

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Институт химии

Авторы-составители

Кожина Л.Ф., Косырева И.В.

### **Металлы группы ПА и их соединения**

**(Опыт проведения занятий в группе студентов направления подготовки  
«Педагогическое образование» профиль «Химия»)**

Учебно-методическое пособие

Саратов, 2018

Авторы-составители: Кожина Л.Ф., Косырева И.В. Металлы группы ПА и их соединения (Опыт проведения занятий в группе студентов направления подготовки «Педагогическое образование» профиль «Химия»). Электронный ресурс. Саратов – 2018. - 53 с.

Учебно-методическое пособие составлено преподавателями Института химии СГУ, предназначено для студентов направления подготовки «Педагогическое образование», профиль «Химия» и необходимо в 3 семестре 2 курса при изучении дисциплины «Общая и неорганическая химия», раздел «Металлы и их соединения».

Форма и методы проведения занятия по теме «Металлы группы ПА и их соединения» направлены на дискуссионно-диалоговое общение между студентами, а также между преподавателем и студентами. Пособие ориентировано на разных читателей: на тех, кого привлекает логика и красота химической науки; и на тех, кто интересуется многообразными приложениями химических знаний в современном окружающем нас мире. Авторы-составители надеются, что стиль и форма изложения материала положительно скажется на эффективности усвоения изучаемого материала.

Разработанное учебно-методическое пособие может быть полезным для студентов других направлений подготовки, а также при освоении смежных дисциплин в качестве дополнительной литературы.

Рекомендует

кафедра общей и неорганической химии

кафедра аналитической химии и химической экологии

Института химии СГУ

НМС Института химии СГУ

Рецензент

доцент кафедры общей и неорганической химии, к.х.н. Акмаева Т.А.

Дисциплина «Общая и неорганическая химия», раздел «Металлы и их соединения» изучается студентами направления подготовки «Педагогическое образование», профиль «Химия» в 3 семестре и основана на использовании ранее изученного материала в 1-2 семестрах.

Как известно, в настоящее время лекция является одной из основных форм учебных аудиторных занятий. Несмотря на модернизацию высшего образования в соответствии с ФГОС в вузе еще в значительной степени сохранился традиционный подход к обучению, где студент является объектом обучения. При чтении лекций преподаватель, в основном, использует репродуктивное (объяснительно-иллюстративное, образно-ассоциативное, повествовательное) изложение учебного материала.

В соответствии с процессом модернизации современного высшего образования необходимо изменение форм и методики проведения обучения, чтобы студенты имели возможность быть активными участниками занятия, происходило дискуссионно-диалоговое общение между студентами, и между преподавателем и студентами. При этом создаются и реализуются условия для развития коммуникативных качеств студентов, опыта общения, публичного выступления. При такой форме проведения занятия происходит не только овладение студентами знаниями, умениями и навыками теоретической подготовки, но и их реализация в самостоятельной деятельности. При этом осуществляется процесс анализа, обобщения чужого и собственного опыта, и, в конечном счете, приобретение опыта педагогической деятельности. Происходит реализация методических требований к современному процессу обучения. Занятие является развивающим, происходит увеличение взаимного сотрудничества между обучающимися и преподавателем, активизируется деятельность студентов. В большей степени проявляется творчество и сотворчество участников процесса обучения. Учитывается индивидуальный уровень и возможности каждого обучающегося. Занятие содержит разные виды деятельности студентов, не вызывает раздражения от монотонной и

однообразной работы, является комфортным. Отсутствует авторитарный стиль общения между преподавателем и студентами. На заключительной стадии занятия студенты самостоятельно делают выводы по изученному материалу.

Проведение любого занятия или лекции требует от преподавателя подготовительной работы.

*Предварительная подготовка:* подбор содержательного материала, определение участников, распределение поручений, распределение времени на отдельные виды деятельности, определение, подготовка и отбор средств, атрибутики, оформления и т.д.

*Начало занятия* – преподаватель на начальном этапе занятия раздает обучающимся цветок – ромашку.



На каждом лепестке цветка записаны (с лицевой стороны) номера вопросов, обсуждаемых на занятии, а на доске представлен план занятия – лекции. И каждый участник имеет возможность выбрать для себя вопрос, в обсуждении которого он хочет принять участие. Для определения последовательности выбора вопросов (выступлений) обучающихся можно использовать детскую «считалку», например:

Мы собрались поиграть,  
Ну, кому же начинать?  
Раз, два, три,  
Начинаешь ты!

Такой нестандартный подход на «старте» создает хороший психологический настрой, снимает напряженность и скованность в поведении студентов.

Преподаватель должен спланировать свою деятельность и деятельность обучающихся, четко сформулировать тему, цель, задачи проводимого мероприятия. При этом преподаватель не должен опираться на авторитарный стиль общения со студентами, т.к. если все решает и организует сам преподаватель, то происходит резкое понижение заинтересованности и мотивации обучения. Совместное взаимодействие преподавателя и студентов способствует развитию активности и самостоятельности обучающихся, их творческих способностей, формированию организаторских умений. Преподаватель при этом опирается на демократический стиль общения. Такой подход имеет свои сложности: организация дел при таком подходе требует от преподавателя значительного объема времени. При этом реализуется правило: *учитель не учит, он помогает учиться*. Преподаватель принимает минимальное участие в деятельности обучающегося, он создает условия обучения, а студент сам организует свою деятельность, опираясь на эти условия. Создать сценарий проведения занятия по выбранной теме и точно его придерживаться в течение занятия никогда не удастся. Преподаватель каждый год работает с разными группами студентов, которые отличаются уровнем знанием, мотивацией обучения, коммуникативными способностями. Преподаватель должен стремиться сделать занятие проблемным и развивающим; создать условия сотрудничества с обучающимися и направлять их на сотрудничество между собой.

Чем глубже каждый из нас познает окружающий мир, тем больше возникает вопросов. Основная задача состоит в том, чтобы помочь себе и обучающемуся самостоятельно найти ответы на эти вопросы. При этом более осознанными и прочными являются знания, которые

каждый из нас получает не пассивно, а в процессе самостоятельной деятельности.

Удовлетворяя свою любознательность в процессе активной познавательно-исследовательской деятельности, расширяются представления обучающихся о мире, формируются навыки овладения основополагающими культурными формами упорядочения опыта: причинно-следственными, родовидовыми, пространственными временными отношениями, позволяющими связать отдельные представления в целостную картину мира. Это способствует не только приобретению знаний, но и получению специальных умений и навыков, таких как: умение ставить вопрос; давать определение понятиям; наблюдать, делать умозаключения и выводы; объяснять, доказывать и защищать свои идеи. При возникновении затруднений при ответе на вопросы, преподаватель ненавязчиво направляет студента к правильному ответу.

### **В копилку педагогического опыта**

Закономерности в описании свойств элементов ПА группы аналогичны щелочным металлам, ранее рассмотренным. При изучении металлов II группы главной подгруппы можно использовать такой вариант проведения занятия. Группа студентов, обучающихся по направлению «Педагогическое образование» профиль «Химия», немногочисленна и это является положительным моментом, поскольку позволяет провести занятие в виде дискуссии, которая заканчивается выполнением лабораторной работы. Подготовка к выполнению лабораторной работы осуществляется студентами в рамках самостоятельной внеаудиторной работы с помощью пособия: *Кожина Л.Ф., Егорова А.А. Металлы и их соединения: лабораторный практикум. Часть I. Учебно-методическое пособие для студентов Института химии СГУ направления «Педагогическое образование» профиль «Химия». Электронный ресурс. Саратов, 2017. – 135с. [http://elibrary.sgu.ru/uch\\_lit/1911.pdf](http://elibrary.sgu.ru/uch_lit/1911.pdf).*

Такой подход к организации занятия обеспечивает стабильную подготовку студентов к участию в дискуссии, поскольку к выполнению лабораторной работы допускаются студенты, в рабочих тетрадях которых имеются ответы на разнообразные предлагаемые вопросы. Лабораторная работа необходима при изучении каждой темы, т.к. позволяет развивать мотивацию и активность студентов при изучении химии в соответствии с китайской пословицей *«я слышу – и я забываю, я вижу – и я помню, я делаю – и я понимаю»*.



**Сделай выбор**

План занятия – вопросы (номера вопросов) на лепестке ромашки:

1. Какую информацию можно получить из общей электронной формулы атомов ПА группы?
2. Используя ряд напряжений металлов, предскажите свойства простых веществ металлов (отношение к воде, кислотам-неокислителям, кислотам-окислителям, щелочам).
3. Оцените способность металлов к образованию бинарных соединений с неметаллами.
4. Оцените комплексообразующую способность катионов атомов ПА группы.
5. Возможно ли образование пероксидов металлами ПА группы?
6. Оцените свойства и получение оксидов изучаемых металлов и изменение их свойств по группе сверху вниз.
7. Оцените свойства и получение гидроксидов изучаемых металлов и их изменение по группе сверху вниз.
8. Наиболее распространенные соли металлов ПА группы и их свойства. Распространение в природе.

9. Способность растворимых солей металлов ПА группы к гидролизу.

10. Биологическая роль и экологические аспекты химии элементов ПА группы.

11. Аналитические аспекты химии элементов ПА группы.

При ответе на предлагаемые вопросы студенты имеют необходимые знания, приобретенные при изучении разделов дисциплины «Общая и неорганическая химия» в 1 семестре. В течение занятия студенты должны показать знания, умения и навыки использования ранее усвоенных знаний в конкретной ситуации. Ознакомившись с предлагаемыми вопросами, каждый студент имеет возможность выбрать вопрос в соответствии со своим уровнем знаний. Это позволяет студенту выбрать свой образовательный маршрут, самостоятельно формировать коммуникативные навыки своей деятельности, способствует анализу, планированию деятельности, формам организации труда и способам действия. В такой форме проведения занятия деятельность обучающихся и преподавателя находится в диалектическом единстве при сохранении руководящей роли преподавателя и активного самостоятельного участия студента. При этом формируются исследовательские, коммуникативные, информационные и оценочные компетенции студентов, что является основой профессиональной подготовки будущих учителей химии. В случае возникновения затруднений при ответе на вопросы, преподаватель с помощью наводящих вопросов и таблично-справочных данных помогает студенту и направляет его к получению необходимого результата.



