электронного баланса, определите окислитель и восстановитель.
5. Химически чистый цинк медленно растворяется в разбавленных серной и соляной кислотах. Почему интенсивность взаимодействия с кислотами резко возрастает, если коснуться металла медной проволокой или добавить в раствор кислоты соль меди? Составьте схему возникающего коррозионного ГЭ. ( $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76$  В;  $\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34$  В).

## Лабораторная работа № 1.3

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДИ И ЕЕ СОЕДИНЕНИЙ

#### Цель работы:

- 1) закрепить теоретические знания о физико-химических и токсических свойствах меди и ее соединений;
- 2) исследовать свойства меди и ее соединений;
- 3) применить знания по общей химии и токсикологии для характеристики данного металла и его соединений.

#### Задачи предлабораторного контроля

#### I уровень

Составьте уравнения реакций, необходимых для осуществления следующих цепочек превращений веществ, и расставьте в них коэффициенты:

1.  $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu(OH)}_2 \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}$ .
2.  $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{CuSO}_4$ .
3.  $\text{Cu}_2\text{S} \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{CuSO}_4$ .
4.  $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{Cu(OH)}_2$ .
5.  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$ .
6.  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu(OH)}_2 \rightarrow \text{Cu(NO}_3)_2 \rightarrow (\text{CuOH})\text{NO}_3$ .
7.  $\text{CuOHCl} \rightarrow \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{CuOHNO}_3 \rightarrow \text{Cu(NO}_3)_2$ .
8.  $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Cu(NO}_3)_2 \rightarrow \text{Cu(OH)}_2$ .
9.  $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu(OH)}_2$ .
10.  $\text{Cu} \rightarrow \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu(OH)}_2 \rightarrow \text{Na}_2[\text{Cu(OH)}_4]$ .
11.  $\text{Cu} \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuOHSO}_4$ .
12.  $\text{Cu} \rightarrow \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu(OH)}_2 \rightarrow [\text{Cu(NH}_3)_4](\text{OH})_2$ .
13.  $\text{CuOH} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Cu(NO}_3)_2$ .
14.  $\text{Cu} \rightarrow \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu(OH)}_2 \rightarrow \text{CuOHCl}$ .
15.  $\text{Cu} \rightarrow \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu(OH)}_2 \rightarrow \text{CuO}$ .

#### II уровень

1. Напишите ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза по I ступени и укажите реакцию среды (pH) водных растворов солей:  $\text{Cu(NO}_3)_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ . Назовите полученные соединения.

2. В 10 дм<sup>3</sup> воды растворено 200 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Плотность полученного раствора ( $\rho_{\text{р-ра}}$ ) составила 1,05 г/см<sup>3</sup>. Определите:

6. До каких продуктов может восстанавливать цинк азотную кислоту по мере ее разбавления? Напишите уравнения этих реакций. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса, определите окислитель и восстановитель.

7. Укажите возможные продукты восстановления серной кислоты различной концентрации цинком и напишите уравнения соответствующих реакций. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса, определите окислитель и восстановитель.

8. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения реакций, протекающих при растворении цинка в гидроксиде калия и в водном растворе аммиака.

9. Напишите уравнения реакций, протекающих при добавлении щелочи к раствору, содержащему ионы  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ ?

10. Напишите уравнение гидролиза хлорида цинка, определите pH раствора. Назовите полученное вещество.

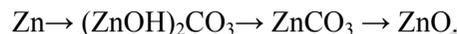
11. Предложите способ, с помощью которого можно отличить сплав цинка с медью от чистой меди. Составьте уравнение соответствующей реакции, расставьте коэффициенты методом электронного баланса, определите окислитель и восстановитель.

12. Составьте уравнения реакций, необходимых для осуществления следующей цепочки превращений:



Назовите полученные соединения ртути. Сравните их токсическую опасность.

13. Составьте уравнения реакций, необходимых для осуществления следующей цепочки превращений:



Назовите полученные соединения цинка, определите класс соединений.

14. Рассчитайте массу амидохлорида ртути (II), которую необходимо прибавить к 100 г вазелина, чтобы получить мазь с массовой долей  $\omega(\text{Hg}) = 1\%$ , используемую при лечении экзем у животных.

15. Можно ли использовать оцинкованную посуду при солении и хранении огурцов, помидоров, капусты? Составьте уравнение реакции взаимодействия цинка с соляной кислотой и гидроксидом калия.

а) молярную долю ( $\chi$ ); б) молярную концентрацию ( $C$ ); в) массовую долю ( $\omega$ )  $\text{CuSO}_4$  в полученном растворе.

3. Рассчитайте массу оксида меди (I), относящегося ко второму классу опасности, содержащегося в  $10 \text{ дм}^3$  смеси, предназначенной для опрыскивания растений, если массовая доля его составляет 40 %. Плотность раствора принять  $1 \text{ г/см}^3$ .

### Контрольные вопросы

1. В каком периоде, в какой группе и подгруппе периодической системы находится медь? К какому электронному семейству принадлежит данный металл?

2. Какие степени окисления наиболее характерны для меди? Какие свойства проявляют оксиды и гидроксиды указанного металла?

3. Составьте уравнения реакций, характеризующих амфотерные свойства гидроксида меди (II).

4. Как протекает процесс взаимодействия меди с разбавленной и концентрированной азотной кислотой? Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, расставьте коэффициенты методом электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель.

5. Как изменяется реакция среды при гидролизе солей меди? Какое вещество надо добавить в раствор сульфата меди (II) (при необходимости его длительного хранения), чтобы избежать изменения его физико-химических свойств, связанных с гидролизом?

6. С растворами каких кислот может взаимодействовать медь? Составьте уравнение взаимодействия концентрированной серной кислоты, расставив коэффициенты методом электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель.

7. Способна ли медь к комплексообразованию? Составьте уравнения реакции взаимодействия гидроксида меди (II) с водным раствором аммиака, назовите полученное соединение, укажите координационное число.

8. Растворимы ли оксиды меди в воде? Можно ли получить гидроксид меди (II) непосредственным растворением оксида меди (II) в воде. Предложите способ получения гидроксида меди (II).

9. Охарактеризуйте токсические свойства сульфата меди (II) и опишите его применение в сельском хозяйстве.

10. Охарактеризуйте токсические свойства хлорида меди (II) и опишите его применение в сельском хозяйстве.

11. Сравните токсические свойства сульфата и хлорида меди (II). Какое из указанных веществ более токсично?

12. К какому классу опасности относятся соединения меди, какие из них применяются в качестве пестицидов? Перечислите способы снижения поступления меди в окружающую среду.

13. В какой воде токсические свойства солей меди проявляются сильнее: в мягкой или жесткой? Почему? Составьте уравнения соответствующих реакций.

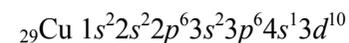
14. Приведите пример реакций получения гидроксохлорида меди (II), используемого в фунгицидных препаратах.

15. Охарактеризуйте препарат под названием «Коллоидная медь». В чем его преимущества по сравнению с традиционными фунгицидными препаратами на основе соединений меди?

### Теоретическая часть

#### Физико-химические свойства

Медь находится в побочной подгруппе I группы периодической системы, является  $d$ -элементом.

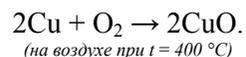


Электронная формула валентного слоя электронов атома меди может быть записана как  $ns^1(n-1)d^{10}$ , валентные электроны относятся к двум энергетическим уровням. В нормальном состоянии атом меди имеет на внешнем слое один электрон, поэтому для этого элемента характерны металлические свойства. Отличие в строении атома меди от элементов I A подгруппы состоит в том, что кроме  $s$ -электрона, к валентным электронам относятся и  $d$ -электроны с предвнешнего слоя. Степень окисления  $d$ -элементов I группы является +1. Конфигурация  $3d^{10}$  в большей степени подвержена возбуждению и распариванию  $d$ -электронов, поэтому у меди появляется устойчивая степень окисления +2. Медь как металл, окрашена в медно-красный цвет, является вязким, ковким и тягучим металлом. Плавится этот металл при температуре  $1084^\circ\text{C}$ , характеризуется низкой летучестью, но имеет высокую электропроводность и теплопроводность. Легко образует сплавы с другими элементами.

Высокие температуры плавления и кипения, значительно более высокие значения плотности и твердости меди, по сравнению со щелочными металлами, обусловлены меньшими размерами ее атома и более плотной упаковкой в кристаллической решетке.

В связи с резко возрастающим зарядом ядра атома меди, по сравнению с атомами *s*-элементов I группы, сила притяжения превышает взаимное отталкивание электронов. Поэтому медь как металл, резко отличается от щелочных металлов своим отношением к кислороду, воде, разбавленным кислотам и растворам солей других металлов. Низкая химическая активность меди обуславливает возможность существования этого металла в природе в свободном состоянии.

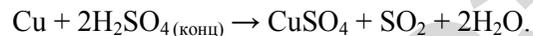
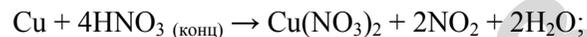
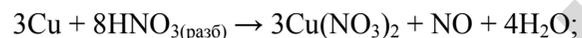
В электрохимическом ряду металлов медь стоит после водорода. На воздухе медь покрывается плотной зеленой пленкой:



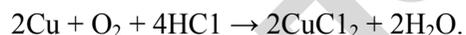
При нагревании медь легко соединяется с галогенами, серой, фосфором:



Медь не растворяется в кислотах, анионы которых не проявляют окислительных свойств (в соляной, разбавленной серной кислоте и т. д.). Медь растворяется в азотной кислоте и концентрированной серной кислоте:



В присутствии кислорода и при высокой температуре медь взаимодействует с хлористым водородом:

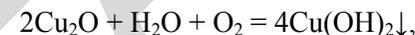


Медь устойчива к действию растворов и расплавов гидроксидов щелочных металлов, но может взаимодействовать с цианидами щелочных металлов с образованием комплексных соединений:

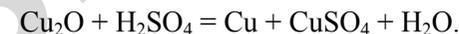


**Свойства соединений меди.** Медь непосредственно взаимодействует с кислородом.

Оксид меди (I) в водных растворах медленно окисляется кислородом до гидроксида меди (II):



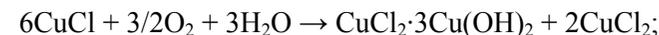
а в разбавленной серной кислоте дисмутирует на сульфат меди (II) и металлическую медь



Оксид меди (I) получают в реакции восстановления меди из руд в качестве промежуточного продукта:



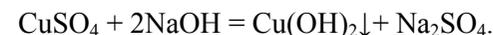
Оксихлорид меди (II) –  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$  ( $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) может быть получен по реакциям:



Оксид меди (II) получают разложением при нагревании гидроксида меди (II) или гидросокарбоната меди (II):



Оксид меди не растворим в воде, поэтому ее гидроксид получают косвенным путем:



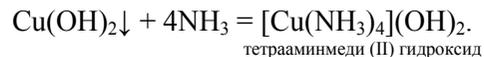
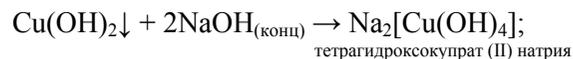
Гидроксид меди (I) не устойчив, мало растворим и легко разлагается на оксид и воду:



Гидроксид меди (II) не растворим в воде, но легко растворяется в кислотах:



а при нагревании растворяется в концентрированных растворах щелочей и легко растворяется в водном растворе аммиака:



Общим свойством меди является большая склонность к комплексообразованию, что не характерно для металлов главной подгруппы I группы.

### Токсические свойства

*Антропогенные источники поступления в окружающую среду меди.* Из-за активного развития новых технологических процессов в различных отраслях экономики, тяжелые металлы в возрастающих количествах поступают в окружающую среду, оказывая в свою очередь влияние и на живые организмы, процесс увеличения количества тяжелых металлов в биосфере будет наблюдаться и в дальнейшем.

Основными источниками поступления меди в экосистемы являются выбросы металлургических предприятий, минеральные и органические удобрения (особенно медьсодержащие), пестициды, транспорт, осадки сточных вод. Из-за сжигания угля и нефти в атмосферу ежегодно поступает около 2100 т соединений меди. Соединения меди широко применяются в сельском хозяйстве в виде оксида и сульфата меди (II). Из всех минеральных удобрений самое большое количество меди содержится в простом суперфосфате.

Сточные воды – это один из реальных источников поступления соединений меди в сельском хозяйстве. Воды, в осадке которых находится свыше 800 мг/кг меди, не разрешается использовать в сельскохозяйственном производстве, и хотя объем использования их не превышает 4–6 % от годового объема, потенциальная токсическая опасность велика. Следует отметить, что сточные воды гальванических производств с высоким содержанием соединений меди могут быть источником получения гидроксохлорида меди (II), являющегося основой фунгицидных препаратов.

*Токсическое действие.* Медь относится к группе высокотоксичных металлов. Наряду с наиболее распространенными токсическими металлами – кадмием, свинцом, включаясь в биогеохимические круговороты, загрязняет почву, и в конечном итоге по пищевым цепям через растения попадает в организм животных и человека, аккумулируется в органах и тканях, вызывая различные патологии. До сих пор не установлены четкие границы предельно допустимых концентраций соединений меди в сточных водах: в Западной Европе ПДК – 300–3000, в РФ – 1500, а в ЕЭС – 1000 мг/кг.

Растворимые соединения меди ядовиты. Преимущественное применение находят сульфат меди (II), основной сульфат меди (II), оксихлорид меди (II) (хлорокись меди), основные карбонаты меди, оксиды меди (I) и (II). Препараты меди, предназначенные для опрыскивания, содержат 16–55 %, а иногда до 80 % меди. В Западной Европе активно используют медные препараты с повышенной фунгицидной активностью в форме высокодисперсных веществ под общим названием «коллоидная медь».

Токсическое действие солей меди сильнее проявляется в мягкой воде, так как в жесткой часть меди связывается в виде карбонатов.

Гигиенические нормативы меди и ее соединений, а также ПДК в некоторых пищевых продуктах приведены в табл. 11 и 12.

Таблица 11

Гигиенические нормативы меди и ее соединений

Вещество	Воздух рабочей зоны	Атмосферный воздух	Вода водосточников	Почва	Класс опасности
	ПДКр.з., мг/м <sup>3</sup>	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	ПДКв, мг/дм <sup>3</sup>	ПДКп, мг/кг	
Медь	1,0/0,5	–	0,001	3,0	2
Оксид меди (I) и (II)	–	0,002	0,001	–	2
Хлорид меди (I)	0,5	0,002	0,001	–	2
Сульфат меди (II)	0,5	0,001	–	–	2
Хлорид меди (II)	1	–	–	–	2
Оксихлорид меди (II) CuCl <sub>2</sub> · 3Cu(OH) <sub>2</sub>	0,5	–	–	–	3
Гидроксихлорид меди (II)	–	–	2,000	–	3

Таблица 12

ПДК меди в некоторых пищевых продуктах

Продукты	ПДК, мг/кг
Рыбные	10,0
Мясные	5,0
Молочные	1,0
Овощи	5,0
Фрукты	5,0
Соки и напитки	5,0
Зерновые	5,0

*Применение.* Медь широко используют для получения разнообразных медных сплавов: бронза, латунь, мельхиор и т. д. Основное использование меди – изготовление проводов, обладающих малым электрическим сопротивлением.

*Кристаллогидрат сульфата меди (II) (медный купорос)* используется в качестве альгицида и средства против моллюсков; его добавляют в известь и используют полученную смесь в качестве фунгицида в растениеводстве; он употребляется также как протравнитель; в гальваностегии в ремонтных мастерских; в качестве дубильного вещества для обработки кожи и консервации недубленых шкур. Сульфат меди (II), нейтрализованный обводненной известью, известный под названием «бордоская жидкость», применяется в виноградарстве для профилактики мучнистой росы (милдью).

*Оксид меди (I)* применяется в сельском хозяйстве в качестве составляющих фунгицидов и инсектицидов, а также полупроводника для изготовления выпрямителей переменного тока. Черный *оксид меди (II)* вносят в почвы с низкой концентрацией меди как удобрение и используют в качестве пищевой добавки для скота.

*Хроматы меди (II)* – красители, катализаторы для жидкофазной гидрогенизации и фунгициды, используемые в картофелеводстве.

*Гидроксид меди (I)* применяется в качестве красителя, пищевой добавки для скота, протравнителя и ингредиента фунгицидов.

Медь, нередко применяемая в качестве добавки в корм для скота и домашней птицы, накапливается в печени животных и может легко перейти в организм человека при ее приеме в пищу. В корма для некоторых домашних животных, которые также могут быть

случайно употреблены в пищу человеком, медь входит в концентрациях, намного превышающих нормы для человеческого рациона. Навоз животных, содержащихся на богатом медью рационе, при применении его в качестве удобрения для сельскохозяйственных культур может послужить причиной повышенного содержания меди в овощах, фруктах, зерне и т. п. В 20 т навоза содержится до 40 граммов меди.

*Оксихлорид меди (II) (хлорокись меди)* (упрощенная формула  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ , а ГОСТированная  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) является фунгицидом, предназначенным для лечения пятнистостей и ржавчины у цветочных и декоративных культур, а также против пероноспороза на огурцах и луке, фитофтороза помидоров и картофеля, против курчавости листьев персика, парши груш и яблонь, милдью винограда и гнили сливовых плодов. Используют для борьбы против грибковых болезней. Умеренно опасное вещество (3-й класс опасности).

Многие соединения меди применяются в качестве пестицидов в чистом виде, как *оксид меди (I)* или *сульфат меди (II)*, или в составе смесей.

В настоящее время известны разнообразные различные фунгицидные препараты, содержащие соединения меди.

*Гидроксихлорид меди (II)* применяется с добавкой сульфитно-спиртовой барды и декстрина. Фунгицидный препарат *купрозан* содержит 37,5 % этого соединения, а *купронил* – 35 % гидроксокарбоната меди (II). Бордоская жидкость – смесь сульфата меди (II) с известью, иногда с серным цветом, серной печенью, парижской зеленью, арсенатом свинца. Препарат *парижская зелень* ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ ) используется в качестве инсектицида, является одним из самых токсичных мышьякосодействующих препаратов против насекомых – вредителей растений. Кристаллическое вещество зеленого цвета, нерастворимое в воде. Очень ядовит.

Бургундская жидкость – то же, но вместо извести –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Препарат АВ – смесь гидрокосульфата меди (II) с карбонатом меди (II).

Заметно снизить химическую нагрузку медьсодержащих пестицидов и удобрений на окружающую среду позволит исключение применения их в сельском хозяйстве, внедрение в практику безгербицидных методов выращивания растений, биологических методов

защиты, организационно-агротехнических мероприятий, использование специальных растительноядных насекомых (гербифагов) против сорняков, селекция устойчивых к поражению растений.

### Экспериментальная часть

#### Опыт 1. Отношение меди к разбавленным и концентрированным кислотам

В три пробирки поместите по кусочку меди и налейте по 0,5–1,0 мл 2 н. растворов кислот: в первую – соляной, во вторую – серной и в третью – азотной. (*Используйте вытяжной шкаф!*). Во всех ли пробирках со временем появляется голубое окрашивание, характерное для ионов меди (II)?

Слейте разбавленные кислоты, ополосните дистиллированной водой металл в пробирках. Добавьте к металлу в пробирках по 1 мл концентрированных растворов тех же кислот. Что происходит? Осторожно подогрейте пробирки с растворами, если реакция идет медленно. Во всех ли пробирках протекает реакция? Составьте уравнения реакций и расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса.

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

В пробирку налейте около 1 мл 0,5 н. раствора сульфата меди (II) и добавьте по каплям 2 н. раствор гидроксида натрия до образования осадка. Разделите осадок на четыре пробирки. В первую пробирку добавьте 3–4 капли 2 н. раствора серной кислоты, во вторую – такое же количество капель 2 н. раствора щелочи, в третью – несколько капель 0,7 н. раствора аммиака. Что происходит в пробирках? Во всех ли пробирках происходит растворение осадка?

Четвертую пробирку с осадком нагрейте до кипения. Изменяется ли цвет осадка? Составьте уравнения реакций в ионно-молекулярной и молекулярной форме. Сделайте вывод о свойствах гидроксида меди (II). Какое основание является более сильным основанием  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  или  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ ? Почему? Напишите уравнения диссоциации этих оснований.

#### Опыт 3. Гидролиз солей меди (II)

На универсальную или лакмусовую индикаторную бумагу нанесите по капле 0,5 н. раствора сульфата или хлорида меди (II). Определите реакцию среды в растворе соли. О каких свойствах

гидроксида меди (II) говорит гидролиз солей меди (II)? Составьте уравнения гидролиза в ионно-молекулярной и молекулярной форме.

#### Опыт 4. Получение малорастворимых солей меди (II)

В три пробирки внесите по 3–4 капли 0,5 н. раствора сульфата меди (II). В первую пробирку прилейте такой же объем 0,1 н. раствора калий гексацианоферрата (II)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , во вторую – 0,5 н. раствора тиоцианата (роданида) калия или аммония, в третью – 0,5 н. раствора сульфида натрия. Отметьте окраску образующихся осадков. Составьте уравнения реакций в ионно-молекулярной и молекулярной форме

### Контрольные задания

1. На основе электронного строения объясните эффект «провала» электрона для  $d$ -элементов первой группы.
2. Сравните строение и радиусы атомов  $d$ - и  $s$ -элементов первой группы, находящихся в одном периоде. Какая степень окисления наиболее характерна для каждого из них? В чем можно растворить данные металлы? Составьте уравнения соответствующих реакций.
3. Напишите уравнения реакций взаимодействия меди с разбавленной и концентрированной азотной кислотой. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса, определите окислитель и восстановитель.
4. Напишите уравнение реакции взаимодействия меди с концентрированной горячей серной кислотой? Расставьте коэффициенты методом электронного баланса, определите окислитель и восстановитель.
5. Какой объем 20%-го раствора азотной кислоты ( $\rho = 1,15 \text{ г/см}^3$ ) потребуется для полного растворения 20 г меди? Учтите, что при реакции образуется оксид азота (II).
6. К 12,8 г медных опилок прилили 50 мл горячего концентрированного раствора серной кислоты с массовой долей 94 % ( $\rho = 1,831 \text{ г/см}^3$ ). Полностью ли растворится медь? Какой объем газа (н. у.) выделится при этом?
7. Составьте уравнения реакций, протекающих при осуществлении следующих превращений веществ:



## Лабораторная работа № 1.4

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАРГАНЦА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

#### Цель работы:

- 1) закрепить теоретические знания о физико-химических и токсических свойствах марганца и его соединений;
- 2) исследовать свойства марганца и его соединений;
- 3) применить знания по общей химии и токсикологии для характеристики данного металла и его соединений.

#### Задания предлабораторного контроля

##### I уровень

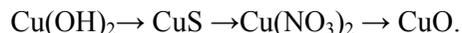
Составьте уравнения реакций, необходимых для осуществления следующих цепочек превращений веществ, и расставьте в них коэффициенты:

1.  $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnSO}_4 \rightarrow \text{Mn(OH)}_2 \rightarrow \text{MnO}$ .
2.  $\text{Mn} \rightarrow \text{MnSO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 \rightarrow \text{KMnO}_4$ .
3.  $\text{Mn} \rightarrow \text{MnO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_3 \rightarrow \text{MnO}_2$ .
4.  $\text{K}_2\text{MnO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{MnO}_4 \rightarrow \text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnCl}_2$ .
5.  $\text{MnSO}_4 \rightarrow \text{MnO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 \rightarrow \text{KMnO}_4$ .
6.  $\text{Mn} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{MnO}_4 \rightarrow \text{HMnO}_4$ .
7.  $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{MnCl}_2 \rightarrow \text{Mn(OH)}_2$ .
8.  $\text{Mn} \rightarrow \text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnSO}_4 \rightarrow \text{MnO}_2$ .
9.  $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{MnSO}_4 \rightarrow \text{HMnO}_4$ .
10.  $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{Mn(NO}_3)_2 \rightarrow \text{HMnO}_4$ .
11.  $\text{Mn(OH)}_2 \rightarrow \text{MnSO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 \rightarrow \text{MnO}_2$ .
12.  $\text{MnSO}_4 \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 \rightarrow \text{MnO}_2$ .
13.  $\text{K}_2\text{MnO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 \rightarrow \text{Mn(OH)}_2 \rightarrow \text{MnOOH}$ .
14.  $\text{K}_2\text{MnO}_3 \rightarrow \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn(NO}_3)_2 \rightarrow \text{HMnO}_4$ .
15.  $\text{MnSO}_4 \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}$ .

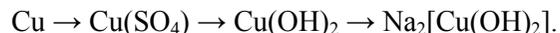
##### II уровень

1. Напишите ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза по I ступени и укажите реакцию среды (pH) водных растворов солей:  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{Mn(CH}_3\text{COO)}_2$ . Назовите полученные соединения.

8. Составьте уравнения реакций, протекающих при осуществлении следующих превращений веществ:



9. Составьте уравнения реакций, протекающих при осуществлении следующих превращений веществ:



10. Рассчитайте массу медного купороса, которую необходимо добавить к 10 дм<sup>3</sup> воды, чтобы получить раствор с массовой долей сульфата меди (II) 1%. Плотность раствора принять равной 1 г/см<sup>3</sup>.

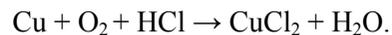
11. Какой объем водорода, измеренный при нормальных условиях, потребуется для восстановления оксида меди (II), который получили при термическом разложении гидроксида меди (II) массой 19,6 г?

12. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно получить гидроксохлорид меди (II).

13. Какую массу медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и воды надо взять для приготовления раствора сульфата меди (II) массой 40 кг с массовой долей  $\text{CuSO}_4$  (2%)?

14. Какое количество медного купороса необходимо взять, чтобы приготовить 10 литров 1%-го раствора гидросульфата меди (II), являющегося основой препарата «Бордоская жидкость». Плотность раствора принять, равной 1 г/см<sup>3</sup>.

15. Соляная и разбавленная серная кислота не действуют на медь, но совместное действие окислителей и тех же кислот приводит к растворению меди по реакции:



Расставьте коэффициенты методом электронного баланса, определите окислитель и восстановитель.

2. Для полоскания горла при ангине и для промывания желудка при отравлениях применяют 0,01–0,1%-е растворы  $\text{KMnO}_4$  (бледно-розового цвета), а для промывания ран – 0,1–0,5%-е (розовые). Эти растворы лучше всего готовить, разбавляя водой более концентрированный раствор. Рассчитайте объемы 2,5%-го водного раствора перманганата калия и воды, которые требуются для приготовления 40 мл 0,05%-го водного раствора. Плотность 0,05%-го водного раствора равна  $1,003 \text{ г/см}^3$ , а 2,5%-го –  $1,017 \text{ г/см}^3$ .

3. Под действием  $\text{HNO}_3$  манганаты диспропорционируют следующим образом:  $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{HNO}_3 = \text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса, укажите окислитель, восстановитель и определите объем раствора  $\text{HNO}_3$  ( $\rho = 1,185 \text{ г/см}^3$ ) с массовой долей 30 %, необходимый для получения 9,48 г  $\text{KMnO}_4$ ?

### Контрольные вопросы

1. Напишите электронную формулу элемента с порядковым номером  $Z = 25$ . В каком периоде, в какой группе и подгруппе периодической системы находится данный элемент? К какому электронному семейству он принадлежит?

2. Опишите способы получения марганца. Составьте уравнения соответствующих реакций.

3. Какую валентность может иметь атом марганца в нормальном и возбужденном состояниях? Ответ мотивируйте электронными схемами.

4. Способен ли марганец вытеснять водород из кислот? Составьте уравнения соответствующих реакций, расставьте коэффициенты.

5. Напишите уравнение реакции взаимодействия марганца с разбавленной азотной кислотой. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель.

6. В каких условиях марганец взаимодействует со щелочами? Составьте уравнение соответствующей реакции, расставьте коэффициенты.

7. Напишите уравнения реакций, указывающих на амфотерные свойства оксида марганца (IV). Расставьте коэффициенты.

8. Закончите уравнение химической реакции и расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса, определите окислитель и восстановитель:



9. По каким внешним признакам можно определить, в какой среде проходила реакция восстановления  $\text{KMnO}_4$ ? Приведите примеры таких реакций.

10. Какое соединение марганца зеленого цвета можно получить сплавлением  $\text{MnO}_2$  со смесью  $\text{KNO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ? Составьте уравнение соответствующей реакции, расставьте коэффициенты методом электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель.

11. Охарактеризуйте токсические свойства марганца.

