

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

**«Саратовский национальный исследовательский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского»**

Институт химии

Автор-составитель

Кожина Л.Ф.

Металлы подгруппы цинка и их соединения

Учебно-методическое пособие для студентов направления подготовки
«Педагогическое образование», профиль «Химия»

Саратов, 2018

Автор - составитель: Кожина Л.Ф. Металлы подгруппы цинка и их соединения. Учебно-методическое пособие для студентов направления подготовки «Педагогическое образование», профиль «Химия». Электронный ресурс. Саратов- 2018. - 49 с.

Предлагаемое учебно-методическое пособие составлено в соответствии с рабочей программой учебной дисциплины «Общая и неорганическая химия», раздел «Металлы и их соединения» и рекомендовано для студентов Института химии СГУ, обучающихся по направлению подготовки «Педагогическое образование» профиль «Химия».

Пособие содержит теоретический материал с большим числом уравнений химических процессов с участием цинка, кадмия и ртути, а также их соединений (на основе изучения кислотно-основных, окислительно-восстановительных и комплексообразующих свойств). Составлено в доступной форме. Содержит исторические сведения о соединениях этих элементов, их биологической активности и токсичности. Рассмотрены вопросы детоксикации организма при отравлении. Приведены примеры заданий для самоконтроля полученных знаний.

Пособие поможет при выполнении лабораторной работы, при подготовке к зачету и экзамену.

Р е ц е н з е н т:

доцент, к.х.н. кафедры общей и неорганической химии
Пожаров М.В.

Р е к о м е н д у ю т:

кафедра общей и неорганической химии
НМС Института химии СГУ

Содержание

| | |
|--|----|
| Введение | 4 |
| 1. Положение цинка, кадмия и ртути в периодической системе Д.И.Менделеева..... | 5 |
| 2. Цинк и его соединения..... | 6 |
| 3. Биологическая роль соединений цинка | 19 |
| 4. Токсичность соединений цинка..... | 20 |
| 5. Кадмий и его соединения..... | 20 |
| 6. Токсичность соединений кадмия..... | 25 |
| 7. Ртуть и ее соединения..... | 27 |
| 8. Токсичность соединений ртути..... | 41 |
| 9. Детоксикация ионов тяжелых металлов..... | 43 |
| Литература | 47 |

Введение

Цинк, кадмий, ртуть относятся к переходным металлам, состоящим из 40 d- и 28 f-элементов. Указанные элементы относятся к d-элементам, находятся во IIБ группе, являются последними элементами переходных рядов. Имеют общую электронную формулу, являются электронными аналогами. Однако достаточно сильно отличаются как физическими, так и химическими свойствами.

Цинк относится к металлам - биогенным микроэлементам; достаточно распространен и рассеян, т.е является доступным для усвоения из почвы и природных вод практически в любых регионах земли. Кадмий, ртуть и их соединения обладают токсичностью по отношению к живым организмам.

Изучаемые элементы образуют комплексные соединения с различными координационными сферами и различными донорными атомами. Повышенную устойчивость координационной сфере придают бидентатные и полидентатные лиганды. Существенное свойство координационных сфер двухзарядных катионов – кинетическая лабильность, т.е. большая скорость их образования и диссоциации. Характерно большое число окислительно-восстановительных реакций.

1. Положение цинка, кадмия и ртути в периодической системе Д.И.Менделеева

Цинк Zn, кадмий Cd и ртуть Hg имеют общую электронную формулу $(n-1)d^{10}ns^2$ и являются электронными аналогами, находятся во IIБ группе периодической системы Д.И. Менделеева. Они являются последними элементами переходных рядов. Характеризуются наличием завершенных d-подуровней. Удаление электронов с устойчивых d-подуровней энергетически невыгодно, энергетические затраты не могут быть скомпенсированы образованием химических связей в каких-либо соединениях. Поэтому степень окисления этих элементов в соединениях +2.

| Элемент | Конфигурация | Энергия ионизации, кДж/моль | Электроотрицательность | Плотность, г/см ³ | T _{пл} , K |
|---------|----------------------------------|-----------------------------|------------------------|------------------------------|---------------------|
| Zn | 3d ¹⁰ 4s ² | 904 | 1,65 | 7,1 | 692 |
| Cd | 4d ¹⁰ 5s ² | 866 | 1,7 | 8,7 | 594 |
| Hg | 5d ¹⁰ 6s ² | 1008 | 2,0 | 13,55 | 312 |

Увеличение электроотрицательности в ряду этих элементов приводит к ослаблению основных и восстановительных свойств, т.е. увеличивается неметалличность элементов. Это способствует димеризации атомов ртути. Каждый в своем периоде, цинк, кадмий и ртуть находятся на границе между d-металлами и p-элементами. Именно этим, как полагают, обусловлено проявление амфотерности оксо- и гидроксосоединений изучаемых элементов. В свободном состоянии проявляют степень окисления 0; в соединениях только +2.

Химические свойства цинка, кадмия и ртути, а также их соединений зависят от степени окисления атома в соединении и величин стандартных потенциалов.



| Степень окисления | Соединения | Свойства окислительно-восстановительные/кисотно-основные |
|-------------------|--|---|
| 0 | Zn | Амфотерный металл/ восстановительные свойства |
| +2 | ZnO, Zn(OH) ₂ , ZnS, ZnSO ₄ , Na ₂ [Zn(OH) ₂] | Амфотерный оксид и гидроксид/окислительные свойства Способность к комплексообразованию |

| | | |
|----|---|--|
| 0 | Cd | Восстановительные свойства |
| +2 | CdO, Cd(OH) ₂ , CdS, CdSO ₄ , | Слабые амфотерные свойства оксида и гидроксида с преобладанием основных/окислительные свойства |
| 0 | Hg | Слабые восстановительные свойства |
| +1 | Hg ₂ Cl ₂ | Окислительно-восстановительная двойственность |
| +2 | HgO, HgCl ₂ , Hg(NO ₃) ₂ | Основные свойства оксида; окислительные свойства; способность к комплексообразованию |

2. Цинк и его соединения

Цинк - белый с голубоватым оттенком металл. **Кадмий** – серебристо-белый, мягкий, пластичный, низкоплавкий металл. **Ртуть** - единственный металл при комнатной температуре, находящийся в жидком состоянии (температура плавления = -38,87°C).

Известно более 70 цинксодержащих минералов. Наиболее важными из них являются:

| <i>Соединение</i> | <i>Минерал</i> |
|---|---|
| ZnS Сфалерит (цинковая обманка), марматит, клеюфан, вюрцит |  |
| ZnCO ₃ Смитсонит |  |
| ZnO Цинкит |  |

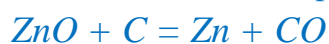
| | | |
|---|---|---|
| Zn_2SiO_4 $(2ZnO \cdot SiO_2)$ Ортосиликат цинка Виллемит |  | |
| $ZnFe_2O_4$ $(ZnO \cdot Fe_2O_3)$ Франклинит | |  |

Знаете ли Вы?

... что ортосиликат цинка применяется в качестве люминофора.

Знаете ли Вы?

... что способ получения цинка, основанный на процессе



был описан И.Ф. Генкелем в 1721 г. и Г. Брандтом в 1735 г.

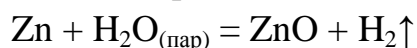
Цинк выделяется среди d-элементов IV периода высокой химической активностью, сильный восстановитель. Восстановительные свойства металлического цинка отличаются от восстановительных свойств предыдущих металлов 3d-элементов IV периода. На это указывают величины стандартных потенциалов:

| | | | | | | |
|-----------|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Mn | Zn | Cr | Fe | Co | Ni | Cu |
| -1,18 В | - 0,76 В | - 0,91 В | - 0,44 В | - 0,28 В | - 0,25 В | 0,34 В |
| Mn^{2+} | Zn^{2+} | Cr^{2+} | Fe^{2+} | Co^{2+} | Ni^{2+} | Cu^{2+} |

Знаете ли Вы?

...что знакомство европейцев с цинком относится к концу средних веков — он впервые упоминается в сочинениях Парацельса, а Либавий называет его «восьмым металлом».

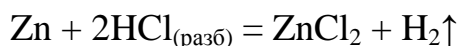
Во влажном воздухе поверхность металла цинка покрыта устойчивой пленкой основного карбоната $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$. В воде поверхность металлического цинка пассивируется. При температуре выше 600°C цинк взаимодействует с парами воды с образованием оксида и водорода:



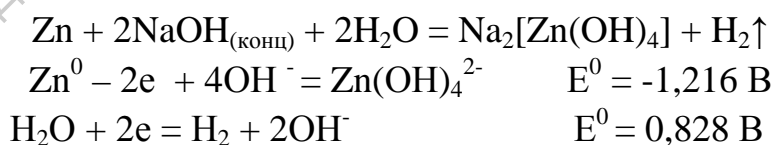
Знаете ли Вы?

...что оксид цинка до сих пор применяют как косметическую пудру и медицинскую присыпку. Оксид цинка - «философская шерсть» - был известен во второй половине I в.н.э.

В электрохимическом ряду напряжений металлов цинк находится до водорода, взаимодействует с кислотами-неокислителями с выделением водорода:



Реагирует со щелочами:



Как видно из приведенных реакций, процесс комплексообразования увеличивает восстановительные свойства цинка ($E^0 = -1,216 \text{ В}$). Реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях, так как ЭДС реакции $= 0,828 - (-1,216) = 2,044 \text{ (В)}$. Растворение цинка, как в кислоте, так и в щелочи, происходит с меньшей скоростью, чем взаимодействие алюминия с этими же веществами. Цинк более слабый восстановитель, чем алюминий, что согласуется с положением этих металлов в ряду напряжений. Восстановительные свойства цинка увеличиваются в щелочной среде, т.е. зависят от pH среды.

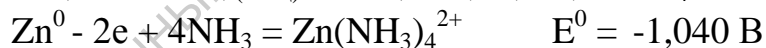
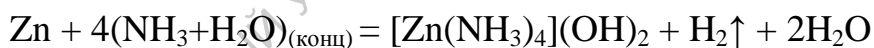
Общее уравнение зависимости электродного потенциала от pH имеет вид: $E = E^{\circ} - 0,059 w/n \text{ pH}$, где w- показатель степени для активности H^+ в уравнении реакции; n-число электронов, участвующих в процессе

Данное уравнение позволяет рассчитывать величину стандартного потенциала для конкретных условий кислотности среды.

Знаете ли Вы?

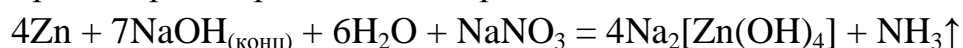
...что цинк высокой степени чистоты практически не реагирует ни с кислотами, ни с растворами щелочей.

Процесс комплексообразования увеличивает восстановительные свойства цинка, и поэтому цинк растворяется в растворах, содержащие частицы, которые выполняют функцию *лигандов* (доноров электронов):

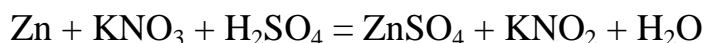


ЭДС реакции = $0,828 - (-1,040) = 1,868 \text{ В} > 0$, реакция в стандартных условиях протекает самопроизвольно. Образование аммиачного комплекса значительно увеличивает восстановительные свойства цинка, величина стандартного потенциала уменьшается от $-0,76 \text{ В}$ до $-1,04 \text{ В}$.