### Вопрос 1

**Какую информацию можно получить из общей электронной формулы атомов IIА группы?**

При ответе студенты используют знания, полученные ранее при изучении строения атома и периодической системы элементов. Составив общую формулу элементов IIА группы  $ns^2$ , студенты поясняют, что данные элементы являются электронными аналогами и имеют 2 электрона на внешнем энергетическом уровне. При переходе в возбужденное состояние появляются 2 неспаренных электрона:  $ns^1np^1$  и атомы проявляют валентность, равную II при образовании ковалентных связей по обменному механизму, наличие вакантных р-орбиталей обуславливает способность к комплексообразованию. Данные атомы проявляют свойства металлов, в природе встречаются только в виде химических соединений. Степень окисления атомов в соединениях равна +2. Металлические свойства по группе сверху вниз увеличиваются, эти элементы обладают общими металлическими свойствами. Среди  $s^2$ -элементов резко выделяется бериллий, который проявляет значительное сходство с алюминием (диагональное сходство).



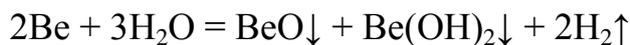
### Вопрос 2

**Используя ряд напряжений металлов, предскажите свойства простых веществ металлов (отношение к воде, кислотам-неокислителям, кислотам-окислителям, щелочам).**

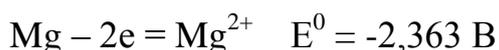
При ответе студенты используют знания, полученные при изучении окислительно-восстановительных процессов.

*Отношение к воде:*

Бериллий пассивируется в холодной воде, при кипячении пассивация снимается:



Магний также пассивируется холодной водой, взаимодействие происходит только при кипячении:



Кальций, стронций, барий легко взаимодействуют с водой при комнатных условиях:

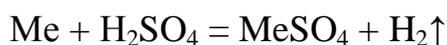
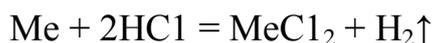


Величины стандартных потенциалов показывают незначительное увеличение восстановительных свойств по группе сверху вниз.

Положение s-элементов и алюминия в ряду напряжений металлов и величины стандартных потенциалов

|                 |                 |                |                        |                        |                        |                 |                        |                        |                  |
|-----------------|-----------------|----------------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------|------------------------|------------------------|------------------|
| Li              | Cs              | K              | <b>Ba</b>              | <b>Sr</b>              | <b>Ca</b>              | Na              | <b>Mg</b>              | <b>Be</b>              | Al               |
| -3,04           | -3,01           | -2,92          | <b>-2,90</b>           | <b>-2,89</b>           | <b>-2,87</b>           | -2,71           | <b>-2,36</b>           | <b>-1,85</b>           | -1,66            |
| Li <sup>+</sup> | Cs <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | <b>Ba<sup>2+</sup></b> | <b>Sr<sup>2+</sup></b> | <b>Ca<sup>2+</sup></b> | Na <sup>+</sup> | <b>Mg<sup>2+</sup></b> | <b>Be<sup>2+</sup></b> | Al <sup>3+</sup> |

В ряду напряжений металлов изучаемые металлы находятся до водорода, следовательно взаимодействуют с *разбавленной соляной* и *разбавленной серной кислотами* с выделением H<sub>2</sub>:



Бериллий пассивируется концентрированной серной и азотной кислотами. Взаимодействие происходит с разбавленной азотной кислотой в соответствии с положением металлов в ряду напряжений.

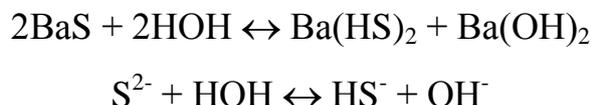




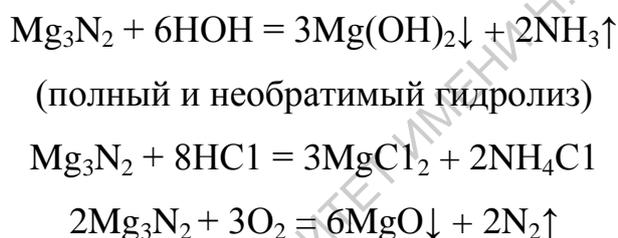


ранее при изучении общих свойств металлов. Была отмечена способность к образованию различных бинарных соединений.

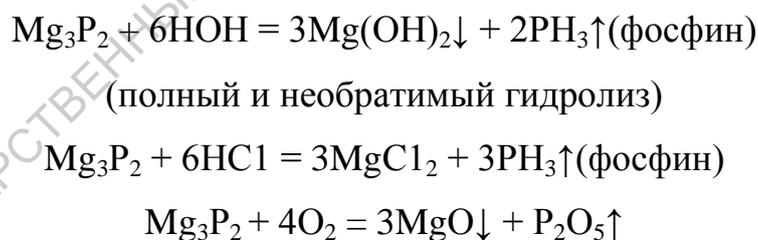
*Сульфиды* магния, кальция, бария выделены из водных растворов (см. таблицу растворимости), подвергаются обратимому гидролизу по аниону:



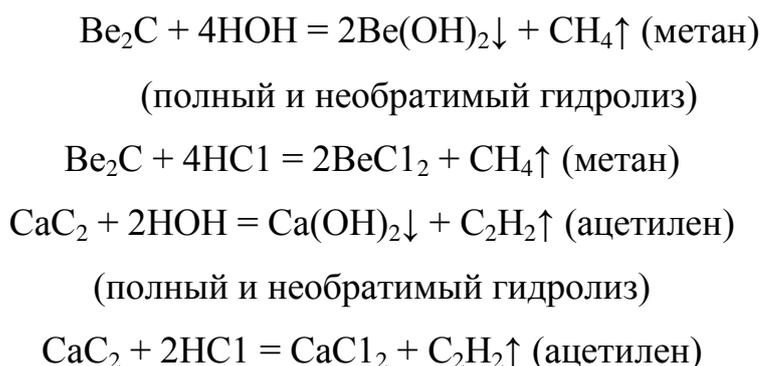
*Нитриды* – бинарные солеподобные соединения металлов с азотом. Известны соединения  $\text{Be}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  с преобладанием ионного характера связи, которые разлагаются водой и разбавленными кислотами, например:

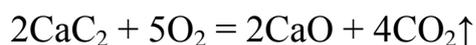


Среди *фосфидов* выделяют солеобразные с преобладанием ионного характера связи ( $\text{Mg}_3\text{P}_2$ ,  $\text{Ca}_3\text{P}_2$ , и др.) и ковалентные ( $\text{Be}_3\text{P}_2$ ). Свойства солеобразных фосфидов похожи на свойства нитридов, например:



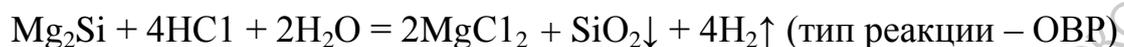
Среди *карбидов* выделяют солеобразные (стехиометрического состава), которые обладают большей химической активностью, например:  $\text{Be}_2\text{C}$ ,  $\text{MgC}_2$ ,  $\text{CaC}_2$ .



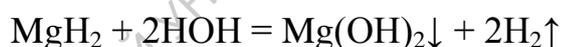


*Силициды* магния и щелочноземельных металлов относятся к солеобразным бинарным соединениям:

$\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow + \text{SiH}_4\uparrow$  (тип реакции – ОВР,  $\text{Si}^{-4}$  проявляет восстановительные свойства и окисляется до  $\text{Si}^{+4}$ )



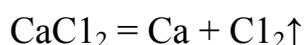
*Гидриды* известны для всех изучаемых металлов. Бериллий с водородом непосредственно не взаимодействует, его получают косвенным путем. Магний взаимодействует с водородом только при высоком давлении в присутствии катализатора. Гидриды бериллия и магния – полимерные соединения. Щелочноземельные металлы реагируют с водородом при нагревании. *Гидриды* магния и щелочноземельных металлов взаимодействуют с водой и разбавленными кислотами-неокислителями с выделением водорода, например:



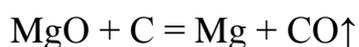
Наибольшую склонность к образованию ковалентных связей проявляет бериллий. Этот элемент не образует соединений с преимущественно ионными связями. Это обуславливает наибольшую склонность бериллия, среди изучаемых элементов, к образованию устойчивых координационных соединений.

*Способы получения металлов* обусловлены их химическими свойствами.

Бериллий, магний, кальций в основном получают методом электролиза расплава хлорида магния:



или карботермическим:



алюмотермическим (восстановление в вакууме):



В наибольших количествах (сотни тысяч тонн в год) производят магний. Кальция получают значительно меньше. Объем производства бериллия сравнительно невелик, хотя потребность в этом металле большая. Это обусловлено высокой стоимостью сырья. Бария и стронция, имеющих небольшое применение, производят несколько десятков тонн в год.

#### Вопрос 4

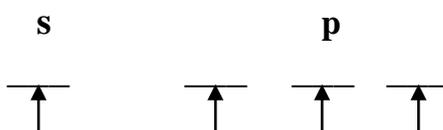
**Оцените комплексообразующую способность катионов атомов IIА группы.**

При ответе студенты используют знания о том, что процесс комплексообразования усиливает восстановительные свойства металлов:



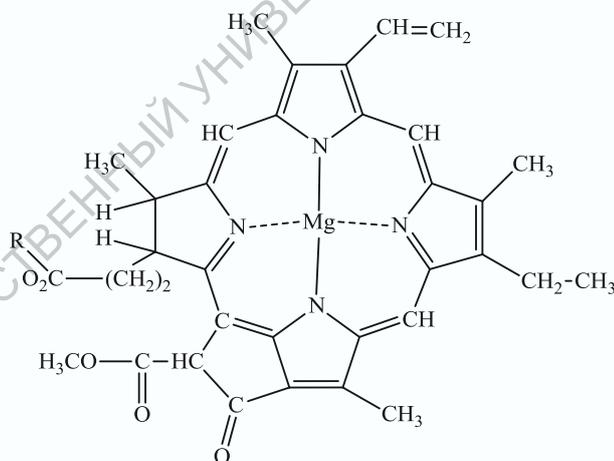
При комплексообразовании величина стандартного потенциала уменьшается от  $E^0 = -1,847 \text{ В}$  до  $E^0 = -2,520 \text{ В}$ .

Ион бериллия имеет вакантные s- и p-орбитали во внешнем энергетическом уровне и они могут принимать участие в образовании связей по донорно-акцепторному механизму, выполняя функцию акцептора электронов, а лигандом – (донором электронов) выступают 4 гидроксогруппы с неподеленными электронами парами у атома кислорода. Образуются 4 связи (каждая стрелка соответствует химической связи, образованной по донорно-акцепторному механизму), в образовании которых приняли участие одна s- орбиталь и три p-орбитали второго энергетического уровня, тип гибридизации центрального атома бериллия  $sp^3$ , комплексная частица имеет тетраэдрическое строение.