12. Какое соединение марганца используется в качестве антисептического средства в медицине? Используется ли оно в сельском хозяйстве?

13. Назовите источники поступления марганца в окружающую среду.

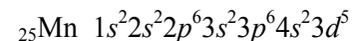
14. Опишите применение марганца в сельском хозяйстве.

15. Важно ли поступление марганца в организм человека? Почему? В каком количестве содержится марганец в пищевых продуктах?

### Теоретическая часть

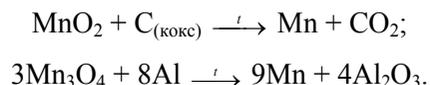
#### Физико-химические свойства

Марганец – элемент побочной подгруппы VII группы периодической системы. Электронная формула атома марганца:



В нормальном состоянии атом марганца имеет на внешнем слое два электрона, поэтому для него характерны металлические свойства. Общее число валентных электронов равно семи, совпадает с номером группы и числом валентных электронов для элементов главной подгруппы. В отличие от элементов главной подгруппы VII группы, марганец как  $d$ -элемент образует связи за счет валентных электронов внешнего и предвнешнего слоев. Марганец, относится к тяжелым металлам, в виде простого вещества представляет собой типичный блестящий металл с высокой температурой плавления. Этот элемент в своих соединениях проявляют только положительные степени окисления (+2, +3, +4, +6, +7). Наиболее устойчивы степени окисления: +2, +4, +7. В соединениях с низшей

степенью окисления элемент проявляет металлические свойства, в соединениях с высшей степенью окисления проявляется неметаллический характер элемента и кислотные свойства его соединений, при этом проявляется способность образовывать ковалентные связи. Свойства металлов зависят от степени чистоты и степени измельчения металлов. В природе марганец встречается в виде различных соединений. Промышленный способ получения марганца – восстановление пиролюзита  $MnO_2$  или гаусманита  $Mn_3O_4$  коксом или алюминием:



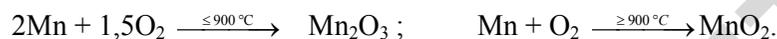
Наиболее чистый марганец выделяют электролизом раствора солей марганца (II):



Марганец легко окисляется кислородом воздуха, однако образующаяся на его поверхности оксидная пленка препятствует его дальнейшему окислению:



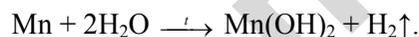
В атмосфере кислорода марганец сгорает с образованием оксидов, состав которых зависит от температуры:



В порошкообразном состоянии и при нагревании марганец может взаимодействовать с такими неметаллами как S, N<sub>2</sub>, P, C, Si и галогенами:

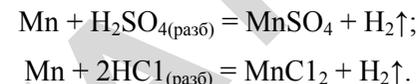


Порошкообразный марганец при нагревании разлагает воду:

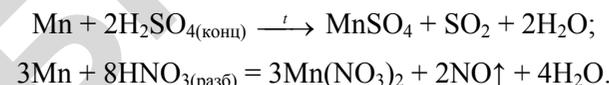


Марганец взаимодействует с разбавленными кислотами (которые не проявляют окислительных свойств за счет аниона), так как

он в электрохимическом ряду металлов стоит до водорода ( $\varphi_{Mn^{2+}/Mn}^0 = -1,18\text{ В}$ ) и довольно активен:



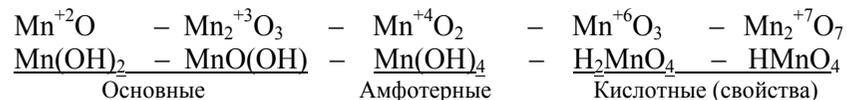
В холодных концентрированных азотной и серной кислотах металлический марганец пассивируется. Реакция с этими кислотами протекает при нагревании:



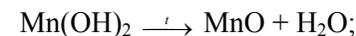
Со щелочами марганец не взаимодействует, но в щелочных расплавах в присутствии окислителей реакция может протекать:

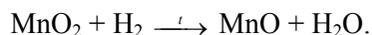
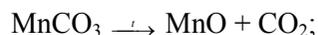


**Кислородсодержащие соединения марганца.** С кислородом марганец образует ряд оксидов:  $MnO$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $MnO_3$ ,  $Mn_2O_7$  и  $Mn_3O_4$  – смешанный оксид  $MnO$  и  $Mn_2O_3$ . В зависимости от степени окисления марганца изменяются свойства и характер оксидов и соответствующих им гидроксидов. С увеличением степени окисления марганца кислотные свойства соединений усиливаются, а основные свойства – уменьшаются. Соединения марганца (II) и марганца (III) проявляют основные свойства, марганца (IV) – амфотерные свойства, марганца (VI) и марганца (VII) – кислотные свойства:

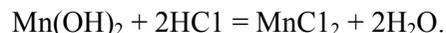


**Соединения марганца (II).** Двухвалентное состояние марганца считается одним из самых устойчивых, поэтому существуют довольно большое число соединений марганца (II). Оксид марганца (II) представляет собой кристаллы серо-зеленого цвета, обладает полупроводниковыми свойствами. Получают его прокаливанием гидроксида марганца (II) или карбоната марганца, а также восстановлением оксидов с более высокой степенью окисления:

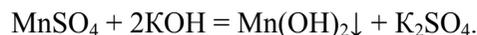




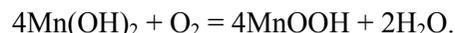
Оксид марганца (II) и соответствующий ему гидроксид  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  обладают основными свойствами, легко растворяются в кислотах:



Оксид  $\text{MnO}$  не растворяется в воде, поэтому гидроксид  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  получают косвенным путем:



Соединение  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  студнеобразный белый осадок, плохо растворимый в воде, на воздухе быстро темнеет, окисляясь в бурый  $\text{Mn}(\text{OH})_4$  или  $\text{MnOOH}$ :



При действии окислителей производные марганца (II) проявляют восстановительные свойства. Продукты окисления марганца (II) зависят от характера среды и силы окислителя. В сильнощелочной среде окисление сопровождается образованием соединений марганца(VI):



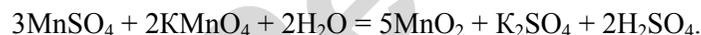
В кислой среде сильные окислители переводят соединения марганца (II) в соединения марганца (VII):



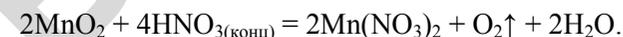
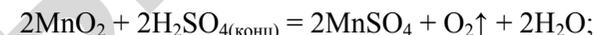
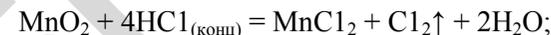
Для окисления катиона  $\text{Mn}^{2+}$  в кислой среде можно использовать персульфат аммония или калия при каталитическом действии иона  $\text{Ag}^+$ . Эта реакция используется в количественном и качественном анализе, в растворе появляется розовое окрашивание в результате образования иона  $\text{MnO}^{4+}$ .



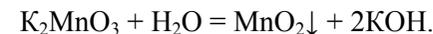
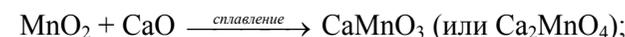
В нейтральной и слабощелочной среде образуются соединения марганца (IV):



**Соединения марганца (IV).** Наиболее устойчивыми соединениями марганца (IV) являются диоксид  $\text{MnO}_2$  и дисульфид  $\text{MnS}_2$ , которые встречаются в природе в виде минералов. Диоксид марганца – амфотерный оксид, однако и кислотные, и основные свойства его выражены крайне слабо. В воде он практически нерастворим. С сильными кислотами  $\text{MnO}_2$  проявляет свойства основного оксида, образуя первоначально соли марганца (IV), которые очень неустойчивы, легко восстанавливаются до соединений марганца (II):



При сплавлении с основными оксидами или щелочами проявляет слабые свойства кислотного оксида, образуя соли (манганиты) – производные гипотетических кислот  $\text{H}_2\text{Mn}_n\text{O}_{2n+1}$ , которые легко гидролизуются:



Соединения марганца (IV) обладают как окислительными, так и восстановительными свойствами, поскольку +4 – это промежуточная устойчивая степень окисления марганца. В технике и лабораторной практике  $\text{MnO}_2$  используется как дешевый и довольно сильный окислитель ( $\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_2}^0 = +1,23 \text{ В}$ ), реакции восстановления марганца (IV) могут протекать в разных средах:

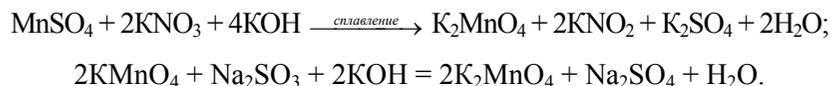


Диоксид марганца обладает также и восстановительными свойствами ( $\varphi_{\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2}^0 = +0,60 \text{ В}$ ), которые заметно проявляются в щелочной среде или в щелочных расплавах солей в присутствии окислителей. В результате окисления  $\text{MnO}_2$  в щелочной среде образуются соли – манганаты:

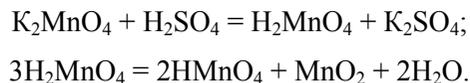


**Соединения марганца (VI).** Соединения марганца (VI) неустойчивы, поэтому известно относительно небольшое число соединений

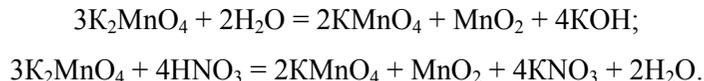
шестивалентного марганца. Соединения марганца (VI) образуются при сплавлении соединений марганца (II) или  $MnO_2$  с окислительно-щелочной смесью ( $KClO_3 + KOH$ ;  $KNO_3 + KOH$ ;  $KNO_3 + Na_2CO_3$ ) или в сильно щелочной среде при взаимодействии перманганата калия и восстановителя:



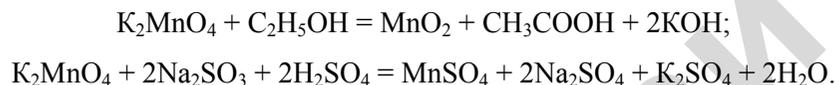
Производные марганца (VI) существуют в водных растворах только при большом избытке щелочи, растворы солей марганца (VI) окрашены в зеленый цвет. При подкислении раствора манганата калия образуется марганцовистая кислота  $H_2MnO_4$ , которая неустойчива и быстро разлагается:



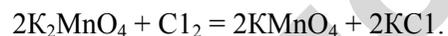
Соли марганцовистой кислоты легко гидролизуются и разлагаются под действием кислот или при нагревании:



Соединения марганца (VI) довольно сильные окислители, продукты восстановления соединений марганца (VI) зависят от характера среды:



При действии сильных окислителей соединения марганца (VI) проявляют восстановительные свойства (манганат калия превращается в перманганат калия):



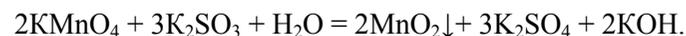
**Соединения марганца (VII).** Устойчивых соединений марганца (VII) известно довольно небольшое число. К ним относятся оксид марганца (VII), марганцовая кислота  $HMnO_4$  и ее соли (перманганаты).

Марганцовая кислота  $HMnO_4$  существует только в водных растворах, разбавленные растворы довольно устойчивы. Соли марганцовой кислоты – перманганаты – кристаллические вещества темно-фиолетового цвета, довольно устойчивые соединения, хорошо растворимые в воде. Перманганат калия  $KMnO_4$  представляет собой почти черные блестящие кристаллы. В водных растворах перманганаты являются сильными окислителями. В качестве окислителя чаще всего используется перманганат калия. Раствор  $KMnO_4$  в воде имеет малиновую или фиолетовую окраску (в зависимости от концентрации раствора). В водных растворах продукты восстановления  $KMnO_4$  и окислительно-восстановительный потенциал перманганат-иона зависят от характера среды.

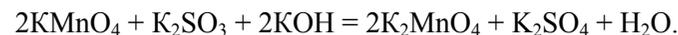
В кислой среде перманганат-ион обладает наиболее высоким окислительно-восстановительным потенциалом, и поэтому чаще всего при проведении окислительно-восстановительных реакций процесс проводят в кислой среде. В кислой среде  $KMnO_4$  восстанавливается до солей Mn (II), окисляя при этом большое число разнообразных соединений (раствор при этом обесцвечивается):



В нейтральной среде и слабощелочных растворах  $KMnO_4$  восстанавливается до  $MnO_2$  (образуется бурый осадок):



В сильнощелочной среде  $KMnO_4$  восстанавливается до соединений марганца (VI) (раствор окрашивается в зеленый цвет):



#### Токсические свойства

*Антропогенные источники поступления в окружающую среду марганца.* Эмиссия марганца в атмосферный воздух обусловлена выбросами промышленных предприятий, связанных с добычей и переработкой марганцевых руд, выплавкой стали, сплавов, производством сухих гальванических элементов, легированных сталей, электродов и флюсов для сварки, а также при резке и сварке металла, использовании катализаторов в органическом синтезе. В выбросах металлургических предприятий марганец присутствует в виде оксидов ( $MnO$ ,  $Mn_3O_4$ ), которые в воздухе могут вступать в реакции

с диоксидами серы или азота, образуя растворимые в воде соединения марганца. Тонна сжигаемого угля дает выброс 4,54 кг марганца. Другими источниками загрязнения окружающей среды могут служить выхлопные газы двигателей, работающих на бензине, в котором в качестве антидетонационной присадки используются л-комплексы марганца с циклопентадиеном.

Загрязнение воды, почвы, растительности марганцем также происходит из атмосферных осадков, со сточными водами промышленных предприятий, при использовании в сельскохозяйственной деятельности средств защиты растений, органических и минеральных микроудобрений, орошении полей сточными водами.

*Токсическое действие.* Марганец – активатор ряда ферментов, участвует в процессах дыхания, биосинтезе нуклеиновых кислот, усиливает действие инсулина и других гормонов, влияет на кроветворение и минеральный обмен. В организм марганец поступает в основном через желудочно-кишечный и респираторный тракт и обнаруживается во всех органах и тканях. Общее содержание  $Mn^{2+}$  в организме человека доходит до 0,05 %. Суточная потребность человека в марганце – несколько мг (ежедневно с пищей человек получает 3–8 мг марганца). Надо учитывать, что некоторые заболевания могут быть связаны как с дефицитом, так и с избытком марганца в организме.

Гигиенические нормативы марганца и его соединений, а также ПДК в некоторых пищевых продуктах приведены в табл. 13 и 14.

Таблица 13

Гигиенические нормативы марганца и его соединений

Вещество	Воздух рабочей зоны	Атмосферный воздух	Вода водосточников	Почва	Класс опасности
	ПДКр.з., мг/м <sup>3</sup>	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	ПДКв, мг/дм <sup>3</sup>	ПДКп, мг/кг	
Марганец	0,3	0,001	0,1	3000	2
Сульфат, нитрат, карбонат марганца (II)	0,5	0,001	–	–	2

ПДК марганца в некоторых пищевых продуктах

Продукты	ПДК, мг/кг
Рыбные	0,1–0,5
Мясные	0,1–2,7
Молочные	0,1–1,0
Хлебные и зернопродукты	2,1–40,3
Овощи	0,3–7,8
Фрукты	0,1–0,4
Соки и напитки	–

*Применение.* Главным потребителем марганца для производства различных сплавов является металлургическая промышленность. Окислительные свойства водного раствора перманганата калия используют для обезвреживания токсичных органических веществ. В результате окисления образуются менее токсичные продукты. Высокую окислительную способность  $KMnO_4$  используют в экологии для оценки загрязнения сточных вод для определения содержания различных восстановителей. В медицине используют водные растворы перманганата калия с массовой долей от 0,01 до 5 %, которые обладают антисептическими свойствами. Раствор  $KMnO_4$  с массовой долей 5 % применяют в качестве кровоостанавливающего средства. Для лечения малокровия используют сульфат и хлорид марганца (II). Перманганат калия широко используют в сельскохозяйственной сфере. Это может быть обработка почвы с целью обеззараживания от вредных микроорганизмов, замачивание семян и клубней, а также внекорневая подкормка растений в период вегетации. Диоксид марганца находит широкое применение в качестве компонента активной массы электродов гальванических элементов, как окислитель, адсорбент и катализатор.

Сульфат марганца применяют в качестве микроудобрения. В овощеводстве защищенного грунта используется для основной заправки грунтов. Марганец значительно повышает устойчивость сельскохозяйственных растений к различного рода заболеваниям (у томатов – к бурой пятнистости, пшеницы – к фузариозу и бурой ржавчине листьев), лежкость сельскохозяйственной продукции во время хранения. Недостаток марганца у растений вызывает некрозы,

хлороз яблони и цитрусовых, пятнистость злаков, ожоги у картофеля и ячменя. Марганец является необходимым микроэлементом для растений, но токсичен в более высоких дозах.

### Экспериментальная часть

#### Опыт 1. Взаимодействие марганца с кислотами

В две пробирки налейте по 0,5 мл 2 н. растворов кислот: в первую соляной, во вторую – азотной, а в третью пробирку налейте столько же концентрированной серной. В каждую пробирку опустите по маленькому кусочку марганца или немного порошка марганца. Что происходит? Какие газы выделяются при этом? Будет ли растворяться марганец в разбавленной серной кислоте? Проверьте это на опыте. Напишите уравнения реакций и расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса.

#### Опыт 2. Восстановление соли марганца (II) алюминием

Налейте в пробирку примерно 1 мл 0,5 н. раствора соли марганца (II) и опустите в нее кусочек алюминиевой фольги. Что происходит. Напишите уравнение протекающей реакции.

#### Опыт 3. Получение гидроксида марганца (II) и его свойства

В пробирку налейте около 0,5–1,0 мл 0,5 н. раствора соли марганца (II) и добавьте несколько капель 2 н. раствора гидроксида натрия до образования осадка. Полученный осадок разделите на три пробирки. В первой пробирке размешайте осадок стеклянной палочкой и оставьте стоять его на воздухе. Во вторую пробирку прилейте несколько капель 2 н. раствора соляной кислоты, а в третью – 2 н. раствора щелочи. Что происходит в каждом случае. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения реакций.

#### Опыт 4. Получение малорастворимых солей марганца (II)

В три пробирки налейте по 0,5 мл 0,5 н. раствора соли марганца (II). В первую пробирку добавьте такой же объем 0,5 н. раствора хромата калия, во вторую – 0,5 н. раствора карбоната натрия, в третью – 0,5 н. раствор сульфида натрия (или аммония). Отметьте цвет образовавшихся осадков. Раствор с осадком сульфида марганца (II) размешайте стеклянной палочкой. Как изменяется цвет осадка? Добавьте к каждому осадку несколько капель 2 н. раствора соляной или серной кислоты. Что происходит после добавления кислоты? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения реакций.

#### Опыт 5. Восстановительные свойства соединений марганца (II)

Окисление соли марганца (II) хлором или пероксидом водорода.

К 0,5 мл 0,5 н. раствора соли марганца (II) добавьте 2–3 капли 2 н. раствора щелочи и 4–5 капель хлорной воды (или 3–5 капель пероксида водорода). Отметьте изменение цвета осадка, вследствие образования оксида марганца (IV). Напишите уравнение реакции и расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса.

### Контрольные задания

1. Запишите электронную формулу атома марганца и объясните, исходя из электронного строения, принадлежность марганца к четвертому периоду, седьмой группе, побочной подгруппе, *d*-электронному семейству. Запишите электронные схемы атома марганца в нормальном и возбужденном состояниях. Какова его спин-валентность в разных состояниях?

2. Какая масса сульфата марганца (II) потребуется для приготовления 2 дм<sup>3</sup> раствора с массовой долей ( $\omega$ ) MnSO<sub>4</sub>, равной 20 % и плотностью ( $\rho_{р-ра}$ ), равной 1,25 г/см<sup>3</sup>?

3. Какую массу нитрата марганца (II) необходимо взять для приготовления 2 кг раствора с массовой долей ( $\omega$ ) Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, равной 30 %? Какова моляльность ( $C_m$ ) полученного раствора нитрата марганца (II)?

4. Напишите ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза по I ступени и укажите реакцию среды (pH) водного раствора соли хлорида марганца (II). Назовите полученное соединение.

5. Закончите уравнение химической реакции и расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса, определите окислитель и восстановитель:



6. Закончите уравнение химической реакции и расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса, определите окислитель и восстановитель:



7. Составьте уравнения реакций для осуществления следующей цепочки превращений веществ, расставьте коэффициенты, укажите продукты стадий 1 и 3:



8. Составьте уравнения реакций для осуществления следующей цепочки превращений веществ, расставьте коэффициенты, укажите продукты стадий 1 и 3:



9. Составьте уравнения реакций для осуществления следующей цепочки превращений веществ, расставьте коэффициенты, укажите продукты стадий 1 и 3:



10. Какая масса перманганата калия потребуется для окисления 7,6 г  $\text{K}_2\text{SO}_3$  в нейтральной среде? Составьте уравнение химической реакции, расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса, определите окислитель и восстановитель.

11. 192 г сульфата марганца (II) растворили в 411,2 г воды и получили раствор объемом 495 см<sup>3</sup>. Определите массовую долю соли в растворе, молярную концентрацию (C) и плотность раствора.

12. Определите молярную долю ( $\chi$ ) хлорида марганца (II) и моляльность ( $C_m$ ) раствора с массовой долей ( $\omega$ )  $\text{MnCl}_2$ , равной 18 %.

13. Восстановление перманганата калия сульфатом железа (II) в кислой среде протекает по уравнению  $\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \dots$ . На восстановление  $\text{KMnO}_4$  израсходовано 47 см<sup>3</sup> 0,208 н. раствора  $\text{FeSO}_4$ . Какая масса  $\text{KMnO}_4$  содержалась в исходном растворе? Составьте уравнение химической реакции, расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса, определите окислитель и восстановитель.

14. Марганцевый электрод погружен в раствор с молярной концентрацией (C) сульфата марганца (II) –  $\text{MnSO}_4$ , равной  $10^{-4}$  М. Вычислите значение электродного потенциала марганцевого электрода, если  $\varphi_{\text{Mn}^{0}/\text{Mn}^{2+}}^0 = -1,18$  В.

15. Марганец и цинк находятся в контакте в кислой среде ( $\text{H}^+$ ). Составьте схему образовавшегося коррозионного гальванического элемента, используя величины стандартных электродных потенциалов металлов. Напишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции (в ионном виде) процесса коррозии ( $\varphi_{\text{Mn}^{0}/\text{Mn}^{2+}}^0 = -1,18$  В,  $\varphi_{\text{Zn}^{0}/\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,76$  В).

## Лабораторная работа № 1.5

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

#### Цель работы:

- 1) закрепить теоретические знания о физико-химических и токсических свойствах металлов подгруппы железа и их соединений;
- 2) исследовать свойства железа, кобальта, никеля и их соединений;
- 3) применить знания по общей химии и токсикологии для характеристики элементов и их соединений.

#### Задачи предлабораторного контроля

#### I уровень

Составьте уравнения реакций, необходимых для осуществления следующих цепочек превращений веществ, и расставьте в них коэффициенты:

1.  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{FeSO}_4 \rightarrow (\text{FeOH})_2\text{SO}_4$ .
2.  $\text{FeCO}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{FeCl}_2$ .
3.  $\text{Fe} \rightarrow \text{FeCl}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{FeSO}_4$ .
4.  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{FeCl}_2$ .
5.  $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ .
6.  $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{NaFeO}_2$ .
7.  $\text{CoO} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{CoCl}_2 \rightarrow \text{CoOHCl}$ .
8.  $\text{CoO} \rightarrow \text{CoCl}_2 \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ .
9.  $\text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{CoCl}_2 \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2$ .
10.  $\text{Co} \rightarrow \text{CoCl}_2 \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_3$ .
11.  $\text{NiO} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ .
12.  $\text{NiO} \rightarrow \text{NiSO}_4 \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NiO}$ .
13.  $\text{NiSO}_4 \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{NiSO}_4$ .
14.  $\text{NiO} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{NiSO}_4 \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2$ .
15.  $\text{Ni} \rightarrow \text{NiCl}_2 \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_3$ .

#### II уровень

1. В 600 см<sup>3</sup> воды растворено 50 г хлорида никеля. Плотность ( $\rho$ ) полученного раствора равна 1,064 г/см<sup>3</sup>. Определите: а) молярную долю ( $\chi$ ); б) молярную концентрацию (C); в) массовую долю ( $\omega$ )  $\text{NiCl}_2$  в полученном растворе.

2. Почему в водных растворах хлорид железа (II) –  $\text{FeCl}_2$  и сульфит натрия –  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  взаимно усиливают гидролиз? Напишите уравнения гидролиза в ионно-молекулярной и молекулярной формах. Укажите реакцию среды (рН) полученного раствора, если константы протолитиза слабых электролитов равны:  $K_{\text{к}_2} \text{H}_2\text{SO}_3 = 6 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_{\text{о}_2} \text{Fe}(\text{OH})_2 = 1,3 \cdot 10^{-4}$ .

3. Какой металл разрушается первым при коррозии, протекающей на поврежденной поверхности железа: оцинкованного, луженого, никелированного? Почему? Какое из покрытий защищает железо от коррозии? Составьте схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при повреждении этого покрытия в атмосферных условиях ( $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ). Напишите уравнения электродных процессов, укажите характер покрытия (анодное или катодное).

### Контрольные вопросы

1. В каком периоде, в какой группе и подгруппе периодической системы находятся железо, кобальт, никель? К какому электронному семейству принадлежат данные элементы?

2. Какие степени окисления наиболее характерны для железа, кобальта и никеля?

3. Как действует сухой и влажный воздух на железо, кобальт, никель?

4. Какую степень окисления приобретает железо при взаимодействии с разбавленной и концентрированной серной кислотой? Составьте уравнения соответствующих реакций.

5. Какие металлы, какими кислотами и при каких условиях пассивируются? Напишите уравнение реакции взаимодействия никеля с концентрированной азотной кислотой. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель.

6. Какие из металлов из семейства железа и при каких условиях способны вытеснить водород из кислот? Напишите уравнения соответствующих реакций.

7. Как ведут себя металлы семейства железа в концентрированных растворах щелочей? Составьте уравнения соответствующих реакций.

8. Напишите уравнения реакций, указывающих на амфотерные свойства гидроксида железа (III).

9. Для чего используют качественные реакции? Напишите уравнение качественной реакции на ионы  $\text{Fe}^{3+}$ .

10. Как изменяется реакция среды при гидролизе  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{NiSO}_4$ ? Напишите уравнения гидролиза данных солей.

11. Охарактеризуйте токсические свойства железа.

12. Назовите источники поступления кобальта в окружающую среду и применение его в сельском хозяйстве.

13. Сравните токсические свойства кобальта и никеля.

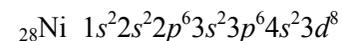
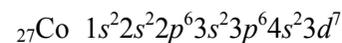
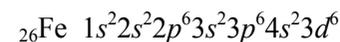
14. Опишите применение металлов подгруппы железа в промышленности и сельском хозяйстве.

15. Сравните токсические свойства железа и никеля.

### Теоретическая часть

#### Физико-химические свойства

К подгруппе железа относятся  $d$ -элементы: железо, кобальт, никель.



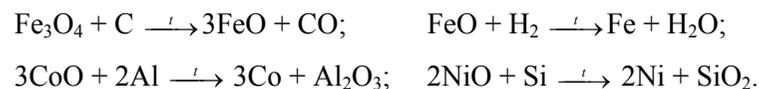
Валентные электроны этих элементов относятся к двум энергетическим уровням. В химических реакциях они легко отдают два электрона с  $4s$ -подуровня, с образованием соединений, в которых они проявляют валентность равную двум и степень окисления +2. При образовании соединений с более высокой валентностью и степенью окисления (+3), металлы отдают электроны с  $4s$ -подуровня и с неполностью заполненного  $3d$ -подуровня. У железа наиболее устойчивыми являются соединения со степенью окисления +3, у кобальта и никеля – +2. Элементы семейства железа в своих соединениях проявляют только положительные степени окисления. Таким образом, как и все  $d$ -элементы они образуют связи за счет валентных электронов внешнего и предвнешнего слоев. Для элементов семейства железа существует большое число различных нестехиометрических соединений ( $\text{Fe}_3\text{P}$ ,  $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $\text{CoP}_3$ ,  $\text{Ni}_6\text{S}$  и др.).