В щелочной среде в присутствии сильного окислителя (например, NaNO_3) процесс растворения цинка протекает более интенсивно:

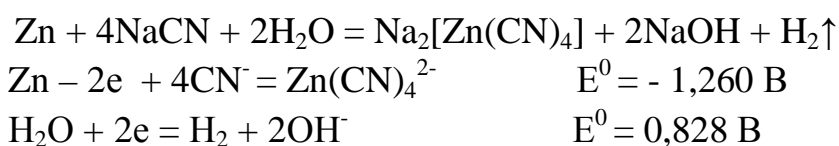


в кислой среде – до нитрит-иона:



Указанные реакции еще раз подтверждают, что комплексообразование увеличивает восстановительные свойства цинка.

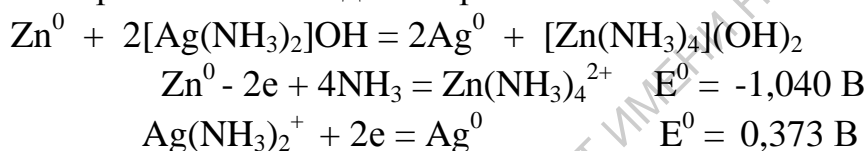
Наличие в растворе сильного лиганда цианид-иона способствует растворению металла:



ЭДС = 0,828 – (-1,260) = 2,088 В >0, реакция в стандартных условиях протекает самопроизвольно с более высокой скоростью, чем в растворах аммиака.

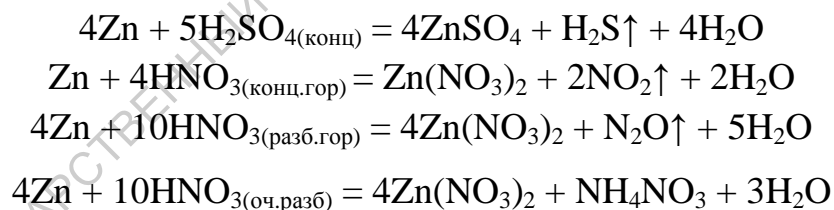
Чем сильнее лиганд, принимающий участие в комплексообразовании, тем больше величина константы устойчивости комплекса, прочнее химическая связь между металлом-комплексообразователем, тем сильнее проявляются восстановительные свойства металла.

Процесс комплексообразования используют для выделения комплексообразователя в виде нейтрального атома:



ЭДС реакции = 0,373 – (-1,040) = 1,413 В >0, следовательно реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях, используется в промышленности для получения металлического серебра.

С кислотами окислителями растворение цинка происходит при нагревании:



Таким образом, можно отметить, что химические процессы с участием цинка и его соединений являются окислительно-восстановительными процессами и характеризуются следующими стандартными потенциалами и полуреакциями:

| | |
|---|-----------|
| $\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$ | - 0,763 В |
| $\text{ZnS} + 2e = \text{Zn} + \text{S}^{2-}$ | -1,405 В |
| $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2e = \text{Zn} + 4\text{CN}^-$ | -1,260 В |
| $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Zn} + 2\text{OH}^-$ | -1,245 В |
| $\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$ | -1,216 В |
| $\text{HZnO}_2 + 3\text{H}^+ + 2e = \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$ | -1,216 В |
| $\text{ZnCO}_3 + 2e = \text{Zn} + \text{CO}_3^{2-}$ | -1,060 В |

| | |
|---------------------------------------|----------|
| $Zn(NH_3)_4^{2+} + 2e = Zn + 4NH_3$ | -1,040 В |
| $ZnO_2^{2-} + 4H^+ + 2e = Zn + 2H_2O$ | +0,441 В |
| $[Zn(OH)_4]^{2-} + 2e = Zn + 4OH^-$ | -1,216 В |

В кислых водных растворах (при pH ниже 7,7) цинк находится в виде аквакатиона $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$. При увеличении pH раствора до 9,1 образуются ионные комплексные формы со смешанными лигандами, например, $[Zn(OH)(H_2O)_3]^+$. При pH выше 9,1 образуется гидроксид $Zn(OH)_2$, в более щелочной среде происходит переход в тетрагидроксицинкат-ионы $[Zn(OH)_4]^{2-}$.

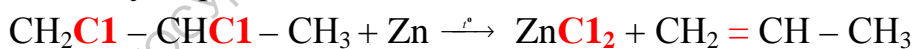
Растворы соединений цинка бесцветны, устойчивая конфигурация d^{10} исключает возможность переходов электронов на более высокие энергетически подуровни. Комплексные соединения не отличаются большой устойчивостью.

| Комплексный ион | Константа устойчивости | Комплексный ион | Константа устойчивости |
|---------------------|------------------------|--------------------|------------------------|
| $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ | $5,01 \cdot 10^8$ | $[Zn(OH)_4]^{2-}$ | $5,02 \cdot 10^{17}$ |
| $[ZnBr_4]^{2-}$ | $3,16 \cdot 10^{-3}$ | $[ZnCl_4]^{2-}$ | 10^{-1} |
| $[ZnI_4]^{2-}$ | $3,1 \cdot 10^{-1}$ | $[Zn(SCN)_4]^{2-}$ | $6,25 \cdot 10$ |

Цинк применяют в процессах органического синтеза при получении циклоалканов из дигалогепроизводных (атомы галогенов находятся у различных атомов углерода):



При получении алкенов (если атомы галогенов находятся у соседних атомов углеродов):



Знаете ли Вы?

В Китае цинк был известен с древних времен. Харасин (арабск) – металл из Китая.

Цинк используют в химических источниках тока, в качестве антикоррозионного покрытия железа и стали. В металлургии цинк применяют для отделения свинца от серебра и золота; в качестве

восстановителя в органическом синтезе; в производстве аккумуляторов и пигментов.

Мировое производство цинка составляет более 7 млн. т/год.

Цинк известен с глубокой древности в виде сплава с медью – *латуни* (60% меди, 40% цинка).

Знаете ли Вы?

... что значительное количество сплава меди с цинком (латуни) используется для изготовления различных медалей:

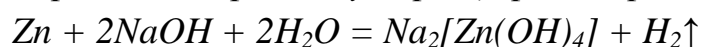


В качестве примера представлены медаль за оборону Сталинграда, медаль за оборону Севастополя, медаль за оборону Киева. Обычай награждать людей за подвиги существует в нашей стране, как и во многих других государствах, с давних времен. Особенно ярко это проявилось в годы Великой Отечественной войны.

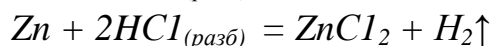
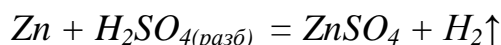
Различие в химических свойствах металлов является основой для решения химических качественных задач.

Пример. Предложите способ постадийного растворения образца латуни и способ одновременного растворения всего образца.

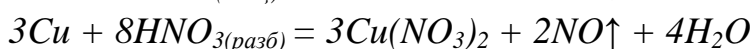
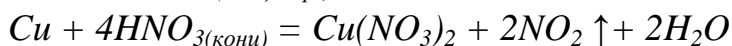
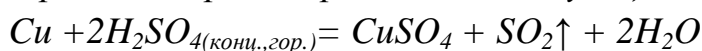
Решение. Латунь представляет собой сплав меди и цинка. Постадийное растворение предусматривает растворение вначале одного металла, а затем другого. Учитывая, что цинк является амфотерным металлом, можно провести обработку образца раствором щелочи:



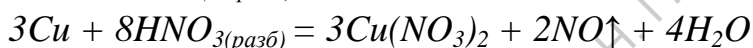
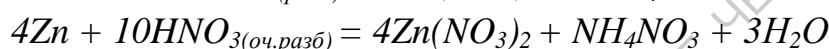
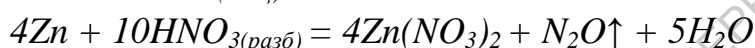
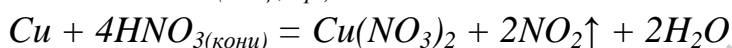
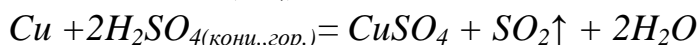
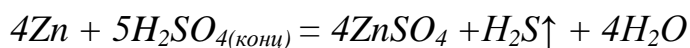
или раствором разбавленной серной (соляной) кислоты:



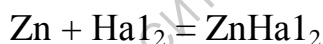
Раствор содержит соединения цинка, а в твердой фазе находится медь, которую можно перевести в раствор одним из следующих способов:



Одновременного перевода в растворимое состояние можно добиться обработкой образца растворами кислоты-окислителя:



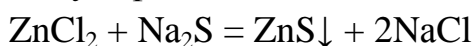
Цинк взаимодействует с галогенами при комнатной температуре в присутствии паров воды (катализатор) с образованием галогенидов:



Знаете ли Вы?

...что иодид цинка изучал французский химик Пьер Эжен Марселен Берто в период 1856-1878гг.

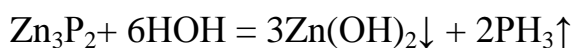
При нагревании цинк взаимодействует с серой с образованием сульфида ZnS . Сульфид цинка выпадает в осадок при взаимодействии растворимой соли цинка с растворимым сульфидом. $\text{PP}(\text{ZnS}) = 1,6 \cdot 10^{-24}$.



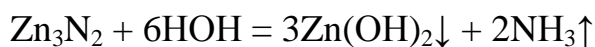
Знаете ли Вы?

...что сульфид цинка – первый известный люминофор (при наличии примеси меди он светится в темноте после облучения).

Цинк взаимодействует с парами фосфора с образованием фосфидов Zn_3P_2 и ZnP_2 . Фосфид цинка Zn_3P_2 легко разлагается водой:



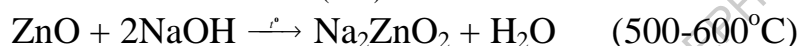
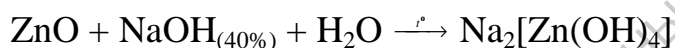
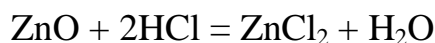
С водородом H_2 и азотом N_2 цинк не реагирует. Однако при взаимодействии с аммиаком при температуре $550\text{-}600^\circ\text{C}$ образует нитрид цинка, который устойчив на воздухе, но разлагается водой:



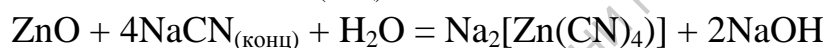
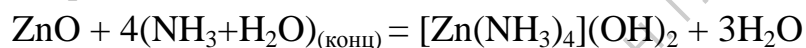
При сжигании цинка на воздухе образуется оксид ZnO :



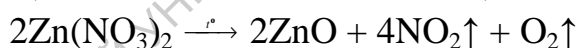
Оксид цинка ZnO – белое, термически устойчивое вещество, не взаимодействует с водой, проявляет амфотерные свойства:



и склонность к образованию комплексных соединений:



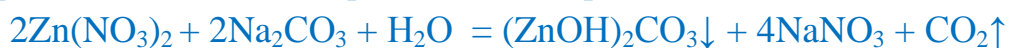
Оксид цинка ZnO образуется при сгорании цинка на воздухе, при разложении гидроксида цинка, при разложении термически неустойчивых соединений:



Известен пероксид цинка ZnO_2 .

Знаете ли Вы?

...что в лабораторных условиях оксид цинка можно получить при прокаливании основного карбоната, полученного при взаимодействии растворимой соли цинка с карбонатом натрия.



Оксид цинка широко **применяется** в качестве белого пигмента для красок (цинковые белила); является активатором вулканизации и наполнителем в резиновой промышленности, компонентом косметических препаратов; катализатор синтеза метанола; полупроводниковый материал.

Гидроксид цинка $Zn(OH)_2$ – белый студенистый осадок (свежеполученный), практически не растворяется в воде, $PP = 1,2 \cdot 10^{-17}$, проявляет амфотерные свойства:



При растворении цинка в разбавленных растворах гидроксида натрия установлено образование ионов $HZnO_2^-$ и ZnO_2^{2-} , что свидетельствует о кислотной диссоциации $K^1 = 1,2 \cdot 10^{-7}$; $K^2 = 1,83 \cdot 10^{-13}$.