Самым сильным комплексообразователем в ряду бериллий – барий является ион бериллия благодаря его небольшому радиусу и большой плотности заряда. Самые неустойчивые комплексы должны быть у иона бария. Экспериментальные данные подтверждают это. Более прочными оказываются связи бериллия с кислорододонорными лигандами. Хелатный эффект, присущий комплексообразованию с полидентатными органическими лигандами, делает комплексы таких слабых комплексообразователей устойчивыми, а если дентатность лиганда очень высока, то и очень устойчивыми. Одним из наиболее важных комплексных хелатов является хлорофилл.

Это важно



Структура хлорофилла

Поглощаемый хлорофиллом свет является источником энергии для процесса фотосинтеза, в котором из CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O образуются углеводы и кислород. Таким образом, молекула хлорофилла - это та антенна, с помощью которой зеленые растения улавливают солнечную энергию и тем самым открывают путь всем другим процессам и формам жизни. Координационные связи между донорными атомами азота порфиринового

цикла и катионом *магния* в хлорофилле не очень прочны, поскольку не реализуется максимально возможное для магния координационное число шести. Поэтому  $Mg^{2+}$  может быть замещен другими двухзарядными катионами  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , а также двумя катионами  $H^+$ . Однако ни один из этих катионов, внедренных в хлорофилл, не может повторить координационное поведение  $Mg^{2+}$ . Комплексные соединения порфиринового цикла с другими катионами не обеспечивает фотосинтетическую активность соединений.

Хлорофилл является звеном между энергией Солнца и жизнью на Земле. Молекула хлорофилла играет ключевую роль в процессе фотосинтеза, который является самой масштабной химической реакцией на Земле.

### Вопрос 5

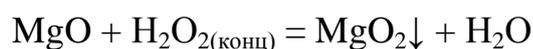
#### Возможно ли образование пероксидов металлами IIА группы?

Анализируя положение элементов в ряду напряжений металлов, следует ожидать возможность существования *пероксидов* для металлов IIА группы.

Положение s-элементов в ряду напряжений металлов и величины стандартных потенциалов

|        |        |       |                             |                             |                             |        |                             |                             |
|--------|--------|-------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------|-----------------------------|-----------------------------|
| Li     | Cs     | K     | <b>Ba</b>                   | <b>Sr</b>                   | <b>Ca</b>                   | Na     | <b>Mg</b>                   | <b>Be</b>                   |
| -3,04  | -3,01  | -2,92 | <b>-2,90</b>                | <b>-2,89</b>                | <b>-2,87</b>                | -2,71  | <b>-2,36</b>                | <b>-1,85</b>                |
| $Li^+$ | $Cs^+$ | $K^+$ | <b><math>Ba^{2+}</math></b> | <b><math>Sr^{2+}</math></b> | <b><math>Ca^{2+}</math></b> | $Na^+$ | <b><math>Mg^{2+}</math></b> | <b><math>Be^{2+}</math></b> |

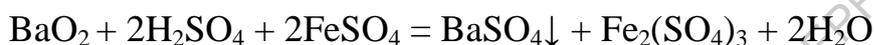
Пероксид бериллия неизвестен. Образование пероксида магния наблюдается при взаимодействии оксида магния с пероксидом водорода при низких температурах:



Пероксиды щелочноземельных металлов образуются при взаимодействии гидроксидов с раствором пероксида водорода или при окислении оксидов кислородом воздуха:



Пероксиды щелочноземельных металлов проявляют окислительные свойства, например:



Устойчивость пероксидов металлов ПА группы уменьшается по группе сверху вниз.

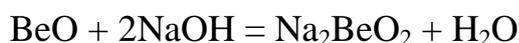
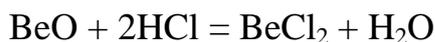


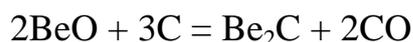
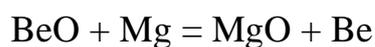
### Вопрос 6

**Оцените свойства и получение оксидов изучаемых металлов и изменение их свойств по группе сверху вниз.**

Свойства основных (амфотерных) оксидов и гидроксидов можно оценить, используя знания о важнейших классах неорганических соединений.

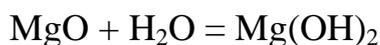
Оксид бериллия, как любой амфотерный оксид, нерастворим в воде. Растворяется в кислотах и щелочах, взаимодействует с кислотными и основными оксидами:



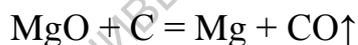
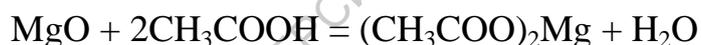
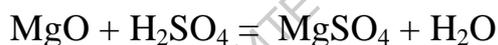
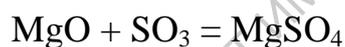


Опасными для человека являются пары оксида бериллия. При больших дозах возникает заболевание «бериллиоз» - общее отравление организма, чаще всего с летальным исходом. Ионы бериллия вытесняют ионы цинка и кобальта из ферментов, которые катализируют важные процессы метаболизма и ферменты перестают выполнять свои функции.

Свежеполученный оксид магния незначительно растворим в воде:



Проявляет основные свойства: растворим в кислотах, взаимодействует с кислотными оксидами, восстанавливается углеродом, кремнием и более активными металлами.

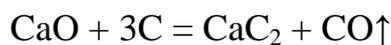


MgO поглощает влагу и CO<sub>2</sub> из воздуха:

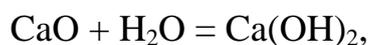


Оксиды щелочноземельных металлов проявляют более ярко выраженные основные свойства.

***Чем выше активность металла, тем в большей степени выражены основные свойства его оксида.***

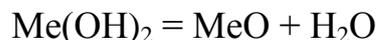


Оксиды щелочноземельных металлов MeO при взаимодействии с водой образуют гидроксиды:



которые проявляет сильные основные свойства и относятся к группе сильных электролитов (на это указывают величины констант диссоциации)

Оксиды изучаемых металлов можно получить при разложении соответствующих гидроксидов:



или карбонатов:



С увеличением порядкового номера элемента наблюдается увеличение температуры разложения. Оксиды стронция и бария получить этим способом достаточно тяжело, т.к. их карбонаты начинают разлагаться при температуре 1100 – 1300°C.

Термодинамические характеристики и температуры разложения для процесса  $\text{MeCO}_3 = \text{MeO} + \text{CO}_2$

| Термодинамические характеристики | Mg       | Ca       | Sr         | Ba         |
|----------------------------------|----------|----------|------------|------------|
| $\Delta G^\circ$ , кДж/моль      | +48,3    | +130,4   | +183,8     | +218,1     |
| $\Delta H^\circ$ , кДж/моль      | +100,6   | +178,3   | +234,6     | +269,3     |
| $\Delta S^\circ$ , Дж/моль·К     | +175,0   | +170,6   | +171,0     | +172,1     |
| Температура разложения, °С       | 300(540) | 840(825) | 1100(1350) | 1300(1450) |

Температура разложения карбонатов увеличивается с увеличением радиуса катиона металла.

Чем больше энтальпия реакции ( $H^\circ$ ), тем выше температура разложения карбоната.

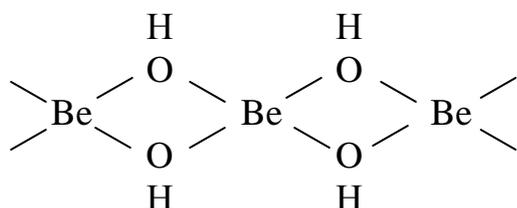
Чем выше активность металла, тем более устойчив его оксид.

Карбонаты  $\text{MeCO}_3$  менее стабильны, чем карбонаты щелочных металлов. Это обусловлено увеличением заряда и уменьшением радиуса катионов.

## Вопрос 7

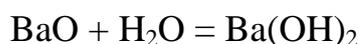
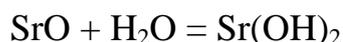
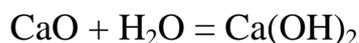
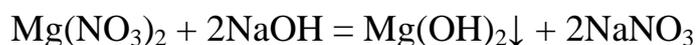
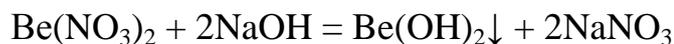
**Оцените свойства и получение гидроксидов изучаемых металлов и их изменение по группе сверху вниз.**

Гидроксид бериллия ( $\text{Be}(\text{OH})_2$ ) имеет полимерную структуру, ионы бериллия связаны мостиками из  $\text{OH}$ -групп. «Оловые» мостики подвергаются «старению» за счет дегидратации, что приводит к уменьшению растворимости и реакционной способности.



Гидроксиды изучаемых элементов отличаются по силе (по константам диссоциации) и по растворимости в воде.

| Вещество                 | Константа диссоциации | Растворимость, моль/л | ПР                   |
|--------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| $\text{Be}(\text{OH})_2$ | $3,0 \cdot 10^{-8}$   | $5,9 \cdot 10^{-8}$   | $8,0 \cdot 10^{-22}$ |
| $\text{Mg}(\text{OH})_2$ | $2,5 \cdot 10^{-3}$   | $1,2 \cdot 10^{-4}$   | $6,8 \cdot 10^{-12}$ |
| $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | $4,3 \cdot 10^{-2}$   | $1,2 \cdot 10^{-2}$   | $6,3 \cdot 10^{-6}$  |
| $\text{Sr}(\text{OH})_2$ | 0,15                  | $4,3 \cdot 10^{-2}$   | $3,2 \cdot 10^{-4}$  |
| $\text{Ba}(\text{OH})_2$ | 0,23                  | $5,9 \cdot 10^{-2}$   |                      |



**Общая закономерность: чем выше активность металла, тем сильнее выражены основные свойства гидроксидов.**

В изучаемом ряду гидроксидов основные свойства в наибольшей степени выражены у гидроксида бария:



Несмотря на малую растворимость гидроксидов щелочноземельных металлов в воде, та часть, которая растворилась, полностью распадается на ионы и проявляет свойства сильных электролитов.