В нормальном состоянии элементы семейства железа на внешнем слое имеют два электрона, поэтому для этих элементов характерны металлические свойства. Железо, кобальт и никель в виде простых веществ представляют собой ферромагнитные серебристо-

серые, тяжелые, тугоплавкие металлы. Эти металлы обладают большой механической прочностью, могут прокатываться, протягиваться и штамповаться. Металлы семейства железа теряют пластичность при загрязнении углеродом, кремнием, фосфором, серой и бором. Свойства металлов зависят от степени чистоты и степени измельчения металлов. Железо один из самых распространенных элементов в природе. В природе металлы семейства железа встречаются в виде различных соединений (оксидов, сульфидов, арсенатов, карбонатов и других соединений). Из всех добываемых металлов железо имеет наибольшее значение. Вся современная техника связана с применением железа и его сплавов. Количество добываемого железа примерно в 15 раз превосходит добычу всех остальных металлов вместе взятых.

Основным промышленным способом получения железа служит производство его в виде различных сплавов с углеродом – чугунов и углеродистых сталей.

Металлические железо, кобальт и никель получают восстановлением оксидов с помощью различных восстановителей (водорода, оксида углерода (II), углерода, алюминия и т. д.), а также электролизом их солей:



В промышленности металлы семейства железа получают главным образом в виде сплавов, которые являются важными конструкционными материалами. Металлические свойства и химическая активность в ряду Fe – Co – Ni понижается.

Чистое железо при обычной температуре в сухом воздухе устойчиво, но ржавеет во влажном воздухе, образуя ржавчину – рыхлую пористую оксидную пленку, которая не предохраняет железо от дальнейшего действия кислорода:



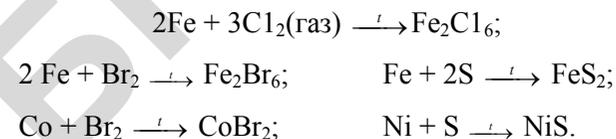
Очень чистое железо, содержащее меньше 0,01 % примесей, оказывается устойчивым к коррозии.

При обычной температуре кобальт и никель в компактном состоянии устойчивы к действию сухого и влажного воздуха, т. е. они

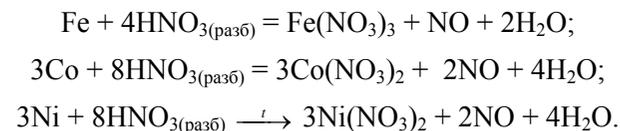
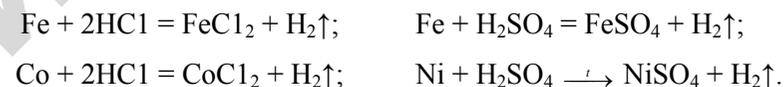
не корродируют на воздухе, в воде и различных растворах. Пары воды разлагаются нагретым железом (выше 700 °С):



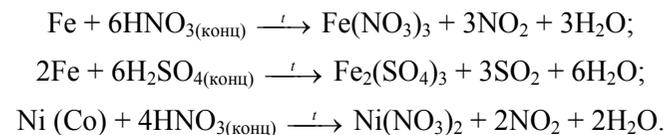
Кобальт и никель устойчивы по отношению к воде. При нагревании металлы семейства железа взаимодействуют с неметаллами, образуя различные стехиометрические и нестехиометрические соединения:



Разбавленные кислоты растворяют железо и кобальт при обычной температуре, а никель – при нагревании:



В холодных концентрированных кислотах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub> металлы пассивируются, поэтому концентрированную серную кислоту перевозят в стальных цистернах. Реакция металлов семейства железа с этими концентрированными кислотами протекает при нагревании:



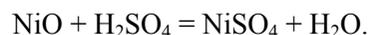
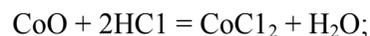
Металлические железо и кобальт при нагревании взаимодействуют с концентрированными растворами щелочей:



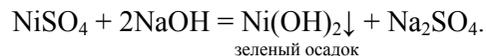
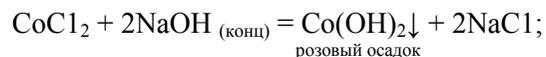
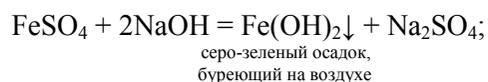
Никель устойчив к действию щелочных растворов и расплавов.

**Соединения двухвалентных металлов.** Соединения двухвалентных металлов семейства железа проявляют основные свойства.

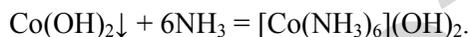
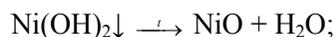
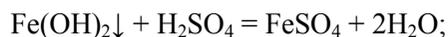
Оксиды двухвалентных металлов семейства железа – основные оксиды, с водой и щелочами при обычных условиях не взаимодействуют, но легко растворяются в кислотах:



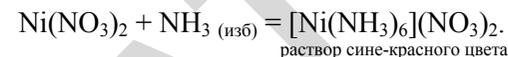
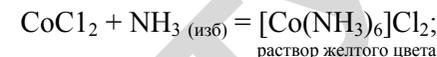
Соли, образующиеся при взаимодействии металлов и оксидов с кислотами, находятся в растворе в виде аквакомплексов и имеют различную окраску:  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  – бледно-зеленый раствор;  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  – розовый раствор;  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  – зеленый раствор. Гидроксиды двухвалентных металлов получают действием щелочей на водные растворы солей:



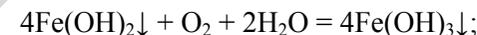
Гидроксиды металлов  $\text{Me}(\text{OH})_2$  проявляют основные свойства, плохо растворяются в воде и растворах щелочей, растворяются в кислотах. Гидроксиды кобальта (II) и никеля (II) при нагревании разлагаются с образованием оксидов и растворяются в избытке аммиака:



Раствор аммиака осаждает из растворов солей железа (II) зеленый осадок гидроксида железа (II), а из солей двухвалентных кобальта и никеля осадок основной соли, растворимый в избытке аммиака в присутствии солей аммония с образованием комплексных аммиакатов:



Соединения железа (II) обладают восстановительными свойствами и малой устойчивостью из-за склонности к переходу в соединения железа (III) с более устойчивой степенью окисления. В связи с этим гидроксид железа (II) уже на воздухе быстро окисляется, превращаясь в красноватокоричневый осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . В присутствии окислителей (пероксида водорода, гипохлорида натрия или хлора) окисление происходит мгновенно. По этой причине гидроксид железа (II) не устойчив в щелочной среде:



Соединения Co (II) и Ni (II) более устойчивы. Гидроксид  $\text{Co}(\text{OH})_2$  медленно окисляется на воздухе, быстрее под действием окислителей. Осадок розового цвета превращается в осадок бурого цвета:



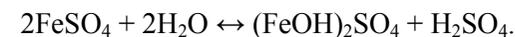
Гидроксид никеля (II) окисляется только под действием сильных окислителей (осадок из светло-зеленого превращается в осадок черного цвета):



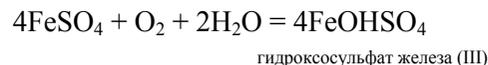
Таким образом, устойчивость соединений со степенью окисления +2 в ряду  $\text{Fe}^{2+} - \text{Co}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$  при переходе от железа к никелю увеличивается. В кислой среде ион  $\text{Fe}^{2+}$  в присутствии сильных окислителей проявляет восстановительные свойства ( $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77 \text{ В}$ ):



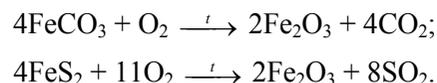
Соли железа, кобальта и никеля, полученные под действием сильных кислот, как правило, растворимы. Водные растворы солей за счет процесса гидролиза имеют кислую реакцию среды:



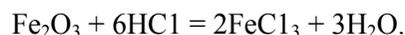
Соли железа (II) на воздухе в присутствии воды постепенно окисляются и переходят в соли железа (III):



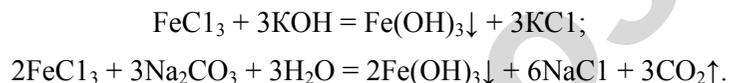
**Соединения трехвалентных металлов.** В степени окисления +3 из элементов семейства железа наиболее устойчивы соединения железа. Известно небольшое число простых соединений Co (III) и Ni (III), так как они относительно неустойчивы, проявляют окислительные свойства, легко гидролизуются. Самое устойчивое природное соединение железа – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, встречается в природе в виде минералов гематита или красного железняка. Оксид Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (железный сурик, охра) применяется для приготовления красок. Получают Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> прокаливанием гидроксида, карбоната или пирита (FeS<sub>2</sub>) на воздухе:



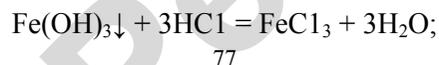
Нагревание порошкообразного железа в парах воды также приводит к образованию Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Оксид железа (III) не взаимодействует с водой и растворами щелочей, но растворяется в кислотах. Растворимость оксида железа (III) зависит от температуры и продолжительности прокаливания оксида перед растворением:



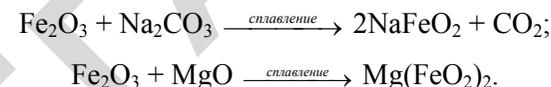
После сильного прокаливания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> становится химически инертным оксидом как Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и с кислотами не взаимодействует. Гидроксиды металлов семейства железа существуют в виде Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O. Гидроксид железа (III) Fe(OH)<sub>3</sub> или Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O образуется в виде красновато-коричневого осадка при взаимодействии солей железа (III) со щелочами, раствором соды или аммиака:



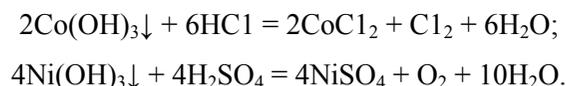
Гидроксид железа (III) легко образует коллоидные растворы, является слабым основанием, проявляет амфотерные свойства, легко растворяется в кислотах, при нагревании свежеполученный осадок растворяется в концентрированных растворах щелочей:



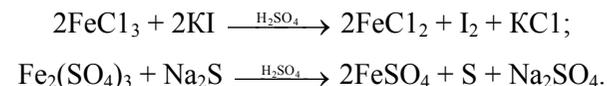
Соли железистой кислоты HFeO<sub>2</sub> называются ферритами, их получают при сплавлении с оксидами, гидроксидами или карбонатами соответствующих металлов:



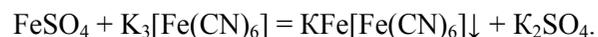
Оксид Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> можно рассматривать как смешанный оксид FeO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или феррит железа (II) Fe(FeO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Минерал магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> устойчив к действию химических реактивов и используется для изготовления электродов. Гидроксид Fe(OH)<sub>3</sub> применяют для очистки газов от H<sub>2</sub>S, а также при отравлении соединениями мышьяка, так как при этом образуются трудно растворимые соединения. Устойчивость соединений со степенью окисления +3 в ряду Fe – Co – Ni уменьшается. Соединения кобальта (III) и никеля (III) проявляют сильные окислительные свойства:



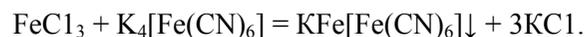
Окислительные свойства соединений железа (III) в отличие от соединений кобальта (III) и никеля (III) выражены слабее и проявляются только в кислой среде под действием сильных восстановителей, чем выше концентрация ионов водорода в растворе, тем сильнее выражены окислительные свойства соединений железа (III):



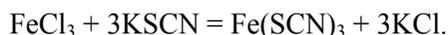
**Качественные реакции на ионы железа.** В качественном анализе для определения в растворах ионов Fe<sup>3+</sup> и Fe<sup>2+</sup> широко используют желтую K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] и красную K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] кровяные соли. При обработке растворов, содержащих ионы Fe<sup>2+</sup> раствором красной кровяной соли K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] получают осадок, окрашенный в интенсивный синий или ярко-синий цвет, называемый турнбулевой синью (KFe[Fe(CN)<sub>6</sub>] или Fe<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>):



Желтая кровяная соль  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  взаимодействует с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  в растворах, образуя синюю малорастворимую в воде соль  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  или  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ , называемую берлинской лазурью:



Для определения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе также используют тиоцианат (роданид) калия или аммония при этом в растворе образуется кроваво-красное окрашивание:



Реакция проводится в кислой среде. Состав образующегося комплекса непостоянен и может в зависимости от концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{SCN}^-$  колебаться от  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  до  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ .

По распространенности в природе и по применению соединений в технике железо занимает первое место среди элементов VIII В подгруппы.

#### Токсические свойства

*Антропогенные источники поступления в окружающую среду железа.* Основными источниками техногенного поступления железа в окружающую среду являются металлургические предприятия. Большое количество железа поступает в сточные воды и шламы от производств: металлургического, химического, машиностроительного, металлообрабатывающего, нефтехимического, химико-фармацевтического, лакокрасочного, текстильного и др.

Пыль, дым многих промышленных производств могут содержать большие количества железа в виде аэрозолей железа, его оксидов и руд. Пыль железа или его оксидов образуется при заточке металлического инструмента, очистке деталей от ржавчины, прокате железных листов, электросварке и при других производственных процессах, в которых имеют место работа с железом или его соединениями. Основные минералы железа подвергаются в природе фотохимическому разрушению, комплексообразованию, микробиологическому выщелачиванию, в результате чего, железо из труднорастворимых минералов переходит в водные объекты.

*Токсическое действие.* В теле человека содержание железа колеблется от 4 до 7 г (в тканях, крови, внутренних органах). Оно

поступает в организм с пищей и водой. Железо является одним из наиболее распространенных элементов в природных водах, где среднее содержание его колеблется в интервале 0,01–26 мг/л. Суточная потребность взрослого человека в железе составляет 11–30 мг.

Реальную опасность при приеме внутрь представляет железо, поступающее в организм в составе лекарственных веществ и сульфат железа (II). Токсические дозы  $\text{FeSO}_4$  или чистого железа (для человека летальная доза составляет 200–250 мг/кг) приводят к смертельному исходу в результате химического ожога внутренних органов. Большую опасность представляют сточные воды и шламы производств, связанных с переработкой железосодержащих продуктов.

Гигиенические нормативы железа и его соединений, а также ПДК в некоторых пищевых продуктах приведены в табл. 15 и 16.

Таблица 15

Гигиенические нормативы железа и его соединений

Вещество	Воздух рабочей зоны	Атмосферный воздух	Вода водоемов	Почва	Класс опасности
	ПДКр.з., мг/м <sup>3</sup>	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	ПДКв, мг/л	ПДКп, мг/кг	
Железо	10,0	—	0,3	—	4
Оксид железа (III)	6,0	0,04	—	—	3
Сульфат железа (II)	2,0	0,007	0,5	—	3
Хлорид железа (III)	1,0	0,04	0,9	—	3

Таблица 16

ПДК железа в некоторых пищевых продуктах

Продукты	ПДК, мг/кг
Рыбные	30,0
Мясные	50,0
Молочные	3,0
Хлебные и зернопродукты	50,0
Овощи	50,0
Фрукты	50,0
Соки и напитки	15,0

*Применение.* Железо и его сплавы – основа современной промышленности. Железо входит в состав гема крови и многих ферментов, участвующих в окислительно-восстановительных процессах в растительных организмах, способствует образованию хлорофилла. При недостатке железа развивается хлороз листьев (приобретают желтую окраску), что резко замедляет рост растений, снижает их урожаи, а иногда приводит и к их гибели, поэтому соли железа входят в состав микроудобрений. Допустимое содержание железа в сточных водах, используемых для орошения земли, 15–70 мг/л. Сульфат железа (II)  $\text{FeSO}_4$  – компонент электролита в гальванотехнике, консервант древесины; используется в сельском хозяйстве в качестве фунгицида и наряду с  $\text{FeCl}_3$  в качестве микроудобрений.

*Антропогенные источники поступления в окружающую среду кобальта.* Одной из причин загрязнения кобальтом является сжигание в процессе промышленного производства природных топливных материалов, содержащих кобальт. При сжигании угля количество ежегодно высвобождающегося кобальта в 5 раз больше, чем выносимое за тот же срок речным стоком. Кобальт может также содержаться в пылевых выбросах предприятий цементной промышленности. Курение также является одним из источников поступления кобальта в атмосферу и легкие человека. Сухой табак содержит кобальт в среднем 0,5 мг/кг. Кобальт может содержаться в сточных водах промышленных предприятий. Выбросы автотранспорта также служат источником загрязнения почв кобальтом в придорожных зонах. Около 80 % кобальта на урбанизированных территориях поступает в окружающую среду с металлоабразивными пылями. Природные и антропогенные источники обуславливают ежегодное поступление в атмосферу планеты 14 000 т кобальта.

*Токсическое действие.* Кобальт, один из микроэлементов, жизненно важных организму. В теле человека содержится 0,2 мг кобальта на каждый килограмм массы человека. Он входит в состав витамина  $\text{B}_{12}$  (кобаламин). Кобальт задействован при кроветворении, функциях нервной системы и печени, ферментативных реакциях. Потребность человека в кобальте 0,007–0,015 мг, ежедневно. Токсическая доза для человека: 500 мг. Процесс кроветворения у человека и животных может осуществляться только при нормальном взаимодействии трех биоэлементов – кобальта, меди и железа. Наиболее высокой токсичностью для человека обладают растворимые соли: хлорид кобальта, карбонат кобальта, а также металлический кобальт.

Гигиенические нормативы кобальта приведены в табл. 17.

Таблица 17

Гигиенические нормативы кобальта

Вещество	Воздух рабочей зоны	Атмосферный воздух	Вода водосточников	Почва	Класс опасности
	ПДКр.з., мг/м <sup>3</sup>	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	ПДКв, мг/л	ПДКп, мг/кг	
Кобальт	0,5	0,0004	0,1	30	2

*Применение.* Кобальт имеет большое значение в производстве легированных сталей и является составной частью многих катализаторов. Радиоактивный изотоп кобальт-60 используют в медицине для борьбы с раковыми заболеваниями. Кобальт участвует в обмене веществ, способствует фиксации атмосферного азота, ускоряет рост, развитие и повышает продуктивность сельскохозяйственных культур. Так применение кобальта в виде удобрений под полевые культуры повышает урожай сахарной свеклы, зерновых культур и льна. Ячмень под влиянием этого элемента быстрее созревает, а в семенах льна отмечено накопление большего количества жира. При удобрении винограда кобальтом перед цветением повышается урожай его ягод, их сахаристость и снижается кислотность, поэтому соли кобальта входят в состав микроудобрений.

*Антропогенные источники поступления в окружающую среду никеля.* Основными источниками загрязнения никелем окружающей среды являются предприятия машиностроительные, металлообрабатывающие, химические, транспорт. К ним также относятся ТЭЦ, работающие на мазуте и каменном угле, и другие производства, использующие в качестве источника энергии ископаемые углеводородные топливные материалы; различные промышленные предприятия, применяющие в технологических процессах никель и его соединения; урбанизированные территории продуцирующие Ni-содержащие отходы.

*Токсическое действие.* В организме человека в среднем содержится 5–13,5 никеля: около 49 % в мышечной ткани, остальное в легких и печени. В среднем человек получает 0,3–0,6 мг никеля в сутки, главным образом с растительной пищей (с питьевой водой

до 10 мкг, с вдыхаемым воздухом 2–14 мкг). Среднее содержание никеля в пище 0,5 мг/кг. Одним из источников поступления никеля в организм с вдыхаемым воздухом является курение. В производственных условиях никель в основном поступает в организм с вдыхаемым воздухом, а также всасыванием через кожу растворимых солей никеля.

Гигиенические нормативы никеля, а также ПДК в некоторых пищевых продуктах приведены в табл. 18 и 19.

Таблица 18

Гигиенические нормативы никеля

Вещество	Воздух рабочей зоны	Атмосферный воздух	Вода водных источников	Почва	Класс опасности
	ПДК р.з., мг/м <sup>3</sup>	ПДК <sub>з</sub> , мг/м <sup>3</sup>	ПДК <sub>в</sub> , мг/м <sup>3</sup>	ПДК <sub>п</sub> , мг/кг	
Никель	0,05	0,001	0,02	4,0	1

Таблица 19

ПДК никеля в некоторых пищевых продуктах

Продукты	ПДК, мг/кг
Рыбные	0,5
Мясные	0,5
Молочные	0,1
Хлебные и зернопродукты	0,5
Овощи	0,5
Фрукты	0,5
Соки и напитки	0,3

*Применение.* Никель играет важную роль в производстве специальных сталей и широко используется при никелировании металлов. Никель и кобальт придают сталям твердость, коррозионную стойкость, высокие магнитные свойства, жаропрочность, вязкость и т. д. Мелкодисперсный никель является катализатором многих химических процессов. Никелевый купорос (NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) применяют в сельском хозяйстве как фунгицид.

## Экспериментальная часть

### Опыт 1. Взаимодействие железа с разбавленными кислотами.

В три пробирки налейте по 1 мл 2 н. растворов кислот: в первую – соляной, во вторую – серной, в третью – азотной. В каждую пробирку опустите по кусочку железа. Что происходит? Затем в каждую пробирку добавьте по 1 капле 0,5 н. раствора тиоцианата (роданида) калия или аммония (NH<sub>4</sub>NCS), который с ионами Fe<sup>3+</sup> дает характерное кроваво-красное окрашивание, обусловленное образованием тиоцианата железа (III). Учтите, что в сильно кислой среде Fe(NCS)<sub>3</sub> быстро разлагается (1–2 минуты). Одинаковое окрашивание растворов получилось в пробирках? Одинакова ли степень окисления железа в полученных солях? Составьте уравнения реакций и расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса.

### Опыт 2. Получение гидроксида железа (II) и его свойства.

В солях железа (II) из-за частичного окисления на воздухе всегда присутствует железа (III). Поэтому для изучения свойств катионов Fe<sup>2+</sup> вместо сульфата железа (II) следует брать наиболее устойчивую двойную кристаллическую соль Мора (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·FeSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O. Поскольку устойчивость железа (II) в кристаллическом состоянии выше, чем в растворе, поэтому для исследований необходимо брать свежеприготовленный раствор соли. К 1 мл воды прибавьте несколько кристалликов соли Мора. Растворите соль, перемешивая раствор, и добавьте по каплям 2 н. раствор гидроксида натрия до образования осадка. Каков цвет осадка? Осадок разделите на три пробирки. Одну пробирку оставьте стоять на воздухе, перемешав осадок стеклянной палочкой. Через 2–3 минуты окраска осадка начнет изменяться из-за окисления гидроксида железа (II) в гидроксид железа (III). Какие свойства в этой реакции проявляет гидроксид железа (II)? Во вторую пробирку добавьте несколько капель 2 н. раствора соляной кислоты, в третью – избыток 2 н. раствора щелочи. Что происходит? Какими свойствами обладает гидроксид железа (II)? Составьте уравнения реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах.

### Опыт 3. Получение гидроксида железа (III) и его свойства.

К 1 мл 0,25 н. раствора соли железа (III) добавьте 3–4 капли 2 н. раствора щелочи. Что происходит? Каков цвет осадка? Полученный

осадок разделите на две пробирки и исследуйте отношение гидроксида железа (III) к разбавленной кислоте (серной или соляной) и избытку щелочи. Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионной формах. Гидроксид железа (II) или железа (III) обладает более сильными основными свойствами? Чем это можно объяснить?

#### Опыт 4. Гидролиз солей железа (II).

а) Налейте в пробирку 1–2 мл дистиллированной воды и добавьте несколько кристалликов сульфата железа (II). Раствор перемешайте и с помощью универсального индикатора или лакмусовой бумажки определите реакцию среды в растворе соли железа (II). Каким образом можно уменьшить степень гидролиза?

б) К 4–5 каплям полученного раствора прилейте несколько капель 0,5 н. раствора карбоната натрия. Что наблюдается? Отметьте цвет образовавшегося осадка, учитывая, что в данном случае образуется карбонат железа (II). Составьте уравнение реакции гидролиза в ионно-молекулярной и молекулярной форме.

#### Опыт 5. Гидролиз солей железа (III).

а) В две пробирки налейте по 0,5 мл 0,25 н. раствора хлорида железа (III). Определите pH в растворе данной соли. Одну пробирку оставьте в качестве контрольной, а вторую нагрейте. Изменился ли цвет раствора в пробирке после нагревания и изменился ли pH этого раствора? Как можно уменьшить гидролиз этой соли? Какая соль ( $\text{FeCl}_2$  или  $\text{FeCl}_3$ ) должна подвергаться гидролизу в большей степени? Почему?

б) К 0,5–1,0 мл 0,25 н. раствора соли железа (III) и прибавьте примерно такой же объем 0,5 н. раствора карбоната натрия. Какой осадок образуется в пробирке, какой газ при этом выделяется? Составьте уравнения реакций гидролиза в ионно-молекулярной и молекулярной форме.

#### Опыт 6. Восстановительные свойства соединений железа (II).

К 0,5 мл 0,1 н. раствора дихромата калия (или перманганата калия) добавьте 2–3 капли 0,1 н. раствора серной кислоты и несколько кристалликов соли железа (II). Раствор перемешайте. Какие изменения происходят в растворе? К полученному раствору добавьте 1–2 капли 0,5 н. раствора тиоцианата (роданида) калия. Почему в пробирке появляется красное окрашивание? Составьте уравнение

реакции и расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса. На основании окислительно-восстановительных потенциалов докажете возможность протекания этой реакции. Эта реакция используется в количественном анализе.

#### Опыт 7. Окислительные свойства соединений железа (III).

К 0,5 мл 0,25 н. раствора соли железа (III) добавьте 2–3 капли 0,5 н. раствора йодида калия. Как изменяется цвет раствора? Используя характерные качественные реакции докажете образование в растворе ионов железа (II) и йода. Составьте уравнение реакции и расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса. На основании окислительно-восстановительных потенциалов докажете возможность протекания этой реакции. Эта реакция используется в количественном анализе для определения содержания ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .

#### Контрольные задания

1. Запишите электронную формулу атома железа и объясните, исходя из электронного строения, принадлежность железа к четвертому периоду, восьмой группе, побочной подгруппе, *d*-электронному семейству. Запишите электронную схему атома железа в нормальном состоянии. Есть ли у атома железа возбужденное состояние?

2. Определите комплексобразователь, его степень окисления и координационное число в комплексном соединении  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ . Запишите уравнения первичной и вторичной диссоциации данного соединения, укажите константы равновесия. Назовите комплексное соединение по номенклатуре IUPAC.

3. Определите комплексобразователь, его степень окисления и координационное число в комплексном соединении  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Запишите уравнения первичной и вторичной диссоциации данного соединения, укажите константы равновесия. Назовите комплексное соединение по номенклатуре IUPAC.

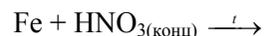
4. Какую массу нитрата никеля (II) необходимо взять для приготовления 2 кг раствора с массовой долей ( $\omega$ )  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , равной 20 %? Какова моляльность ( $C_m$ ) полученного раствора нитрата никеля (II)?

5. Какую массу нитрата железа (II) необходимо взять для приготовления 5 дм<sup>3</sup> раствора с массовой долей ( $\omega$ )  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ , равной 10 %, и плотностью ( $\rho_{\text{р-ра}}$ ), равной 1,15 г/см<sup>3</sup>?

6. Закончите уравнение химической реакции и расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса, определите окислитель и восстановитель:



7. Закончите уравнение химической реакции и расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса, определите окислитель и восстановитель:



8. Составьте схему коррозионного гальванического элемента при нарушении покрытия никелированного железа в кислой среде ( $\text{H}^+$ ). Напишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. Каков характер покрытия (анодное или катодное)? Значения стандартных электродных потенциалов составляют:  $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}$ ;  $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$ .

9. Запишите электронную формулу атома кобальта и объясните, исходя из электронного строения, принадлежность кобальта к четвертому периоду, восьмой группе, побочной подгруппе,  $d$ -электронному семейству. Запишите электронную схему атома кобальта в нормальном состоянии. Есть ли у атома кобальта возбужденное состояние?

10. Определите комплексобразователь, его степень окисления и координационное число в комплексном соединении  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ . Запишите уравнения первичной и вторичной диссоциации данного соединения, укажите константы равновесия. Назовите комплексное соединение по номенклатуре IUPAC.

11. Какую массу сульфата железа (II) необходимо взять для приготовления 2  $\text{дм}^3$  раствора с массовой долей ( $\omega$ )  $\text{FeSO}_4$  равной 30 %, и плотностью ( $\rho_{\text{р-ра}}$ ), равной 1,35  $\text{г/см}^3$ ?

12. Какая масса хлорида кобальта содержится в 3  $\text{дм}^3$  раствора с массовой долей ( $\omega$ )  $\text{CoCl}_2$ , равной 20 %, и плотностью ( $\rho_{\text{р-ра}}$ ), равной 1,25  $\text{г/см}^3$ ?