Знаете ли Вы?

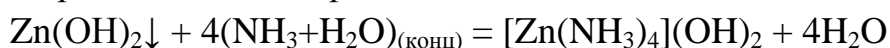
...что гидроксид цинка можно получить при взаимодействии растворимой соли цинка с раствором щелочи. Необходимо избегать избытка щелочи, т.к. гидроксид цинка растворяется в избытке щелочи



Знаете ли Вы?

...что изучением взаимодействия гидроксида цинка с гидроксидами щелочных металлов занимались многие ученые: 1834 г – Лаукс, Боннет, Цандер; 1842 г – французский химик Эдмонд Фреми; немецкие химики: 1899 г – Георг Бредиг; 1907 г – Пауль Пфейфер.

Гидроксид цинка, в отличие от гидроксида алюминия, растворяется в водных растворах аммиака с образованием комплексных соединений:



$$PP = 1,2 \cdot 10^{-17}$$

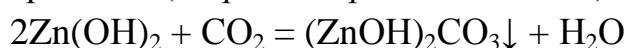
$$K_{уст} = 5,01 \cdot 10^8$$

Смещение равновесия в сторону образования комплексного соединения достигается при увеличении концентрации аммиака.

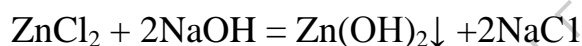
Константы равновесия в процессах с участием комплексных соединений можно оценить с использованием следующих формул:

| | |
|---|---|
| Растворение осадка с образованием комплексного соединения | $K_{равн.} = PP \cdot K_{уст.}$ |
| Разрушение комплексного соединения с образованием осадка | $K_{равн.} = \frac{1}{PP \cdot K_{уст.}}$ |

Гидроксид цинка поглощает углекислый газ из воздуха с образованием осадка основного карбоната (*гидрокарбоната* цинка) белого цвета:



Гидроксид цинка образуется при взаимодействии растворимых солей цинка с недостатком раствора щелочи:

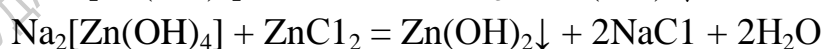
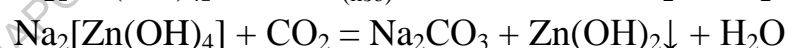
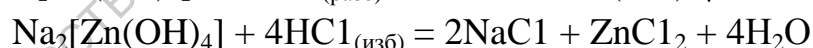
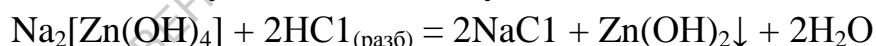


В процессе взаимодействия солей цинка с аммиаком и щелочами, начиная с pH=5, осаждаются гидроксоли, например, $Zn_2(OH)_2SO_4$, которые при увеличении pH переходят в гидроксид $Zn(OH)_2$, с последующим растворением в избытке осадителя с образованием комплексных соединений:

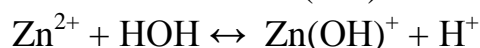
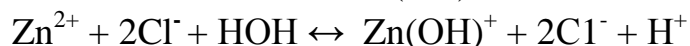
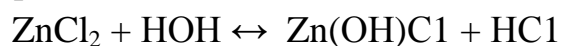


Цинк образует различные соли. Растворимые соли цинка вступают в реакции обмена со щелочами, при избытке щелочи образует гидрококомплекс.

Тетрагидроксицинкат проявляет свойства аналогичные тетрагидроксиалюминату (вспомните тему «Алюминий и его соединения»):

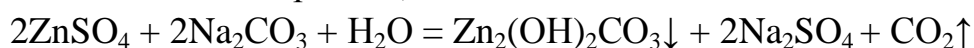


Растворимые соли цинка подвергаются гидролизу по катиону, т.к. образованы слабым основанием (гидролиз протекает в две стадии, на первой стадии происходит образование основных солей):



$$K_f = K(H_2O) / K^2 Zn(OH)_2 = 10^{-14} / 4,9 \cdot 10^{-7} = 2,04 \cdot 10^{-6}$$

Усиление гидролиза наблюдается при взаимодействии растворимых солей цинка с карбонатом натрия (реагирующие растворы солей имеют противоположный тип гидролиза):

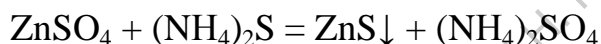


Образование нерастворимых основных карбонатов характерно для свинца, меди, магния, бериллия (т.е. для слабых гидроксидов основного характера).

Малорастворимые соли цинка

| Соединение | ПР | Соединение | ПР |
|-------------------------------------|-----------------------|---|------------------------|
| Zn(CN) ₂ | 2,6·10 ⁻¹³ | ZnCO ₃ | 1,45·10 ⁻¹¹ |
| ZnF ₂ | 8,7·10 ⁻²² | Zn ₃ (PO ₄) ₂ | 9,1·10 ⁻³³ |
| Zn(OH) ₂ | 1,2·10 ⁻¹⁷ | ZnC ₂ O ₄ | 2,75·10 ⁻⁸ |
| Zn ₂ Fe(CN) ₆ | 2,1·10 ⁻¹⁶ | ZnS | 1,6·10 ⁻²⁴ |

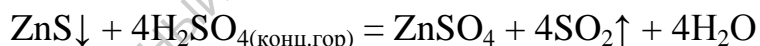
Сульфид цинка в виде белого аморфного осадка, легко образующего коллоидные растворы, формируется в процессе действия сероводорода или сульфида аммония на нейтральные растворы солей цинка:



Свежеосажденный сульфид цинка растворяется в сильных минеральных кислотах, но не растворяется в растворах щелочей, аммиака, сульфидов щелочных металлов.

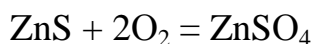


После отстаивания (процесс старения) свежеосажденный осадок ZnS кристаллизуется и это приводит к уменьшению химической активности, т.е. к уменьшению растворимости в кислотах - неокислителях. Такие осадки растворяют в кислотах - окислителях:



Данные процессы подтверждают проявление *восстановительных* свойств за счет наличия в составе вещества атома серы в минимальной степени окисления -2.

При хранении во влажном воздухе во времени наблюдается окисление сульфидов до сульфата:



Знаете ли Вы?

... что одни из самых известных белых пигментов является смесь веществ сульфида цинка и сульфата бария, название которой – *литопон*. Указанный пигмент получают при взаимодействии сульфата цинка с сульфидом бария:



Фторид цинка ZnF_2 получают по реакциям ионного обмена:



Фторид цинка – материал для лазеров, компонент люминофоров, глазурей, эмалей, специальных стекол, консервант для древесины, протрава при крашении.

Бромид цинка применяют в органическом синтезе; компонент стекла для ИК-оптики; наполнитель радиационных экранов.

Иодид цинка – катализатор в органическом синтезе; реагент в аналитической химии; антисептик в медицине.

Знаете ли Вы?

...что взаимодействие иодида цинка с иодоводородом немецкие химики Гильдебран и Бауэр в 1916 г.

Хлорид цинка – антисептик для древесины; при изготовлении пергамента; протрава при крашении; для очистки поверхности металлов перед пайкой; компонент электролита для гальванических покрытий.

Знаете ли Вы?

*...что в качестве пигмента широко применяют соединения цинка, называемые **цинковые кроны**: $4\text{ZnO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $4\text{ZnO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Они частично растворимы в воде; их растворимость увеличивается с повышением температуры; в кислотах растворяются легко и полностью.*

Знаете ли Вы?

...что для качественного обнаружения катионов цинка используют вещество, известное как «ринманова зелень» - соединение зеленого цвета

CoZnO₂, которое образуется при прокаливании фильтровальной бумаги, смоченной солями нитратов цинка и кобальта:



Суммарное уравнение реакции, отражающее данный процесс:



Знаете ли Вы?

...что для обнаружения катионов цинка применяют реакцию образования гексацианоферрата (II) калия-цинка:



Полученное вещество нерастворимо в соляной кислоте, но растворимо в щелочи.

Проверь себя

Что можно наблюдать, если очищенный от оксидной пленки цинк поместить в раствор хлорида цинка? Составьте уравнения химических реакций в молекулярной и ионных формах. В растворах каких солей можно растворить металлический цинк?

3. Биологическая роль цинка и его соединений

Цинк входит в состав около 80 ферментов, участвует в многочисленных реакциях обмена веществ. Цинк, содержащийся в растительной пище, менее доступен для организма человека, поскольку фитин растений и овощей связывает цинк в труднорастворимые соединения. Более доступным является пища животного происхождения – цинк усваивается на 40%. Больше всего цинка содержится в мышцах (до 65%), в костях до 20%, печени и крови (эритроциты до 70% содержания в крови). Цинк не проявляет переменной степени окисления, вероятно, именно этим обусловлено его участие во многих биохимических процессах гидролиза в организме человека. Цинк необходим для полового созревания животных и человека и воспроизведения ими потомства. Цинк является компонентом структуры и

регулятором активности ферментных систем. Необходим для работы гипофиза, поджелудочной, предстательной, семенных желез; нормализует жировой обмен; участвует в кроветворении; увеличивает продолжительность действия инсулина. Суточная потребность для человека 10-15 мг; при его избыточном поступлении происходит угнетение обмена веществ за счет снижения окислительно-восстановительных процессов.

4.Токсичность соединений цинка

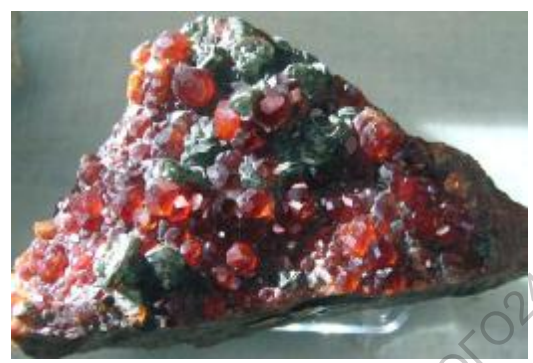
Токсичное действие ионов цинка обусловлено их способностью взаимодействовать с сульфгидрильными SH-группами с образованием малорастворимых комплексов. При недостатке цинка в организме наблюдается замедление роста, проявление полового инфантилизма у подростков, нарушение вкуса и обоняния. Суточная потребность – 20-25 мг.

Запрещено приготовление и хранение пищевых продуктов в оцинкованной посуде. Признаками интоксикации являются тошнота, рвота, боль в животе, диарея. *ПДК цинка в питьевой воде – 5 мг/л; для водоемов рыбохозяйственного назначения – 0,01 мг/л.*

При работе с металлическим цинком рабочие испытывают раздражение, бессонницу, снижение памяти, повышенную заболеваемость верхних дыхательных путей. Токсичность цинка объясняется каталитическим эффектом. Попадание в организм частиц оксида цинка вызывает заболевание «литейная лихорадка», которая протекает по типу инфекционного катара верхних дыхательных путей. Люди, перенесшие это заболевание, склонны к малокровию, повышению билирубина в крови, понижению секреторной функции желудка. *ПДК для оксида цинка в рабочей зоне 0,5 мг/м³.*

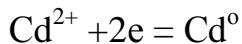
5. Кадмий и его соединения

Кадмий – серебристо-белый, мягкий, пластичный, низкоплавкий металл. Открыт в 1817 году. Основной минерал гринокит – сульфид кадмия CdS, интенсивность окраски которого зависит от наличия примесей:

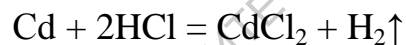


Кроме того, кадмий и цинк обычно содержатся в полиметаллических рудах и являются спутниками свинца и меди.