**Это важно**

Тривиальные названия веществ и смесей:

| <i>Название</i>               | <i>Вещество (смесь)</i>   |
|-------------------------------|---|
| Алебастр, гипс жженный        | $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$   |
| Барит едкий                   | $\text{Ba}(\text{OH})_2$  |
| Негашеная известь             | $\text{CaO}$  |
| Гашеная известь               | $\text{Ca}(\text{OH})_2$  |
| Магнезия жжёная               | $\text{MgO}$  |
| Селитра норвежская            | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  |
| Английская соль, горькая соль | $\text{Mg SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  |
| Суперфосфат двойной           | $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$                                       |
| Вода гипсовая                 | насыщенный раствор $\text{CaSO}_4$  |
| Вода известковая              | насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$   |
| Известь белильная (хлорная)   | смесь $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ , $\text{CaCl}_2$ , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ |
| Известь натронная             | смесь $\text{CaO}$ , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , $\text{NaOH}$                                       |
| Молоко известковое            | суспензия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в известковой воде   |

**Проверь себя**

Какие продукты могут образоваться при барботировании через раствор гидроксида бария следующих газов: диоксида углерода, хлора, сероводорода, иодоводорода? Напишите уравнения реакций, отражающие эти взаимодействия.

Как можно отличить известковую воду (насыщенный водный раствор гидроксида кальция) от баритовой воды (насыщенный водный раствор гидроксида бария)?

Почему при взаимодействии растворов солей кальция и бария с разбавленной серной кислотой образование осадка сульфата бария происходит практически мгновенно, а чтобы осадить сульфат кальция требуется введение концентрированной серной кислоты?

Соли каких металлов используют при создании фейерверков («бенгальских огней») красного, желтого и зеленого цветов?

### Вопрос 8

**Наиболее распространенные соли металлов IIА группы и их свойства. Распространение в природе.**

В природе соединения металлов IIА группы представлены в виде разнообразных минералов, из них наиболее распространенными являются сульфаты и карбонаты:

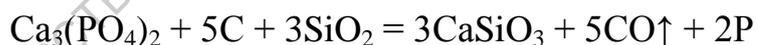
|                             |   |
|-----------------------------|---|
| Целестин<br>$\text{SrSO}_4$ |  |
| Ангидрит $\text{CaSO}_4$    |    |
| Арагонит $\text{CaCO}_3$    |  |
| Барит $\text{BaSO}_4$       |   |

|   |  |   |
|---|--|---|
| Доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$                                    |  |  |
| Кальцит $\text{CaCO}_3$   |  |   |
| Берилл<br>$3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ |  |  |

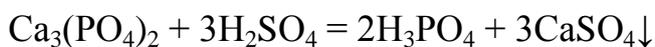
Окраска берилла зависит от природы примесей: примесь хрома придает бериллу зеленый цвет – камень получил название изумруд. Аквамарин – цвет «морской волны» обязан своей окраской наличию примесей железа.

**\*\*\* Изумруд – самый дорогой из драгоценных камней после алмаза**

Фосфат кальция является сырьем для получения фосфора:



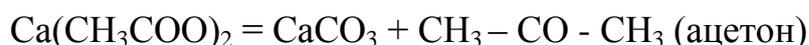
для получения технической фосфорной кислоты:



для получения фосфорных удобрений:



Интересным является поведение ацетата кальция при нагревании:

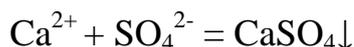


Сульфаты – одни из наименее растворимых соединений.

Растворимость снижается по группе сверху вниз.

| <i>Вещество</i>   | <i>ПР</i>            | <i>Вещество</i>   | <i>ПР</i>             |
|-------------------|----------------------|-------------------|-----------------------|
| BeSO <sub>4</sub> | -                    | SrSO <sub>4</sub> | 2,1·10 <sup>-7</sup>  |
| MgSO <sub>4</sub> | -                    | BaSO <sub>4</sub> | 1,8·10 <sup>-10</sup> |
| CaSO <sub>4</sub> | 3,7·10 <sup>-5</sup> |                   |                       |

Образование осадка CaSO<sub>4</sub> в присутствии серной кислоты и растворимых сульфатов наблюдается только в концентрированных растворах солей кальция, т.к. CaSO<sub>4</sub> заметно растворим в воде и кислотах:



Осадок растворяется также в сульфате аммония с образованием соединения (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ca(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>].

Образование осадка сульфата бария происходит даже при незначительной концентрации ионов бария в присутствии других ионов металлов изучаемой группы, т.к. величина ПР сульфата бария наименьшая.

Дихромат калия K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> образует с Ba<sup>2+</sup> желтый осадок BaCrO<sub>4</sub>. Ионы CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> образуются в результате следующей реакции:



Таким образом, между ионами дихромата и хромата устанавливается равновесие, которое при увеличении концентрации H<sup>+</sup> сдвигается в сторону образования ионов Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, при добавлении щелочи - в сторону CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Хромат BaCrO<sub>4</sub> менее растворим, чем BaCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, поэтому его произведение растворимости достигается раньше. Равновесие в растворе всегда смещается в сторону образования менее растворимого соединения, т.е. более слабого электролита.

Осаждение Ba<sup>2+</sup> дихроматом не идет до конца в результате частичного растворения BaCrO<sub>4</sub> в образующейся сильной кислоте.



Для регулирования pH к кислому раствору добавляют CH<sub>3</sub>COONa. При этом образуется среда близкая к нейтральной (с pH ~ 5), обеспечивающая полноту осаждения BaCrO<sub>4</sub>.

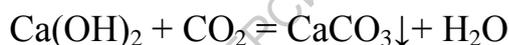
*Идентификации* ионов бария мешают ионы  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Hg_2^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ , которые способны к образованию малорастворимых хроматов.

Среди нерастворимых солей особое место занимают карбонаты.

**Проверь себя**

Объясните, почему при пропускании диоксида углерода  $CO_2$  через раствор хлорида кальция осадок  $CaCO_3$  не выпадает, а при пропускании  $CO_2$  через раствор гидроксида кальция – образуется.

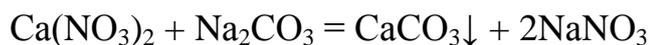
Образование карбоната кальция при взаимодействии углекислого газа с известковой водой и последующее его растворение при избытке диоксида углерода используется в качестве *качественной* реакции для обнаружения  $CO_2$ :



Жесткость воды – *временная* и *постоянная* обусловлены присутствием в воде гидрокарбонатов магния и кальция и других солей этих же элементов. *Временная* жесткость воды тем выше, чем больше содержание  $Mg(HCO_3)_2$  и  $Ca(HCO_3)_2$  в воде. Временная жесткость устраняется кипячением воды:



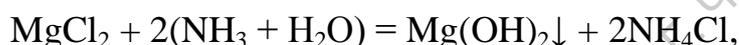
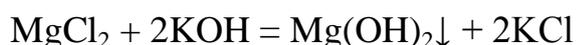
*Постоянная* жесткость воды не устраняется при кипячении, необходима химическая обработка:



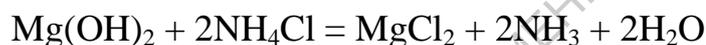
## Проверь себя

Какие эндемические заболевания характерны для жителей Саратовской области, обусловленные использованием жесткой питьевой воды?

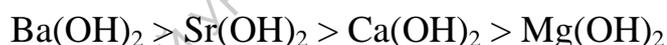
Гидроксиды щелочных металлов и раствор аммиака осаждают **ионы магния  $Mg^{2+}$**  практически полностью в отсутствие солей аммония:



так как гидроксид магния растворим в солях аммония



При взаимодействии с аммиаком ионы  $Ba^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  мешают этой реакции, т.к. частично осаждаются из концентрированных растворов, образуя белые аморфные осадки гидроксидов, растворимость которых, как было отмечено ранее, уменьшается в ряду:

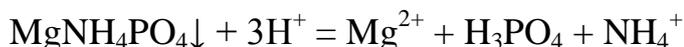


При действии щелочи на разбавленные растворы солей  $Ca^{2+}$  и  $Ba^{2+}$  гидроксиды не образуются, однако могут частично образоваться осадки соответствующих карбонатов за счет поглощения  $CO_2$  щелочами из воздуха. Мешающее влияние оказывают также все ионы, образующие труднорастворимые гидроксиды.

Гидрофосфат натрия  $Na_2HPO_4$  образует с солями магния в присутствии раствора  $NH_3$  и  $NH_4Cl$  белый кристаллический осадок  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ :



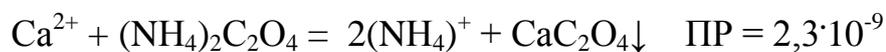
Осадок растворим в минеральных кислотах и  $CH_3COOH$ :



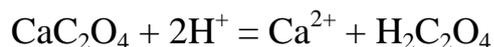
Осадок  $MgNH_4PO_4$  склонен к образованию устойчивых пересыщенных растворов, поэтому при его получении требуется энергичное перемешивание раствора. Данную реакцию использовать как *качественную* реакцию для

определения магния в присутствии других катионов металлов изучаемой группы *нельзя*, т.к. они также образуют осадки фосфатов.

Используя оксалат аммония, можно **качественно** определить присутствие катионов кальция в растворе, например, в водопроводной воде:



по образованию белого кристаллического осадка оксалата кальция, растворимого в избытке минеральных кислот (HCl, HNO<sub>3</sub>):



и нерастворимого в уксусной кислоте.

Идентификации Ca<sup>2+</sup> с помощью указанной реакции мешают катионы Pb<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup> и Hg(I), Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> и др., образующие нерастворимые оксалаты.

### Проверь себя

Рассчитайте, во сколько раз растворимость карбоната бария меньше растворимости карбоната кальция, исходя из величин ПР.

### Знаете ли Вы?

По величине общей жесткости природные воды принято делить на несколько групп

| Жесткость воды, моль/м <sup>3</sup> | Группа воды       |
|-------------------------------------|-------------------|
| Меньше 1,5                          | Очень мягкая      |
| 1,5-3,0                             | Мягкая            |
| 3,0-5,4                             | Средняя жесткость |
| 5,4-10,7                            | Жесткая           |
| >10,7                               | Очень жесткая     |

Среди природных вод наиболее мягкими являются дождевые воды. Жесткость подземных вод меняется в широких пределах и зависит от состава контактирующих с ними горных пород.

**Знаете ли Вы?**

... что в отличие от бериллия и магния, щелочноземельные металлы **не образуют основных карбонатов.**

Бериллий находит применение в качестве материала для окошек в рентгеновских трубках. Карбонат стронция используется в производстве специальных стекол, пиротехнических устройств, магнитных материалов. Главное применение сульфата бария – густая суспензия при бурении скважин.

