

ТЕМА: ХИМИЯ БИОГЕННЫХ S-, P-ЭЛЕМЕНТОВ

Медико-биологическое значение: В организме человека s-элементы присутствуют в виде катионов, которые находятся в гидратированном состоянии, а чаще - в виде центральных атомов сложных комплексных соединений. Такие s-элементы, как водород, натрий, калий, магний, кальций являются важнейшими биогенными макроэлементами. Изменение содержания ионов этих элементов в организме вызывает нарушение протекания биохимических и физиологических процессов, поэтому важно изучение биологической роли каждого s-элемента. В медицине широко применяются лекарственные препараты, в состав которых входят s-элементы.

Из 6 органогенов, являющихся основным строительным материалом белков, жиров, углеводов и нуклеиновых кислот, 5 являются p-элементами. Это углерод, азот, кислород, фосфор и сера. Большинство p-элементов-неметаллов - биогенные. Из p-элементов-металлов к биогенным относят алюминий и олово. Много соединений p-элементов используется для профилактики и лечения стоматологических заболеваний, а также входит в состав неорганических стоматологических цементах.

При изучении данной темы студенты знакомятся с экологическими аспектами действия неорганических веществ (оксиды углерода и азота, нитраты и нитриты, соединения свинца и др.). Все это предопределяет важность изучения p-элементов и их соединений. Полученные на занятии знания будут использоваться при изучении ряда вопросов биологии, физиологии, гигиены, токсикологии.

Цель занятия: Расширение и углубление знаний о строении атомов s- и p-элементов, химических и физико-химических свойствах важнейших их соединений и закономерностях изменения в группах и периодах, как основы для понимания биологической роли s- и p-элементов; формирование знаний о биологической роли s- и p-элементов и применении в медицине и стоматологии их соединений; экспериментальное изучение свойств катионов биогенных s-элементов и ионов p-элементов.

К занятию необходимо:

1. ИЗУЧИТЬ следующие программные вопросы: Учение В.И. Вернадского о биосфере. Макро- и микроэлементы в окружающей среде и организме человека. Связь эндемических заболеваний с особенностями биогеохимических провинций. Биологическая роль элементов в зависимости от положения в периодической системе Д.И. Менделеева. Топография важнейших биогенных элементов в организме человека.

Химия элементов s-блока. Распространенность в природе. Электронные структуры атомов и катионов. Изменения в группах величин радиусов атомов и ионов, потенциала ионизации. Сравнение свойств простых веществ, ионов элементов IА и IIА групп (комплексобразование,

образование осадков). Биологическая роль натрия, калия, кальция, магния. Химическое сходство и биологический антагонизм (натрий-калий, магний-кальций). Соединения лития, натрия, калия, магния и кальция как лекарственные средства. Токсичность бериллия и бария.

Химия элементов р - блока. Распространенность в природе. Электронные структуры атомов и ионов. Изменение в группе величины радиусов атомов и ионов; потенциала ионизации. Особенность кислотных, окислительно-восстановительных и комплексобразующих свойств соединений IIIA – VIIA. Вспомогательные материалы в ортопедической стоматологии. Слесточные материалы: зуботехнический гипс, цинк-оксидзвгенольные пасты. Формовочные материалы. Биологическая роль р-элементов и применение их соединений в медицине.

Стоматологические пломбировочные материалы: фосфатные цементы (цинк – фосфатные, бактерицидные, силикофосфатные); цинк-оксидзвгенольный, цинкополикарбонатный, иономерный цементы. Химизм схватывания цементов.

2. ВЫПОЛНИТЬ задания N978, 1019 (см. Н.Л.Глинка, "Задачи и упражнения" стр.230, 234).

3. ПОДГОТОВИТЬСЯ к выполнению лабораторной учебно-исследовательской работы (УИРС).

Литература:

/2/ гл.5, § 5.1-6.6; /2/ гл.8, 8.1. – 8.11;

/3/ § 6.1-6.6; /3/ стр. 133 – 137, 162 – 168.

Учебно-исследовательская работа (УИРС):

«Некоторые свойства и аналитические реакции ионов, образованных s-элементами»

Свойства катиона аммония.

Опыт 1. *Взаимодействие солей аммония со щелочами.* Отберите в пробирку 5 капель раствора соли аммония (NH_4Cl), прибавьте 5 капель раствора KOH и слегка нагрейте. Определите по запаху, какой выделяется газ.

Подержите над пробиркой влажную индикаторную бумагу (универсальную, или лакмусовую, или фенолфталеиновую). Как изменяется цвет индикаторной бумаги? Объясните наблюдаемое явление.

Опыт 2. *Открытие иона аммония в растворе с помощью реактива Несслера.* 1 каплю раствора соли аммония поместите на часовое (или предметное) стекло. Рядом поместите 1 каплю реактива Несслера. Соедините с помощью стеклянной палочки обе капли. Что наблюдается? Запишите наблюдение и уравнение реакции.

Свойства катиона натрия.

Опыт 1. *Проба окрашивания пламени.* В пламя газовой горелки внесите на петле из железной проволоки 1 каплю раствора натрия хлорида. Наблюдайте цвет пламени. Запишите и зарисуйте наблюдаемое явление.

Свойства катиона калия.

Опыт 1. *Образование малорастворимого калия водородартрата.* К 2-3 каплям концентрированного раствора соли калия прибавьте столько же капель раствора натрия водородартрата $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Потрите палочкой о стенки пробирки и дайте немного постоять. Образуется белый кристаллический осадок $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Для проверки условия протекания реакции полученную смесь взболтайте и разделите на три пробирки. В первую пробирку добавьте 3-4 капли одномолярного раствора H_2SO_4 , во вторую – 4-5 капель раствора NaOH ($c = 2$ моль/л), а в третью – 4-5 капель дистиллированной воды и подогрейте на водяной бане. Что наблюдаете? Запишите наблюдения, уравнения образования осадка и его растворение.