Мировое производство кадмия составляет десятки тысяч тонн в год. На воздухе покрывается устойчивой оксидной пленкой. Близость химических свойств цинка и кадмия обусловлена близкими значениями электроотрицательности. Кадмий проявляет большую химическую устойчивость по сравнению с цинком. Кадмий медленно реагирует с разбавленными кислотами (HCl, H₂SO₄), т.к. в ряду напряжений металлов находится до водорода:



$$E^0 = -0,404 \text{ В}$$



Восстановительные свойства металлического кадмия отличаются от восстановительных свойств цинка и других металлов d-элементов, изученных ранее. На это указывают величины стандартных потенциалов (В):

| | | | | | | | | |
|------------------|------------------------|------------------|------------------|------------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| Mn | Zn | Cr | Fe | Cd | Co | Ni | Cu | Ag |
| -1,18 | -0,76 | -0,91 | -0,44 | -0,404 | -0,28 | -0,25 | 0,34 | 0,80 |
| Mn ²⁺ | Zn²⁺ | Cr ²⁺ | Fe ²⁺ | Cd²⁺ | Co ²⁺ | Ni ²⁺ | Cu ²⁺ | Ag ⁺ |

У кадмия восстановительные свойства выражены в меньшей степени, чем у марганца, цинка, хрома, железа, но в большей степени, чем у кобальта, никеля, меди и серебра. Химические свойства кадмия и его соединений зависят от величин стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:

| Полуреакция | Потенциал, В |
|--|--------------|
| $\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$ | -0,404 |
| $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} + 2e = \text{Cd} + 4\text{CN}^-$ | -1,028 |
| $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2e = \text{Cd} + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ | -0,597 |
| $\text{CdS} + 2e = \text{Cd} + \text{S}^{2-}$ | -1,208 |

Кадмий достаточно легко растворяется в концентрированной азотной кислоте:



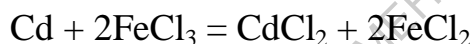
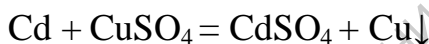
и в разбавленной азотной кислоте:



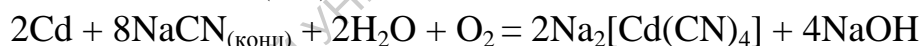
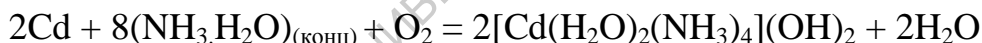
но не взаимодействует с растворами сильных оснований.

Кадмий более подвижен в кислых средах. При выветривании горных пород кадмий легко переходит в раствор, где присутствует в виде аквакатионов или других комплексных ионов. Наибольшей подвижностью соединения кадмия обладают при pH от 4,5 до 5,5. При понижении кислотности растворимость уменьшается, а при повышении pH до 7,5 его подвижность определяется растворимостью карбоната CdCO_3 .

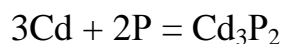
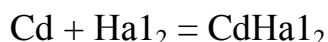
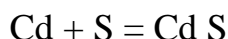
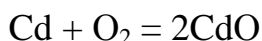
Кадмий взаимодействует с растворами солей менее активных металлов, проявляя восстановительные свойства:



Восстановительные свойства кадмия возрастают за счет процесса *комплексообразования*, поэтому его можно перевести в раствор при взаимодействии с растворами, содержащими *лиганды* в присутствии *окислителя*:

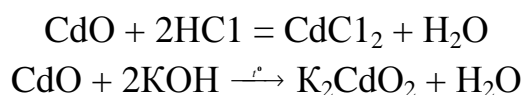


При нагревании взаимодействует с кислородом, галогенами, серой и другими неметаллами:

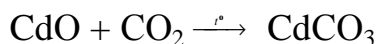


В процессе гидрометаллургического *получения* цинка растворы, содержащие наряду с сульфатом цинка примеси сульфатов кадмия CdSO_4 и меди CuSO_4 , обрабатывают цинковой пылью и получают меднокадмиевый кек (смесь металлических кадмия и меди). Полученный твердый остаток обрабатывают раствором серной кислоты и выделяют кадмий из раствора электролизом. Кадмий высокой степени чистоты получают вакуумной дистилляцией.

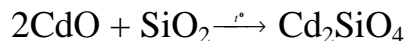
Оксид кадмия CdO – образуется при сжигании на воздухе, *коричневый*, не растворяется в воде, в растворах щелочей и аммиака. Проявляет слабые амфотерные свойства: растворяется в кислотах и реагирует со щелочами при сплавлении:



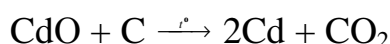
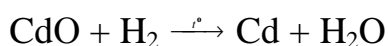
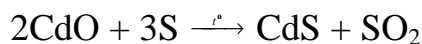
Основные свойства проявляются при нагревании с углекислым газом:



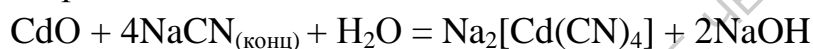
диоксидом кремния:



Проявляет свойства *окислителя* (при нагревании):



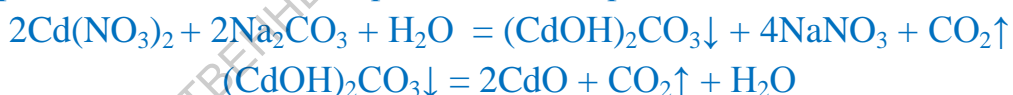
Способность к *образованию комплексов* обуславливает растворимость оксида в растворах, содержащих *лиганды*:



В зависимости от «термической предыстории» оксид кадмия может иметь различную окраску: *зеленовато-желтую, коричневую или красную или почти черную*.

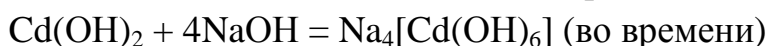
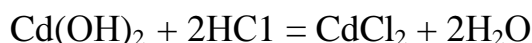
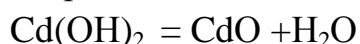
Знаете ли Вы?

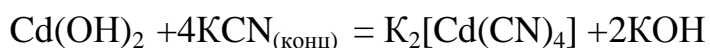
...что в лабораторных условиях оксид кадмия можно получить при прокаливании основного карбоната, полученного при взаимодействии растворимой соли кадмия с карбонатом натрия.



Оксид кадмия CdO используется в качестве катализатора реакций гидрогенизации и дегидрогенизации; в производстве декоративных стекол и эмали.

Гидроксид кадмия Cd(OH)₂ - практически не растворяется в воде (P_р = 4,3·10⁻¹⁵), растворимость в воде 1,0·10⁻⁵ моль/л; разлагается при нагревании, проявляет слабые амфотерные свойства (гораздо слабее, чем у гидроксида цинка), способность к образованию комплексов обуславливает растворимость в водных растворах аммиака и цианидов:



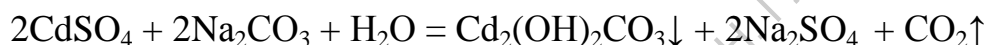


Соли кадмия. К растворимым солям кадмия относятся галогениды CdHal_2 , нитрат $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, сульфат CdSO_4 . Их растворы имеют слабокислую среду за счет процесса гидролиза по катиону. Соли кадмия подвергаются гидролизу в меньшей степени, чем соли цинка т.к. гидроксид кадмия проявляет более сильные основные свойства, чем гидроксид цинка.

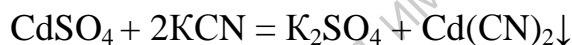
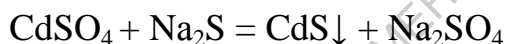


$$K_r = K(\text{H}_2\text{O}) / K^2(\text{Cd}(\text{OH})_2) = 10^{-14} / 10^{-3} = 10^{-11}$$

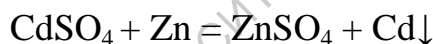
Взаимное усиление гидролиза наблюдается при взаимодействии с раствором карбоната натрия с образованием основного карбоната, нерастворимого в воде:



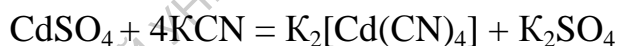
Растворы солей вступают в реакции обмена с образованием осадков:



Более активные металлы вытесняют кадмий из его солей:



При избытке цианидов и раствора аммиака образуются комплексные соединения:



Проверь себя

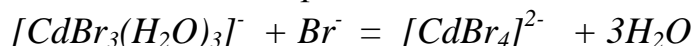
По методу валентных связей определите тип гибридизации орбиталей центрального атома в комплексе $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Укажите геометрическую форму и магнитные свойства комплексной частицы. Обладает ли раствор данной соли окраской?

Устойчивость комплексов характеризуется константами образования; константы образования отражают прочность связывания лигандов по сравнению с прочностью связывания H_2O как лиганда.

Ступенчатые константы образования обычно располагаются в порядке $K_n > K_{n+1}$; отклонения от этого порядка означают существенное изменение в структуре комплекса.

Пример: при образовании комплексов кадмия с бромид-ионами последовательные константы образования следующие: $\lg K_1 = 1,56$; $\lg K_2 = 2,54$; $\lg K_3 = 0,06$; $\lg K_4 = 0,37$.

Решение: для объяснения, почему K_4 больше K_3 нужно учитывать, что аквакомплексы обычно являются шестикоординационными, а галогенидные комплексы ионов металлов +2, как правило, тетраэдрические. Аномалия предполагает значительное изменение структуры комплекса. Взаимодействие комплекса, содержащего три лиганда бромид-иона, с четвертым бромид-ионом можно отразить:

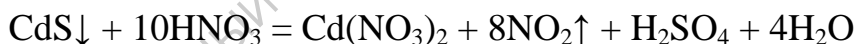


Эта реакция протекает благоприятно, так как происходит высвобождение трех молекул воды из координационной сферы комплекса. В результате константа образования увеличивается.

Водные растворы солей кадмия подвергаются электролизу с образованием на катоде металлического кадмия.

Практически нерастворимы в воде карбонат кадмия CdCO_3 ($\text{ПР} = 2,5 \cdot 10^{-14}$), оксалат кадмия CdC_2O_4 ($\text{ПР} = 1,5 \cdot 10^{-8}$) и сульфид кадмия CdS ($\text{ПР} = 6,5 \cdot 10^{-28}$).

На сульфид кадмия CdS разбавленные кислоты – неокислители не действуют, он растворяется только в концентрированных кислотах. Сульфид кадмия растворяется в азотной кислоте и при этом проявляются восстановительные свойства, обусловленные сульфид-ионом:



Знаете ли Вы?

... что гексацианоферрат (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ используют для обнаружения ионов кадмия:



Образующийся осадок растворяется в кислотах.

6. Токсичность соединений кадмия

Для человека и животных кадмий – кумулятивный яд; попав в организм, он выводится из него чрезвычайно медленно. Кадмий локализуется на 30% в почках, остальное в печени, легких и поджелудочной железе. Хроническое отравление кадмием вызывает разрушение печени и почек, приводит к ломкости костей. Катион кадмия обладает большей подвижностью в кислых

средах, где присутствует в виде аквакомплексов. Близость ионных радиусов кадмия и кальция приводит к замещению ионов кальция на ионы кадмия, что уменьшает прочность костей организма. SH- группы присутствуют в составе более 100 ферментов. Их активность подавляется за счет комплексообразования с ионами тяжелых металлов. Цинк и кадмий действуют *аддитивно*, происходит суммирование негативного действия токсикантов.

В организм человека кадмий поступает с пищей и водой. Источником загрязнения окружающей среды соединениями кадмия являются свинцово-цинковые рудники, предприятия цветной металлургии, орошение полей сточными водами. Кадмий может замещать цинк в некоторых важных биохимических процессах в организме человека и нарушать протекание этих процессов. Опасность представляют любые химические формы кадмия. У кадмия велико время удержания: из организма выводится в сутки лишь около 0,1% от полученной дозы.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) ионов кадмия в питьевой воде равна 0,01 мг/л.