Ежегодно на предприятиях химической, пищевой, минеральных удобрений и других отраслей промышленности образуется более 22 млн. тонн гипсосодержащих отходов (содержащих сульфат кальция  $\text{CaSO}_4$ ).

Из окружающей среды в организм человека поступают различные ионы - токсиканты (ионы Be, Hg, Co, Te, Pb, Sr и др.). В ходе конкурирующего комплексообразования они образуют более прочные комплексные соединения с биолигандами, чем биометаллы. При этом также наблюдается явление изоморфизма – ионы бериллия, кадмия, бария, стронция замещают ионы кальция в кристаллической решетке гидроксидфосфата кальция  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ . В этой конкуренции за фосфат-ион они выигрывают у кальция за счет образования менее растворимых соединений.

Ионы бериллия нарушают процесс включения кальция в костную ткань, вызывая ее размягчение, что приводит к *бериллиозу* (бериллиевому

рахиту). Замещение ионов кальция стронцием приводит к образованию менее растворимого соединения  $Sr_5(PO_4)_3OH$ . Особенно опасно замещение ионов кальция ионами радионуклида стронция-90. Радионуклид, включаясь в костную ткань, становится внутренним источником облучения, что приводит к развитию лейкемии, саркомы.

Немецкий ученый Либих Ю. установил, что для нормального развития растений необходим определенный набор химических элементов.

На почвах, богатых наличием катионов кальция развивается специфическая *кальцефитная* растительность. Такие виды, как горные эдельвейсы, многие орхидные, положительно реагируют на наличие значительного количества ионов кальция в почве. Растений, которые любят щелочную почву, очень мало. Это связано с тем, что почва воздействует на доступ питательных веществ.



Для щелочных почв пригодны тюльпан, смолевка, колокольчик, жимолость, качим, лаватера, пион, сирень, чубушник, каштан, тысячелистник и другие.

Карбонат кальция является основным компонентом кораллов (до 85%  $CaCO_3$ ). Кораллы представляют собой материал скелета колонии коралловых полипов. Примесь – обычно карбонат магния, максимально до 40%. В природе известно более 3500 видов кораллов, для которых различают до 350 цветовых оттенков. Цвет кораллов зависит от состава и количества органических соединений, присутствующих в них. Примеси железа

окрашивают кораллы в розовый, красный, оранжевый и коричневые цвета.  
Наличие ионов марганца – в серый.



Благородные кораллы применяют в ювелирной промышленности.



В технике кораллы используются как сырье для получения извести.

Жемчуг – биоорганическое образование, извлекаемое из раковин моллюсков, основной составляющей жемчуга является карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$ , содержание которого может достигать 91,72%, примеси: органические вещества – 4-14%; вода до 2-4%. Чистые жемчужины состоят из перламутра и отличаются белым, серебристо-белым, кремовым и голубовато-серым цветом. С увеличением конхиолина основной цвет жемчуга становится более темным. Окраска зависит от содержания органических компонентов (арAGONита и конхиолина). В составе этих органических веществ в качестве примесей присутствуют оксиды переходных металлов, которые непосредственно отвечают за цвет. Механическая прочность речного жемчуга выше, чем у морского жемчуга. Жемчуг широко используется в ювелирном производстве, а ранее для украшения одежды и головных уборов царских особ.





Современные технологии позволяют производить искусственные жемчужины любых размеров, форм и цветов достаточно низкой стоимости.

Жемчуг и коралл имеют органическое происхождение, они образованы живыми организмами – растениями и животными.

## Вопрос 9

**Способность растворимых солей металлов ПА группы к гидролизу.**

Катионы изучаемых металлов образуют разнообразные соли. Хорошо растворимы в воде нитраты  $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$ , перхлораты  $\text{Me}(\text{ClO}_4)_2$ , ацетаты  $\text{Me}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

Термическая стабильность нитратов увеличивается по группе сверху вниз:



Растворимые соли бериллия подвергаются гидролизу по катиону с образованием основных солей, т.к.  $\text{Be}(\text{OH})_2$  – амфотерный гидроксид, с преобладанием основных свойств:



$$K_r = K(\text{H}_2\text{O})/K_2(\text{Be}(\text{OH})_2) = 10^{-14}/3,0 \cdot 10^{-8} = 3,3 \cdot 10^{-5}$$

$\text{Mg}(\text{OH})_2$  – слабое основание, но более сильное, чем гидроксид бериллия. Растворимые соли магния подвергаются гидролизу по катиону в меньшей степени, чем соли бериллия, что видно из величин констант гидролиза солей:



$$K_r = K(\text{H}_2\text{O})/K_2(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 10^{-14}/2,5 \cdot 10^{-3} = 4,0 \cdot 10^{-10}$$

Гидроксиды  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  обладают малой растворимостью в воде, но являются *сильными электролитами*, на это указывают величины констант диссоциации. Растворимые в воде соли указанных металлов гидролизу по катиону не подвергаются.

## Вопрос 10

### Биологическая роль и экологические аспекты химии элементов

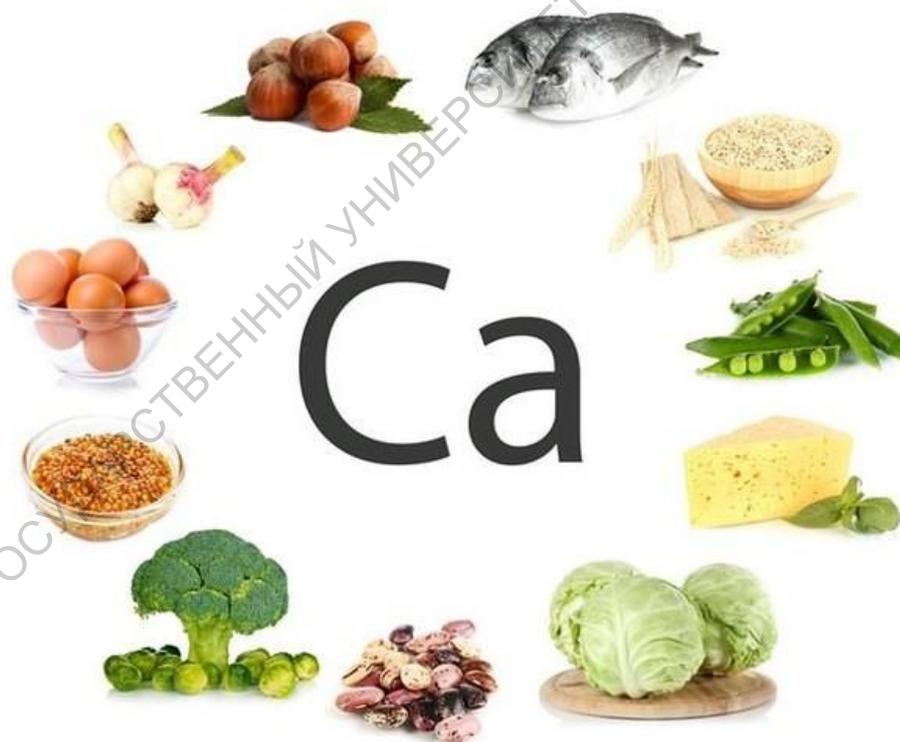
#### IIA группы.

Физиологическая функция катионов кальция основана на комплексообразовании с разнообразными биолигандами. Концентрация кальция внутри клетки в тысячу раз меньше, чем вне ее. Концентрация внутри клетки и вне клетки находится в динамическом равновесии. От внешней среды клетка отделена мембраной, через которую в одном направлении проходят питательные вещества, а в другом – продукты жизнедеятельности. Тот факт, что кальций не используется в клетке, связан с его применением в организме в качестве строительного материала в костях и зубах. Увеличение концентрации ионов кальция во внутриклеточном растворе инициирует ряд биохимических и физиологических процессов: сокращение мышечных волокон, передача нервного импульса от одного нейрона к другому, свертывание крови, выделение гормонов. Повышение содержания ионов кальция внутри клетки является кратковременным. Если бы концентрация ионов кальция внутри клетки была высокой постоянно, то клетка погибла бы в результате взаимодействия катионов кальция с фосфат-ионами  $\text{PO}_4^{3-}$  и образования нерастворимого кристаллического гидроксилapatита  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ . Наличие кальция в достаточных концентрациях в организме человека и животных необходимо для нормального действия механизма свертывания крови, регуляции мембранного потенциала клеток и тонуса сосудов. Нарушения баланса кальция в организме приводят к многочисленным заболеваниям. Замедление поступления кальция в костную ткань вызывает деформацию костей у взрослых и рахит у детей. Накопление кальция в виде малорастворимых солей в нетипичных участках организма приводит к

образованию камней, полиартриту, остеохондрозу, катарактам и артериальным нарушениям.

Малорастворимые соли кальция играют роль конструкционного материала в организмах растений и животных. Мельчайшие кристаллы  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  - неорганические компоненты скелета позвоночных. Минеральной основой клеточных стенок растений, панцирей моллюсков, скорлупы яиц является карбонат кальция.

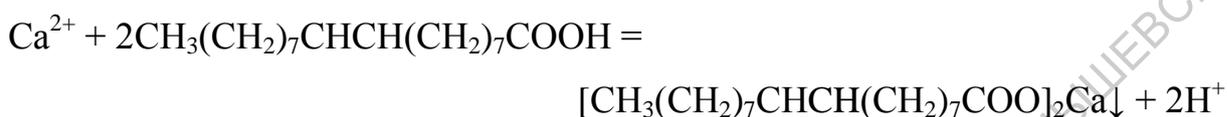
Масса кальция, содержащегося в организме взрослого человека, превышает 1 кг. Из них 980 г сосредоточено в составе скелета. Для восполнения метаболических потерь взрослый человек должен в день потреблять не менее 5 г кальция. Кальций поступает в организм в составе пищевых продуктов.



Всасывание кальция происходит в кишечнике, при этом особую роль играет специфический кальцийсвязывающий белок, для работы которого необходимо присутствие витамина D. Желчь образует с катионами кальция растворимые комплексные соединения, которые легко проходят через липидные мембраны, что способствует всасыванию кальция в кишечнике.

Этот процесс усиливается под влиянием гормона роста, инсулина, сахаров, аминокислот, лимонной кислоты.

Противоположный эффект оказывают жирные кислоты, (например, олеиновая кислота), присутствующие в пище, поскольку наблюдается образование нерастворимых солей кальция, которые выводятся из организма в составе биологических жидкостей:



Всасыванию кальция препятствуют также гормоны щитовидной железы, щавелевая кислота, фитин, избыточное содержание фосфат-ионов.