13. Закончите уравнение химической реакции и расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса, определите окислитель и восстановитель:



14. Составьте схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при повреждении никелированного железа в атмосферных условиях ( $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ). Напишите уравнения электродных процессов. Каков характер покрытия (анодное или катодное)? Значения стандартных электродных потенциалов составляют:  $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}$ ;  $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$ .

15. Составьте схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при контакте железной детали с никелем в растворе серной кислоты. Напишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. Значения стандартных электродных потенциалов составляют:  $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}$ ;  $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$ .

## Лабораторная работа № 1.6

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

#### Цель работы:

- 1) закрепить теоретические знания о физико-химических и токсических свойствах хрома и его соединений;
- 2) исследовать свойства хрома и его соединений;
- 3) применить знания по общей химии и токсикологии для характеристики данного металла и его соединений.

#### Задачи предлабораторного контроля

##### I уровень

Составьте уравнения реакций, необходимых для осуществления следующих цепочек превращений веществ, и расставьте в них коэффициенты:

1.  $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ .
2.  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ .
3.  $\text{Cr} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ .
4.  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ .
5.  $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .
6.  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr} \rightarrow \text{CrCl}_3$ .
7.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{CrO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .
8.  $\text{Cr} \rightarrow \text{CrCl}_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ .
9.  $\text{Cr} \rightarrow \text{CrCl}_3 \rightarrow \text{CrOHCl}_2 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3$ .
10.  $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_2\text{Br}$ .
11.  $\text{Cr} \rightarrow \text{CrCl}_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow [\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_3$ .
12.  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] \leftarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}$ .
13.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_2\text{S}_3$ .
14.  $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ .
15.  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}$ .

##### II уровень

1. Напишите ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза по I ступени и укажите реакцию среды (pH) водных растворов солей:  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ . Назовите полученные соединения.

2. В 10 дм<sup>3</sup> воды растворили 200 г сульфата хрома (III). Плотность полученного раствора ( $\rho_{\text{р-ра}}$ ) равна 1,2 г/см<sup>3</sup>. Определите:

а) молярную долю ( $\chi$ ); б) молярную концентрацию (C); в) массовую долю ( $\omega$ )  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  в полученном растворе.

3. Рассчитайте массу оксида хрома (VI), относящегося ко второму классу опасности, содержащегося в 5 дм<sup>3</sup> смеси, предназначенной для подкормки растений, если массовая доля вещества ( $\omega$ ) составила 0,2 %. Плотность раствора принять равной 1 г/см<sup>3</sup>.

#### Контрольные вопросы

1. В каком периоде, в какой группе и подгруппе периодической системы находится хром? К какому электронному семейству принадлежит данный металл?

2. Какие степени окисления наиболее характерны для хрома? Приведите примеры соединений. Какие свойства проявляют оксиды и гидроксиды хрома (III)? Составьте уравнения соответствующих реакций.

3. Какую степень окисления приобретает хром при взаимодействии с разбавленной и концентрированной азотной кислотой? Составьте уравнения реакций, расставьте коэффициенты методом электронного баланса, определите окислитель и восстановитель.

4. Какого цвета образуются соединения при сплавлении оксида хрома (III) с оксидом меди (II), оксидом магния. Составьте уравнения соответствующих реакций.

5. В чем суть процесса пассивации металлов? Какими кислотами и при каких условиях пассивируется хром?

6. Способен ли хром к комплексообразованию? Составьте уравнение взаимодействия гидроксида хрома (III) с водным раствором аммиака, назовите полученное соединение, укажите координационное число.

7. Хроматы и дихроматы являются сильными окислителями. Составьте уравнение реакции взаимодействия дихромата калия с йодидом калия в кислой среде, расставьте коэффициенты методом электронного баланса, определите окислитель и восстановитель.

8. Могут ли существовать хромовые кислоты в свободном виде? Какими свойствами обладают хромовая и дихромовая кислота. Составьте уравнение взаимодействия оксида хрома (IV) с водой.

9. Какой оксид хрома можно получить непосредственным взаимодействием с кислородом? Предложите способ получения оксида хрома (IV).

10. Как изменяется реакция среды при гидролизе водного раствора  $\text{CrCl}_3$ ? Составьте уравнение реакции, назовите полученное соединение, укажите pH среды.

11. Охарактеризуйте токсические свойства дихромата натрия, используемого в сельском хозяйстве для протравы зерна.

12. Охарактеризуйте токсические свойства оксида хрома (VI) и опишите его применение в промышленности и сельском хозяйстве.

13. Охарактеризуйте основные источники поступления соединений хрома в окружающую среду.

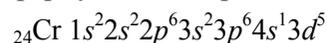
14. Хром относится к металлам умеренной токсичности, выберите из соединений – металлический хром, соли хрома (III) и соли хрома (IV) – те, которые представляют наибольшую опасность для человека.

15. В каком количестве содержится хром в растительных продуктах, какие соединения хрома применяют в сельском хозяйстве в качестве микродобровений?

### Теоретическая часть

#### Физико-химические свойства

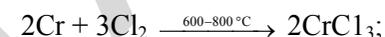
Хром – элемент VI группы побочной подгруппы периодической системы. Электронная формула атома хрома:



У хрома наблюдается «провал» электрона с 4s- на 3d-подуровень, что обусловлено более выгодным энергетическим состоянием всего атома: система  $\dots 4s^1 3d^5$  имеет меньший запас энергии, чем система  $\dots 4s^2 3d^4$ . В нормальном состоянии хром имеет на внешнем слое один электрон. Общее число валентных электронов равно шести, совпадает с номером группы и числом валентных электронов для элементов главной подгруппы. В виде простого вещества хром представляет собой блестящий серебристо-белый металл с высокой температурой плавления.

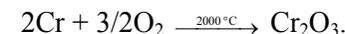
Хром в своих соединениях проявляет только положительные степени окисления. Для него наиболее устойчивы степени окисления +2, +3, +6. В соединениях с низшей степенью окисления хром проявляет металлические свойства, а в соединениях с высшей степенью окисления проявляется его неметаллический характер и кислотные свойства его соединений, при этом проявляется способность образовывать ковалентные связи.

Химическая активность у хрома при обычных условиях очень низкая, он устойчив на воздухе и в воде. Взаимодействию с водой препятствует поверхностная оксидная пленка. При обычных условиях хром взаимодействует только с фтором, с остальными неметаллами – при нагревании:

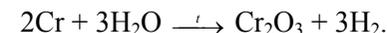


При взаимодействии с неметаллами хром может образовывать стехиометрические ( $\text{CrCl}_3$ ) и нестехиометрические ( $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_3\text{Si}$ ) соединения. В стехиометрических соединениях, получаемых при взаимодействии с неметаллами, могут получаться соединения, в которых хром проявляет разную валентность (от двух до шести):  $\text{CrBr}_2$  и т. д.

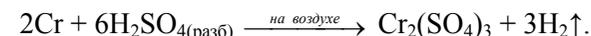
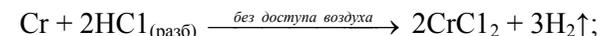
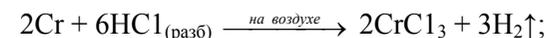
Хром горит в кислороде при температуре выше  $2000^\circ\text{C}$  и окисляется до  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ :



При высокой температуре раскаленный металл взаимодействует с парами воды:



Металлический хром при обычной температуре растворяется в разбавленных галогеноводородных кислотах и серной кислоте. На воздухе образуются соли хрома (III), а при отсутствии воздуха образуются соли хрома (II):

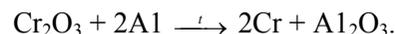


Под действием азотной кислоты и царской водки металлический хром пассивируется. Пассивность хрома объясняется образованием тонкой сплошной защитной пленки на поверхности металла.

Со щелочами хром не взаимодействует, но растворяется в щелочных расплавах в присутствии окислителей:



Хром получают восстановлением его оксида при нагревании водородом, алюминием, магнием и другими восстановителями.

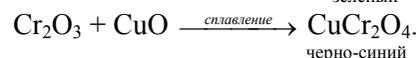
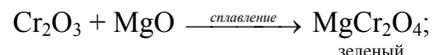


**Свойства соединения хрома.** Наиболее устойчивы соединения трех- и шестивалентного хрома. Соединения хрома в низших степенях окисления обладают основными свойствами и являются восстановителями, а его соединения в высших степенях окисления характеризуются кислотными свойствами и являются сильными окислителями.

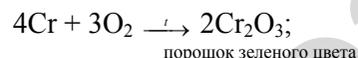
**Соединения хрома (III).** К устойчивым соединениям хрома относятся оксид (III)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и его производные. Оксид хрома (III) – твердое тугоплавкое вещество (по твердости соизмеримо с твердостью корунда) темно-зеленого цвета, не растворяется в воде и кислотах. При сплавлении со щелочами или щелочно-окислительной смесью получают соединения хрома (III) или хрома (VI):



При сплавлении  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с оксидами двухвалентных металлов образуются окрашенные соединения типа  $\text{Me}[\text{Cr}_2\text{O}_4]$ :



Получают оксид хрома (III) прямым взаимодействием хрома с кислородом

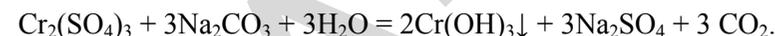
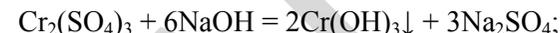


или при прокаливании соединений хрома (VI):

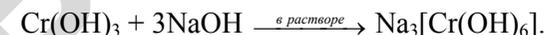
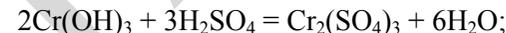


Оксиду хрома (III) соответствует гидроксид  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Поскольку оксид  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  не растворяется в воде, то гидроксид хрома (III)

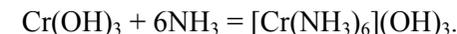
получают косвенным путем из солей хрома (III) в виде студнеобразного зеленого осадка, малорастворимого в воде:



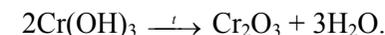
**Гидроксид хрома (III)**  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  обладает амфотерными свойствами, растворяется в кислотах и в щелочах (соли хромиты):



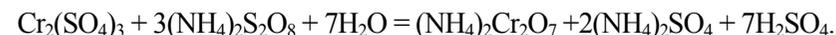
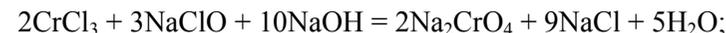
Гидроксид хрома (III) растворяется в избытке аммиака с образованием комплексных соединений:



При нагревании  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  разлагается:

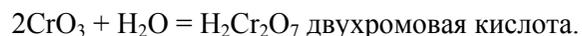


При взаимодействии с сильными окислителями соединения хрома (III) проявляют восстановительные свойства:



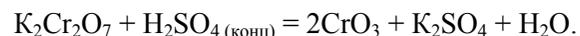
**Соединения хрома (VI).** В высшей степени окисления для соединений хрома (VI) характерны кислотные и окислительные свойства. В степени окисления +6 хром существует в основном в виде наиболее устойчивых соединений, содержащих оксоанионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (дихроматы) и  $\text{CrO}_4^{2-}$  (хроматы).

**Оксид хрома (IV)**  $\text{CrO}_3$  является кислотным оксидом (ангидридом кислоты  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ), которая под действием расплавленных щелочей или карбонатов щелочных металлов превращается в соли типа  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  (хроматы). Хромовый ангидрид – расплывающиеся на воздухе кристаллы темно-красного цвета, хорошо растворимые в воде с образованием хромовых кислот, обладающие окислительными свойствами. Хромовые кислоты – кислоты средней силы, сильно токсичные растворы желтого, оранжевого или красного цвета, устойчивы только в растворах.

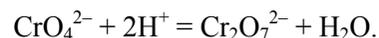


Под действием галогеноводородов образуют оксогалогениды  $\text{CrOCl}_4$  или  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ .

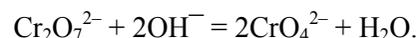
Получают  $\text{CrO}_3$  при взаимодействии насыщенного раствора дихромата калия с концентрированной серной кислотой:



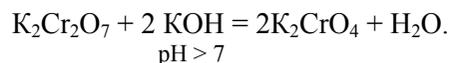
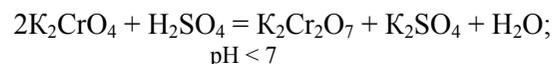
*Соли хрома (VI)* – хроматы ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) в кристаллическом виде и в растворе имеют желтую окраску, дихроматы ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) – оранжевую окраску. Хромат-ионы устойчивы в нейтральной и щелочной, дихромат-ионы – в кислой среде. Поэтому при подкислении водных растворов хроматов происходит образование дихроматов и раствор из желтого становится оранжевым:



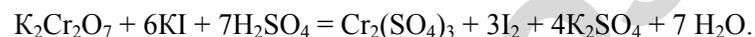
И наоборот, в щелочной среде дихромат-ион превращается в хромат-ион, раствор приобретает желтую окраску:



Следовательно, в кислой среде существуют дихроматы, в щелочной среде – хроматы:



Хроматы и особенно дихроматы являются довольно сильными окислителями ( $\varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 = +1,23 \text{ В}$ ):



#### Токсические свойства

Хром наряду с марганцем, свинцом и кобальтом относится к металлам умеренной токсичности. Является постоянной составной частью растительных и животных организмов. Его биологическая активность объясняется способностью ионов  $\text{Cr}^{3+}$  образовывать комплексные соединения. Соединения со степенью

окисления +6 (в живых организмах не образуются) являются сильными канцерогенами, способны легко проникать через биологические мембраны и вызывать повреждения клеточных мембран. Соединения хрома ядовиты.

*Антропогенные источники поступления в окружающую среду хрома.* Источники поступления хрома в экосистемы – выбросы металлургических предприятий, глиноземное производство. Металлический хром и его соединения используют в гальваностегии, в производстве легированных сталей, химической аппаратуры, нагревательных элементов электрических печей, шаровых мельниц, электродов, применяемых для электросварки и т. д. Промышленная эмиссия хрома является источником более 90 % его содержания в водной среде и практически всего хрома в воздухе. Речь идет о добыче, производстве железо-хромовых сплавов, стали, продукции кожевенных заводов и др. Активное рассеяние хрома также связано со сжиганием минерального топлива, главным образом угля. Также опасны стоки, просачивающиеся из мест хранения отходов кожевенного производства в почву и грунтовые воды.

Из солей хрома применяются: дихромат натрия в кожевенном производстве для приготовления дубителей; пигментов; обработки металлов с целью повышения их устойчивости к коррозии, как протрава в текстильной промышленности, а дихромат натрия – в качестве протравы зерна и борьбы с вредителями в сельском хозяйстве.

*Токсическое действие.* Токсикологическое и биологическое значение имеют соединения хрома в состояниях окисления +2, +3 и +6. При этом два последних состояния всегда следует рассматривать отдельно. Соединения хрома (VI) образует наиболее токсичные соединения. Соединения хрома (III) имеют и биологическое действие, являясь необходимым микроэлементом с ежедневным поступлением в организм человека в количестве 100–500 мкг.

Основной источник поступления хрома в организм и человека, и животных – пища. Для человека хром не является остриядовитым элементом. Однако хром и его соединения, в частности, соединения хрома (III) токсичны для человека. Токсичностью обладают сварочные аэрозоли, образующиеся при сжигании хромсодержащих электродов. Имеются ограниченные, но бесспорные доказательства канцерогенности сварочных аэрозолей для человека, что подтверждается отнесением шестивалентного хрома в группу первого класса опасно-

сти как безусловного канцерогена для человека. Хром оказывает раздражающее, прижигающее действие, обладает сенсibiliзирующими и канцерогенными свойствами, токсическое действие выражено слабо. Шестивалентный хром, по сравнению с трехвалентным, обладает более выраженными токсическими и аллергенными свойствами. Поступает в основном через органы дыхания, выделяется с мочой.

Гигиенические нормативы соединений хрома, а также ПДК в некоторых пищевых продуктах приведены в табл. 20 и 21.

Таблица 20

Гигиенические нормативы соединений хрома

Вещество	Воздух рабочей зоны	Атмосферный воздух	Вода водосточников	Почва	Класс опасности
	ПДК <sub>р.з.</sub> , мг/м <sup>3</sup>	ПДК <sub>3</sub> , мг/м <sup>3</sup>	ПДК <sub>в</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	ПДК <sub>п</sub> , мг/кг	
Оксид хрома (III)	1	–	0,5	–	2
Оксид хрома (VI)	0,01	0,0015	0,005	–	1
Дихромат натрия	0,5	0,001			2
Сульфат хрома (III)	1	–	–	–	2
Хлорид хрома (III)	0,01	–	0,005	–	3
Дихромат калия	0,01	–	–	–	1

Таблица 21

ПДК хрома в некоторых пищевых продуктах

Продукты	ПДК, мг/кг
Рыбные	0,3
Мясные	0,2
Молочные	0,1
Овощи	0,2
Фрукты	0,1
Соки и напитки	0,05
Зерновые	0,4

*Применение.* Основным потребителем хрома является металлургическая промышленность. Хром широко используется для покрытия различных металлических деталей в целях защиты их от коррозии. Хроматы стронция, свинца и кадмия применяют для изготовления красок. Хроматы и дихроматы в химической промышленности используют как окислители. Смесь насыщенного раствора  $K_2Cr_2O_7$  и концентрированной серной кислоты (хромовая смесь) используют в лаборатории для мытья посуды.

Наибольшее практическое значение в сельском хозяйстве имеет бихромат калия, для которого ПДК составляет 0,01 мг/м<sup>3</sup>.

По данным Международной организации по продовольствию чаще всего в растительных продуктах содержится 20–50 мкг/кг хрома. Однако соединения хрома применяются в сельском хозяйстве в качестве микроэлемента, поскольку способствуют росту растений. Так, экологически чистое, бесхлорное комплексное минеральное удобрение растительного происхождения «Экоплант», помимо основных действующих веществ карбонатов ( $K_2CO_3$ ) и сульфатов ( $K_2SO_4$ ), содержит хром в количестве до 6,3 мг/кг. Данное удобрение может быть внесено на кислых почвах, требующих нейтрализации, под такие культуры как картофель, лен, овощи, плодовые культуры. В то же время избыток хрома в почвах вызывает различные заболевания у растений.

Таким образом, металлический хром нетоксичен, а соединения хрома (III) и соли хрома (VI) опасны для человека. Смертельная доза  $K_2Cr_2O_7$  для взрослого человека составляет всего 0,3 г.

### Экспериментальная часть

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

К 0,5–1,0 мл 0,5 н. раствора хлорида хрома (III) прибавьте (осторожно) несколько капель 2 н. раствора гидроксида натрия. Полученный осадок разделите на две пробирки. К осадку в одной пробирке прибавьте несколько капель 2 н. раствора соляной кислоты, во вторую – 2 н. раствора гидроксида натрия до растворения осадка. О каких свойствах гидроксида хрома (III) говорят эти реакции? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения реакций.

#### Опыт 2. Гидролиз солей хрома (III)

а) В пробирку налейте 1–2 мл воды и добавьте к воде несколько кристалликов сульфата или хлорида хрома (III). Определите реакцию

среды в полученном растворе с помощью универсального индикатора или лакмусовой бумажки. Нагрейте пробирку с раствором и снова определите pH раствора. Как изменяется реакция среды при нагревании раствора? Каким образом можно ослабить гидролиз этой соли? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза.

**б)** К 0,5 мл 0,5 н. раствора сульфата хрома (III) прилейте такой же объем 0,5 н. раствора карбоната натрия или сульфида натрия. Что происходит? Какое соединение выпадает в осадок? Какой газ при этом выделяется? Почему? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза.

### **Опыт 3. Получение малорастворимых хроматов и дихроматов**

В две пробирки налейте примерно по 0,5 мл 0,5 н. раствора хромата калия и прибавьте по несколько капель растворов: в первую – 0,5 н. раствора хлорида бария, во вторую – 0,1 н. раствора нитрата свинца (II). Отметьте цвета осадков, составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения реакций. Такие же реакции проведите с 1 М раствором дихромата калия.

### **Опыт 4. Взаимный переход хроматов и дихроматов**

**а)** К 0,5 мл 0,5 н. раствора хромата калия прибавьте по каплям 2 н. раствор серной кислоты. Отметьте окраску исходного раствора и раствора, полученного после прибавления кислоты. Как изменилась окраска растворов и присутствием каких ионов она обусловлена?

**б)** К 0,5 мл 0,5 н. раствора дихромата калия прибавьте по каплям 2 н. раствор щелочи до изменения окраски раствора. Отметьте окраску исходного раствора, и окраску раствора после добавления щелочи. Почему изменяется окраска раствора? Составьте уравнения реакций.

### **Опыт 5. Окислительные свойства дихроматов**

#### **а) Окисление йодида калия**

К 0,5 мл 0,5 н. раствора дихромата калия прибавьте 2–3 капли 2 н. раствора серной кислоты, а затем к подкисленному раствору прилейте 3–4 капли 0,1 н. раствора йодида калия. Как изменилась окраска раствора? Что произойдет, если к полученному раствору прилить несколько капель раствора крахмала? Проверьте это на опыте. Составьте уравнение реакции и расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса. На основании окислительно-

восстановительных потенциалов докажете возможность протекания этой реакции.

#### **б) Окисление сульфата железа (II) или сульфита натрия**

К 0,5 мл 0,5 н. раствора дихромата калия прибавьте несколько капель 2 н. раствора серной кислоты. К полученному подкисленному раствору добавьте несколько кристалликов сульфата железа (II) (или сульфита натрия) до изменения окраски раствора. Как изменилась окраска раствора? О появлении каких ионов в растворе говорит эта окраска? Составьте уравнение реакции и расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса. На основании окислительно-восстановительных потенциалов докажете возможность протекания этой реакции.

### **Контрольные задания**

1. Какая масса сульфата хрома (III) потребуется для приготовления 2 дм<sup>3</sup> раствора с массовой долей ( $\omega$ ) Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, равной 25 % и плотностью ( $\rho_{р-ра}$ ), равной 1,35 г/см<sup>3</sup>?

2. Хромовый электрод погружен в раствор с молярной концентрацией (С) сульфата хрома (II) – CrSO<sub>4</sub>, равной 10<sup>-2</sup> М. Вычислите значение электродного потенциала хромового электрода, если  $\phi^0_{Cr^{3+}/Cr} = -0,744$  В.

3. Составьте схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при повреждении хромированной стальной (железной) детали в атмосферных условиях (H<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub>). Напишите уравнения электродных процессов. Каков характер покрытия (анодное или катодное)? Значения стандартных электродных потенциалов составляют:  $\phi^0_{Cr^{3+}/Cr} = -0,74$  В;  $\phi^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44$  В.

4. Сравните свойства атомов никеля и хрома, записав их электронные формулы. У какого из элементов более выражены восстановительные свойства и почему? Какова спин-валентность атомов в разных состояниях?

5. Определите комплексобразователь, его степень окисления и координационное число в комплексном соединении [Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Запишите уравнения первичной и вторичной диссоциации данного соединения, укажите константы равновесия. Назовите комплексное соединение по номенклатуре IUPAC.

6. Рассчитайте массу хлорида хрома (III), которую надо добавить в 10 дм<sup>3</sup> воды, чтобы получить раствор с массовой долей

(ω)  $\text{CrCl}_3$ , равной 10 %. Определите молярную концентрацию полученного раствора плотностью ( $\rho_{\text{р-ра}}$ ) 1,12 г/см<sup>3</sup>?

7. Закончите уравнение химической реакции и расставьте коэффициенты с использованием метода электронного баланса, определите окислитель и восстановитель:



8. Напишите уравнения реакций гидролиза сульфата и сульфида хрома (III), определите реакцию среды pH. Что необходимо добавить в раствор сульфата, чтобы ослабить гидролиз данной соли.

9. Почему при взаимодействии растворов сульфата хрома (III) и сульфида аммония в осадок выпадает гидроксид хрома (III)? Напишите уравнение соответствующей реакции.

10. Определите комплексобразователь, его степень окисления и координационное число в комплексном соединении  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ . Запишите уравнения первичной и вторичной диссоциации данного соединения, укажите константы равновесия. Назовите комплексное соединение по номенклатуре IUPAC.

11. Составьте уравнения реакций, необходимые для осуществления следующей цепочки превращений веществ:



12. В какой форме ионы  $\text{Cr}^{3+}$  существуют в кислом и щелочном растворах? Приведите уравнения реакций, иллюстрирующие кислотно-основные свойства гидроксида хрома (III).

13. Сравните коррозионные свойства технического железа и хромированного железа в атмосферных условиях ( $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ). Составьте схему коррозионного железо-хромного гальванического элемента, если  $\varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 = -0,74 \text{ В}$ ;  $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$ . Определите характер покрытия.

14. Составьте уравнение реакции взаимодействия дихромата калия с йодидом калия в кислой среде. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса, определите окислитель и восстановитель.

15. В удобрении «ЭкоПлант» для садов и огородов содержание хрома составляет 6,3 мг/кг. Рассчитайте, какую массу раствора хлорида хрома (III) с массовой долей 20 % необходимо добавить к 20 кг исходной смеси удобрений, чтобы обеспечить требуемую концентрацию хрома.

## Модуль 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Студент должен **знать**:

*а) понятия:* углеводороды, канцерогенность, пестициды, консерванты, этерификация;

*б) характеристику:* физико-химических свойств углеводородов и их гомофункциональных производных (спиртов, простых эфиров, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и их производных);

*в) прогнозирование:* токсических свойств основных органических веществ, применяемых в сельском хозяйстве;

**уметь:**

– составлять конспект;

– решать цепочки превращений;

– записывать реакции окисления и восстановления, этерификации, дегидратации;

**формировать** базовые умения и компетенции.

## Лабораторная работа № 2.1

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ И ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

#### Цель работы:

- 1) закрепить теоретические знания о физико-химических и токсических свойствах спиртов и простых эфиров;
- 2) исследовать свойства спиртов и простых эфиров;
- 3) применить знания по общей химии и токсикологии для характеристики данных классов органических соединений.

#### Задачи предлабораторного контроля

##### I уровень

Напишите структурные формулы всех возможных изомеров указанных ниже классов соединений (задания 1–6) и назовите их по систематической номенклатуре:

1. Спиртов, соответствующих формуле  $C_5H_{12}O$ .
2. Простых эфиров, соответствующих формуле  $C_5H_{12}O$ .
3. Простых эфиров, соответствующих формуле  $C_4H_{10}O$ .
4. Спиртов, соответствующих формуле  $C_4H_{10}O$ .
5. Простых эфиров, соответствующих формуле  $C_6H_{14}O$ .
6. Спиртов, соответствующих формуле  $C_6H_{14}O$ .

Напишите структурные формулы (задания 7–11) и назовите их по систематической номенклатуре:

7. Первичного, вторичного и третичного спиртов, соответствующих формуле  $C_5H_{12}O$ .
8. Первичного, вторичного и третичного спиртов, соответствующих формуле  $C_6H_{14}O$ .
9. Первичного, вторичного и третичного спиртов, соответствующих формуле  $C_4H_{10}O$ .
10. Одноатомного, двухатомного и трехатомного спиртов, имеющих в своем составе три атома углерода.
11. Одноатомного, двухатомного и трехатомного спиртов, имеющих в своем составе четыре атома углерода.

Напишите структурные формулы указанных ниже соединений (задания 12–15):

12. 2-Метилпропан-1-ол; 2,2-диметилпропан-1-ол; 4-метилпентан-2-ол.
13. 3-Метилбутан-1-ол; 4,4-диметилгексан-2-ол; 3-метилпентан-1-ол.
14. 3-Метилбутан-2-ол, дибутиловый эфир.
15. 3,4-Диметилгексан-3-ол, диэтиловый эфир.

##### II уровень

Составьте уравнения реакций для осуществления следующих превращений (задания 1-2):

1. Пропан-2-ол  $\rightarrow$  пропанон  $\rightarrow$  углекислый газ.
2. Пропанон  $\rightarrow$  пропан-2-ол  $\rightarrow$  2-бромпропан.
3. Какой объем изопропилового спирта ( $\rho = 0,8 \text{ г/см}^3$ ) получится при взаимодействии 5,8 г ацетона с  $11,2 \text{ дм}^3$  водорода?