Знаете ли Вы?

...что в одной сигарете содержится около $2 \cdot 10^{-9}$ г кадмия. Курильщики дополнительно получают кадмий дополнительно около 1-4 мкг ежедневно.

Знаете ли Вы?

... что дополнительным источником поступления кадмия в организм является курение. Одна сигарета содержит 1-2 мкг кадмия, и сигаретные фильтры не задерживают кадмий. Кадмий относится к канцерогенным веществам. В России количество кадмия, выбрасываемого в воздушный бассейн, составляет 5,0-6,1 тонн/год и при сжигании топлива – угля и нефти – в воздух поступает дополнительно примерно 10 тонн кадмия.

Знаете ли Вы?

...что концентрация ионов цинка и кадмия в природных водах имеет сезонное и вертикальное распределение: летом концентрация ионов цинка и кадмия на 2-3 порядка выше, чем в зимние месяцы. В илистых осадках стоячих водоемов концентрация намного выше, чем в проточной воде.

Знаете ли Вы?

... что сплавы кадмия известны своей легкоплавкостью. Сплав Вуда, состоящий из 50% висмута, 25% свинца, 12,5% кадмия 12,5% олова) имеет температуру плавления 75°C. Это используется в эффектном опыте «растворения ложки» в кипятке. В стеклянный термостойкий стакан с горячей водой опускают ложку, изготовленную из сплава Вуда, и наблюдают ее растворение.

7. Ртуть и ее соединения

Ртуть - название ртути «гидраргирум» происходит от греческого «гидро» (жидкость) и «аргерееос» (серебро), т.е. в переводе ртуть – это «жидкое серебро». Ртуть использовали в Средиземноморье уже за 500 лет до н.э. При комнатной температуре единственный металл, находящийся в жидком состоянии (температура плавления = -38,87°C). Кристаллы твердой ртути и ее пары бесцветны. Ртуть обладает очень высокой летучестью при комнатной температуре (в 1 м³ воздуха, насыщенного парами ртути при 25°C, содержится 20 мг ртути). Ртуть образует сплавы (амальгамы) со многими металлами.

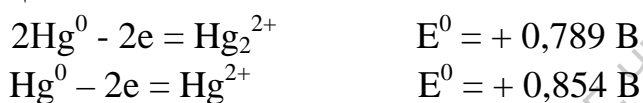
Знаете ли Вы?

...что амальгамы – это сплавы (жидкие или твердые) металлов с ртутью. Второй компонент амальгамы находится в мелкодисперсном состоянии без оксидной пленки и поэтому проявляет высокую химическую активность. Амальгамы щелочных металлов и цинка используются химиками в качестве восстановителей. Железо не образует амальгамы. Поэтому ртуть перевозят в стальных сосудах.

К особенностям химии ртути относится существование ртути (I) в виде катиона диртуты (2+), точнее, катиона, в котором два атома ртути соединены чисто ковалентной связью Hg – Hg. В водном растворе этот катион подвергается *дисмутации*:



и находится в равновесии с металлической ртутью и катионом ртути Hg²⁺. Поэтому соли ртути (I) всегда содержат некоторое количество ртути (II). Термодинамическая вероятность реализации в соединениях ртути степени окисления +2 и +1 примерно одинакова; на это указывают величины стандартных потенциалов:



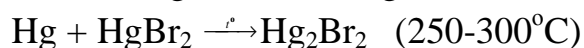
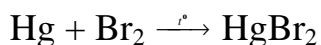
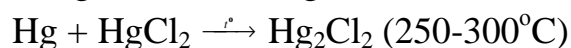
Восстановительные свойства ртути выражены в наименьшей степени для рассматриваемых металлов:

| | | | | | | | | |
|------------------------|------------------|------------------|------------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------------|
| Zn | Cr | Fe | Cd | Co | Ni | Cu | Ag | Hg |
| - 0,76 | - 0,91 | - 0,44 | - 0,404 | - 0,28 | - 0,25 | 0,34 | 0,80 | 0,854 |
| Zn²⁺ | Cr ²⁺ | Fe ²⁺ | Cd²⁺ | Co ²⁺ | Ni ²⁺ | Cu ²⁺ | Ag ⁺ | Hg²⁺ |

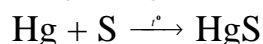
Ртуть располагается в ряду напряжений металлов после водорода. Ртуть не взаимодействует с разбавленными растворами хлороводородной кислоты и серной кислоты с выделением водорода.

В химическом отношении ртуть инертное вещество. Она не взаимодействует с водородом, азотом, фосфором, углеродом, кремнием и бором.

Ртуть взаимодействует с галогенами с образованием галогенидов:



и серой:

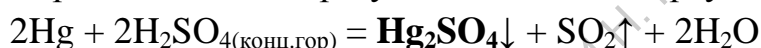




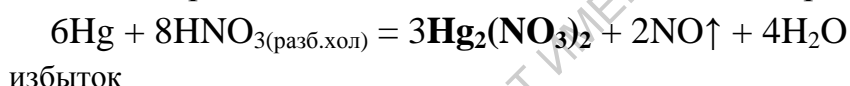
Наиболее распространенный природный минерал ртути – киноварь HgS .

В растворимые соединения ртуть переводится под действием *кислот-окислителей*: азотной и серной (концентрированной):

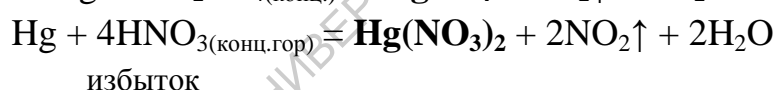
При недостатке серной кислоты образуются соединения ртути (+1)



и при взаимодействии разбавленной азотной кислоты без нагревания:



В остальных случаях образуются соединения ртути (+2):



Знаете ли Вы?

...что об особенностях взаимодействия ртути с азотной кислотой сообщил в 1848 г. французский химик Шарль Фредерик Жерар.

Знаете ли Вы?

...что, динитрат диртуты $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ хорошо растворим в воде и является сильным электролитом, причем при диссоциации не происходит разрыва связи $\text{Hg} - \text{Hg}$:



При незначительном нагревании ртуть растворяется в «царской водке»:



Знаете ли Вы?

...что с древних времен ртуть широко использовали для приготовления ртутно-золотой амальгамы. Основой метода «огневого золочения» (древняя техника золочения) является ртутно-золотая амальгама, которую готовили из 8 частей ртути и 1 части чистого золота при нагревании. «Огневое золочение» использовали для позолоты листов металлов для кровельных работ, декоративных блюд, металлической пластики. По внешним признакам отличить позолоченные изделия от золотых не представляется возможным. Для золочения деревянной резьбы «огневое золочение» не применимо, т.к. при «огневом золочении» амальгаму наносили на металлическое изделие и нагревали дл полного выпаривания ртути.

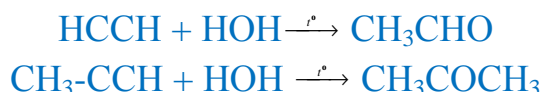
Методом «огневого золочения» создано покрытие на куполах Успенского собора Московского Кремля, куполах Исаакиевского собора, на шпиле колокольни Петропавловского собора.

«Огневое золочение» является наиболее прочным покрытием, хорошей защитой от процессов коррозии, позволяющая золоту даже при нынешней экологии больших городов и «кислотных дождях» сохранять свои качества. Купол Исаакиевского собора является самым большим позолоченным куполом в мире. На него израсходовано 100 кг золота. Работы по золочению купола проводись с 1835 по 1843 год, отравление парами ртути получили и скончались 60 мастеров. Полагают, что при золочении деталей интерьера собора от ртутного отравления погибли от 60 до 120 человек.



Знаете ли Вы?

... что сульфат ртути HgSO_4 применяют в качестве катализатора в реакции Кучерова в органическом синтезе при получении из алкинов ацетальдегида и кетонов:



Химические свойства ртути и ее соединений определяются величинами стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:

| Полуреакция | Потенциал, В |
|--|--------------|
| $2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Hg}_2^{2+}$ | 0,908 |
| $[\text{HgBr}_4]^{2-} + 2\text{e} = \text{Hg} + 4\text{Br}^-$ | 0,223 |
| $\text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Br}^-$ | 0,142 |
| $[\text{Hg}(\text{CN})_4]_2 + 2\text{e} = \text{Hg} + 4\text{CN}^-$ | -0,370 |
| $\text{Hg}_2\text{CO}_3 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + \text{CO}_3^{2-}$ | 0,306 |
| $2\text{HgCl}_2 + 2\text{e} = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Cl}^-$ | 0,657 |
| $[\text{HgCl}_4]^{2-} + 2\text{e} = \text{Hg} + 4\text{Cl}^-$ | 0,438 |
| $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$ | 0,268 |
| $[\text{HgI}_4]^{2-} + 2\text{e} = \text{Hg} + 4\text{I}^-$ | -0,038 |
| $\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{I}^-$ | -0,041 |
| $\text{HgS} + 2\text{e} = \text{Hg} + \text{S}^{2-}$ | -0,692 |

Процесс комплексообразования влияет на восстановительные свойства ртути, это видно из величин стандартных потенциалов:

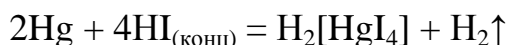
Чем сильнее лиганд, образующий комплекс, тем меньше алгебраическая величина стандартного потенциала.

Если не учитывать способность ртути к комплексообразованию, то металлическая ртуть не должна растворяться в иодоводородной кислоте, т.к.



ЭДС реакции $0,0 - 0,854 = - 0,854 \text{ В} < 0$, реакция самопроизвольно не протекает в стандартных условиях.

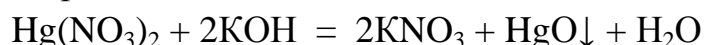
За счет способности к комплексообразованию ртуть растворяется в концентрированной иодоводородной кислоте (или бромоводородной):



Стандартный потенциал $E^\circ ([\text{HgI}_4]^{2-}/\text{Hg}) = -0,03 \text{ В}$, а $E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ В}$;

выделение водорода возможно, так как разность потенциалов окислителя и восстановителя больше нуля, а в случае использования концентрированной иодоводородной кислоты ЭДС реакции увеличивается еще больше.

Термическая устойчивость гидроксидов изучаемых металлов понижается в данном ряду, и гидроксид ртути разлагается в момент его осаждения из растворов:



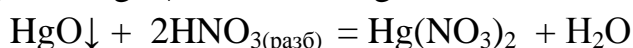
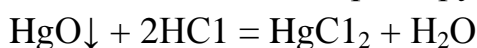
Знаете ли Вы?

...что катионы ртути (2+) в щелочной среде подвергаются *дисмутации* с выделением металлической ртути и оксида HgO:



Оксид ртути (I) и гидроксид ртути (I) неизвестны.

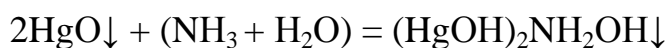
Оксид ртути HgO - *ярко-красный* или *желтый*. Различие в цвете зависит от размера частиц. Термически неустойчив. Не взаимодействует с водой. Проявляет слабые основные свойства, реагирует с кислотами:



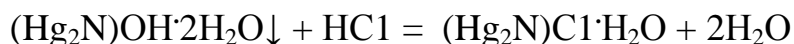
Знаете ли Вы?