**Сыры плавленные**



760 - 1005 мг

**Брынза**



630 мг

**Миндаль**



273 мг

**Горчица**



254 мг

**Фисташки**



250 мг

**Чеснок**



180 мкг

**Фундук**



170 мг

**Творог**



154 мг

**Фасоль**



150 мг

**Сметана**



90 - 120 мг

**Овсянка**



117 мг

**Горох**



115 мг

**Ячневая крупа**



93 мг

**Грецкий орех**



89 мг

**Сливки**



86 мг



**Это важно!**

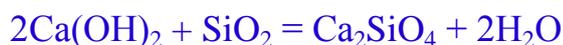
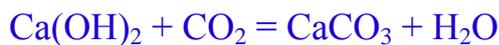
Бериллий и магний, кальций и стронций – пары антогонистов. Антогонизм – это биохимическая подмена одного катиона другим, обусловленная химическим родством и конкуренцией.

Катионы щелочноземельных металлов – незаменимые, они всегда содержатся в живом организме, входят в состав его неорганических и органических соединений – белков, нуклеотидов, липидов, ферментов, гормонов, биорегуляторов и выполняют ряд важных биохимических функций. В полной мере оценить роль этих катионов в процессах жизнедеятельности не представляется возможным.



**Это интересно!**

Соединения кальция широко используют в строительстве конструкционных, отделочных (мрамор) и вяжущих материалов (цемент, известь, гипс). Цемент получают при спекании во вращающихся печах из смеси известняка  $\text{CaCO}_3$  и глины ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). После обжига продукт спекания измельчают до порошкообразного состояния. На основе цемента готовят строительные смеси с песком и водой; бетоны. С древности в качестве вяжущего материала используется известковый раствор – смесь гашеной извести, песка и воды. Он твердеет в результате взаимодействия:





**Это интересно!**

Стенная роспись, которой обычно украшали интерьеры русских православных храмов, называется *фреской*. Качеству грунта – штукатурки – при выполнении фресковой живописи придавали большое значение, поскольку оно определяет долговечность создаваемых картин. На Руси известь для фресок проходила многолетнюю обработку: в течение трех-восьми лет ее выдерживали в особых ямах, постепенно перемешивая. Для получения штукатурки известь смешивали с гипсом, мелом, мелкотолченым кирпичом, рубленым льном. Грунт делали двухслойным. На хорошо просохший первый, достаточно толстый слой штукатурки непосредственно перед началом работы художника наносили тонкий второй слой. По нему и выполняли роспись. Для приготовления красок, используемых при создании фресок, используют обычные пигменты. Но при их отборе учитывают общее ограничение, обусловленное химическими свойствами грунта – штукатурки: краски должны быть устойчивы к действию щелочей.

В состав грунта входит гидроксид кальция, который вызывает разрушение красок. При этом также не используют масляные краски, т.к. в их состав входят высшие карбоновые кислоты, которые подвергаются щелочному гидролизу и наблюдается быстрое разрушение красочного слоя фресок.



**Это важно!**

В настоящее время широко изучается способность организмов жить в средах с определенной кислотностью, т.е. с определенным значением pH воды. Водоемы, страдающие повышенной кислотностью, характеризуются

гибелью некоторых моллюсков, ракообразных, лососевых и др. (рН 7- 6,5)  
Ионы кальция необходимы многим моллюскам, ракообразным и даже простейшим для постройки раковин и панцирей. Некоторые организмы неспособны жить в слишком мягкой воде.



Это интересно!

В агрохимии известен прием – *известкование* почвы с целью устранения избыточной кислотности, неблагоприятно влияющей на некоторые культурные растения. Излишнее наличие извести приводит к повышению рН почвы до 8-9 и формированию собственного комплекса растительности. Растения, которые хорошо растут на щелочных почвах называют *кальцефилами*. Существуют растения, которые не переносят известковые почвы. Им необходима кислая среда, только там они могут нормально развиваться и хорошо расти. Растения, предпочитающие кислые почвы, называют *кальцефобами*. Рододендронам и азалиям кислая почва нужна непременно. Это одни из самых красивых растений благодаря ярким крупным соцветиям изумительных окрасок.



Азалия



Гортензия

Соседями их часто бывают верески и эрики из-за одинаковых требований к кислотности почвы. На кислых почвах прекрасно произрастает черника, клюква крупноплодная и клюква болотная, жительница торфяников.

Гортензия древовидная может расти как на кислой, так и на нейтральной почве, а вот метельчатая предпочитает кислую среду: Некоторые сорта гортензии крупнолистной меняют окраску цветков с розовой и красной на голубую, если pH почвы около 5.

Чисто-розовые цветы при pH почвы 7,5 становятся интенсивно-голубыми при 4,5. Поэтому регулируя кислотность почвы можно менять цвет соцветий этих растений. Существуют специальные удобрения, которые способны поддерживать нужный оттенок цветков. Для образования голубого пигмента вносят в почву квасцы или сульфат алюминия в виде 2%-ного раствора.

**Это интересно!**

В речной воде среди катионов наиболее распространенным является катион кальция  $\text{Ca}^{2+}$ . Таяние снега создает условия повышения концентрации катионов кальция. Причина наличия ионов кальция в воде – большая распространенность кальцийсодержащих пород, с которыми вода соприкасается, фильтруясь в грунте, протекая по руслам рек. На миграцию

химических соединений влияет кислотность среды природных вод. Согласно теоретическим расчетам, рН вод, соприкасающихся с воздухом при содержании  $\text{CO}_2$  0,035% (об) и не содержащего других кислых газов, будет равен 5,7. В некоторых районах Земли в настоящее время выпадают преимущественно осадки с рН меньше 5,7. Такие осадки называют кислотными. Они вызывают растворение карбонатных пород:



и оказывает негативное влияние на жизнедеятельность моллюсков, ракообразных, кораллов. Морские организмы используют (моллюски, кораллы, планктон) используют кальций для построения раковин, скелетов и панцирей.

Наиболее резкие изменения величин рН происходит в период интенсивного поступления кислых вод (осень – обильные дожди; весна – интенсивное таяние снега). Даже кратковременные изменения рН среды чрезвычайно опасны для водных экосистем, поскольку эти сроки совпадают с периодами размножения отдельных видов водных организмов. На этом этапе могут погибнуть все земноводные организмы, икра и молодь, которые особенно чувствительны к изменениям рН. Это приводит к значительному изменению в видовом составе живых организмов.



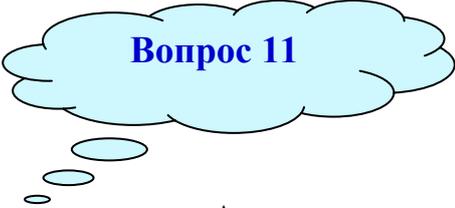
**Это интересно!**

Окраску пламени солями щелочных металлов обнаружил немецкий химик и металлург Георгиус Агрикола (1494-1555). Он же и предложил использовать это явление для характеристики сжигаемого вещества. Позже в 1859 г немецкие ученые Р.В.Бунзен и Г.Кирхгоф разработали принципы спектрального анализа и приступили к открытию новых химических элементов с помощью нового метода. Таким образом, они открыли в 1860-

1861 г. новые щелочные элементы рубидий и цезий. Определение щелочноземельных металлов также основано на окраске пламени.

| Катионы металлов   | Окраска пламени                    |
|--|------------------------------------|
| Катионы лития $\text{Li}^+$  | Темно-красный                      |
| Катионы натрия $\text{Na}^+$   | Желтый                             |
| Катионы калия $\text{K}^+$ , рубидия $\text{Rb}^+$ , цезия $\text{Cs}^+$ | Сине-фиолетовый                    |
| Катионы кальция $\text{Ca}^{2+}$   | Темно-оранжевый (кирпично-красный) |
| Катионы стронция $\text{Sr}^{2+}$  | Темно-красный                      |
| Катионы бария $\text{Ba}^{2+}$   | Светло-зеленый                     |

Прибор, позволяющий проводить количественное определение катионов по окраске пламени, называется пламенный фотометр.



### Вопрос 11

#### Аналитические аспекты химии элементов IIА группы.

Химическая *идентификация* – это установление вида и состояния фаз, молекул, атомов, ионов и других составных частей вещества на основе сопоставления экспериментальных и соответствующих справочных данных для известных веществ.

Для решения таких задач требуются знания условий проведения реакций и изменений, которые сопровождают различные превращения. Например, изменение окраски растворов, образование осадков определенного цвета, структуры (плотный, творожистый), характерный запах газа. Имеются некоторые реакции, которые позволяют обнаружить то или иное вещество или ион в присутствии других веществ или других ионов. Такие реакции называются *специфическими*. Однако в большинстве случаев реакции обнаружения вещества не являются специфическими, поэтому ионы, мешающие идентификации вещества, переводят в осадок, слабо диссоциирующее или комплексное соединение.

*Анализ неизвестного вещества проводят в определенной последовательности, при которой то или иное вещество идентифицируется после обнаружения и удаления мешающих анализу других веществ, т.е. применяют не только реакции обнаружения веществ, но и реакции отделения их друг от друга.*

Если присутствует несколько катионов, то проводят *дробный анализ*, при котором осаждаются все труднорастворимые соединения, а затем обнаруживаются оставшиеся катионы тем или иным методом. Либо проводят ступенчатое добавление реагента, при котором сначала осаждаются соединения с меньшей растворимостью (наименьшим значением произведения растворимости ПР), а затем соединения с более высоким значением ПР.

Любой катион можно идентифицировать с помощью определенной реакции, если удалить другие катионы, мешающие этой идентификации. Элементы группы ПА являются электронными аналогами, обладают аналогичными свойствами. Избирательные и селективные методы определения каждого элемента при совместном присутствии с другими отсутствуют. Различия в свойствах изучаемых элементов положены в основу количественного анализа. Ниже приведены методики определения жесткости воды и индивидуальных катионов.

### **Методика определения жёсткости воды, ионов кальция (II) и магния (II)**

Определение общей жёсткости воды проводят комплексометрическим титрованием. В зависимости от используемого индикатора находят: общую жёсткость (с эриохромчёрным Т), кальцевую жёсткость (с мурексидом), магниевую жёсткость (по разности).

### **Материалы и реактивы**

Трилон Б (комплексон III, двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), чда: 0,01;0,02 н.

Хлорид аммония, чда.

Аммиак водный, 25 %.

Спирт этиловый.

Хлорид натрия, чда.

Гидроксид натрия, чда: 2н.

Эриохромчёрный Т (индикатор).

Мурексид (индикатор).