#### Контрольные вопросы

1. Какая функциональная группа определяет принадлежность соединения к классу спиртов?
2. Дайте классификацию спиртов по характеру углеводородного радикала.
3. Приведите примеры первичного, вторичного и третичного спиртов. Назовите их по систематической номенклатуре.
4. Приведите примеры одноатомного, двухатомного и трехатомного спиртов. Назовите их по систематической номенклатуре.
5. Охарактеризуйте токсические свойства спиртов.
6. Какая реакция называется реакцией этерификации? Напишите уравнение взаимодействия пропановой кислоты и метилового спирта. Укажите условия протекания данной реакции и назовите полученные продукты.
7. Приведите примеры реакций, подтверждающие кислотные свойства спиртов.
8. С помощью какой пробы и как можно определить различие в реакционной способности первичного, вторичного и третичного спиртов.
9. Приведите пример качественной реакции на спирты.
10. Приведите примеры реакций окисления первичного, вторичного и третичного спиртов. Назовите продукты этих реакций по систематической номенклатуре.

11. Охарактеризуйте токсические свойства и применение метилового спирта.

12. Охарактеризуйте токсические свойства и применение этилового спирта.

13. Охарактеризуйте токсические свойства простых эфиров.

14. Охарактеризуйте токсические свойства и применение фенола.

15. Охарактеризуйте токсические свойства и применение этиленгликоля.

### Теоретическая часть

#### Физико-химические свойства

**Спирты и фенолы** представляют собой производные углеводов, содержащие в молекулах гидроксильную группу.

**Спирты** – органические соединения, в молекулах которых с углеводородным радикалом связаны одна или несколько гидроксильных групп (углеводородный радикал может иметь любую природу, но непосредственной связи гидроксильной группы с **ароматическим** ядром нет).

**Фенолы** – производные ароматических углеводов, в молекулах которых имеются гидроксильные группы, связанные непосредственно с бензольным кольцом.

Спирты классифицируют:

- по числу гидроксильных групп в молекуле;
- по природе углеводородного радикала;
- по характеру замещенности атома углерода, с которым связана гидроксильная группа (первичные, вторичные, третичные).

Реакционные центры в молекуле спирта образованы взаимным влиянием атома кислорода и связанных с ним углеводородного радикала и атома водорода. Причина влияния – большая разница электроотрицательности кислорода и связанных с ним атомов других элементов.

#### Физические свойства

Спирты с количеством атомов углерода от  $C_1$  до  $C_{11}$  – жидкости,  $C_{12}$  и выше – твердые вещества. Низшие спирты имеют характерный запах, жгучий вкус, обладают сильным физиологическим действием; спирты  $C_4$  –  $C_5$  имеют удушливый сладковатый запах;

высшие спирты запаха не имеют. Относительная плотность меньше 1, т. е. легче воды. Низшие полиолы – вязкие высококипящие жидкости с относительной плотностью несколько больше 1 (для глицерина  $\rho = 1,260 \text{ г/см}^3$ ).

Способность этилового спирта к образованию водородных связей лежит в основе его антисептических свойств.

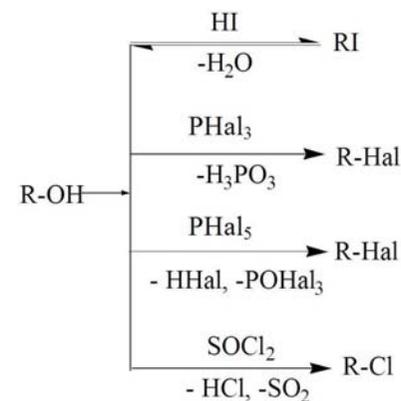
#### Общая характеристика реакционной способности спиртов

Спирты являются соединениями, обладающими высокой реакционной способностью, основные химические реакции которых протекают с участием гидроксильной группы. Возможен легкий гетеролитический разрыв как связи  $C-O$ , так и связи  $O-H$ .

Для спиртов характерны реакции нуклеофильного замещения ( $S_N$ -реакции). Кроме этого они вступают в реакции элиминирования ( $E$ ), приводящие к возникновению кратной связи; могут реагировать с металлами с образованием металлоорганических соединений; подвергаются дегидратации и окислению.

#### Замещение гидроксильной группы на анион галогена

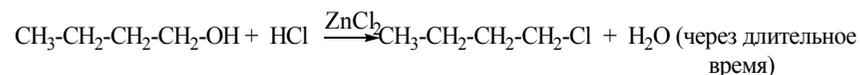
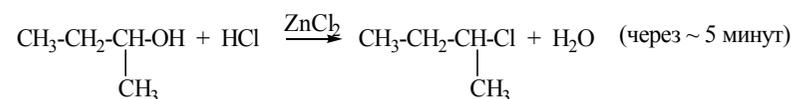
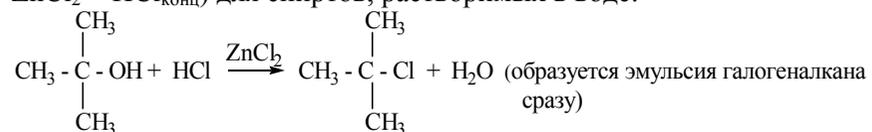
Реакцию замещения  $OH^-$  группы на галоген можно осуществлять не только при взаимодействии с галогенводородными кислотами, а также под действием галогенангидридов неорганических кислот:



#### Сравнение реакционной способности первичных, вторичных, третичных спиртов

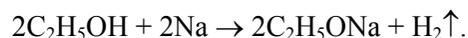
первичные, вторичные, третичные  
реакционная способность →

На различной реакционной способности первичных, вторичных, третичных спиртов основано их отличие *пробой Лукаса* (реактив  $ZnCl_2 + HCl_{конц.}$ ) для спиртов, растворимых в воде:

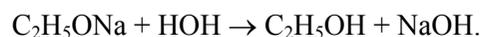


### Кисотно-основные свойства спиртов и фенолов

Спирты являются слабыми кислотами, обнаружить их кислотность в водных растворах не удастся; в водных растворах  $pH = 7$ . Спирты реагируют с активными металлами, с очень сильными основаниями (в отсутствие воды), с солями очень слабых кислот.

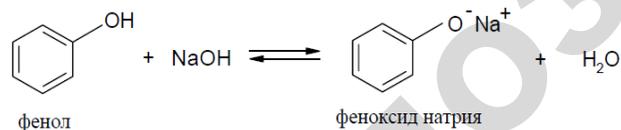


Реакция является качественной на наличие **ОН**-группы в молекуле. Полученные алкоголяты легко подвергаются гидролизу:



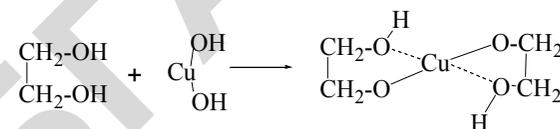
В связи с этим спирты не взаимодействуют с водными растворами гидроксидов металлов.

Фенолы значительно более сильные кислоты, чем спирты, и поэтому образуют феноксиды при взаимодействии с водными растворами щелочей:



У многоатомных спиртов кислотность по сравнению с одноатомными возрастает. Особенно сильное влияние сказывается в случае близкого расположения **ОН**-групп. Вицинальные спирты –  $\alpha$ -гликоли – образуют с гидроксидом меди (II) в щелочной

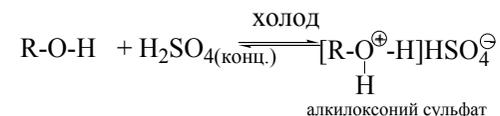
среде комплексную соль. Взаимодействие с гидроксидом меди (II) является качественной реакцией на многоатомные спирты, поскольку гидроксид меди (II) представляет собой объемный голубой осадок, а образующиеся в результате реакции алкоголяты меди (II) – растворимые в воде соединения ярко-синей окраски различной интенсивности.



Эта реакция является качественной на многоатомные спирты, содержащие фрагмент 1,2-диола.

Фенолы образуют окрашенные комплексные соли с хлоридом железа (III) в разбавленных водных или спиртовых растворах. С помощью этой реакции можно определить фенол даже при очень малых его концентрациях. Для некоторых фенолов реакция наиболее ярко проявляется в растворе хлороформа. Поэтому эту реакцию используют в качественном анализе для обнаружения фенолов.

Спирты представляют собой амфотерные соединения поскольку обладают не только кислотными, но и основными свойствами. Как слабые основания, спирты могут реагировать только с сильными протонными кислотами ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), образуя при этом оксониевые соли:



Фенолы – гораздо более слабые основания, чем спирты, поэтому не образуют солей оксония даже с сильными протонными кислотами.

Благодаря электронной паре кислорода спирты являются нуклеофильными реагентами, поэтому участвуют в реакциях межмолекулярной дегидратации, алкилируются и ацилируются.

### Алкилирование

В реакцию алкилирования вступают алкоголяты, как более сильные нуклеофилы (реакция Вильямсона – один из методов получения простых эфиров). Алкоголяты получают действием метал-

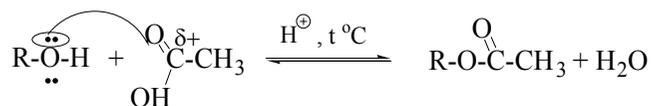
лического натрия на безводный спирт и затем алкилируют галогенпроизводными:



### Ацилирование

**Реакцией ацилирования** называют реакцию, в результате которой в соединение вместо атома водорода или металла вводится ацильный (кислотный) остаток.

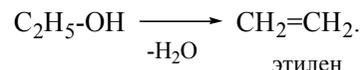
В результате ацилирования гидроксилпроизводных образуются сложные эфиры карбоновых кислот. Ацилирование спиртов – сильных нуклеофилов – можно проводить слабыми ацилирующими средствами – карбоновыми кислотами. В этом случае реакцию ацилирования называют реакцией **этерификации**:



### Реакции дегидратации спиртов

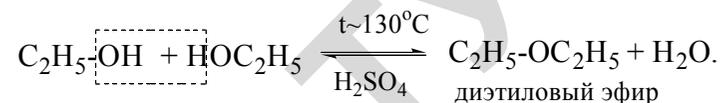
Отщепление воды у спиртов может протекать по двум направлениям:

1) **внутримолекулярная дегидратация** спиртов в присутствии сильных водоотнимающих средств ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , безводный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) протекает с образованием алкенов:



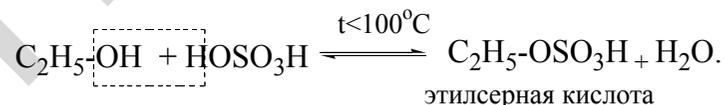
Протеканию этой реакции как реакции элиминирования способствует высокая температура. Образование алкена происходит преимущественно в большинстве реакций дегидратации (отщепление воды от спиртов) в соответствии с **правилом Зайцева**: атом водорода отщепляется преимущественно от соседнего **наименее гидрогенизированного атома углерода** с образованием наиболее термодинамически стабильного более замещенного алкена.

2) **межмолекулярная дегидратация** протекает при нагревании спирта, взятого в избытке, с серной кислотой. При этом образуются простые эфиры:



По своему механизму межмолекулярная дегидратация относится к реакциям нуклеофильного замещения. Одна молекула спирта выступает в качестве нуклеофильного реагента, а вторая – в качестве субстрата, в котором происходит замещение гидроксильной группы на алкокси-анион.

При избытке минеральной кислоты и невысокой температуре ( $t < 100^{\circ}\text{C}$ ) возможно также замещение гидроксильной группы на анион кислородсодержащей неорганической кислоты с образованием сложных эфиров:



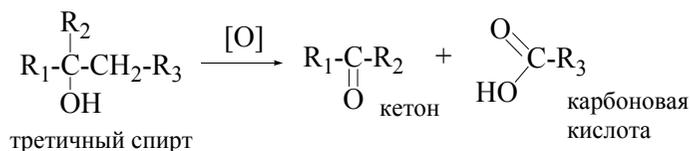
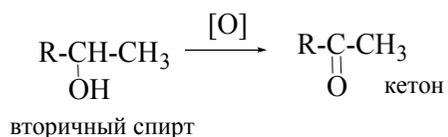
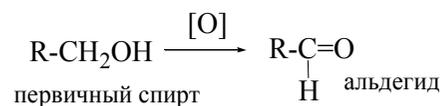
### Реакции окисления

Подобную реакцию можно осуществить путем нагревания спиртов с дихроматом калия в присутствии серной кислоты. С ее помощью можно отличить первичные, вторичные и третичные спирты друг от друга. При неполном окислении первичных спиртов образуются альдегиды; вторичных спиртов – кетоны; окисление третичных спиртов сопровождается разрушением углеродной цепи и образованием различных кислородсодержащих продуктов.

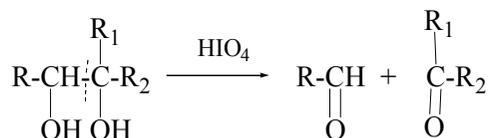
Способность спиртов к окислению в растворе и продукты окисления:

Спирт	Способность к окислению в условиях $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{H}^+$ , $t^{\circ}$	Продукт
Первичный	Окисляется	Альдегид и/или карбоновая кислота (с тем же числом атомов углерода в молекуле)
Вторичный	Окисляется	Кетон
Третичный	Практически устойчив	–

Примеры реакций:



Для многоатомных спиртов с накоплением в молекуле спирта гидроксильных групп легкость окисления возрастает. Для α-гликолей возможно окисление под действием слабого окислителя – йодной кислоты (реакции Малапрада):



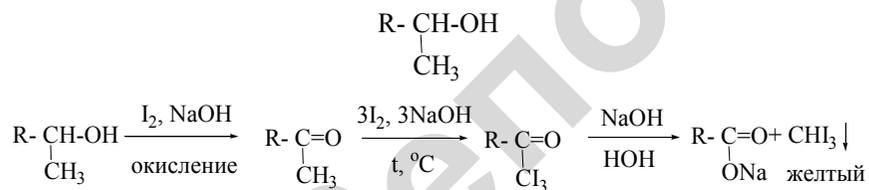
Горение (полное окисление):



### Идентификация спиртов

Качественной реакцией на спирты является выделение водорода при взаимодействии с металлическим натрием.

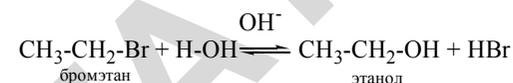
Йодоформная проба для спиртов, в молекуле которых есть фрагмент



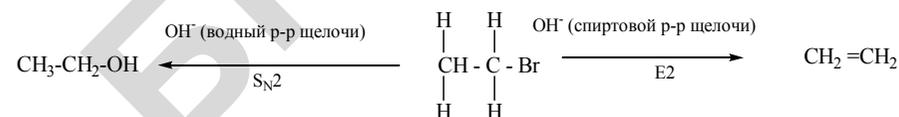
111

### Способы получения спиртов

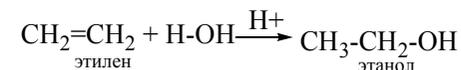
Гидролиз моногалогенпроизводных водными растворами щелочей



Следет заметить, что при проведении реакции в присутствии спиртового раствора щелочи образуется алкен:

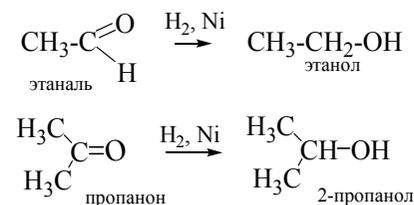


Действие воды на этиленовые углеводороды



Образование спирта происходит в результате реакции гидратации (присоединение воды к алкенам) в соответствии с правилом Марковникова: атом водорода преимущественно присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода с кратной связью.

Восстановление альдегидов и кетонов



Сбраживание растительного сырья, содержащего крахмал



**Простые эфиры** представляют собой соединения с общей формулой R-O-R', которые можно рассматривать как: производные углеводов, в которых атом водорода замещен на группу OR, где R – углеводородный заместитель любого строения; производные спиртов и фенолов, в которых атом водорода гидроксильной группы замещен на углеводородный остаток R-O-R, R-O-Ar, Ar-O-Ar.

112

### Общая характеристика реакционной способности простых эфиров

Простые эфиры любого строения обладают ограниченной реакционной способностью. Они устойчивы к действию разбавленных растворов кислот и оснований, окислителей и восстановителей. Благодаря этому низшие эфиры часто используются в качестве инертных растворителей во многих химических процессах. Сами реакции простых эфиров немногочисленны. Они являются слабыми основаниями и поэтому могут образовывать соли только с сильными кислотами в безводной среде. Простые эфиры образуют комплексы с кислотами Льюиса, называемые эфиратами.

Так эфират трифторида бора с температурой кипения 126 °С не разлагается при перегонке.

#### Автоокисление

Вследствие низкой химической активности многие простые эфиры, такие как диэтиловый эфир, циклические эфиры (тетрагидрофуран, диоксан) и другие, широко применяются в качестве инертных растворителей в целом ряде химических процессов. Поэтому в связи с этим следует подчеркнуть, что они являются опасными химическими соединениями. При длительном хранении в присутствии кислорода воздуха на свету у алифатических эфиров происходит свободнорадикальный процесс окисления, приводящий к образованию неустойчивых пероксидов. Даже в небольших количествах последние очень опасны, так как могут взрываться при нагревании. Образование пероксидов явилось причиной многих аварий при работе с простыми эфирами. Поэтому необходимо всегда проверять алифатические простые эфиры на наличие пероксидов и при их наличии производить соответствующую очистку.

Автоокисление эфиров протекает у  $\alpha$ -углеродного атома.

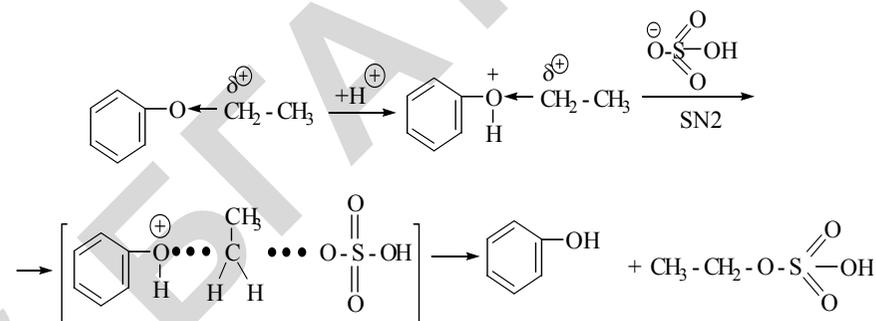
#### Расщепление связи C–O простых эфиров

Расщепление связи C–O простых эфиров протекает только под действием концентрированных йодо- и бромоводородных кислот.

#### Идентификация простых эфиров

Для этой цели применяется нуклеофильное расщепление простого эфира концентрированной HI (или HBr) с последующей идентификацией продуктов реакции (галогенпроизводного, фенола

или спирта). Так эта реакция используется для идентификации жирно-ароматических простых эфиров по образовавшемуся фенолу (проба с  $\text{FeCl}_3$ ).



#### Способы получения простых эфиров

Два основных способа получения простых эфиров были приведены ранее при рассмотрении реакций *межмолекулярной дегидратации спиртов* и *алкилирования спиртов по реакции Вильямсона*.

#### Токсические свойства

**Спирты и фенолы.** Одноатомные предельные спирты являются наркотиками, причем сила наркотического действия возрастает с увеличением их молекулярной массы. У предельных спиртов раздражающее действие, особенно на глаза, преобладает над наркотическим.

**Антропогенные источники поступления в окружающую среду метилового спирта.** В атмосферный воздух поступает с выбросами, а в водоемы – со сточными водами от предприятий целлюлозно-бумажной промышленности, производства фенолоформальдегидных смол, лаков и красок, синтетических волокон и пластмасс, генераторных станций на буром, каменном угле, торфе, древесине. В воздухе рабочей зоны производств по изготовлению кинофото-пленки содержится 6,0–11,6 мг/м<sup>3</sup>, при изготовлении синтетических волокон 17,7–60,0 мг/м<sup>3</sup>.

**Токсическое действие.** Сильный яд, обладающий направленным действием на нервную и сердечно-сосудистую системы, зрительные нервы, сетчатку глаз. Поражение зрения возможно при всех способах поступления метанола в организм. При вдыхании паров метанол вызывает раздражение слизистых верхних дыхательных путей.

Острое отравление возникает обычно при приеме внутрь метанола, денатурированного спирта, различных политур. Отмечена большая разница в индивидуальной чувствительности к метанолу: в некоторых случаях смерть может наступить при приеме 30 мл, в других – даже 300 мл и более могут не давать клинических проявлений отравления. Чувствительность к метанолу одного и того же человека также непостоянна.

Гигиенические нормативы метилового спирта приведены в табл. 22.

Таблица 22

Гигиенические нормативы метилового спирта

Вещество	Воздух рабочей зоны	Атмосферный воздух	Вода водосточников	Почва	Класс опасности
	ПДКр.з., мг/м <sup>3</sup>	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	ПДКв, мг/м <sup>3</sup>	ПДКп, мг/кг	
Метиловый спирт	5,0	0,5	3,0	–	3

*Применение.* Метиловый спирт применяется для денатурирования этилового спирта, получения формальдегида; как растворитель и реагент в органическом синтезе, в производстве полимерных материалов, кинофотопленки, лаков и красок, кислот; в лесохимической, фармацевтической, металлообрабатывающей, пищевой, целлюлозно-бумажной промышленности и др. Применяется также в качестве горючего для двигателей внутреннего сгорания.

*Антропогенные источники поступления в окружающую среду этилового спирта.* В атмосферу и в водоемы поступает с выбросами и сточными водами производств органического синтеза, пищевой, фармацевтической, парфюмерной и других видов промышленности.

*Токсическое действие.* Вызывает сначала возбуждение, затем паралич центральной нервной системы (ЦНС). При длительном воздействии больших доз возникают тяжелые поражения нервной, сердечно-сосудистой системы, органов желудочно-кишечного тракта и др. Механизм действия связан с образованием ацетальдегида, повреждением мембран, поражением печени.

Гигиенические нормативы этилового спирта приведены в табл. 23.

Гигиенические нормативы этилового спирта

Вещество	Воздух рабочей зоны	Атмосферный воздух	Вода водосточников	Почва	Класс опасности
	ПДКр.з., мг/м <sup>3</sup>	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	ПДКв, мг/м <sup>3</sup>	ПДКп, мг/кг	
Этиловый спирт	–	0,5	3,0	–	3

*Применение.* Используется для синтеза органических соединений, получения синтетического каучука, в ликеро-водочной и пивоваренной промышленности, в качестве растворителя лаков и политур, добавок в бензины и другие моторные топлива, для экстракции. Этанол добавляют в бензин и дизельное топливо для повышения их энергетических свойств и снижения концентрации вредных веществ в выхлопных газах.

*Пропиловые спирты* действуют аналогично этиловому, но сильнее его и, кроме того, раздражают глаза и верхние дыхательные пути. Аллиловый спирт сильно раздражает слизистую носа и глаз, вызывает слезотечение, обладает также значительной общей токсичностью; при попадании на кожу его действие вначале не заметно, затем ощущается боль, а через сутки появляются волдыри. ПДК 2 мг/м<sup>3</sup>. Галогенопроизводные спиртов – сильные яды, действующие на нервную систему и нарушающие обмен веществ.

*Антропогенные источники поступления в окружающую среду фенола.* Промышленные сточные воды: в стоках заправочных станций, аэропортов, производств переработки и сухой перегонки древесины, при газификации бурого угля, сланца, антрацита, каменного угля, торфа; при производстве различных пластмасс, в коксохимии.

*Токсическое действие.* Поражает нервную систему, оказывает прижигающее и раздражающее действие. Смертельные отравления быстро развиваются при приеме 1–3 г фенола. Ингаляционное воздействие в производственных условиях вызывает головную боль, головокружение, слабость, потливость, нарушение сна, одышку, сердцебиение, поражение верхних дыхательных путей, нарушение

функций печени, белкового обмена. Производные фенола – *орто*-, *мета*- и *пара*-крезолы – также оказывают резкое раздражающее и прижигающее действие на кожу. В зависимости от места и длительности воздействия они могут вызвать жжение, покраснение кожи, зуд, экземы, образование волдырей и т. д. Простые эфиры фенолов действуют слабее фенола, но при попадании на кожу могут вызвать экземы, дерматиты, поверхностные омертвения (гваякол, монобензиловый эфир гидрохинона и др.).

Гигиенические нормативы фенола приведены в табл. 24.

Таблица 24

## Гигиенические нормативы фенола

Вещество	Воздух рабочей зоны	Атмосферный воздух	Вода водосточников	Пищевые продукты	Класс опасности
	ПДКр.з., мг/м <sup>3</sup>	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	ПДКв, мг/м <sup>3</sup>	ПДК, мг/л	
Фенол	0,3	0,003	0,001	0,05	2

*Применение.* В химической промышленности для производства фенолоформальдегидных смол, клеев, лаков, фенолятов и многочисленных других химических продуктов; в фармацевтической промышленности для получения антисептиков, антимикотических средств, дезинфицирующих средств и других лекарственных препаратов. В кожевенной промышленности в виде дубителей. В производстве поверхностно-активных веществ, средств защиты растений, душистых, взрывчатых веществ и красителей.

*Антропогенные источники поступления в окружающую среду этиленгликоля.* В сточных водах производств, где получается или применяется этиленгликоль. Возможно загрязнение пищевых специй при их фумигации окисью этилена.

*Токсическое действие.* Острое отравление при ингаляции маловероятно из-за низкой летучести, хроническое возможно. При попадании в желудок очень токсичен, действует главным образом на НС и почки, а также вызывает гемолиз эритроцитов, изменяя течение окислительно-восстановительных процессов.

Гигиенические нормативы этиленгликоля приведены в табл. 25.

## Гигиенические нормативы этиленгликоля

Вещество	Воздух рабочей зоны	Атмосферный воздух	Вода водосточников	Почва	Класс опасности
	ПДКр.з., мг/м <sup>3</sup>	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	ПДКв, мг/м <sup>3</sup>	ПДКп, мг/кг	
Этиленгликоль	5,0	–	1,0	–	3

*Применение.* При изготовлении незамерзающего динамита; входит в состав антифризов; в текстильной, фармацевтической, парфюмерной, табачной, целлюлозно-бумажной промышленности; при производстве конденсаторов, пластификаторов, полиэфиров, синтетических волокон и т. д.

*Простые эфиры* жирного ряда обладают наркотическим и раздражающим действием на слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей.

*Антропогенные источники поступления в окружающую среду диэтилового эфира.* Сточные воды производства спирта и синтетического каучука, атмосферные выбросы фармацевтического производства, оргсинтеза растворителей эфиров целлюлозы, воска, жиров.

*Токсическое действие.* Действует как наркотик на структуры всех уровней ЦНС, но неодинаково сильно на различные ее ядра. Вдыхание паров диэтилового эфира в течение 30–40 минут в концентрации около 100 мг/дм<sup>3</sup> приводит к потере сознания. Жидкий диэтиловый эфир вызывает ощущение жжения.

Гигиенические нормативы диэтилового эфира приведены в табл. 26.

Таблица 26

## Гигиенические нормативы диэтилового эфира

Вещество	Воздух рабочей зоны	Атмосферный воздух	Вода водосточников	Почва	Класс опасности
	ПДКр.з., мг/м <sup>3</sup>	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	ПДКв, мг/м <sup>3</sup>	ПДКп, мг/кг	
Диэтиловый эфир	300	0,6	0,3	–	4

*Применение.* Как растворитель в производстве бездымного пороха, искусственного шелка, коллодия; для экстрагирования жиров, для растворения алкалоидов; для ранней выгонки цветов; в анестезиологии; в синтезе бутадиенового каучука и в производстве пластмасс.

**Тетрагидрофуран.** *Токсическое действие.* Наркотик, обладающий раздражающим действием и вызывающий поражение печени и почек. Вызывает мутации, опухоли, нарушение репродуктивной функции.

*Гигиенические нормативы.* ПДКр.з. 100 мг/м<sup>3</sup>.

*Применение.* Используется как растворитель лаков, а также при получении искусственных смол, пластмасс, синтетических волокон, лаков, лекарственных препаратов.

**Диоксан.** *Токсическое действие.* Обладает наркотическим действием. При отравлении поражает избирательно и необратимо печень, почки. Не исключено, что поражение почек обусловлено образованием щавелевой кислоты и этиленгликоля в процессе метаболизма. Диоксан способен вызывать мутации, опухоли, нарушение репродуктивной функции.

*Гигиенические нормативы.* ПДКр.з. = 10 мг/м<sup>3</sup>.

*Применение.* Растворитель смол, каучуков, красок, жиров, эфиров целлюлозы; используется в органическом синтезе.