...что при разложении оксида ртути HgO англичанином Дж. Пристли был открыт кислород: $2\text{HgO} = 2\text{Hg} + \text{O}_2\uparrow$

При обработке оксида ртути HgO водным раствором аммиака образуется желтый осадок (основание Миллона):



или $(\text{Hg}_2\text{N})\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\downarrow$. Это соединение содержит ион $(\text{Hg}_2\text{N})^+$, который можно рассматривать как ион аммония $(\text{NH}_4)^+$, в котором 4 атома водорода Н заменены 2 атомами ртути Hg. Молекулы воды располагаются в пустотах кристаллической решетки вещества $(\text{Hg}_2\text{N})\text{OH}$. Основание Миллона реагирует с кислотами, и при этом гидроксид-ион OH^- замещается на кислотный анион одноосновной кислоты:



При этом образуются соли основания Миллона, для которых общая формула имеет вид: $(\text{Hg}_2\text{N})\text{X}\cdot \text{H}_2\text{O}$, где X – нитрат-ион NO_3^- , перхлорат-ион ClO_4^- , бромид-ион Br^- , иодид-ион I^- и др. При взаимодействии водного раствора аммиака с *сулемой* HgCl_2 или *каломелью* Hg_2Cl_2 образуется белый осадок амидохлорида ртути:



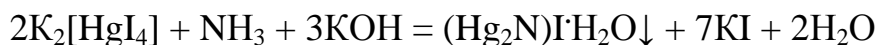
Наблюдается процесс *диспропорционирования* и образование свободной ртути в виде мельчайших капелек черного цвета:



Знаете ли Вы?

... что $(\text{Hg}_2\text{N})\text{NO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ – моногидрат нитрата нитридодинртути – такие производные называли «соединениями Миллона». Изучением этих соединений занимались французские химики Антуан Франсуа Фуркруа в 1792 г; Огюст Никола Эжен Миллин в 1847 г.

Комплексная соль ртути (II) $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, которая образуется при растворении иодида ртути в избытке иодида калия, используется для качественного обнаружения аммиака (катиона аммония) и называется *реактив Неслера*:

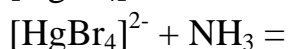
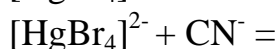
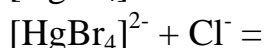
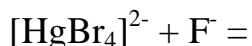


Признак реакции – образование *бурого* осадка иодида Миллона. Константа устойчивости иодидного комплекса $[\text{HgI}_4]^{2-}$ велика и составляет величину, равную 10^{30} .

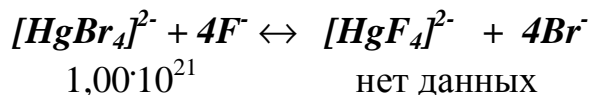
Комплексообразование характерно для ртути (+2) и подход к изучению этих соединений основан на процессах равновесия в растворах .

Пример. Возможны ли реакции замещения лигандов в растворах следующих

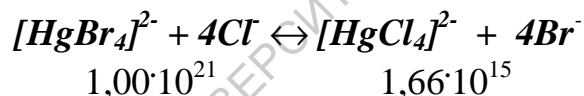
КОМПЛЕКСОВ:



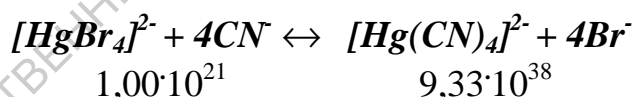
Решение: реакция замещения лигандов протекает в сторону продуктов в том случае, если образуется более устойчивое комплексное соединение. Для этого необходимо привести формулы и величины констант устойчивости соответствующих комплексов:



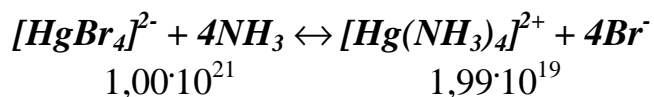
Спектрохимический ряд лигандов дает информацию о силе лигандов, и соответственно, фторид-ион является более сильным лигандом по сравнению с бромид-ионом. Следовательно, константа устойчивости комплекса $[\text{HgF}_4]^{2-}$ должна быть больше константы устойчивости $[\text{HgBr}_4]^{2-}$; равновесие в растворе должно быть смещено в сторону образования более прочного комплекса - слабого электролита; в сторону прямой реакции.



Равновесие реакции смещено влево, в сторону образования более слабого электролита; в сторону исходных веществ.



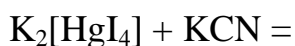
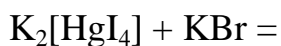
Равновесие реакции смещено вправо, в сторону образования более слабого электролита, продукта реакции.



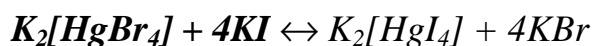
Равновесие реакции незначительно смещено влево, в сторону образования более слабого электролита, исходного комплекса.

Пример. Определите, в каких случаях произойдет взаимодействие между растворами электролитов, напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде; рассчитайте величины констант равновесия в каждом случае.





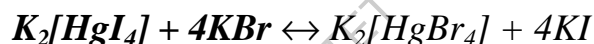
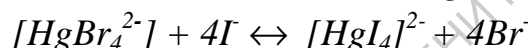
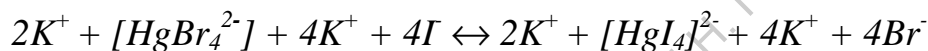
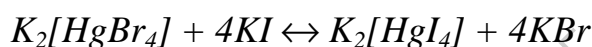
Решение: запишем уравнения химических реакций и, используя величины констант устойчивости комплексных ионов, определим смещение равновесия. Рассчитаем величины констант равновесия в каждом случае.



Выпишем справочные данные о константах устойчивости комплексов:

$$K_{уст}([HgBr_4]^{2-}) = 1,00 \cdot 10^{21} \quad K_{уст}([HgI_4]^{2-}) = 6,76 \cdot 10^{29}$$

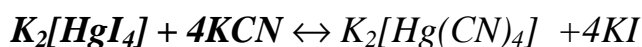
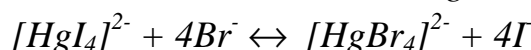
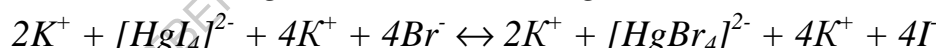
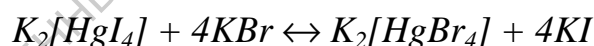
Равновесие смещено в сторону образования более слабого электролита, вправо, в сторону продуктов реакции. $K_{равн} = K_{уст}([HgI_4]^{2-}) / K_{уст}([HgBr_4]^{2-}) = 6,76 \cdot 10^{29} / 1,00 \cdot 10^{21} = 6,76 \cdot 10^8 > 1$



Выпишем справочные данные о константах устойчивости комплексов:

$$K_{уст}([HgI_4]^{2-}) = 6,76 \cdot 10^{29}; \quad K_{уст}([HgBr_4]^{2-}) = 1,00 \cdot 10^{21}$$

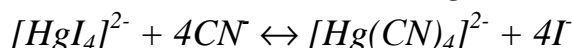
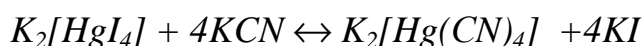
Равновесие смещено влево, в сторону обратной реакции – образования более прочного соединения. $K_{равн} = K_{уст}([HgBr_4]^{2-}) / K_{уст}([HgI_4]^{2-}) = 1,00 \cdot 10^{21} / 6,76 \cdot 10^{29} = 1,48 \cdot 10^{-7} < 1$



Выпишем справочные данные о константах устойчивости комплексов:

$$K_{уст}([HgI_4]^{2-}) = 6,76 \cdot 10^{29}; \quad K_{уст}([Hg(CN)_4]^{2-}) = 9,33 \cdot 10^{38}$$

Равновесие смещено в сторону образования более прочного комплексного соединения - цианидного комплекса. $K_{равн} = K_{уст}([Hg(CN)_4]^{2-}) / K_{уст}([HgI_4]^{2-}) = 9,33 \cdot 10^{38} / 6,76 \cdot 10^{29} = 1,38 \cdot 10^9 > 1$



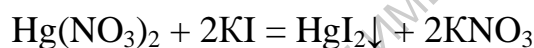
Проверь себя

Будет ли происходить взаимодействие между указанными веществами $K_2[Cu(CN)_4] + Hg(NO_3)_2 = ?$ Дайте обоснованный ответ.

Знаете ли Вы?

...что взаимодействие иодида ртути с иодидом калия исследовал немецкий химик в 1831 г. Генрих Розе;

Иодид ртути HgI_2 (ярко-красный осадок) образуется при введении иодида калия KI в раствор соли ртути, например $Hg(NO_3)_2$:



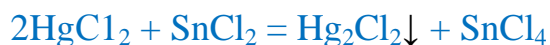
Знаете ли Вы?

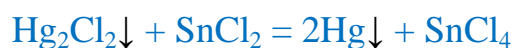
...что иодиды ртути изучал французский химик Пьер Эжен Марселен Берто в период 1856-1878гг.

Дигалогениды ртути (за исключением дифторида) ковалентные соединения. Состоят из линейных молекул $\Gamma - Hg - \Gamma$. В ряду соединений $HgCl_2 - HgBr_2 - HgI_2$ растворимость соединений резко уменьшается. Гораздо лучше эти вещества растворяются в органических растворителях.

Знаете ли Вы?

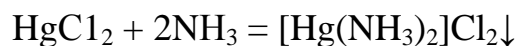
...что $HgCl_2$ в растворе находится в молекулярной форме, не подвергается гидролизу и практически не проводит электрический ток. Данное соединение легко восстанавливается: сначала образуется Hg_2^{2+} , а затем Hg^0 :





Взаимодействие хлорида ртути (II) HgCl_2 с раствором аммиака имеет свои особенности:

- в **присутствии** в реагирующей смеси значительного количества хлорида аммония NH_4Cl осаждается соединение, которое имеет тривиальное название «плавкий белый преципитат»:

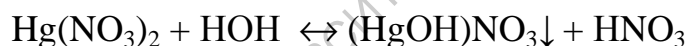


Данное соединение представляет собой обычный аммиачный комплекс, полагают, что происходит реализация донорно-акцепторной связи между атомом азота и ртути: $\text{H}_3\text{N} - \text{Hg} - \text{NH}_3$.

- в **отсутствии** хлорида аммония образуется *амидное* соединение «неплавкий белый преципитат»:



Катион ртути (II) образуется в водном растворе в результате диссоциации только в случае перхлората $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ и нитрата $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Катионы ртути при этом подвергаются гидролизу с образованием основной соли:



Для подавления гидролиза при приготовлении водных растворов солей ртути (II) применяют добавление раствора кислоты.



Проверь себя

В лаборатории имеются без этикеток банки с сульфидами цинка, кадмия и ртути. Можно ли, не прибегая к химическим реагентам, сразу же указать, какое вещество находится в каждой склянке? С помощью каких химических процессов можно подтвердить ваше предположение?

Почему хлорид ртути HgCl_2 значительно лучше растворим в бензоле, чем хлорид цинка ZnCl_2 ?

Хромат ртути (II) малорастворим, а дихромат хорошо растворим в воде. Какое вещество выпадает в осадок при взаимодействии нитрата ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ с хроматом и дихроматом калия? Напишите соответствующие уравнения химических реакций.

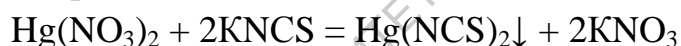
Предложите способы обнаружения и разделения катионов цинка (II) и кадмия (II) при их одновременном присутствии в водном растворе. Ответ сопроводите уравнениями реакций.

В лаборатории оказались без этикеток склянки с KOH, Zn(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂ и Hg(NO₃)₂. Предложите способ идентификации этих веществ при условии, что, кроме этих реактивов, в вашем распоряжении имеется только вода.

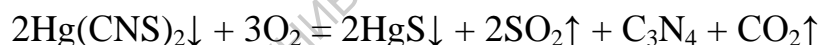
Знаете ли Вы?