Сульфат магния, фиксанал: 0,1 н.

### **Приготовление растворов**

**Приготовление 0,02 н раствора трилона Б.** 7,5 г трилона Б помещали в колбу ёмкостью 2000 мл и доводили дистиллированной водой до метки. Титр полученного раствора устанавливали по 0,1 н фиксальному раствору сульфата магния. 0,01 н раствор трилона Б готовили разбавлением 0,02 н

**Сульфат магния, 0,1 н.** Раствор готовили из фиксанала. Содержимое ампулы растворяли в дистиллированной воде и доводили объём раствора в мерной колбе до 1000 мл.

**Гидроксид натрия, 2 н.** 80 г гидроксида натрия помещали в колбу ёмкостью 1000 мл и доводили дистиллированной водой до метки.

**Приготовление буферного раствора.** 10 г хлорида аммония растворяли в дистиллированной воде, добавляли 50 мл 25 % раствора аммиака и доводили до 500 мл дистиллированной водой.

**Приготовление индикаторов.** 0,5 г эриохромчёрного Т растворяли в 20 мл буферного раствора и доводили до 100 мл этиловым спиртом. Мурексид готовили смешиванием с хлоридом натрия 1:100.

### **Методика поведения анализа**

**Качественное определение.** Брали 5 мл исследуемой пробы воды, добавляли 0,5 мл аммиачного буферного раствора ( $\text{pH} = 9 - 10$ ) и 3 – 4 капли индикатора и титровали 0,02 н раствором комплексона III до перехода окраски в чисто синюю. На основании полученных данных величины жёсткости воды выбирали объём пробы в соответствии с таблицей 1.

**Таблица 1**

|                              |             |      |           |     |
|------------------------------|-------------|------|-----------|-----|
| Жесткость,<br>ммоль – экв/ л | 0,5-<br>5,0 | 5-10 | 10-<br>20 | >20 |
| Объём для анализа, мл        | 100         | 50   | 25        | 10  |

**Количественное определение.** В коническую колбу ёмкостью 150 – 200 мл отмеряли пипеткой необходимый объём исследуемой пробы воды, определённый предварительным качественным определением, добавляли 10 – 20 мл буферного раствора (рН = 9 - 10) и 5 – 7 капель индикатора. Перемешивали и титровали комплексом III до перехода окраски из красно – фиолетовой в синюю.

### Обработка результатов

Расчёт проводили по формуле:

$$C_x = \frac{N \cdot V_1 \cdot 1000}{V}, \text{ где}$$

$C_x$  – общая жёсткость воды, ммоль–экв/л;

$N$  – нормальность раствора комплексона III, моль–экв/л;

$V_1$  – объём раствора комплексона III, израсходованное на титрование, мл;

$V$  – объём пробы, взятой для определения, мл.

**Определение кальция.** На основании предварительных качественных или количественных определений жёсткости воды выбирали объём пробы для анализа и нормальность комплексона для титрования в соответствии с таблицей 2.

**Таблица 2**

|                             |       |       |        |      |
|-----------------------------|-------|-------|--------|------|
| Жёсткость, ммоль-экв/л      | 1 - 4 | 4 - 8 | 8 - 15 | >15  |
| Объём для анализа, мл       | 100   | 50    | 25     | 25   |
| Нормальность комплексона, н | 0,01  | 0,01  | 0,01   | 0,02 |

Объём пробы воды отмеряли в коническую колбу пипеткой, добавляли 2 – 5 мл 2 н раствора NaOH (рН = 12 - 13) и сухую смесь индикатора (мурексид+NaCl). Пробу титровали комплексом III до перехода окраски из грязно-зелёной в синюю.

## Обработка результатов

$$C_{\text{э}} = \frac{N \cdot V_1 \cdot 1000}{V},$$

$$C_{\text{х}} = \frac{20,04 \cdot N \cdot V_1 \cdot 1000}{V}, \text{ где}$$

$C_{\text{э}}$  – кальциевая жёсткость воды, ммоль–экв/л;

$C_{\text{х}}$  – содержание кальция в пробе воды, мг/л;

$N$  – нормальность раствора комплексона III, моль–экв/л;

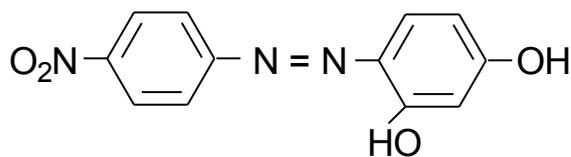
$V_1$  – объём раствора комплексона III, израсходованное на титрование, мл;

$V$  – объём пробы, взятой для определения, мл.

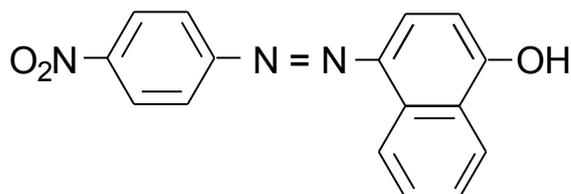
**Определение магния.** Определение магния проводили расчётным методом по разности между общей жёсткостью воды и содержанием кальция. После определения содержания кальция и магния определяли тип исследуемой воды по преобладающему катиону.

**Микрорископическая реакция определения магния.** На предметное стекло помещают каплю анализируемого раствора и каплю раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Предметное стекло, перевернутое каплей вниз, в течение 1 минуты держат над склянкой с 2 М раствором аммиака. После этого вносят в каплю небольшой кристаллик  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Форма кристаллов может быть различной в зависимости от скорости кристаллизации: при медленной кристаллизации из разбавленных растворов получают характерные кристаллы в виде шестилучевых звезд; при быстрой кристаллизации из более концентрированных растворов (или в присутствии солей аммония) кристаллы выпадают в виде звездочек или дендритов.

**Магнезон I (p-нитробензолазорезорцин) или магнезон II (p-нитробензолазо- $\alpha$ -нафтол).**

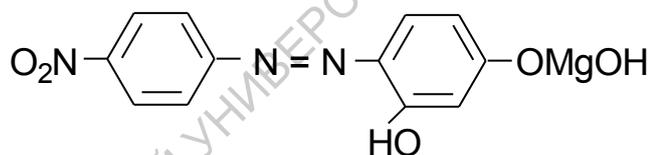


Магнезон I



Магнезон II

Раствор магнезона имеет красно-фиолетовый цвет. При взаимодействии с  $Mg(OH)_2$  образуется адсорбционное соединение, окрашенное в темно-синий цвет:



**Выполнение определения.** К 2 - 3 каплям соли магния (II) прибавляют 1 каплю щелочного раствора магнезона. Если раствор кислый, то появляется желтая окраска. При добавлении нескольких капель щелочи образуется **синий** осадок. Если концентрация магния мала, то раствор окрашивается в синий цвет, а осадок не выпадает.

Реакция  $Mg^{2+}$  с магнезоном более селективна, чем с гидрофосфатом натрия. Однако, мешают ионы  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $NH_4^+$  и другие, образующие в щелочной среде осадки. Поэтому при проведении дробной реакции на  $Mg^{2+}$  требуется предварительное отделение мешающих ионов.

**Микрокристаллоскопическая реакция определения кальция.**

На предметное стекло наносят каплю раствора соли кальция и добавляют каплю 2 н раствора  $H_2SO_4$ ; слегка упаривают до появления каемки по краям

капли. Образовавшиеся крупные кристаллы гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в зависимости от концентрации имеют форму игл или пластинок (рис. 2).

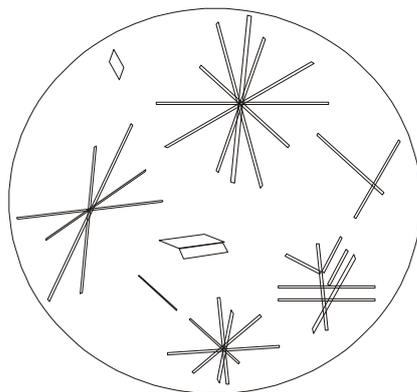
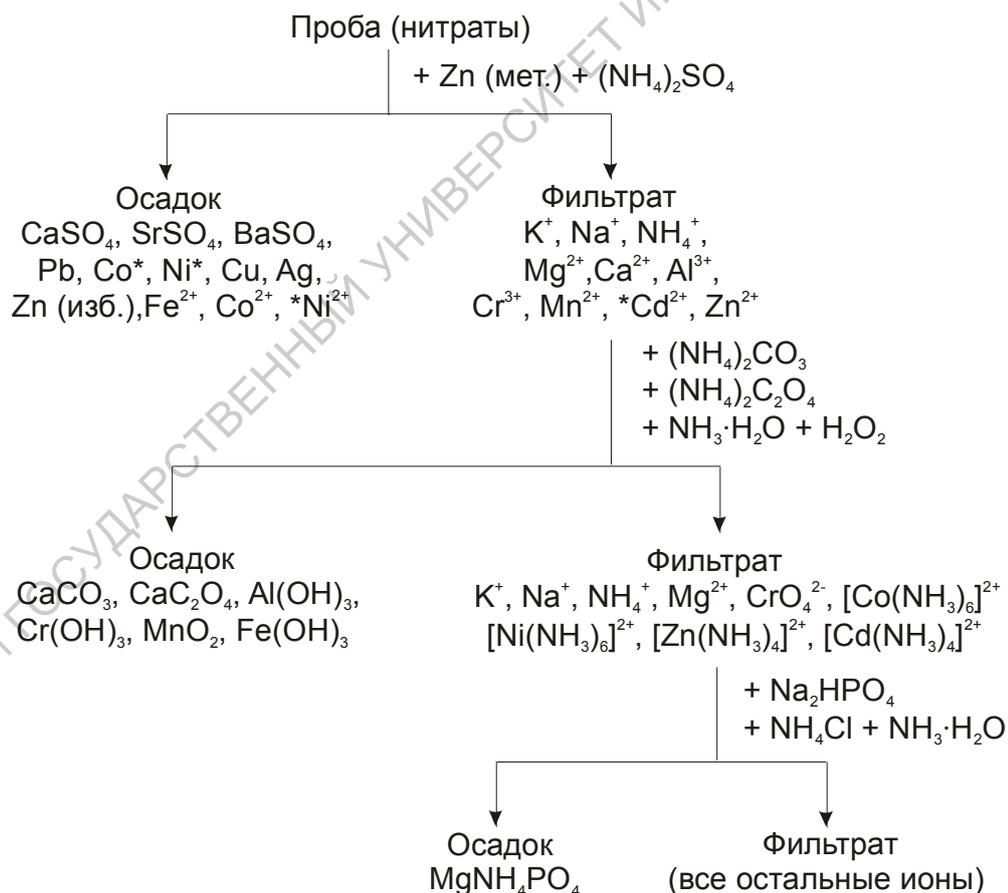


Рис. 2.