### **Экспериментальная часть**

#### **Опыт 1. Растворимость спиртов в воде, их отношение к индикаторам и горение**

##### **а) зависимость растворимости спиртов от величины и характера углеводородного радикала**

В четыре пробирки наливают по 2 см<sup>3</sup> воды и в каждую добавляют по 0,5 см<sup>3</sup> этилового, пропилового, бутилового спиртов, этиленгликоля и глицерина, соответственно. Пробирки хорошо встряхивают. При растворении бутилового спирта образуется эмульсия, которая быстро расслаивается. При этом бутиловый спирт, подобно маслу, всплывает на поверхность воды. Отсюда и возникло название «сивушное масло», под которым понимают смесь высокомолекулярных одноатомных спиртов, в том числе и бутилового. Высшие спирты могут образовываться при брожении, поэтому

при разбавлении водой плохо очищенного от сивушного масла этилового спирта происходит помутнение раствора.

Объясните, почему выше перечисленные спирты по-разному растворяются в воде.

##### **б) Отношение к индикаторам**

На универсальную индикаторную бумажку наносят по одной капле каждого из полученных спиртовых растворов. В каждую их пяти пробирок со спиртовыми растворами вносят по одной капле 1%-го спиртового раствора фенолфталеина. Объясните, что происходит и почему.

##### **в) Горение**

В фарфоровые чашки наливают по 1 см<sup>3</sup> изопропилового, бутилового спиртов. Спирты поджигают лучиной, наблюдают характер горения. Высокомолекулярный спирт горит более коптящим и ярким пламенем. Объясните, почему.

Напишите уравнения реакций горения указанных спиртов, рассчитайте в них содержание углерода.

#### **Опыт 2. Реакции окисления изопропилового спирта**

##### **а) Окисление спирта хромовой смесью**

В пробирку наливают 1–2 см<sup>3</sup> хромовой смеси и добавляют по каплям при встряхивании 0,5 см<sup>3</sup> изопропилового спирта. Цвет смеси изменяется от оранжево-красного до зеленого. При этом ощущается запах ацетона (*нюхать осторожно*). Напишите уравнение реакции и расставьте коэффициенты методом электронного баланса.

Изменение окраски раствора связано с переходом хрома из степени окисления «+6» (оранжево-красное окрашивание) в степень окисления «+3» (зеленое окрашивание).

##### **б) Окисление спирта перманганатом калия**

В сухую пробирку, закрепленную в штативе, аккуратно пипеткой, не смачивая стенок, вносят 2–3 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты. По стенке пробирки другой пипеткой приливают 2–3 см<sup>3</sup> изопропилового спирта таким образом, чтобы получилось два слоя. Затем насыпают 0,5–1,0 г 0,1 н. раствора перманганата калия, который будет размещаться на границе раздела двух слоев. Через 1–2 минуты начинает протекать реакция, сопровождающаяся появлением ярких вспышек. При этом чувствуется запах ацетона. Напишите уравнение реакции и расставьте коэффициенты методом электронного баланса.

### Опыт 3. Получение глицерата и гликолята меди

В пробирку наливают 3–4 капли 2%-го раствора сульфата меди и 2–3 см<sup>3</sup> 2 н. раствора гидроксида натрия. К образовавшемуся осадку голубого цвета добавляют несколько капель глицерина. Что наблюдается?

Опыт повторяют с этиленгликолем.

Напишите уравнение реакции образования гликолята меди. Какие свойства глицерина и этиленгликоля проявляются в опытах с гидроксидом меди (II)?

### Опыт 4. Проба Бельштейна

Для обнаружения галогенов используется медная проволока. Перед определением прокалите проволоку в пламени горелки. Охладите ее на воздухе и опустите в хлороформ. Смоченный хлороформом кончик проволоки внесите в пламя горелки. Хлороформ горит (обратите внимание на цвет пламени). При дальнейшем прокаливании проволоки пламя горелки окрашивается в зеленый цвет.

Хлор, который содержался в хлороформе, соединяется с медью, образуя хлорид меди (II). Галоидные соли меди при испарении окрашивают пламя в зеленый цвет.

Наблюдения и выводы запишите в лабораторный журнал.

### Опыт 5. Качественная реакция на фенол

К 1 мл сильно разбавленного раствора фенола в пробирке добавляем 2–3 капли раствора хлорида железа. Жидкость в пробирке окрашивается в темно-фиолетовый цвет.

Техника безопасности. Соблюдать правила безопасности при работе с ядовитыми веществами. Не допускать попадания фенола на кожу.

### Контрольные задания

1. Какие спирты образуются при гидратации следующих этиленовых углеводородов: а) пропилена; б) 2-метилпропена, в) 3,3-диметилбут-1-ена? Напишите уравнения реакций и назовите полученные вещества.

2. Напишите уравнения реакций гидролиза водным раствором едкого натра следующих соединений: а) 2-хлорпропана; б) 2-бром-2-метилпропана; в) 2,3-дихлорпропан-1-ола.

3. Какие спирты нужно использовать для получения следующих углеводов: а) пропена; б) бут-2-ена; в) гекс-1-ена? Напишите уравнения реакций.

4. Напишите уравнения реакций получения галогенопроизводных алканов из спиртов.

5. Какой объем этилена требуется для получения 100 кг этилового спирта?

6. Сколько килограммов 96%-го этилового спирта получится из 10 м<sup>3</sup> этилена?

7. Какой объем водорода выделится при взаимодействии 0,42 моль метилового спирта с металлическим натрием?

8. Сколько граммов металлического натрия и литров этилового спирта потребуется для получения 600 см<sup>3</sup> водорода?

9. Какие простые эфиры могут образоваться при нагревании смеси пропилового спирта и бутилового спирта с серной кислотой? Напишите соответствующие уравнения реакций и назовите полученные вещества.

10. Охарактеризуйте химические свойства простых эфиров и приведите способы их получения.

11. Какие спирты образуются при восстановлении водородом следующих соединений: а) пропионового альдегида; б) метилэтилкетона; в) 2-метилпропаналя?

12. Приведите примеры циклических простых эфиров.

13. Напишите уравнения реакций получения диэтилового эфира, исходя из бромэтана.

14. Какие простые эфиры могут образоваться при нагревании смеси метилового спирта и пропилового спирта с серной кислотой? Напишите соответствующие уравнения реакций и назовите полученные вещества.

15. Напишите уравнения реакций гидролиза и элиминирования для бромэтана, указав условия для их осуществления.

## Лабораторная работа № 2.2

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

#### Цель работы:

- 1) закрепить теоретические знания о физико-химических и токсических свойствах альдегидов и кетонов;
- 2) исследовать свойства альдегидов и кетонов;
- 3) применить знания по общей химии и токсикологии для характеристики данных классов органических соединений.

#### Задачи предлабораторного контроля

##### I уровень

Напишите структурные формулы всех возможных изомеров указанных ниже классов соединений и назовите их по систематической номенклатуре (задания 1–8):

1. Кетонов, соответствующих формуле  $C_6H_{12}O$ .
2. Альдегидов, соответствующих формуле  $C_6H_{12}O$ .
3. Кетонов, соответствующих формуле  $C_4H_8O$ .
4. Кетонов и альдегидов, соответствующих формуле  $C_3H_6O$ .
5. Альдегидов, соответствующих формуле  $C_3H_{10}O$ .
6. Циклического кетона, соответствующего формуле  $C_6H_{10}O$ .
7. Альдегидов, соответствующих формуле  $C_4H_8O$ .
8. Кетонов, соответствующих формуле  $C_5H_{10}O$ .

Напишите структурные формулы указанных ниже соединений (задания 9–15):

9. 4-гидрокси-3,4-диметилгексан-2-он, 2-метил-3,3-дихлорпентаналь.
10. 3-гидрокси-4-хлорпентан-2-он, 2-гидрокси-3,3-диметилбутаналь.
11. 3,4-диметилгексаналь, 4,4-диметилгексан-2-он.
12. 2,2,4-триметилпентаналь, 3,5-диметилгексан-2-он.
13. 2-метилпропаналь; 3,3-диметилбутаналь; 3-метилпентаналь.
14. 4-метилпентан-2-он; 3,4-диметилпентан-2-он.
15. 2,3,3,5-тетраметилгексаналь, 3-бром-3,4,4-триметилгексан-2-он.

##### II уровень

1. Составьте уравнения реакций для осуществления следующей цепочки превращений: 2-бром-3-метилбутан  $\rightarrow$  3-метилбутан-2-ол  $\rightarrow$  3-метилбутан-2-он.

2. Напишите схемы реакций получения оксима ацетона из пропила хлорида.

3. Для получения 1 т 99%-го уксусного альдегида затрачивают до 1,5 т 87%-го технического этилового спирта. Рассчитайте выход альдегида.

#### Контрольные вопросы

1. Какая функциональная группа определяет принадлежность соединений к классу альдегидов?
2. Какая функциональная группа определяет принадлежность соединений к классу кетонов?
3. Дайте общую характеристику реакционной способности карбонильных соединений.
4. Сравните реакционную способность альдегидов и кетонов в реакциях восстановления и окисления.
5. Какие продукты образуются в результате реакций окисления альдегидов?
6. Какие продукты образуются в результате реакций окисления кетонов?
7. Какие продукты образуются в результате реакций восстановления альдегидов?
8. Какие продукты образуются в результате реакций восстановления кетонов?
9. Перечислите примеры реагентов для идентификации альдегидов.
10. Что такое галоформное расщепление и для чего оно применяется? Приведите соответствующие уравнения реакций.
11. Охарактеризуйте токсические свойства и применение формальдегида.
12. Охарактеризуйте токсические свойства альдегидов.
13. Охарактеризуйте токсические свойства ацетона.
14. Сравните токсические свойства уксусного альдегида и ацетона.
15. Охарактеризуйте токсические свойства кетонов.

#### Теоретическая часть

##### Физико-химические свойства

**Альдегиды и кетоны** – это производные углеводородов, которые содержат в молекуле функциональную группу  $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=$ ,

называющуюся карбонильной. Карбонильная группа может быть связана с одним или двумя углеводородными остатками. В первом случае ее называют альдегидной, во втором – кетонной группой, а соединения соответственно альдегидами и кетонами.

Карбонильные соединения классифицируют в зависимости:

– от числа карбонильных групп в молекуле (монокарбонильные; дикарбонильные, карбонильные с другими функциональными группами – соединения со смешанными функциями);

– строения углеводородного заместителя, связанного с карбонильной группой (насыщенные; ненасыщенные; ароматические и гетеро-ароматические альдегиды и кетоны).

#### **Общая характеристика реакционной способности карбонильных соединений**

Карбонильная группа содержит полярную углерод-кислородную двойную связь, углерод карбонильной группы является электронодефицитным, а кислород – электроноизбыточным центром, поэтому для карбонильной группы характерны реакции присоединения различных группировок по месту разрыва двойной связи. Типичными реакциями альдегидов и кетонов будут реакции **нуклеофильного присоединения**.

Кроме этих реакций, для карбонильных соединений возможны:

- реакции, определяющиеся подвижностью атома водорода у углеродного атома в алифатическом заместителе;
- реакции замещения атома водорода в ароматическом кольце, связанном с карбонильной группой;
- окислительно-восстановительные реакции;
- слабоосновные свойства, обусловленные неподеленной электронной парой на атоме кислорода.

Сравнение реакционной способности альдегидов и кетонов в нуклеофильных реакциях можно сформулировать в общем виде следующим образом:

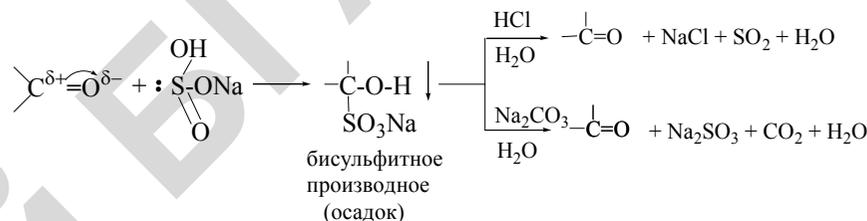
- альдегиды являются более реакционноспособными соединениями по сравнению с кетонами;
- карбонильные соединения, у которых группа C=O сопряжена со связью C=C или с бензольным кольцом, менее реакционноспособны по сравнению с их насыщенными аналогами;
- для замещенных бензальдегидов относительные скорости реакций уменьшаются при переходе от электроноакцепторных к электронодонорным заместителям;

г) пространственно затрудненные кетоны не вступают в реакции с объемными заместителями.

Реакции нуклеофильного присоединения

#### **а) Присоединение бисульфита натрия**

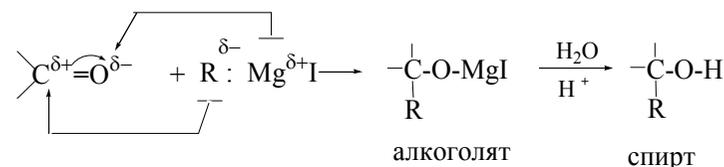
Реакция альдегидов с насыщенным водным раствором NaHSO<sub>3</sub> протекает очень легко при отсутствии катализатора при энергичном встряхивании:



Бисульфитные производные легко кристаллизуются, не растворяются в избытке бисульфита. Поэтому эту реакцию используют как качественную на альдегиды. В ряду кетонов эта реакция возможна только для соединений типа метилкетонов R-CO-CH<sub>3</sub>.

#### **б) Присоединение магнийорганических соединений.**

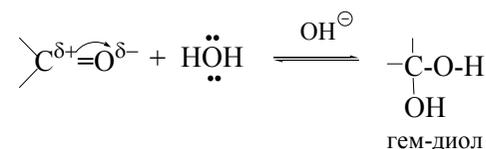
Реакция протекает по схеме:



В зависимости от характера карбонильного соединения можно получить различные спирты: из формальдегида – первичные, из других альдегидов – вторичные, из кетонов – третичные.

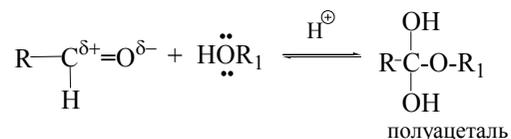
#### **в) Присоединение воды**

Вследствие того, что вода – слабый нуклеофил, реакция обратима и положение равновесия определяется строением субстрата, т. е. реакционной способностью карбонильного соединения



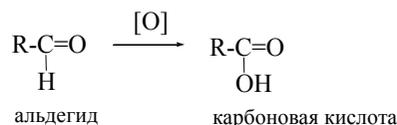
### з) Присоединение спиртов

Эта реакция протекает по той же схеме, что и присоединение воды:

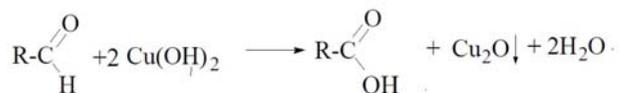
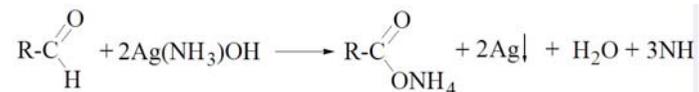


### Реакции окисления и восстановления

Альдегиды окисляются наиболее легко, превращаясь в карбоновые кислоты с тем же числом атомов углерода в цепи

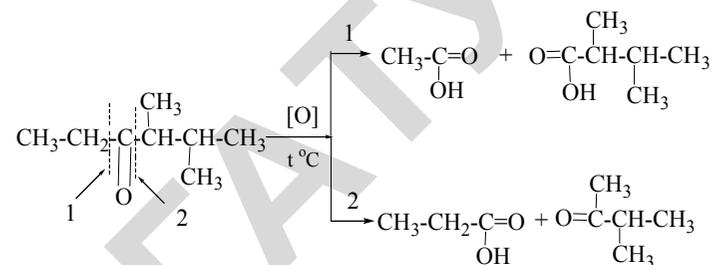


Для окисления альдегидов могут быть использованы не только обычные окислительные реагенты ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$ ), но и такие мягкие окислители, как аммиачный раствор оксида серебра, гидроксид меди (II).

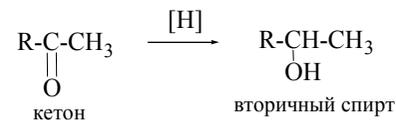
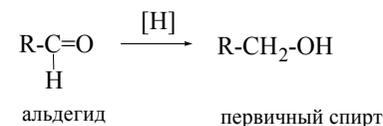


В этих реакциях альдегиды выступают в качестве восстановителей, восстанавливая ион серебра до металлического серебра (реакция «серебряного зеркала»), и ион  $\text{Cu}^{2+}$  до оксида меди (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$  красного цвета. Обе реакции известны как качественные пробы на альдегидную группу.

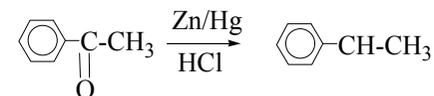
Кетоны окисляются труднее, для их окисления требуются более жесткие условия и окислители, например, хромовая смесь, щелочной раствор перманганата калия. В результате окисления происходит разрыв связей С-С по обе стороны от кетонной группы (окислительное расщепление). Это приводит у несимметричных кетонов к образованию смеси четырех различных продуктов окисления с меньшим числом атомов углерода:



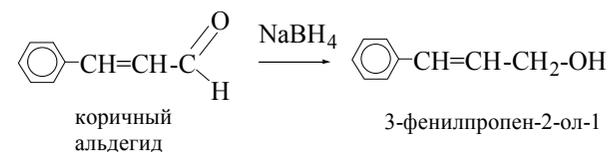
Альдегиды и кетоны могут быть восстановлены в зависимости от условий реакции до соответствующих спиртов либо углеводородов. Нередко возникает необходимость селективного восстановления карбонильной группы, не затрагивающего других способных к восстановлению групп. Каталитическое гидрирование альдегидов и кетонов приводит к соответствующим спиртам (катализаторы – Ni, Pt, Pd):



Восстановление карбонильной группы активными металлами в кислой среде приводит к образованию углеводородов. В методе Клемменсена предлагается использовать для этой цели амальгаму цинка:



Более мягкий восстановитель – борогидрид натрия – селективно восстанавливает карбонильные группы, не затрагивая сопряженные с ними двойные связи. Это позволяет получать дефицитные ненасыщенные спирты:

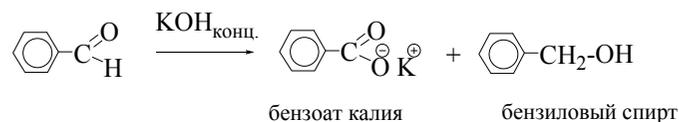


### Реакции окисления-восстановления (диспропорционирования)

Эти реакции связаны с передачей гидрид-иона как нуклеофила карбонильному углеродному атому.

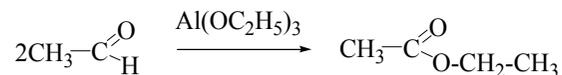
#### Реакция Канниццаро

Данная реакция характерна для альдегидов, не содержащих в  $\alpha$ -положении водородных атомов, и происходит при их обработке концентрированными растворами щелочей. Реакция Канниццаро представляет собой окислительно-восстановительный процесс, при котором одна молекула альдегида восстанавливается в спирт за счет окисления другой в кислоту:



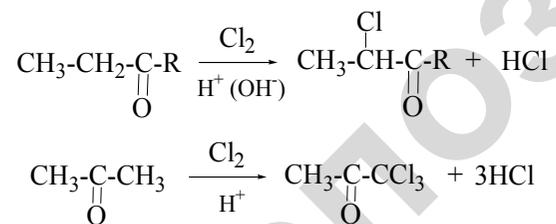
#### Реакция Тищенко

В эту реакцию вступают только альдегиды, образуя под действием каталитических количеств этилата алюминия сложный эфир – продукт взаимодействия кислоты и спирта



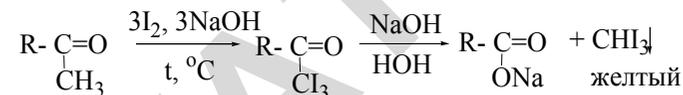
### Реакции по углеводородному заместителю

Реакции по алифатическому углеводородному заместителю. Под влиянием карбонильной группы атомы водорода в  $\alpha$ -положении приобретают повышенную подвижность, т. е. карбонильные соединения могут выступать в роли С–Н кислот. Примером может служить галогенирование насыщенных оксосоединений, которое протекает исключительно по  $\alpha$ -положению к карбонильной группе:



Тригалогенозамещенные метилкетонов и уксусного альдегида неустойчивы в присутствии щелочи и сразу же претерпевают

галоформное расщепление по связи С–С, образуя соль карбоновой кислоты и галоформ:



Таким образом, галоформное расщепление метилкетонов позволяет синтезировать из них карбоновые кислоты. Галогенирование в щелочном растворе ацетона или этилового спирта, окисляющегося в условиях реакции до уксусного альдегида, используется для синтеза хлороформа  $\text{CHCl}_3$ , бромформа  $\text{CHBr}_3$  и йодоформа  $\text{CHI}_3$ . Кроме того, йодоформное расщепление применимо для анализа метилкетонов.

### Особые свойства альдегидов

Для альдегидов известен целый ряд специфических реакций. Прежде всего, их способность к мягкому окислению. Они дают положительную реакцию серебряного зеркала, восстанавливают фелингову жидкость (раствор комплексной соли гидроксида меди (II) и винной кислоты как  $\alpha$ -гликоля). Ароматические альдегиды окисляются кислородом воздуха на свету.

### Идентификация карбонильных соединений

Открытие карбонильной группы осуществляется реакциями:

-с фуксинсернистой кислотой (при наличии альдегида раствор постепенно окрашивается в малиновый цвет). Кроме альдегидов эту реакцию дает ацетон;

-окисления альдегидов гидроксидом меди (II). Если вещество содержит альдегидную группу, то происходит изменение цвета осадка – сначала образуется гидроксид меди (I) желтого цвета, который при нагревании превращается в оксид меди (I) красного цвета. Кетоны эту реакцию не дают;

- с гидросульфитом натрия;
- с 2,4-динитрофенилгидразином;
- с гидроксиламином.

### Токсические свойства

**Альдегиды** обладают наркотическим действием и оказывают раздражающее действие на слизистые оболочки глаз и дыхательных путей. С увеличением числа углеродных атомов в молекуле

раздражающее действие ослабляется, а наркотическое – усиливается. Среди альдегидов особое место занимает формальдегид, который обладает сильно раздражающими свойствами и общей токсичностью, а при попадании на кожу может вызвать образование нарывов с поверхностным некрозом. Ацетальдегид, кротоновый альдегид, бензальдегид и акролеин раздражают слизистые оболочки глаз и дыхательных путей (особенно сильно это действие выражено у акролеина). Масляный альдегид вызывает конъюнктивиты, непереносимой является концентрация 0,55 мг/дм<sup>3</sup>.

*Антропогенные источники поступления в окружающую среду формальдегида.* В атмосферу поступает с выбросами химических предприятий, производств строительных материалов, пенопластов, минераловатных плит, толя, рубероида, пергамина, полимеров различного назначения, за счет вулканической деятельности, жизнедеятельности человека, животных и растений, с выхлопными газами автотранспорта, с продуктами неполного сгорания углеводородов, при массовых пожарах. В атмосферном воздухе образуется при фотохимическом окислении метана и взаимодействии озона с углеводородами. Источниками формальдегида являются также выхлопные газы самолетов. В воздух помещений поступает с выделениями из строительных материалов, изоляции, древесностружечных плит, клеев, облицовки стен, полов, мебели, с газом, используемым для отопления. Другими источниками поступления формальдегида в атмосферу являются табачный дым, содержание в котором формальдегида составляет 37,5–73,1 мкг/на сигарету, текстильные материалы, обработанные антипиретиком пиротекс-2, процесс гидролиза древесного сырья в производстве кормовых дрожжей. В водную среду поступает с промышленными и коммунальными сточными водами. Содержится в сточных водах производств основного органического синтеза, пластмасс, лаков, красок, лекарственных препаратов, предприятий кожевенной, текстильной, консервной, целлюлозно-бумажной промышленности.

*Токсическое действие.* Оказывает общетоксическое действие, вызывает поражение ЦНС, легких, печени, почек, органов зрения. Возможно кожно-резорбтивное действие. Обладает раздражающим, аллергенным, мутагенным, сенсибилизирующим, канцерогенным действием. Подавляет активность SH-энзимов, угнетает синтез нуклеиновых кислот, нарушает обмен витаминов. Хроническая

интоксикация сопровождается раздражением слизистых оболочек, поражением легких. Возрастает число случаев острых и хронических заболеваний органов дыхания. Характерны приступы головных болей, головокружение, риниты, ларингиты, тошнота, слабость, астма, нарушения умственной работоспособности. Отмечаются расстройства пищеварения, возбуждение, потливость, астматические явления.

Гигиенические нормативы формальдегида приведены в табл. 27.

Таблица 27

Гигиенические нормативы формальдегида

Вещество	Воздух рабочей зоны	Атмосферный воздух	Вода водных источников	Почва	Класс опасности
	ПДКр.з., мг/м <sup>3</sup>	ПДК <sub>з</sub> , мг/м <sup>3</sup>	ПДК <sub>в</sub> , мг/м <sup>3</sup>	ПДКп, мг/кг	
Формальдегид	0,5	0,01	0,05	7	2

*Применение.* В химической, металлургической, текстильной, деревообрабатывающей, резиновой, фармацевтической, парфюмерной, бумажной промышленности, в сельском хозяйстве, медицине, фотографии. Половина общего количества формальдегида расходуется на изготовление мочевино- и фенолоформальдегидных смол, а 20–25 % – на меламинные, карбамидные, алкидные смолы и пластики. Формальдегид применяется в синтезе уротропина, пиридина, 1,3,5-триоксана, хелатов, пропаргилового спирта, нитропарафинов, параформа, лекарственных веществ и красителей, в производстве металлов для подавления окислительных процессов. Используется при изготовлении взрывчатых веществ, теплоизоляции, пластмассовых деталей, бумаги, клеев, дезинфицирующих, дезодорирующих, консервирующих, моющих средств, бальзамирующих препаратов, в качестве антисептика для обработки мехов, кожи, щетины, текстиля. Входит в состав смазочных материалов, удобрений, уретановых смол, картона, фанеры, фильтров, фрикционных материалов, фунгицидов. Применяется для протравливания семян злаков, в качестве фунгицида и бактерицида. Как фумигант используется для обработки поверхности почвы, в ветеринарии, для консервации кормов животного и растительного происхождения, а также неко-

торых продуктов питания человека. Параформ используется для защиты изделий из целлюлозы и для борьбы с вилтом хлопчатника.

**Антропогенные источники поступления в окружающую среду уксусного альдегида.** В атмосферный воздух поступает с выбросами производств пластмасс, красителей, основного органического синтеза, лесохимических, коксохимических, фармацевтических, глицерина. С отходящими газами при сжигании топлива на основе спиртов. Обнаруживается в атмосфере городов. В водную среду поступает со сточными водами предприятий нефтехимической, лесохимической, химико-фармацевтической промышленности, производств ацетилена, синтетического спирта, красителей, глицерина, бутадиена, синтетического каучука, уксусной кислоты.

**Токсическое действие.** Оказывает общетоксическое, наркотическое, раздражающее, канцерогенное и мутагенное действие. Хроническое воздействие концентрации 100–400 мг/м<sup>3</sup> вызывает преходящее раздражение слизистых верхних дыхательных путей, конъюнктивиты. При более высоких концентрациях учащение пульса, ночные поты; в тяжелых случаях удушье, резкий болезненный сухой кашель, головные боли, бронхиты, пневмонии.

Гигиенические нормативы уксусного альдегида приведены в табл. 28.

Таблица 28

Гигиенические нормативы уксусного альдегида

Вещество	Воздух рабочей зоны	Атмосферный воздух	Вода водных источников	Почва	Класс опасности
	ПДКр.з., мг/м <sup>3</sup>	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	ПДКв, мг/м <sup>3</sup>	ПДКп, мг/кг	
Уксусный альдегид	5,0	0,01	0,2	27	3

**Применение.** В производстве акрилового альдегида, надуксусной и уксусной кислот, уксусного ангидрида, пентаэритрита, пиридина и его производных, бутадиена, альдегидных синтетических смол, лаков, каучука, этилацетата, в производстве зеркал, в фотографии, в парфюмерной промышленности, для денатурации этанола, а также в качестве феромона.

**Кетоны** – наркотики, оказывающие стимулирующее действие на дыхательный центр. Ацетон – наркотик, последовательно

поражающий все отделы центральной нервной системы; метилэтилкетон раздражает слизистые оболочки глаз, носа и горла; циклогексанон – наркотик.