... что *гремучая ртуть* – это термически неустойчивый роданид ртути Hg(CNS)₂. Впервые это вещество было получено в 1821 г. шведским химиком Берцелиусом Й.Я.

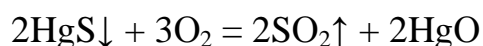
Вещество Hg(CNS)₂ получают по реакции обмена растворимой соли ртути с растворимым роданидом калия:



Высушенный осадок роданида ртути при нагревании разлагается с выделением большого количества газообразных веществ:



Визуальным признаком происходящего химического процесса является разбухание и движение по поверхности твердых образцов вещества, из каждого кусочка вещества при горении «выползает» желто-коричневая пористая масса, которая изгибается причудливым образом; при этом по ней пробегают синеватые огоньки, что напоминает ползущих змей - «фараоновы змеи». Образующийся сульфид ртути может взаимодействовать с кислородом воздуха:



Процесс начинается при температуре выше 250°C.

Разложение оксида ртути происходит при более высокой температуре (450-500°C)

$$2\text{HgO} = \text{O}_2 + 2\text{Hg}$$

Таким образом, в зависимости от температуры, при которой проводят разложение роданида ртути, могут происходить побочные процессы с образованием токсичных соединений.



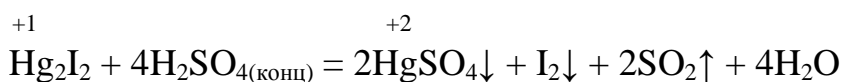
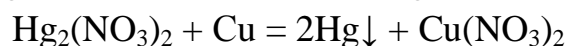
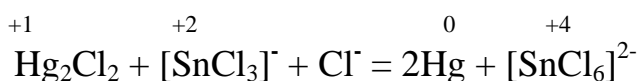
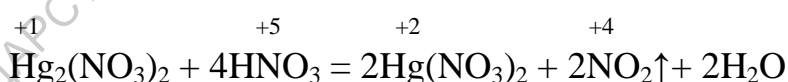
«Неплавкий белый преципитат» - соединение состава $(\text{HgNH}_2)\text{Cl}$ и каломель Hg_2Cl_2 были известны немецкому врачу и алхимику Парацельсу (1493-1541), применявшему эти вещества в лечебных целях, используя антисептические свойства этих веществ.

Процесс *дисмутации* наблюдается при введении в растворы солей диртути (2+) сероводорода: выделяются HgS и Hg , поскольку сульфид Hg_2S неизвестен:



Сульфид ртути HgS встречается в природе в виде минерала *киноварь*, красного цвета. *При осаждении из растворов образуется черная форма; красная форма образуется при высокотемпературном синтезе.* $\text{PP}(\text{HgS}) = 1,4 \cdot 10^{-45}$.

Соединения ртути (I) проявляют и восстановительные, и окислительные свойства:

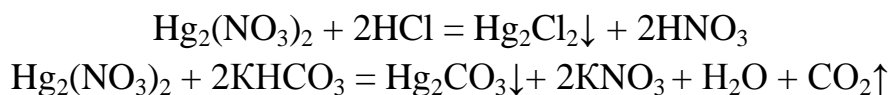


Растворимая соль $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ подвергается гидролизу при разбавлении водой с образованием осадка основной соли:



при добавлении азотной кислоты осадок растворяется (гидролиз подавляется).

Растворимая соль $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ вступает в реакции обмена, если продуктом реакции является осадок:



Диспропорционирование иона Hg_2^{2+} объясняет ограниченное число устойчивых соединений ртути (I), в том числе и комплексных соединений. Известны комплексные соединения ртути (I) только с теми лигандами, которые **не образуют** прочные комплексные соединения с Hg^{2+} , например, с оксалат-, пирофосфат- и триполифосфат-ионами.



Проверь себя

Объясните, почему сульфид кадмия CdS не выпадает в осадок, а сульфид ртути HgS осаждается при насыщении сероводородом кислого раствора, содержащего одновременно ионы кадмия (II) и ртути (II)?



Знаете ли Вы?

...что ионы элементов **подгруппы цинка** проявляют ярко выраженную тенденцию к образованию комплексов, причем устойчивость комплексов с различными лигандами максимальна для Hg . Комплексообразование не характерно для ртути (+1), так как более высокая устойчивость соединений ртути (+2) с этими же лигандами способствует диспропорционированию ртути (+1).

Большая часть комплексных соединений элементов подгруппы цинка относится к числу анионных комплексов: галогенидные, цианидные, роданидные, тиосульфатные, оксалатные и др.

Катионные комплексы образуются с нейтральными лигандами, в частности с аммиаком. В результате образования этих комплексов гидроксиды цинка и кадмия растворяются в водном растворе аммиака.

Весьма своеобразно реагирует с аммиаком ртуть (+2). Из-за очень сильного поляризующего действия Hg^{2+} возникает прочная ковалентная связь $\text{Hg}-\text{N}$, подобная связи $\text{C}-\text{N}$ в органических соединениях.

При взаимодействии галогенидов ртути с аммиаком в водном растворе в зависимости от условий образуются соединения различного состава:

- 1) галогениды диаминртути (II) $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{X}_2$
- 2) галогениды амидортути (II) $[\text{HgNH}_2]\text{X}$
- 3) галогениды иминодиртути (II) $\text{Hg}_2(\text{NH})\text{X}_2$
- 4) галогениды димеркуроаммония $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{X}$.

Пример. Используя приведенные значения стандартных потенциалов

$$E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = 0,85 \text{ В}; \quad E^\circ([\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}/\text{Hg}) = -0,37 \text{ В};$$

$E^\circ([\text{HgCl}_4]^{2-}/\text{Hg}) = 0,38 \text{ В}$; определите константы устойчивости комплексных ионов в растворе. Равновесие каких реакций они характеризуют?

Решение: при комплексообразовании уравнение Нернста имеет вид:

$$E^\circ([\text{HgX}_4]^{2-}/\text{Hg}^0) = E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) - (0,059/n) \lg K_{\text{уст}}([\text{HgX}_4]^{2-})$$

Для реакции: $\text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^- = [\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$

$$\lg K_{\text{уст}} = n(E^\circ_{\text{ox}} - E^\circ_{\text{red}})/0,059 = 2(0,85 + 0,37)/0,059 = 41,36$$

$$K_{\text{уст}} = 2,29 \cdot 10^{41}$$

Для реакции: $\text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^- = [\text{HgCl}_4]^{2-}$

$$\lg K_{\text{уст}} = n(E^\circ_{\text{ox}} - E^\circ_{\text{red}})/0,059 = 2(0,85 - 0,38)/0,059 = 15,93$$

$$K_{\text{уст}} = 8,55 \cdot 10^{15}$$

Полученные величины констант устойчивости $K_{\text{уст}}([\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}) = 2,29 \cdot 10^{41}$ и

$K_{\text{уст}}([\text{HgCl}_4]^{2-}) = 8,55 \cdot 10^{15}$ характеризуют равновесия реакций комплексообразования с участием центрального иона-комплексообразователя и лигандов.

Проверь себя

На основе изученного материала о свойствах ртути и ее соединений предложите качественные реакции на ионы ртути (I) и ионы ртути (II).

8. Токсичность соединений ртути

Источниками ртути служат производства, связанные с обогащением руд, процессы электрохимического получения хлора, ртутные батареи, краски, пестициды и т.д. Ртуть единственный металл, который испаряется при комнатной температуре. Действие ртути всеобъемлюще. Она загрязняет и

почву, и воздух и воду. *Предельно допустимая концентрация катионов ртути в питьевой воде равна 0,005 мг/л.* Соединения ртути (I) не так токсичны, они обладают малой растворимостью, например:

| Вещество | ПР |
|----------------------------|----------------------|
| Hg_2Br_2 | $7,9 \cdot 10^{-23}$ |
| $\text{Hg}_2(\text{CN})_2$ | $5,0 \cdot 10^{-40}$ |
| Hg_2CO_3 | $8,9 \cdot 10^{-17}$ |
| Hg_2CrO_4 | $1,6 \cdot 10^{-9}$ |

Наиболее экологически *неблагополучными* в России (по техногенному загрязнению ртутью) являются следующие провинции: Алтай, Саха, Кемеровская область. Наиболее высокое содержание ртути выявлено в городах Иркутской области – Н.Тагил, Свирске, Усолье-Сибирское, Саянске, а также вблизи завода по выпуску люминесцентных ртутных ламп в г. Саранске. Основным источником ртути для населения, не имеющего с ней производственного контакта, является пища, главным образом рыба и рыбные продукты.

Знаете ли Вы?

.. что одним из широко распространенных источников ртути являются люминесцентные лампы. Одна такая лампа содержит около 150 мг ртути и при нарушении герметичности способна загрязнить ртутью 500 тыс. м³ воздуха на уровне ПДК.

Токсичность вещества зависит от химического состояния элемента, от формы, в которой он присутствует в живой клетке. Для ртути токсичность значительно возрастает в следующем ряду:



Это объясняется тем, что алкилированные формы ртути лучше растворимы в биологических жидкостях организма, чем неорганические, а, следовательно, эффективнее отравляют организм.

Знаете ли Вы?

...что в 60-е годы на побережье залива Минамата (Япония) произошло массовое отравление людей рыбой, за счет сброса ртути, сброшенной заводами по переработке металлических руд. В течение времени произошла биотрансформация соединений ртути в диметилртуть и ее кумулирование в организмах рыб.

Токсичный эффект обнаруживают не отдельные атомы какого-либо элемента, а определенные комбинации разных атомов. В природных условиях относительно безвредное вещество может превратиться в токсичное. Алкилированные формы ртути (и других элементов, например, олова, таллия, свинца, селена, кадмия, мышьяка) могут образоваться в экосистемах биогенно, под действием бактерий.

Для соединений ртути характерно явление биологического накопления (*кумуляции*) в пищевых цепях. В рыбе, например, концентрация соединений ртути может быть значительно выше, чем в воде, из которой она выловлена. И люди, потребляющие такую рыбу, кумулируют в своем организме ртуть в больших концентрациях.

9. Детоксикация ионов тяжелых металлов

Одним из наиболее широко применяемым, доступным и простым методом детоксикации вредных веществ является химический метод.

*Вещества, устраняющие последствия действия ядов на биологические структуры и инактивирующие яды посредством химических реакций, называют **антидотами**.*

Химические методы биотрансформации «вредных» для организма частиц весьма разнообразны:

- обезвреживание токсиканта путем химического взаимодействия с ним, т.е. непосредственного действия на токсичную частицу;
- устранение токсического эффекта путем влияния на ферменты, рецепторы организма, которые управляют физиологическими процессами утилизации токсикантов в организме, т.е. опосредованное воздействие на токсикант.

Вещества, используемые в качестве детоксикантов, позволяют изменить состав, размер, знак заряда, свойства, растворимость токсичной частицы, превратить ее в малотоксичную, купировать ее токсическое действие на

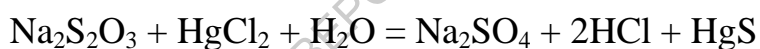
организм, вывести ее из организма.

Из химических методов детоксикации широко используется хелатотерапия, основанная на хелатировании токсичных частиц комплексонатами s-элементов.

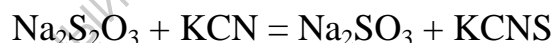
Хелатирующие агенты обеспечивают детоксикацию организма путем их непосредственного взаимодействия с токсикантом, образования связанной, прочной формы, подходящей для транспортировки и выведения из организма.

Таков механизм детоксикации ионов тяжелых металлов тетацином, тримефацином.