### Дробная реакция обнаружения $\text{Mg}^{2+}$

Проводится по схеме:



\* частично

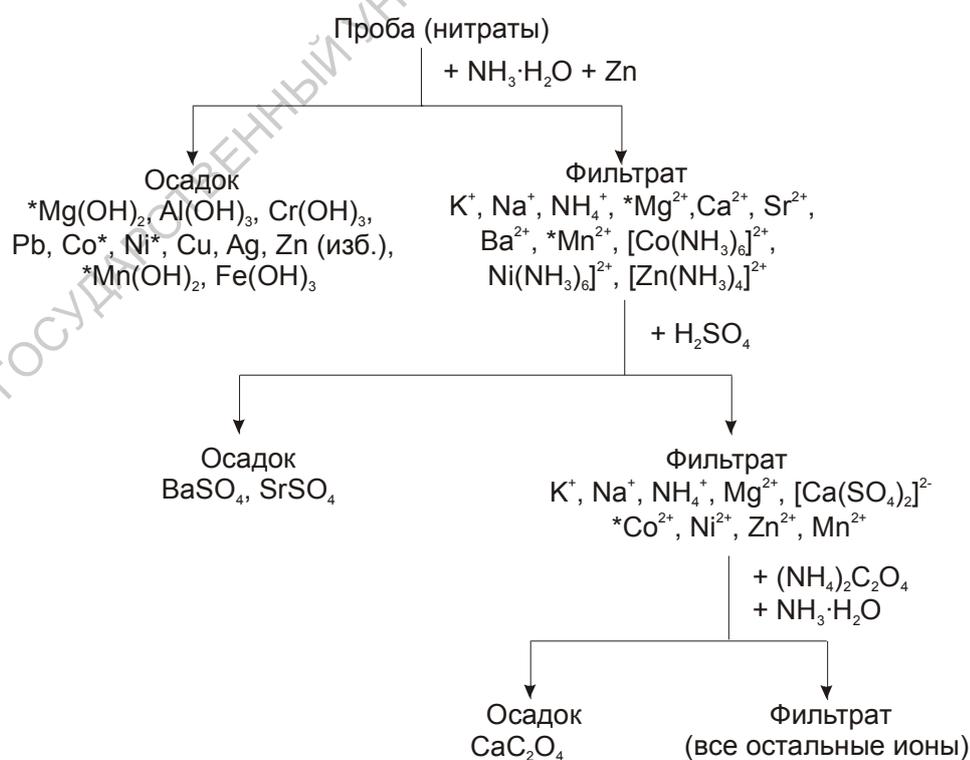
**Выполнение определения.** К 1 - 2 мл анализируемого раствора прибавляют около 0,1 г порошка металлического цинка, энергично взбалтывают и нагревают до кипения, добавляют 0,5 мл насыщенного

раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , перемешивают и нагревают 1 минуту при температуре, близкой к кипению. Выпавший осадок отфильтровывают. К фильтрату прибавляют по 0,5 мл насыщенных растворов карбоната и оксалата аммония, 0,5 мл концентрированного раствора аммиака и 5 капель 3 % - ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ , взбалтывают и кипятят 1 минуту.

Образовавшийся осадок отфильтровывают. К прозрачному фильтрату прибавляют по 0,5 мл насыщенных растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , одну каплю фенолфталеина и затем, при энергичном взбалтывании, по каплям прибавляют раствор аммиака до появления розовой окраски. Осаждается белый кристаллический осадок  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ . Если осадок не имеет явно выраженной кристаллической структуры, его растворяют в нескольких каплях  $\text{HCl}$  или  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и вновь прибавляют раствор аммиака до появления окраски. При этом в присутствии  $\text{Mg}^{2+}$  выпадает кристаллический осадок гидрофосфата магния.

### Дробная реакция обнаружения $\text{Ca}^{2+}$

Проводится по схеме:

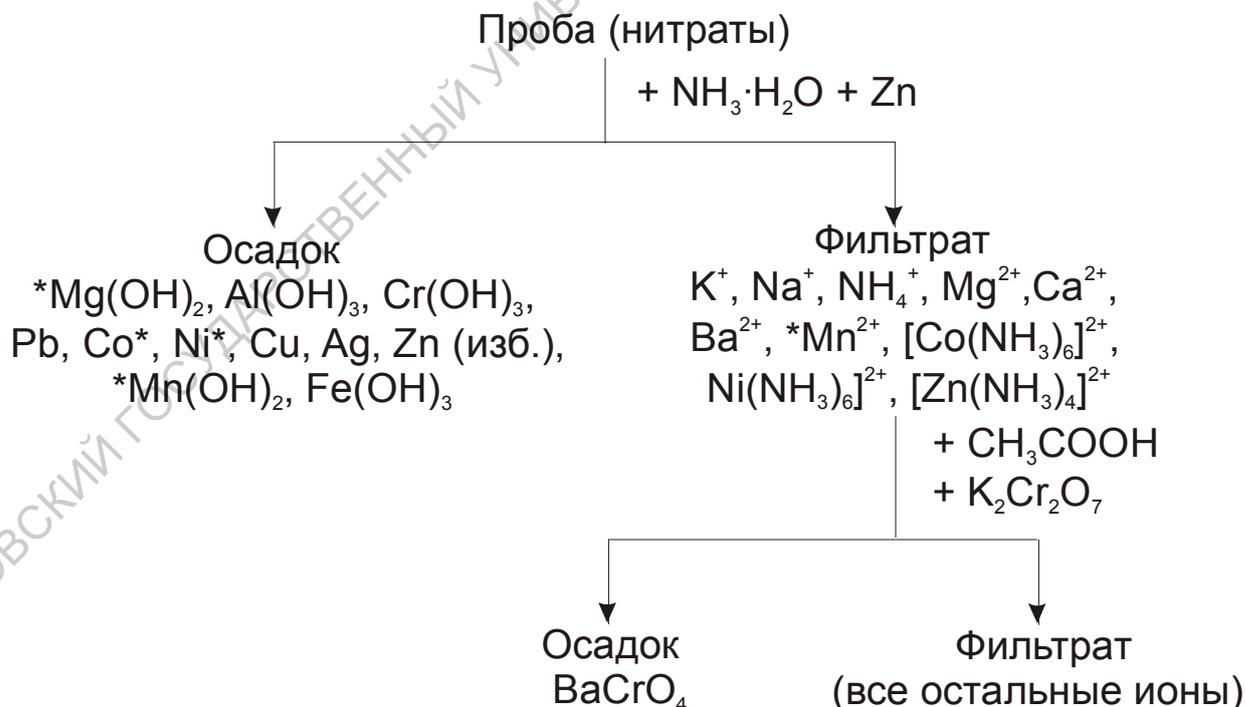


\* частично

**Выполнение определения.** К 1 - 2 мл анализируемого раствора прибавляют по каплям при взбалтывании избыток конц. раствора аммиака, предварительно проверенного на содержание  $\text{CO}_3^{2-}$  (если при действии  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  на раствор  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  образуется лишь незначительная муть, то таким раствором можно пользоваться) до pH 8-9 по универсальному индикатору, затем вносят около 0,1 г порошка цинка, нагревают до кипения, энергично взбалтывают и фильтруют. К фильтрату прибавляют около 0,5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3), нагревают 1 мин. при температуре, близкой к кипению, и горячий раствор фильтруют. К фильтрату прибавляют около 1 мл оксалата аммония, добавляют по каплям концентрированный раствор аммиака до pH=8 и нагревают до кипения. В присутствии  $\text{Ca}^{2+}$  появляется белый кристаллический осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ .

### Дробная реакция обнаружения $\text{Ba}^{2+}$

Проводится по схеме:



\* частично

**Выполнение определения.** К 1 - 2 мл анализируемого раствора прибавляют по каплям при взбалтывании избыток концентрированного раствора аммиака до  $\text{pH} = 8 - 9$  (по универсальному индикатору), затем вносят около 0,1 г порошка цинка, нагревают до кипения, энергично взбалтывают и фильтруют. К фильтрату прибавляют концентрированную уксусную кислоту до  $\text{pH} = 6$  (по универсальному индикатору) и около 0,5-мл раствора бихромата калия, взбалтывают и нагревают до кипения.

В присутствии ионов бария появляется желтоватый осадок хромата бария, нерастворимый в уксусной кислоте.

## Литература

1. Г.А. Пичугина. Условия развития опыта педагогической деятельности в процессе обучения студентов. Вопросы биологии, экологии, химии и методики обучения: Сб. научных статей, Выпуск 18. – Саратов, 2016. – с.86.
2. Минералогия и фазовые равновесия драгоценных камней: учеб. пособие /И.К. Гаркушин, О.В. Лаврентьева, А.В. Бурчаков. – Самара: Самар.гос.техн. ун-т, 2016. - 371с.
3. Шустов С.Б., Шустова Л.В. Химические основы экологии: Учеб. пособие для учащихся шк., гимназий с углуб. изуч. химии, биологии и экологии. – М. : Просвещение, 1994. – 239 с.
4. Титова И.М. Вечер-игра «краски разных времен. /Химия в школе. № 6.1993. 63-70 с.
5. Общая и неорганическая химия. Учебник для вузов. -3-е изд., стер. – М.: Химия, 1094.- 592 с.
6. Князев Д.А. , Смарыгин С.Н. Неорганическая химия: учеб. для вузов .- 3-е изд., испр. – М.: Дрофа, 2005. – 591с.
7. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ / Под ред.Р.А. Лидина. – 5-е изд., стер. – М.: КолосС, 2006. – 480 с.
8. Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник в 2-х томах./ Ю.Д.Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МГУ; УКЦ «Академкнига», 2007.
9. Общая химия: учебник / А.В. Жолнин; под ред. В.А. Попкова, А.В. Жолнина. – М.: Изд-во «ГЭОТАР-Медиа», 2014. – 400 с.
10. Химия элементов: в 2 томах./ Р. Гринвуд, А.Эрншо; пер. с англ. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 607 с.
11. Практикум по аналитической химии: учеб. пособие для студентов, обучающихся по специальности "Химия" / Р.К. Чернова, Е.Г. Кулапина, Л.М. Козлова ; под ред. Р.К. Черновой. - Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2003.-239 с.
12. <http://belboh.com/earth/152-soilacid.html>