**Антропогенные источники поступления в окружающую среду ацетона.** Содержится в выбросах в атмосферу фармацевтических, лесохимических, лакокрасочных производств, а также при получении пластмасс, киноплёнки, ацетилена, ацетальдегида, уксусной кислоты, метил и бутилакрилатов, оргстекла, фенола, ацетона, твердого топлива. Те же производства поставляют ацетон и в сточные воды. В сточных водах производства уксусной кислоты и ее ангидрида содержится до 508 мг/л ацетона, производства ацетальдегида – до 140 мг/л.

**Токсическое действие.** Наркотик, поражающий все отделы ЦНС. Пары ацетона проникают через кожу. При отравлении человека характерно: коматозное состояние, судороги, синюшность кожных покровов, учащение дыхания, повышение кровяного давления; смерть при явлениях сердечно-легочной недостаточности.

Гигиенические нормативы ацетона приведены в табл. 29.

Таблица 29

Гигиенические нормативы ацетона

Вещество	Воздух рабочей зоны	Атмосферный воздух	Вода водных источников	Пищевые продукты	Класс опасности
	ПДКр.з., мг/м <sup>3</sup>	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	ПДКв, мг/м <sup>3</sup>	ПДК, мг/кг	
Ацетон	200	0,35	2,2	60	4

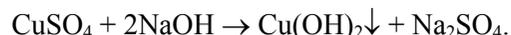
**Применение.** Растворитель нитро- и ацетилцеллюлозы, резины, виниловых смол, перхлорвиниловых и полиакриловых лаков. Исходный материал для получения кетена, хлороформа, акрихина, сульфанола. В производстве метилметакрилата, метилизобутилкетона, киноплёнки, целлулоида и др.

### Экспериментальная часть

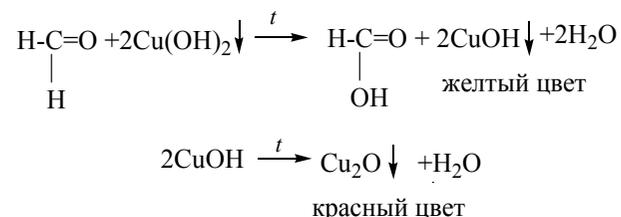
#### Опыт 1. Качественные реакции на карбонильные соединения а) Окисление формальдегида гидроксидом меди (II)

В пробирку наливают 1 см<sup>3</sup> 5%-го раствора формальдегида и 1 см<sup>3</sup> 2 н. раствора гидроксида натрия, а затем при встряхивании

по каплям добавляют 2%-й раствор сульфата меди (II) до появления не исчезающей взвеси гидроксида меди (II):

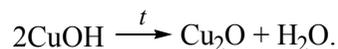


Верхнюю часть смеси нагревают до кипения. Наблюдают появление желтого осадка гидроксида меди (I), переходящего затем в красный осадок оксида меди (I):



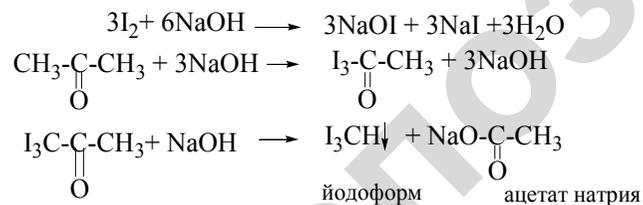
Гидроксид меди (II) может восстанавливаться формальдегидом до металлической меди (с образованием так называемого «медного зеркала»).

Ацетон и другие кетоны не окисляются мягкими окислителями, в том числе и гидроксидом меди (II). Поэтому при нагревании гидроксида меди (II) дегидратируется с образованием черного осадка оксида меди (II):



### Опыт 2. Проба Либена

В пробирку помещают 1 каплю раствора йода в йодиде калия и 5 капель 2 н. раствора гидроксида натрия. К обесцвеченному раствору добавляют 1–2 капли исследуемой жидкости. В случае присутствия ацетона немедленно без нагревания выпадает желто-белый осадок с характерным запахом йодоформа:



Йодоформенная проба очень чувствительна и позволяет обнаруживать ацетон в растворах при содержании его около 0,04 %.

### Опыт 3. Реакция альдегидов с фуксинсернистой кислотой (реакция Шиффа)

В пробирку помещают 2 мл раствора формальдегида и прибавляют 3–4 капли раствора фуксинсернистой кислоты. Через 1–2 минуты наблюдается появление красно-фиолетовой окраски.

Окрашенные продукты присоединения альдегидов к фуксинсернистой кислоте обесцвечиваются сильными кислотами, исключение составляет производное формальдегида.

### Опыт 4. Реакция окисления этилового спирта

В пробирку помещают 2 мл этилового спирта, 1 мл раствора 2 н. серной кислоты и 2 мл 0,5 н. бихромата калия. Полученный оранжевый раствор нагревают на пламени спиртовки до начала изменения цвета. Раствор становится синевато-зеленым (цвет оксида хрома (III)). При этом ощущается характерный запах уксусного альдегида (*нюхать осторожно*), напоминающий запах антоновских яблок. Напишите уравнение реакции и расставьте коэффициенты методом электронного баланса.

### Опыт 5. Реакция получения оксима ацетона

Реакции с гидросиламином осуществляются с выделением воды. Продуктом взаимодействия альдегида или кетона с гидросиламином является *оксим*. Такие соединения представляют интерес для органического синтеза.

В пробирку поместите по одной лопаточке солянокислого гидросиламина, безводной соды и 10–15 капель воды. Подождите пока выделится основная масса  $\text{CO}_2$ , затем охладите и добавьте при хорошем перемешивании 15 капель ацетона. Смесь разогревается и выпадают кристаллы оксима ацетона. Напишите уравнение реакции.

### Опыт 6. Получение динитрофенилгидразона ацетона

В пробирку поместите одну лопаточку 2,4-динитрофенилгидразина и такое же количество  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (кристаллы), добавьте 1 мл 2 н. раствора соляной кислоты. Хорошо перемешайте и прибавьте 2–3 капли чистого ацетона. При сильном встряхивании образуется желтый кристаллический осадок гидразона ацетона. Напишите схему реакции образования 2,4-динитрофенилгидразона ацетона.

### Контрольные задания

1. Какие спирты образуются при восстановлении водородом следующих соединений: а) 2-метилпропаналя; б) метилэтилкетона; в) 2-метилпропаналя?

2. При восстановлении оксида серебра (I) уксусным альдегидом образовалось 10,8 г серебра. Сколько граммов альдегида окислилось при этом?

3. Какие спирты образуются при восстановлении водородом следующих соединений: а) пропаналя; б) бутаналя; в) пропанола; г) 3-метилпентанона-2?

4. Формалин представляет собой 35–40%-й раствор муравьиного альдегида в воде. Сколько формальдегида содержится в 8 кг 40%-го раствора формалина?

5. Приведите пример реакции по  $\alpha$ -положению к карбонильной группе.

6. Какой метод при восстановлении карбонильной группы приводит к образованию углеводов? Приведите соответствующее уравнение реакции.

7. Что такое реакция «серебряного зеркала» и для чего она применяется? Приведите соответствующее уравнение реакции.

8. Напишите все возможные изомеры альдегидов и кетонов, соответствующие молекулярной формуле  $C_6H_{12}O$ .

9. В чем заключается сходство и отличие реакций Канницаро и Тищенко? Приведите соответствующие уравнения реакций. Какие спирты образуются при восстановлении водородом следующих соединений: а) пропаналя; б) бутаналя; в) пропанола; г) 3-метилпентанона-2?

10. Напишите уравнения реакций окисления: а) бутаналя; б) 2-метилбутаналя; в) пропанола.

11. Напишите уравнение реакции получения йодоформа.

12. При восстановлении окиси серебра уксусным альдегидом образовалось 10,8 г серебра. Сколько граммов альдегида окислилось при этом?

13. Напишите продукты взаимодействия циклопентанона и бутаналя с  $C_3H_7MgBr$ , а затем  $H_2O$ .

14. Перечислите примеры реагентов для идентификации кетонов.

15. Перечислите примеры реагентов для идентификации альдегидов.

### Лабораторная работа № 2.3

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

### Цель работы:

- 1) закрепить теоретические знания о физико-химических и токсических свойствах карбоновых кислот и их производных;
- 2) исследовать свойства карбоновых кислот и их производных;
- 3) применить знания по общей химии и токсикологии для характеристики данного класса органических соединений.

### Задачи предлабораторного контроля

#### I уровень

Напишите структурные формулы всех возможных изомеров указанных ниже классов соединений (задания 1–7) и назовите их по систематической номенклатуре:

1. Карбоновые кислоты, соответствующие формуле  $C_5H_{10}O_2$ .
2. Сложные эфиры, соответствующие формуле  $C_5H_{10}O_2$ .
3. Карбоновые кислоты, соответствующие формуле  $C_6H_{12}O_2$ .
4. Сложные эфиры, соответствующие формуле  $C_6H_{12}O_2$ .
5. Карбоновые кислоты, соответствующие формуле  $C_4H_8O_2$ .
6. Сложные эфиры, соответствующие формуле  $C_4H_8O_2$ .
7. Сложный эфир и карбоновая кислота, соответствующие формуле  $C_3H_6O_2$ .

Напишите структурные формулы указанных ниже соединений (задания 8–15).

8. 3-гидрокси-4,4-дихлоргексановая кислота, молочная кислота, салициловая кислота.
9. 2-аминоэтановая кислота, яблочная кислота, пировиноградная кислота.
10. 3-амино-2,2-дибромпентановая кислота, терефталевая кислота, малеиновая кислота
11. 2,4,4-триметилгексановая кислота, стеариновая кислота, акриловая кислота.
12. 2,3,3-триметил-2-хлорпентановая кислота, метакриловая кислота, щавелевая кислота.

13. 4,4-дихлоргексановая кислота, бензойная кислота, капроновая кислота.

14. 2-гидроксиэтановая кислота, янтарная кислота, хлорэтановая кислота.

15. 2,3-диметилбутановая кислота, 3,3,4-триметилгексановая кислота; этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат).

### II уровень

1. Сброженные фруктовые соки и солодовое сусло содержат до 10 % этилового спирта, который при 20–35 °С в процессе брожения переходит в уксусную кислоту. Рассчитайте количество уксусной кислоты, полученной в процессе биохимического окисления спирта, содержащегося в 500 кг данного раствора.

2. Составьте уравнения реакций, необходимых для осуществления следующей цепочки превращений веществ:  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—Br} \rightarrow \text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa}$ . Укажите продукты А, В, С.

3. Рассчитайте количество сложного эфира, которое получится при взаимодействии 10 г метанола с 5 г уксусной кислоты, если выход реакции составляет 75 %.

### Контрольные вопросы

1. Какая функциональная группа определяет принадлежность соединения к классу карбоновых кислот? Приведите несколько примеров, назовите по систематической номенклатуре.

2. Перечислите основные способы получения карбоновых кислот.

3. Приведите схему реакций образования функциональных производных карбоновых кислот.

4. Какая реакция называется реакцией этерификации? Напишите уравнение взаимодействия пропановой кислоты и метилового спирта. Укажите условия протекания данной реакции, назовите полученный продукт.

5. Приведите примеры качественных реакций на карбоновые кислоты.

6. Напишите уравнение взаимодействия пропановой кислоты и этилового спирта. Укажите условия протекания данной реакции, назовите полученный продукт.

7. Напишите уравнение взаимодействия этановой кислоты и этилового спирта. Укажите условия протекания данной реакции, назовите полученный продукт.

8. Охарактеризуйте кислотные свойства карбоновых кислот.

9. Дайте общую характеристику реакционной способности карбоновых кислот.

10. Охарактеризуйте токсические свойства и применение муравьиной кислоты.

11. Охарактеризуйте токсические свойства и применение уксусной кислоты.

12. Охарактеризуйте токсические свойства и применение бензойной кислоты.

13. Охарактеризуйте токсические свойства карбоновых кислот и их производных.

14. Сравните токсические свойства муравьиной и уксусной кислот.

15. Сравните токсические свойства уксусной и бензойной кислот.

### Теоретическая часть

#### Физико-химические свойства

**Карбоновые кислоты** – органические соединения, молекулы которых содержат одну или несколько карбоксильных групп  $\text{—COOH}$ , связанных с углеводородным радикалом.

Карбоновые кислоты подразделяются в зависимости от числа карбоксильных групп и природы углеводородного заместителя. Последний не оказывает сильного влияния на карбоксильную группу, поэтому число карбоксильных групп в молекуле является главным классификационным признаком. Различают:

а) монокарбоновые или одноосновные кислоты;

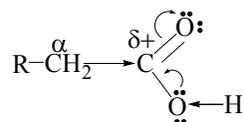
б) ди-(двухосновные) и поликарбоновые (полиосновные) кислоты, содержащие алифатические (насыщенные или ненасыщенные), алициклические (насыщенные или ненасыщенные), ароматические углеводородные остатки.

Остаток карбоновой кислоты после отщепления группы  $\text{—OH}$  называют ацилом или ацильной группой. Кислотный остаток, образующийся в результате отщепления атома водорода от группы  $\text{—COOH}$ , называют ацилоксигруппой или ацилатом.

В классе карбоновых кислот обычно рассматривают также *производные карбоновых кислот* по функциональной группе и *замещенные карбоновые кислоты*, содержащие в углеводородном остатке другие функциональные группы.

Все соединения, которые могут быть произведены от кислот в результате химических превращений в карбоксильной группе, называют функциональными производными кислот. Эти соединения обычно содержат ацильную (или ацилатную) группу. Производные кислот подобно кислотам могут быть алифатическими или ароматическими, насыщенными или ненасыщенными. При этом свойства функциональной группы остаются практически неизменными.

**Общая характеристика реакционной способности карбоновых кислот.** Главные типы реакций обусловлены распределением электронной плотности в карбоксильной группе и ее влиянием на углеводородный радикал:



Карбоксильная группа не является простой суммой свойств карбонила и гидроксила, а представляет собой новую функциональную группу с особыми свойствами. Исходя из электронного строения карбоксильной группы, характерными реакциями для кислот являются:

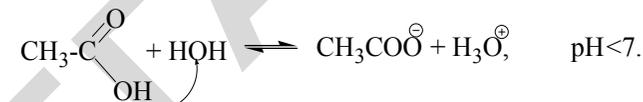
- реакции, связанные с O–H– кислотностью, сопровождающиеся разрывом связи O–H;
- реакции нуклеофильного замещения OH-группы;
- реакции, связанные с C–H– кислотностью углеводородного радикала, приводящие к образованию замещенных карбоновых кислот.

### Физические свойства

Монокарбоновые кислоты с количеством атомов углерода от C<sub>1</sub> до C<sub>9</sub> – бесцветные жидкости; ароматические, высшие алифатические – твердые вещества. Муравьиная, уксусная и пропионовая кислоты имеют резкий раздражающий запах, остальные кислоты с неприятным запахом. Муравьиная, уксусная и пропионовая кислоты с водой смешиваются в любых соотношениях. С увеличением углеродной цепи растворимость в воде уменьшается и возрастает гидрофобность. Температуры кипения монокарбоновых кислот выше температуры кипения соответствующих спиртов и альдегидов, что объясняется способностью кислот к ассоциации за счет водородных связей.

### Кислотные свойства

Кислотные свойства кислот обусловлены OH-кислотным центром молекулы и являются максимально выраженными для органических соединений. Карбоновые кислоты могут ионизироваться самостоятельно. Ионизация карбоновых кислот создает кислую среду в водных растворах карбоновых кислот:

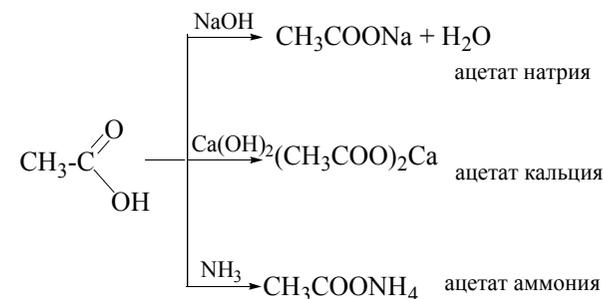


Главные закономерности изменения OH-кислотности у карбоновых кислот:

- карбоновые кислоты – значительно более сильные кислоты, чем спирты, фенолы и угольная кислота, однако уступают сильным минеральным кислотам;
- муравьиная кислота – самая сильная в ряду насыщенных карбоновых кислот;
- непредельные и ароматические карбоновые кислоты в целом более сильные, чем насыщенные;
- электроноакцепторные заместители в углеводородном радикале увеличивают силу кислоты;
- дикарбоновые кислоты в целом – более сильные, чем монокарбоновые;
- сила дикарбоновых кислот уменьшается с увеличением расстояния между карбоксильными группами в углеводородном радикале.

### Реакции образования солей

Карбоновые кислоты образуют соли не только с металлами, но и с оксидами металлов, щелочами, слабыми основаниями. Они нейтрализуются щелочами, при этом малорастворимые в воде карбоновые кислоты растворяются.



Карбоновые кислоты реагируют с солями более слабых, чем они, кислот – с карбонатами и гидрокарбонатами. Реакция используется для отличия карбоновых кислот от фенолов:



Данная реакция является качественной на карбоновые кислоты (выделяются пузырьки газа и происходит растворение кислоты в водном растворе соды).

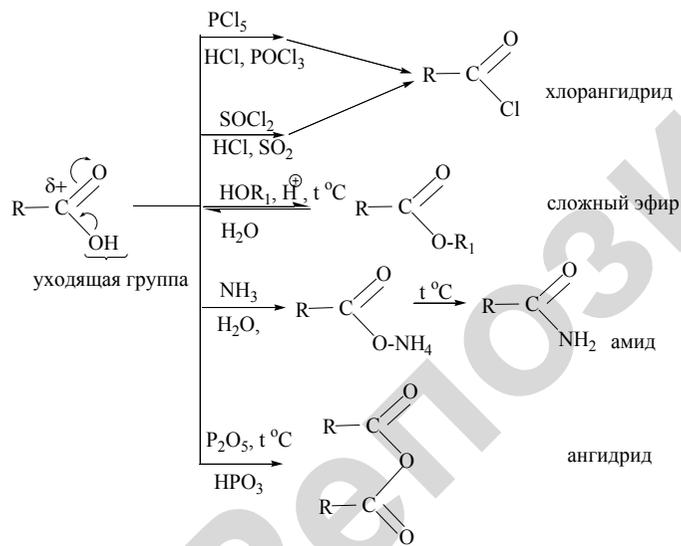
### Реакции нуклеофильного замещения

(образование функциональных производных карбоновых кислот)

Реакции нуклеофильного замещения происходят по электрофильному реакционному центру функциональной группы с замещением гидроксида на другие атомы или группы атомов. Продуктами этих реакций являются функциональные производные карбоновых кислот. Непосредственно из карбоновых кислот могут быть получены галогенангидриды, сложные эфиры, ангидриды и амиды.

Все эти реакции различаются в подробном механизме своего протекания, но могут быть объединены в одну группу по общему принципу образования конечного продукта.

Схемы реакций

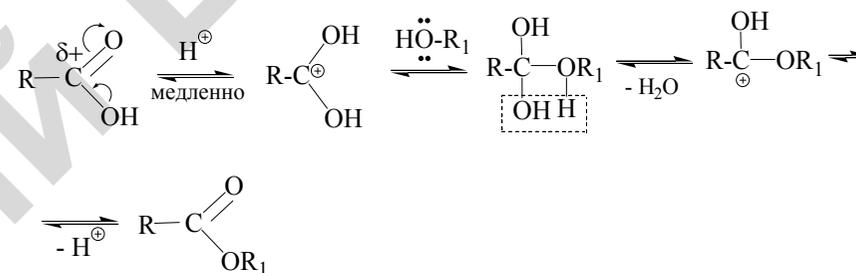


143

### Образование сложных эфиров (реакция этерификации)

Карбоновые кислоты образуют сложные эфиры в реакциях со спиртами. Наиболее активными реагентами в реакции этерификации являются метанол и первичные спирты. Реакция этерификации является обратимой и каталитической. В качестве катализатора используют минеральные и сульфоновые кислоты. Роль кислотного катализатора – увеличить активность субстрата и сформировать «хорошую» уходящую группу.

Основной катализ этерификации невозможен, так как карбоновая кислота превратится и соль, которая ацилирующей способностью не обладает.



Гидролиз сложных эфиров является одной из важнейших реакций, так как находит широкое практическое применение. В частности, с целью получения спиртов и кислот проводят гидролиз сложных эфиров, встречающихся в природе (например, жиров, масел).

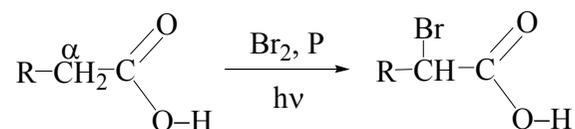
Гидролиз в кислой среде – это процесс, обратный реакции этерификации. Щелочной гидролиз имеет ряд преимуществ перед кислотным. Во-первых, он протекает с большей скоростью, так как гидроксид-анион является более сильным и меньшим по объему по сравнению с молекулой воды. Во-вторых, в щелочной среде реакция гидролиза необратима, поскольку образуется соль кислоты, не обладающая ацилирующей способностью.

### Реакции по углеводородному радикалу

Подобно альдегидам и кетонам у карбоновых кислот водород у  $\alpha$ -углеродного атома приобретает повышенную подвижность. Подвижность протонов в  $\alpha$ -углеродного атома меньше, чем у альдегидов и кетонов, но позволяет в определенных условиях замещать протоны на галоген.

144

Селективное  $\alpha$ -галогенирование осуществляется в присутствии небольшого количества красного фосфора и называется реакцией Геля – Фольгарда – Зелинского:

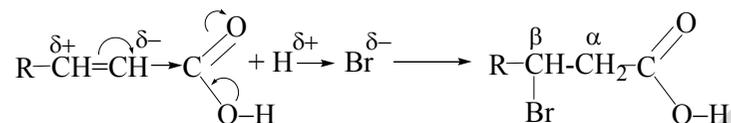


Реакция  $\alpha$ -галогенирования карбоновых кислот имеет синтетическое значение. Из галогензамещенных карбоновых кислот получают  $\alpha$ -амино-,  $\alpha$ -гидрокси-,  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельные, дикарбоновые кислоты.

### Реакции непредельных карбоновых кислот и их производных по кратным связям

Для ненасыщенных карбоновых кислот и их производных характерны все реакции непредельных углеводов.

По кратным связям эти соединения могут присоединять бром, гидрироваться, гидроксिलироваться, гидратироваться, гидробромироваться, окисляться и т. д. В случае несимметричных реагентов с  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельным соединениям реакции протекают против правила Марковникова:



Практическое значение имеют реакции непредельных кислот, входящих в состав жиров в виде сложных эфиров глицерина – глицеридов. Важнейшими среди этих кислот являются кислоты, содержащиеся в молекулах 18 углеродных атомов – олеиновая, линолевая и линоленовая:  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ ,  $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$  и  $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ , соответственно.

### Способы получения

1. Окисление альдегидов и первичных спиртов — общий способ получения карбоновых кислот:



145

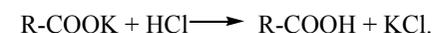
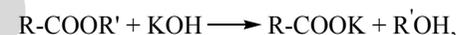
2. Другой общий способ — гидролиз галогензамещенных углеводов, содержащих три атома галогена у одного атома углерода:



3. Взаимодействие реактива Гриньяра с  $\text{CO}_2$ :



4. Гидролиз сложных эфиров:



5. Гидролиз ангидридов кислот:



6. Для отдельных кислот существуют специфические способы получения: а) муравьиную кислоту получают нагреванием оксида углерода (II) с порошкообразным гидроксидом натрия под давлением и обработкой полученного формиата натрия сильной кислотой:



б) уксусную кислоту получают в промышленных масштабах каталитическим окислением бутана кислородом воздуха:

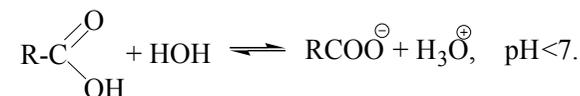


Для получения бензойной кислоты можно использовать окисление монозамещенных гомологов бензола кислым раствором перманганата калия:



### Идентификация карбоновых кислот

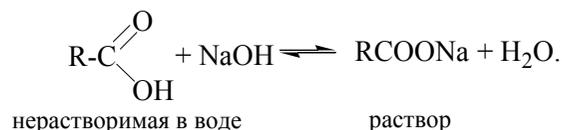
1) ионизация в водном и водно-спиртовом растворе,  $\text{pH} < 7$  (для растворимых кислот):



146

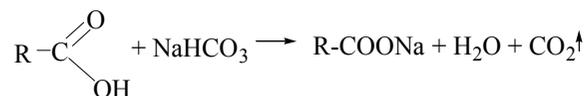
Следует учесть, что соединения некоторых других классов способны при растворении давать кислую среду – сульфоновые кислоты, нитрозамещенные фенолы.

2) растворение в щелочном растворе (для нерастворимых в воде карбоновых кислот):



Следует учесть, что и соединения некоторых других классов способны растворяться в щелочах (фенолы, сульфамиды, некоторые замещенные амиды карбоновых кислот);

3) растворение в растворе гидрокарбоната натрия (карбоната натрия):



Реакция отличает карбоновые кислоты от соединений тех классов, кислотные свойства которых выражены слабее, чем у угольной кислоты, например, от фенолов.

### Токсические свойства

*Антропогенные источники поступления в окружающую среду муравьиной кислоты.* Загрязнение окружающей среды происходит за счет выбросов в виде паров и сточных вод химических производств, в том числе органического синтеза, полимерных материалов; лесохимических, фармацевтических и других предприятий; производств текстильной, кожевенной, пищевой промышленности. В стоках сульфатцеллюлозных предприятий содержится в количестве 30 кг на тонну вырабатываемой продукции при жесткой варке и 40 кг на тонну – при мягкой варке. Возможны потери при производстве, хранении, транспортировке и использованию по назначению. Присутствует в виде примеси в древесно-спиртовых растворителях от 0,01 до 11,2 %, в сульфитных спиртах от 0,06 до 0,83 г/л. Поступает в воздушную среду производственных помещений в составе газыделений из синтетических материалов.

Важным источником поступления в атмосферу является продуцирование наземными и водными растениями. При этом повышение уровня наблюдается в период активного роста растений.

*Токсическое действие.* Проявляет общую токсичность: влияет на нервную систему, повреждает легкие, вызывает дистрофические изменения в печени и почках. Пары оказывают местное раздражающее действие. Жидкая муравьиная кислота вызывает химические ожоги, а пары ее – слезотечение, насморк, чихание, кашель. Кожные ожоги вызывают системное отравление.

Гигиенические нормативы муравьиной кислоты приведены в табл. 30.

Таблица 30

Гигиенические нормативы муравьиной кислоты

Вещество	Воздух рабочей зоны	Атмосферный воздух	Вода водных источников	Почва	Класс опасности
	ПДКр.з., мг/м <sup>3</sup>	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	ПДКв., мг/м <sup>3</sup>	ПДКп., мг/кг	
Муравьиная кислота	1,0	0,05	1,0	–	2

*Применение.* Сырье в органическом синтезе для получения солей, сложных эфиров, растворителей (диметилформамид и др.), пестицидов, лекарственных средств. Растворитель и реагент при производстве СК, лаков, красок, клеев, пестицидов. В составе средств для удаления котельной накипи. Протрава при крашении и отделке текстиля и бумаги, при обработке кожи. Используется при хроматографическом анализе смесей органических веществ. Входит в состав местноанестезирующих средств. Консервант фруктов и зеленых кормов (при силосовании). Дезинфицирующее средство при обработке бочек для пива и вина; средство для борьбы с клещами, вызывающими варрооз пчел. В производстве витаминов А, В<sub>1</sub>, Е.

*Антропогенные источники поступления в окружающую среду уксусной кислоты.* Источниками загрязнения воздушной среды производственных помещений являются полимерные материалы на основе поливинилацетата (линолеум, резины, лаки, краски и др.); алифатические и циклические углеводороды, содержащиеся в дизельном топливе и смазочных маслах. В воздухе гермообъектов об-

наруживается в концентрациях 13–20 мг/м<sup>3</sup>. В условиях герметизированной кабины только за счет уксусной кислоты, выделяющейся с выдыхаемым воздухом, за 1,33 ч может быть достигнут уровень ПДК. Содержится в сточных водах химических, нефтехимических, лесохимических, текстильных, кожевенных, пищевых и других предприятий.