Для детоксикации используются и реакции осаждения. Простейшим противоядием ионов бария, стронция является водный раствор сульфата натрия. Окислительно-восстановительные реакции также применяют для детоксикации. С солями тяжелых металлов тиосульфат натрия дает плохо растворимые сульфиды, и его применяют в качестве антидота при отравлениях тяжелыми металлами:



Тиосульфат-ион отдает атом серы цианид-иону, тем самым превращая его в нетоксичный роданид-ион:



В качестве противоядия соединений тяжелых металлов применяют и водные растворы сульфида натрия, так называемое *щелочное сероводородное питье*. В результате образования малорастворимых соединений токсичные ионы изолируются и выводятся из желудочно-кишечного тракта. При отравлении сероводородом пострадавшему дают подышать увлажненной хлорной известью, из которой выделяется небольшое количество хлора. При отравлении бромом дают вдыхать пары аммиака.

Разрушительными для белков являются биотрансформации, связанные с действием сильных окислителей, которые переводят соединения серы до степени окисления +6. Такие окислители, как, например, пероксид водорода, окисляют дисульфидные мостики и сульфгидрильные группы белков в сульфогруппы R-SO₃H, что означает их денатурацию.

Сульфидная группа может участвовать в гемолитических процессах с образованием малореакционноспособных радикалов R-S. Это свойство меркамина также служит защитой от действия свободнорадикальных частиц

- продуктов радиолитиза воды. Следовательно, равновесие тиол - дисульфид связано с регуляцией активности ферментов и гормонов, приспособлением тканей к действию окислителей, восстановителей и радикальных частиц.

Среди комплексон-антидотов наибольшее распространение получила натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), известная как трилон Б. Трилон Б образует с ионами кальция соединение, называемое **тетацин**, который является эффективным антидотом при отравлении свинцом, кадмием, ртутью и другими ионами. Катионы указанных металлов вытесняют из тетацина ионы кальция, образуют при этом более прочные комплексные соединения, которые обладают лучшей растворимостью и легко удаляются через почки из организма. Тетацин вводят в организм в виде 5-10%-ного раствора, основой которого является хлорид натрия или глюкоза; или применяют промывание желудка для связывания не всосавшегося яда в кровь. Токсичность соединений увеличивается от цинка к ртути.

В живых организмах обнаружено более 60 элементов, причем 45 из них определены количественно и являются постоянными составными частями организма. *Элементы, жизненно необходимые организму, называют биогенными элементами.* Биогенность 30 химических элементов установлена. Живые организмы получают биогенные элементы в основном из растительной и животной пищи. Установлены ориентировочные *пороговые концентрации* ряда химических элементов, выше и ниже которых проявляются биологические эффекты в организме. Следовательно, нет токсичных элементов, а есть токсичные дозы. Таким образом, малые дозы элемента - лекарство, большие дозы - яд. *«Все есть яд, и ничто не лишено ядовитости, одна лишь доза делает яд незаметным»*, - говорил Парацельс. Уместно вспомнить слова таджикского поэта Рудаки: *«Что нынче снадобьем слывет, то завтра станет ядом»*.

В настоящее время установлено относительно постоянное содержание в организме человека 70 элементов (в пределах порядка). Отмечаются сильные колебания уровня (несколько порядков) примесных элементов у горожан и относительно низкий уровень примесных элементов у сельских жителей. Постоянство содержания необходимых элементов вероятнее всего определяется эффективными механизмами гомеостаза. Ученые полагают, что *«в живом организме не только присутствуют все элементы, но каждый из них выполняет какую-то функцию»*.

Вероятность взаимодействия между различными минеральными веществами вследствие их лабильности и способности к образованию связей

велика. Можно отметить возможные типы взаимодействий различных ионов и веществ:

- *аддитивность* – суммирование эффектов;
- *синергизм* – усиление эффекта (больше, чем их сумма);
- *антисинергизм* – нейтрализация эффектов;
- *антагонизм* - биохимическая подмена одного элемента другим из-за химического родства, конкуренции.

По-видимому, *синергистами* можно считать такие элементы, которые взаимно способствуют действию друг друга в организме; при этом осуществляется возможность следующих механизмов взаимодействия: не прямое и прямое (непосредственное) взаимодействие элементов; активирование ферментных систем и усиление процессов, требующих для своего осуществления присутствия других.

Антагонистами можно считать элементы, которые:

- тормозят воздействие друг друга в организме;
- оказывают противоположное влияние на какую-либо биохимическую функцию в организме.

В отличие от синергизма, который чаще бывает взаимным, антагонизм может быть либо обоюдным, либо односторонним. Так, цинк и медь взаимно тормозят абсорбцию друг друга в кишечнике, а кальций ингибирует абсорбцию цинка и марганца (но не наоборот). Антагонизм элементов является сложным комплексом биотических взаимоотношений. Возможность антагонистических взаимоотношений элементов можно в известной мере предвидеть исходя из их положения в периодической системе. В основе этих взаимодействий лежат физико-химическая аналогия элементов, их способность к комплексообразованию, большее или меньшее сродство к соответствующим активным группам биополимеров. В целом можно предположить, что *антагонистами* являются химические аналоги и гомологи (например, *Ca-Mg*), а также элементы, имеющие одинаковую валентность и способность к образованию аналогичных комплексов.

| Свойство | Химический элемент | | |
|----------------------|--------------------|----------------|----------------|
| | <i>Zn</i> | <i>Cd</i> | <i>Hg</i> |
| Биоактивность | <i>Высокая</i> | <i>Высокая</i> | <i>Высокая</i> |
| Токсичность | <i>Умеренная</i> | <i>Высокая</i> | <i>Высокая</i> |
| Канцерогенность | - | - | - |
| Обогащение аэрозолей | - | <i>Высокая</i> | <i>Высокая</i> |

| | | | |
|------------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| Минеральная форма распространения | <i>Низкая</i> | <i>Высокая</i> | <i>Высокая</i> |
| Органическая форма распространения | <i>Высокая</i> | <i>Высокая</i> | <i>Высокая</i> |
| Подвижность | <i>Умеренная</i> | <i>Высокая</i> | <i>Высокая</i> |
| Тенденция к биоконцентрированию | <i>Умеренная</i> | <i>Высокая</i> | <i>Высокая</i> |
| Эффективность накопления | <i>Высокая</i> | <i>Высокая</i> | <i>Высокая</i> |
| Способность к комплексообразованию | <i>Высокая</i> | <i>Умеренная</i> | <i>Умеренная</i> |
| Склонность к гидролизу | <i>Высокая</i> | <i>Умеренная</i> | <i>Умеренная</i> |
| Растворимость соединений | <i>Высокая</i> | <i>Высокая</i> | <i>Высокая</i> |
| Время жизни | <i>Высокая</i> | <i>Высокая</i> | <i>Низкая</i> |

Анионы и катионы способствуют связыванию соответственно катионов и анионов, как простых, так и сложных. Это объясняет, в частности, антагонизм таких элементов, как Zn и Cd, V и Cr, As и Se, Zn и Cu, Ca и Fe. На рисунке 1 изображены биохимические взаимосвязи (слева - синергические, справа - антагонистические) 15 жизненно необходимых элементов, учтены как пищевые связи, так и взаимодействия в процессе промежуточного обмена.

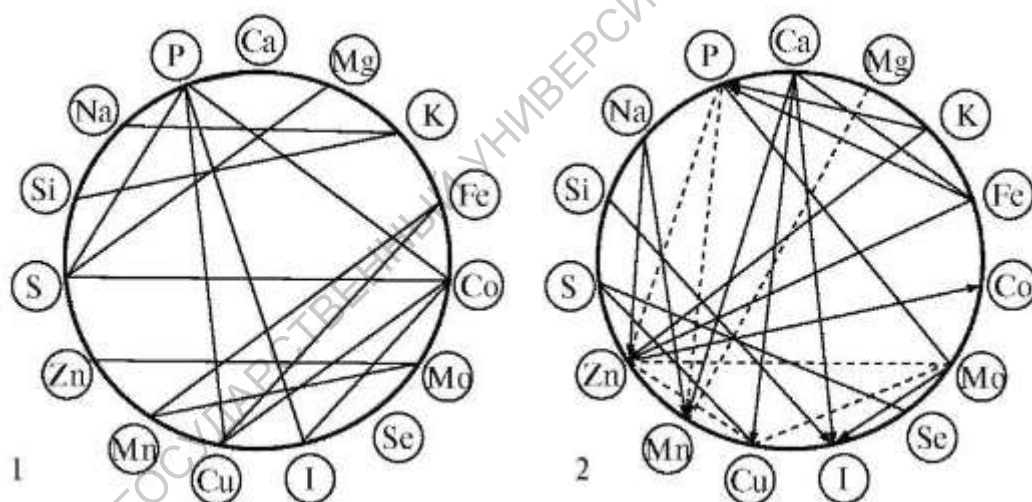


Рис.1. Метаболические взаимосвязи жизненно необходимых элементов: 1 - синергизм; 2 - антагонизм; (сплошная линия - односторонний, пунктирная линия - взаимный)

Данная схема не отражает всех возможных вариантов взаимодействия, так как в ней отсутствуют условно необходимые элементы. Как это следует из приведенной схемы количество обнаруженных положительных связей значительно меньше, чем антагонистических.

Литература

1. Химия элементов: в 2 томах. / Н. Гринвуд, А. Эрншо, пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. Т.2. – 670 с.
2. Общая и неорганическая химия. Учебник для вузов. -3-е изд., стер. – М.: Химия, 1094. 592 с.
3. Князев Д.А., Смартыгин С.Н. Неорганическая химия: учеб. для вузов. - 3-е изд., испр. – М.: Дрофа, 2005. – 591 с.
4. 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.
5. 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.
6. Общая химия: учебник / А.В. Жолнин; под ред. В.А. Попкова, А.В. Жолнина. – М.: ГЭОТАР – Медиа, 2012. – 400 с.
7. Общая и неорганическая химия в вопросах: Пособие для вузов / Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова, Г.П. Логинова; Под ред. Р.А. Лидина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2004. – 304 с.
8. Кожина Л.Ф., Косырева И.В., Крылатова Я.Г. Комплексные соединения в неорганической химии. Учебно-методическое пособие для студентов направления «Педагогическое образование» профиль «Химия» Ч.1. Основные понятия химии комплексных соединений. Электронный ресурс. 2017. – 48 с. http://elibrary.sgu.ru/uch_lit/1803.pdf
9. Кожина Л.Ф., Косырева И.В., Крылатова Я.Г. Комплексные соединения в неорганической химии. Ч.2. Строение комплексных соединений. Учебно-методическое пособие для студентов направления «Педагогическое образование» профиль «Химия». Электронный ресурс. 2017. – с. http://elibrary.sgu.ru/uch_lit/1824.pdf
10. Кожина Л.Ф., Косырева И.В., Крылатова Я.Г. Комплексные соединения в неорганической химии. Часть III. Учебно-методическое пособие для студентов направления подготовки «Педагогическое образование», профиль «Химия». Электронный ресурс. Саратов - 2018. - 51 с. . http://elibrary.sgu.ru/uch_lit/2062.pdf
11. Кожина Л.Ф., Косырева И.В., Крылатова Я.Г. Комплексные соединения в неорганической химии. Часть IV. Решебник к учебно-методическому пособию «Комплексные соединения в неорганической химии». Учебно-

методическое пособие для студентов направления подготовки «Педагогическое образование», профиль «Химия». Электронный ресурс. Саратов – 2018. - 72 с. http://elibrary.sgu.ru/uch_lit/2063.pdf

12. Шустов С.Б., Шустова Л.В. Химические основы экологии: Учеб. пособие для учащихся шк., гимназий с углубл. изуч. химии, биологии и экологии. – М. : Просвещение, 1994. – 239 с.

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО 24