**Токсическое действие.** Оказывает общетоксическое действие. Проникает через кожу. Повреждает печень и почки. Воздействие паров и аэрозоля раздражает глаза и дыхательные пути. Позднее возможно развитие отека легких. Для глаз опасен уже 2%-й раствор. При приеме внутрь – ожоги пищевода и желудка. Ожоги кожи вызывает 30%-й раствор. Древесный уксус может вызывать экземы, которые быстро заживляются после прекращения контакта. Столовый уксус раздражает слизистые. Концентрации, близкие к 100 мг/м<sup>3</sup>, вызывали у рабочих сначала острые, а затем хронические риниты, фарингиты, ларингиты, бронхиты, конъюнктивиты. При приеме внутрь смертельны дозы от 20 мл.

Гигиенические нормативы уксусной кислоты приведены в табл. 31.

Таблица 31

Гигиенические нормативы уксусной кислоты

Вещество	Воздух рабочей зоны	Атмосферный воздух	Вода водосточников	Почва	Класс опасности
	ПДКр.з., мг/м <sup>3</sup>	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	ПДКв, мг/м <sup>3</sup>	ПДКп, мг/кг	
Уксусная кислота	5,0	0,06	1,0	–	3

**Применение.** Реагент и растворитель при получении химических реактивов, лекарственных средств; при производстве лаков, красок, ацетилцеллюлозы, линолеумов, инсектицидов, дезинфицирующих средств, некоторых видов пластмасс, латекса, кабельных изделий; при изготовлении кино- и фотопленки. Используется в текстильной промышленности (вискоза), на кожевенных заводах, в книгопечатании, пищевой промышленности; при силосовании кормов. Традиционная добавка в производстве строительных материалов:

натриевая соль входит в состав противоморозильных добавок, на 30–40 % повышающих прочность бетона при работе до –30 °С.

**Антропогенные источники поступления в окружающую среду бензойной кислоты.** Выбросы в атмосферу и со сточными водами производств пищевых, текстильных, лесохимических, химико-фармацевтических, лаков и красок, синтетического каучука; предприятий органического синтеза, газовых заводов. Обнаружена в воде в составе органических загрязнений рек. Сложные эфиры и соли содержатся в природных маслах и мигрируют по пищевым цепочкам, подвергаясь биотрансформации. Утилизируются микроорганизмами.

**Токсическое действие.** Проявляет общетоксическое действие. Задерживает рост. Поражает нервную и дыхательную системы. Вызывает гормональные нарушения, лейкоцитоз. Оказывает раздражающее действие: острое и хроническое, общее и местное. Всасывается через кожу. Выявлена генотоксическая опасность. Отмечено мутагенное действие. Раздражает слизистые и кожу. Как при оральном введении, так и при нанесении на кожу бензойная кислота может вызывать крапивницу, астму, анафилактический шок.

Гигиенические нормативы бензойной кислоты приведены в табл. 32.

Таблица 32

Гигиенические нормативы бензойной кислоты

Вещество	Воздух рабочей зоны	Атмосферный воздух	Вода водосточников	Пищевые продукты	Класс опасности
	ПДКр.з., мг/м <sup>3</sup>	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	ПДКв, мг/м <sup>3</sup>	ПДК, г/кг	
Бензойная кислота	–	0,13	–	1,0	3

**Применение.** В органическом синтезе (бензоилхлорида, бензоата натрия, метил- и бензилбензоатов и др.). В производстве красителей, лекарственных средств, душистых веществ. Как антисептик и консервирующее средство. В качестве фунгицида.

**Галогенопроизводные органических кислот** при попадании на слизистые оболочки раздражаются на галогенводород и соответствующую кислоту и при этом действуют сильнее, чем галогеноводород и кислота в отдельности. Хлорангидрид щавелевой кислоты вызывает кашель, одышку, тошноту; толуолсульфохлорид – головную боль, тошноту, позывы на рвоту.

**Сложные эфиры органических кислот** и их галогенпроизводные, например, аллилформиат, метилхлорформиат, винилацетат, метилбромацетат, этилбромацетат – наркотики, сильно раздражающие слизистые оболочки глаз и дыхательных путей. Сложные эфиры непредельных кислот, например, метилакрилат, этилакрилат, метилхлоракрилат, обладают наркотическим, общетоксическим и раздражающим действием; бутилакрилат – наркотик, вызывающий глубокие нарушения липоидно-жирового обмена; метилметакрилат – наркотик и специфически действующий яд. ПДК паров метилметакрилата 0,05 мг/дм<sup>3</sup>.

**Применение.** Многие сложные эфиры низших спиртов и кислот имеют приятный запах цветов, фруктов и ягод. Некоторые из них используются в приготовлении фруктовых эссенций для напитков и кондитерских изделий. Этиловый и бутиловый эфиры уксусной кислоты – хорошие растворители красок, лаков и клеев. Эфиры высших одноосновных кислот и высших одноатомных спиртов являются основой природных восков.

### Экспериментальная часть

#### Опыт 1. Сравнение силы карбоновых и минеральных кислот

На полоску индикаторной бумаги наносят по капле растворов уксусной и соляной кислот и по шкале определяют pH этих растворов. Результаты опыта записывают в рабочей тетради.

#### Опыт 2. Получение и свойства уксусной кислоты

##### а) Получение уксусной кислоты

В пробирку с газоотводной трубкой поместите 1 г уксуснокислого натрия и прилейте 2–3 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты. Закрепите пробирку в штативе и осторожно нагревайте ее. Определите по запаху присутствие паров уксусной кислоты. Поднесите смоченную водой синюю лакмусовую бумажку к отверстию газоотводной трубки. Что происходит? Напишите уравнение реакции и сделайте вывод о наличии уксусной кислоты.

##### б) Свойства уксусной кислоты

Налейте в пробирку, закрепленную в штативе, 2–3 см<sup>3</sup> уксусной кислоты и поместите в нее немного цинковой пыли. Подождите выделяющийся газ. Что наблюдается? Составьте уравнение реакции.

В пробирку с раствором углекислого натрия прилейте 2–3 см<sup>3</sup> уксусной кислоты. Что происходит? Почему идет реакция уксусной кислоты с солями угольной кислоты? Будет ли реагировать уксусная кислота с солями серной и соляной кислот? Составьте уравнение реакции взаимодействия уксусной кислоты с карбонатом натрия.

##### в) Образование ацетата железа

В одну пробирку налейте 2–3 см<sup>3</sup> уксусной кислоты, в другую 2–3 см<sup>3</sup> ацетата натрия и прибавьте в каждую пробирку по несколько капель раствора хлорида железа (III). В пробирке с ацетатом натрия появляется темно-красное окрашивание, характерное для ацетата железа.

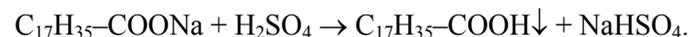
Почему не появляется темно-красное окрашивание в пробирке с уксусной кислотой? Напишите уравнения реакций.

#### Опыт 3. Получение высших жирных кислот и их свойства

##### а) Выделение высших жирных кислот из мыла

В стакане готовят 10–20 см<sup>3</sup> водного раствора мыла (1 г мыльной стружки на 8–10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды). Большую его часть оставляют для проведения следующих опытов.

В пробирку наливают 2–3 см<sup>3</sup> полученного водного раствора мыла и добавляют 2–3 см<sup>3</sup> 10%-го раствора серной кислоты. Раствор мутнеет вследствие выпадения нерастворимых в воде высших жирных кислот:



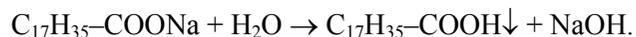
Пробирку со смесью нагревают почти до кипения. Расплавившиеся жирные кислоты всплывают в виде слоя, который затвердевает при охлаждении.

##### б) Гидролиз мыла (натриевых солей высших жирных кислот)

В сухую пробирку наливают 1–2 см<sup>3</sup> спиртового раствора мыла и добавляют 1–2 капли 1%-го спиртового раствора фенолфталеина. Содержимое этой пробирки осторожно по стенке переливают в пробирку с дистиллированной водой. На границе раздела слоев

воды и спиртового раствора мыла появляется кольцо малиново-розового цвета.

Анионные мыла – это соли сильного основания и слабых высших жирных кислот. При добавлении воды натриевые соли высших жирных кислот гидролизуются, в результате чего реакция среды становится слабощелочной, и раствор (в присутствии фенолфталеина) приобретает малиновую окраску. При добавлении воды гидролиз усиливается и интенсивность окраски индикатора возрастает:



#### Опыт 4. Омыление жира

К 0,5 см<sup>3</sup> подсолнечного или другого растительного масла приливают 0,5 см<sup>3</sup> 30%-го раствора гидроксида натрия и смесь осторожно кипятят 5–6 мин. Омыление считают законченным, если взятая стеклянной палочкой капля жидкости полностью растворится в дистиллированной воде с образованием обильной пены при встряхивании.

#### Опыт 5. Образование сложного эфира

В пробирку наливают 1 см<sup>3</sup> концентрированной уксусной кислоты и 1 см<sup>3</sup> спирта, затем добавляют 2 капли концентрированной серной кислоты. Смесь осторожно нагревают и выливают в стакан с водой. Образовавшийся сложный эфир всплывает на поверхность воды.

#### Контрольные задания

1. Составьте уравнения реакций, необходимых для осуществления следующей цепочки превращений веществ:  $CH_3-CHO \rightarrow CH_3COOH \rightarrow CH_3COONa$ .

2. Составьте уравнения реакций, необходимых для осуществления следующей цепочки превращений веществ:  $C_2H_5-COOCCH_3 \rightarrow C_2H_5COOH \rightarrow C_2H_5COCl$ .

3. Составьте уравнения реакций, необходимых для осуществления следующей цепочки превращений веществ:  $C_3H_7CHO \rightarrow A \rightarrow C_3H_7COOCH_3$ . Укажите продукт А первой стадии.

4. Уксус представляет собой 3%-й раствор уксусной кислоты. Сколько необходимо 80%-й уксусной кислоты для приготовления 2 кг уксуса?

5. Сколько граммов магния и 8%-го раствора уксусной кислоты потребуется для получения 5,6 дм<sup>3</sup> водорода?

6. Хватит ли 60 г 20%-го раствора муравьиной кислоты, чтобы растворить 4 г цинка, содержащего 2 % примесей, не растворяющихся в кислотах?

7. Какой объем двуокси углерода выделится при взаимодействии 200 см<sup>3</sup> 0,2 н. раствора углекислого натрия с 200 см<sup>3</sup> 0,3 н. раствора уксусной кислоты?

8. Напишите продукты взаимодействия уксусной кислоты: а) с раствором NH<sub>3</sub>; б) NaHCO<sub>3</sub>; в) Br<sub>2</sub>, P.

9. Напишите продукты взаимодействия муравьиной кислоты: а) с Mg; б) Ca(OH)<sub>2</sub>; в) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

10. Напишите продукты взаимодействия, бензойной кислоты: а) с SOCl<sub>2</sub>; б) CaO; в) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, H<sup>+</sup>.

11. Какая реакция используется для отличия карбоновых кислот от фенолов?

12. Приведите пример получения бензойной кислоты в результате реакции окисления.

13. Приведите примеры получения солей карбоновых кислот.

14. Приведите примеры получения органических кислот при проведении реакций гидролиза.

15. Приведите примеры получения функциональных производных органических кислот.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Глинка, Н. Л. Общая химия : учебник / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. – 18-е изд., перераб. и доп. – М. : Юрайт, 2011. – 886 с.

2. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. – 7-е изд. – Высшая школа, 2009. – 743 с.

3. Никольский, А. Б. Химия: учебник для вузов / А. Б. Никольский, А. В. Суворов. – СПб. : Химиздат, 2001. – 512 с.

4. Вергейчик, Т. Х. Токсикологическая химия / Т. Х. Вергейчик. – М. : МЕДпресс-информ, 2009 – 400 с.

5. Каплин, В. Г. Основы экотоксикологии / В. Г. Каплин. – М. : КолосС, 2007. – 232 с.

6. Хомченко, И. Г. Общая химия / И. Г. Хомченко. – М. : Новая волна, 2010. – 470 с.

7. Артеменко, А. И. Органическая химия / А. И. Артеменко. – М. : Высшая школа, 2000. – 534 с.

8. Князев, Д. А. Неорганическая химия. Инженерно-техническое направление / Д. А. Князев, С. Н. Смартыгин. – Юрайт, 2012 – 592 с.

9. Врублевский, А. И. Химия элементов / А. И. Врублевский. – Минск : Юнипресс, 2002. – 544 с.

10. Егоров, В. В. Теоретические основы неорганической химии. Краткий курс для студентов сельскохозяйственных вузов / В. В. Егоров [и др.]. – СПб. : Лань, 2005. – 192 с.

11. Калюкова, Е. Н. Свойства элементов и их соединений : учебное пособие для студентов нехимических инженерных специальностей / Е. Н. Калюкова. – Ульяновск : УлГТУ, 2009. – 100 с.

12. Аликбаева, Л. А. Новый справочник химика и технолога. Радиоактивные вещества. Вредные вещества. Гигиенические нормативы / Л. А. Аликбаева и др. – СПб. : Профessional, 2005. – 1142 с.

13. Аликбаева, Л. А. Вредные вещества в окружающей среде. Элементы I–IV групп периодической системы и их неорганические соединения : справочно-энциклопедическое издание / Л. А. Аликбаева и др. ; под общ. ред. В. А. Филова. – СПб. : НПО «Профessional», 2005. – 462 с.

14. Аликбаева, Л. А. Вредные вещества в окружающей среде. Элементы IV–VIII групп периодической системы и их неорганические соединения : справочно-энциклопедическое издание /

Л. А. Аликбаева и др. ; под общ. ред. В. А. Филова. – СПб. : НПО «Профessional», 2006. – 452 с.

15. Юфит, С. С. Яды вокруг нас / С. С. Юфит. – М. : Классикс Стиль, 2002. – 368 с.

16. Булыгин, С. Ю. Микроэлементы в сельском хозяйстве / С. Ю. Булыгин, Л. Ф. Демишев, В. А. Доронин и др. ; под ред. С. Ю. Булыгина – 3-е изд., перераб. и доп. – Днепропетровск : Сечь, 2007. – 100 с.

17. Егоров, В. В. Экологическая химия / В. В. Егоров. – СПб. : Лань, 2009. – 192 с.

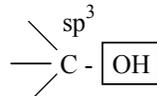
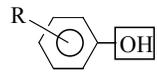
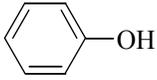
18. Давыдова, С. Л. Ртуть, олово, свинец и их органические производные в окружающей среде / С. Л. Давыдова, Ю. Т. Пименов, Е. Р. Милаева. – Астрахань : АГТУ, 2001. – 147 с.

19. Измеров, Н. Ф. Свинец и здоровье. Гигиенический и медико-биологический мониторинг / Н. Ф. Измеров, А. Е. Ермоленко [и др.] ; под ред. Н. Ф. Измеров. – М. : Изд. НИИ медицины труда РАМН, 2000. – 256 с.

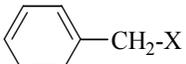
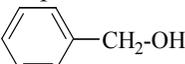
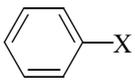
Классификация органических соединений по функциональным группам.

Таблица 1

## Монофункциональные производные

Функциональные группы			
фтор, хлор, бром, йод	спиртовой гидроксил- (связан с $sp^3$ -атомом углерода)	фенольный гидроксил (связан с бензольным кольцом)	окси-
Галогенопроизводные углеводородов $R-X$ (X: F, Cl, Br, I)	Спирты $sp^3$ 	Фенолы 	Простые эфиры $R-O-R'$
1	2	3	4
Галогеналканы: – первичные $\begin{array}{c} H \\   \\ R-C-X \\   \\ H \end{array}$ – вторичные $\begin{array}{c} R \\ \diagup \\ C-X \\ \diagdown \\ H \end{array}$ – третичные $\begin{array}{c} R \\   \\ R-C-X \\   \\ R \end{array}$ Галогеналкены: – винилгалогениды $R-CH=CH-X$	Спирты: – первичные $\begin{array}{c} H \\   \\ R-C-OH \\   \\ H \end{array}$ – вторичные $\begin{array}{c} R \\ \diagup \\ C-OH \\ \diagdown \\ H \end{array}$ – третичные $\begin{array}{c} R \\   \\ R-C-OH \\   \\ R \end{array}$ – виниловые спирты* $R-CH=CH-OH$	 фенол	Симметричные $R-O-R$ Несимметричные $R-O-R'$ Алифатические $Alk-O-Alk$ Ароматические $Ar-O-Ar$ Смешанные $Alk-O-Ar$

## ПРИЛОЖЕНИЯ

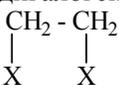
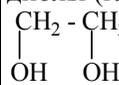
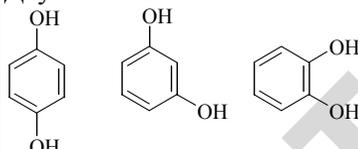
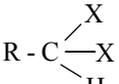
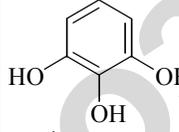
1	2	3	4
– аллилгалогениды $R-CH=CH-CH_2-X$	– аллиловые спирты $R-CH=CH-CH_2-OH$		
Бензилгалогениды: 	– бензиловые спирты 		
Фенилгалогениды: 			

**Примечания:**

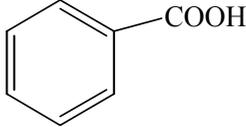
\* – название «виниловые спирты» не соответствуют определению класса «спирты», т. к. OH-группа связана не с  $sp^3$ -, а  $sp^2$ -гибридизованным атомом углерода. Их правильное название «енолы».

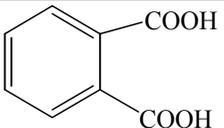
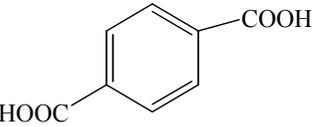
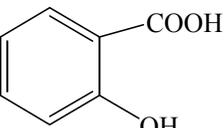
Таблица 2

## Полифункциональные производные

Галогенопроизводные	Спирты	Фенолы
Вицинальные дигалогениды 	Вицинальные диолы (гликоли)  этиленгликоль	Двухатомные:  гидрохинон    резорцин    пирокатехин
Геминальные дигалогениды 	Глицерины (3 OH-группы) Тетриты (4 OH-группы)	Трехатомные:  флороглюцин
Галоформы: хлороформ $CHCl_3$ бромформ $CHBr_3$ йодоформ $CHI_3$	Пентиты (5 OH-групп)	
$CCl_4$ тетрахлорметан	Гекситы (6 OH-групп)	

## Названия карбоновых кислот

Формула	Название по систематической номенклатуре	Тривиальное название
Монокарбоновые кислоты		
$HCOOH$	Метановая	Муравьиная
$CH_3-COOH$	Этановая	Уксусная
$CH_3-CH_2-COOH$	Пропановая	Пропионовая
$CH_3-(CH_2)_2-COOH$	Бутановая	Масляная
$CH_3-(CH_3)CH_2-COOH$	2-метилпропановая	Изомасляная
$CH_3-(CH_2)_3-COOH$	Пентановая	Валериановая
$CH_3-(CH_2)_4-COOH$	Гексановая	Капроновая
$CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$	Гексадекановая	Пальмитиновая
$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$	Октадекановая	Стеариновая
$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$	Октадецен-9-овая	Олеиновая
$CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$	Октадекадиен-9,12-овая	Линолевая
$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$	Октадекатриен-9,12,15-овая	Линоленовая
$C_6H_5-COOH$ или 	Бензойная	
$CH_2=CH-COOH$	Пропеновая	Акриловая
$CH_2=C(CH_3)-COOH$	2-метилпропеновая	Метакриловая
Дикарбоновые кислоты		
$HOOC-COOH$	Этандиовая	Щавелевая
$HOOC-CH_2-COOH$	Пропандиовая	Малоновая
$HOOC-(CH_2)_2-COOH$	Бутандиовая	Янтарная
$HOOC-(CH_2)_4-COOH$	Гександиовая	Адипиновая

Формула	Систематическое название	Тривиальное название
		Фталевая
		Терефталевая
$\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	Бутен-2-диовая	Малеиновая
Галогенкарбоновые, гидроксикарбоновые, аминокрбоновые, оксокарбоновые		
$\text{ClCH}_2-\text{COOH}$	Хлорэтановая	Хлоруксусная
$\text{HOCH}_2-\text{COOH}$	2-Гидроксиэтановая	Гликолевая
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$	2-Гидрокси-пропановая	Молочная
$\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Гидроксипропан-диовая	Яблочная
$\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$	2,3-дигидрокси-бутандиовая	Винная
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$	2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновая	Лимонная
	2-гидрокси-бензойная	Салициловая
$\text{NH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$	2-Аминоэтановая	Глицин, (аминоуксусная)
$\text{CH}_3-\text{CH}_2(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	2-Аминопропановая	Аланин (аминопропионовая)
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{COOH}$		Пировиноградная

### Основные принципы номенклатуры карбоновых кислот

Названия карбоновых кислот по систематической номенклатуре образуют из названия углеводорода, соответствующего главной цепи, и окончания «овая кислота». Нумерацию начинают от атома углерода карбоксильной группы. В основе названий по рациональной номенклатуре лежит название второго члена гомологического ряда алифатических кислот уксусная кислота.

Многие карбоновые кислоты сохраняют тривиальные названия, часто связанные с природным источником их выделения: муравьиная (от лат. «муравей»), уксусная (от лат. «уксус»), масляная (от лат. «масло»), янтарная и др. Для ряда кислот используется также так называемая карбоновая номенклатура, в которой кислоты рассматривают как продукты замещения водородных атомов углеводорода на карбоксильную группу.

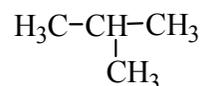
### Номенклатура органических соединений

Номенклатура – это система правил построения названия соединения.

Существуют три типа номенклатуры:

1. **Эмпирическая** (тривиальная) объединяет случайные, исторически сложившиеся названия. Она весьма распространена. Примеры: ацетон ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), ацетилен ( $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ), этилен ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ), изопрен ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) и др.

2. **Рациональная** номенклатура, учитывающая структуру соединения. Например, триметилметан:



3. **Систематическая** (международная) – общепринятая.

В рамках этой номенклатуры соединения рассматриваются как продукты усложнения нормальных предельных углеводородов либо незамещенных циклов, получаемые путем замещения атомов водорода какими-либо структурными фрагментами (заместителями). Характер заместителя указывается приставкой или окончанием. Для уточнения их местоположения производится нумерация атомов углерода основы.

Способы построения названия по систематической номенклатуре можно проиллюстрировать на примере ациклических соединений.

Для того чтобы назвать ациклическое соединение по этой номенклатуре необходимо:

1. Выбрать основу – главную цепь. В качестве главной избирается самая длинная цепь углеродных атомов, в которой содержатся кратные связи, функциональные группы. Число атомов углерода в главной цепи определяет название нормального предельного углеводорода, лежащего в основе называемого соединения.

2. Пронумеровать атомы углерода главной цепи, начиная с более замещенного конца. Начало нумерации определяет, прежде всего, старшая функциональная группа, затем кратная связь и углеводородный заместитель.

По уменьшению старшинства некоторые функциональные группы располагаются следующим образом:



3. Составить название, включающее названия заместителей в алфавитном порядке, название главной цепи, суффикс, характерный для кратной связи и старшей функциональной группы. Положение заместителей и функциональной группы в главной цепи указывается цифрами. Суффиксы, характерные для некоторых классов органических соединений, приведены в табл. 1

Таблица 1

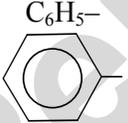
Суффикс по систематической номенклатуре некоторых классов органических соединений

Класс называемого соединения	Суффикс в систематической номенклатуре
Предельные углеводороды $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	-ан (алканы)
Этиленовые углеводороды $\text{C}_n\text{H}_{2n}$	-ен (алкены)
Ацетиленовые углеводороды $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$	-ин (алкин)
Диеновые углеводороды $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$	-диен (алкадиен)
Спирты $\text{R—OH}$	-ан + ол
Альдегиды $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R—C—} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	-ан + аль
Кетоны $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R—C—R} \end{array}$	-ан + он
Карбоновые кислоты $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R—C—} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	-ан + овая кислота



Таблица 2

## Углеводороды и углеводородные остатки

Углеводород и его название	Углеводородные остатки		
	формула	тривиальное название	характер радикала
$C_nH_{2n+2}$ (R-H) алкан	$C_nH_{2n+1}$ -(R-)	алкил	
CH <sub>4</sub> метан	CH <sub>3</sub> -	метил	
CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> этан	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	этил	первичный
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> пропан	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - H <sub>3</sub> C-CH-CH <sub>3</sub> 	пропил изопропил (вторпропил)	первичный вторичный
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> бутан	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - H <sub>3</sub> C-CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> 	бутил втор-бутил	первичный вторичный
H <sub>3</sub> C-CH-CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub> изобутан (2-метилпропан)	H <sub>3</sub> C-CH-CH <sub>2</sub> -   CH <sub>3</sub>   H <sub>3</sub> C-C-CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	изобутил трет-бутил	первичный третичный
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> пентан	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	н-пентил (н-амил)	первичный
H <sub>3</sub> C-CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub> изопентан (2-метилбутан)	H <sub>3</sub> C-CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -   CH <sub>3</sub>	изопентил (изоамил)	первичный
$C_nH_{2n}$ алкен CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> этилен (этен)	$C_nH_{2n-1}$ - CH <sub>2</sub> =CH-	алкенил винил	
CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>3</sub> пропилен (пропен)	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	аллил	первичный
$C_nH_{2n-6}$ арен	$C_nH_{2n-7}$ -	арил	
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> бензол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - 	фенил	

Приложение 3

Таблица 1

## Номенклатура предельных углеводородов алифатического ряда с нормальной (неразветвленной) цепью

Молекулярная формула	Название
CH <sub>4</sub>	метан
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	этан
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	пропан
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	бутан
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	пентан
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	гексан
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	гептан
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	октан
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	нонан
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	декан
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	ундекан
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	додекан
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	гексадекан (н-цетан)
C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	гептадекан
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	эйкозан

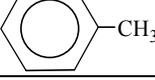
Таблица 2

## Номенклатура и изомерия алкадиенов

Молек. формула	Сокращенная структурная формула	Название	Тип изомерии
$C_3H_4$	$CH_2=C=CH_2$	пропадиен	Нет изомеров
$C_4H_6$	$CH_2=C=CH-CH_3$	бутадиен-1,2	Изомерия положения двойных связей (кумулятивные связи)
$C_4H_6$	$CH_2=CH-CH=CH_2$	бутадиен-1,3	Изомерия положения двойных связей (сопряженные связи)
$C_5H_8$	$CH_2=C=CH-CH_2-CH_3$	пентадиен-1,2	Изомерия положения двойных связей (кумулятивные связи)
$C_5H_8$	$CH_2=CH-CH=CH-CH_3$	пентадиен-1,3	Изомерия положения двойных связей (сопряженные связи)
$C_5H_8$	$CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$	пентадиен-1,4	Изомерия положения двойных связей (изолированные связи)
$C_5H_8$	$H_2C=C(CH_3)-CH=CH_2$	2-метил-бутадиен-1,3	Изомерия углеродной цепи

Таблица 3

## Структура и номенклатура карбоциклических углеводородов

Молекулярная формула	Схематическая запись	Название	Группа
$C_5H_{10}$		циклопентан	Алициклические (предельные)
$C_6H_{12}$		циклогексан	алициклические (предельные)
$C_5H_8$		циклопентен	алициклические (непредельные)
$C_6H_8$		циклогексадиен-1,3	алициклические (непредельные)
$C_6H_6$		бензол	ароматические
$C_7H_8$		метилбензол (толуол)	ароматические

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Учебное издание

**Бутылина** Ирина Брониславовна  
**Кожич** Дмитрий Тимофеевич  
**Слонская** Светлана Викторовна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
И ТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ.  
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

*Учебно-методическое пособие*

Ответственный за выпуск *С. М. Арабей*  
Редактор *Д. О. Бабакова*  
Корректор *Д. О. Бабакова*  
Компьютерная верстка *Д. О. Бабаковой*  
Дизайн и оформление обложки *Д. О. Бабаковой*

Подписано в печать 31.07.2015 г. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Ризография.  
Усл. печ. л. 10. Уч.-изд. л. 7,81. Тираж 90 экз. Заказ 478.

Издатель и полиграфическое исполнение:  
Учреждение образования  
«Белорусский государственный аграрный технический университет».  
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,  
распространителя печатных изданий  
№ 1/359 от 09.06.2014.  
№ 2/151 от 11.06.2014.  
Пр. Независимости, 99–2, 220023, Минск.