Опыт 2. *Окрашивание пламени.* В пламя газовой горелки внесите 1 каплю раствора соли калия. Запишите и зарисуйте цвет пламени.

Свойства катионов магния.

Опыт 1. *Образование малорастворимого в воде магния гидроксида.* К 2-3 каплям раствора соли магния прилейте 2-3 капли раствора аммиака. Изучите отношение образовавшегося осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ к действию кислот, щелочей, солей аммония. Объясните наблюдаемые явления. Приведите уравнения реакций.

Опыт 2. *Образование малорастворимого аммония-магния фосфата.* К 2-3 каплям раствора соли магния прилейте 2-3 капли аммиачной буферной смеси и 2-3 капли раствора натрия водородфосфата. Если осадок не выпал, потрите стеклянной палочкой по стенкам пробирки. Испытайте действие на осадок соляной, серной и уксусной кислот. Запишите наблюдения и уравнения реакций.

Свойства катионов кальция.

Опыт 1. *Образование малорастворимого кальция сульфата.* а) В две пробирки поместите по 3-4 капли раствора хлорида кальция. В первую добавьте 2-3 капли одномолярного раствора H_2SO_4 , во вторую – 2-3 капли спиртового раствора H_2SO_4 . Сравните результаты.

б) 1 каплю раствора соли кальция поместите на предметное стекло и прибавьте к ней 1 каплю раствора H_2SO_4 ($c = 1$ моль/л). Осторожно нагрейте стекло до появления по краям капли едва заметной белой каймы. Поместите стекло на предметный столик микроскопа и рассмотрите форму и процесс образования кристаллов кальция сульфата под микроскопом. Зарисуйте форму кристаллов и запишите уравнение реакции.

Опыт 2. *Образование малорастворимого кальция оксалата.* К 2-3 каплям раствора соли кальция прибавьте в одной пробирке 2-3 капли аммония оксалата, а в другой – столько же щавелевой кислоты. Запишите наблюдение и уравнение образования осадка кальция оксалата. Испытайте действие на осадок уксусной и соляной кислот.

Свойства катионов бария.

Опыт 1. *Реакция с сульфатами.* В три пробирки отберите по 3-4 капли раствора бария хлорида. В первую пробирку прибавьте 2-3 капли насыщенного раствора стронция сульфата, во вторую – 2-3 капли гипсовой воды, в третью – 2-3 капли одномолярного раствора H_2SO_4 . Сравните результаты.

Основываясь на результатах предыдущих опытов, сделайте вывод об изменении растворимости в ряду сульфатов S-элементов ПА группы.

Опыт 2. *Образование бария оксалата.* В две пробирки отберите по 3-4 капли раствора $BaCl_2$. В первую пробирку прибавьте 2-3 капли раствора щавелевой кислоты, во вторую – 2-3 капли раствора аммония оксалата. Сравните результаты между собой и с результатами аналогичного опыта с катионом кальция. Сделайте вывод о сходстве и отличии свойств оксалатов кальция и бария.

Опыт 3. *Окрашивание пламени.* Прodelайте опыт и запишите наблюдения, как описано в работе для солей калия.

«Некоторые свойства и аналитические реакции ионов, образованных р - элементами»

Опыт 1. *Гидролиз катионов Al^{3+} , Sn^{2+} и Pb^{2+} . Реакция со щелочами.* Отберите в три пробирки по 2-3 капли растворов солей анализируемых катионов. С помощью индикаторной бумаги определите – реакцию среды в растворах. Запишите наблюдения и сделайте вывод о кислотно-основных свойствах катионов.

Прибавьте к растворам по 1-2 капли раствора КОН. Что наблюдается? К выпавшим осадкам гидроксидов прибавьте по 2-3 капли раствора КОН (избыток) до щелочной реакции. Запишите наблюдения.

Опыт 2. *Реакция катионов Al^{3+} , Sn^{2+} и Pb^{2+} с сульфидами.* К 2-3 каплям растворов солей исследуемых катионов прибавьте по 3-4 капли раствора сульфида. Что наблюдается? В пробирке с раствором соли алюминия выделяется H_2S , который можно обнаружить по запаху или с помощью индикаторной бумаги – полоски фильтровальной бумаги, пропитанной раствором соли $Pb(II)$. Поднесите эту бумажку к горлышку пробирки. Выделяющийся H_2S при контакте с бумагой окрасит её в черный цвет (такой же, как цвет осадка в пробирке, где проходила реакция Pb^{2+} с S^{2-} -ионами).

Запишите наблюдения. Испытайте действие на выпавшие осадки щелочей и кислот.

Опыт 3. *Образование свинца иодида.* К 2-3 каплям раствора соли свинца прибавьте 2-3 капли раствора KI. Что при этом наблюдается? Запишите уравнение реакции в молекулярном и сокращенном ионном виде.

Возьмите часть выпавшего осадка, прибавьте 5-7 капель дистиллированной воды и 2 моль/л раствора уксусной кислоты и нагрейте. Что

происходит с осадком? Охладите содержимое пробирки и обратите внимание на происходящие явления. Сделайте выводы. Это специфическая реакция на катион свинца.

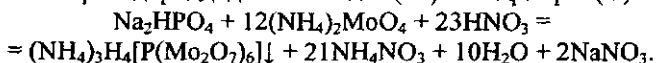
Открываемый минимум – 15 мкмоль ионов свинца.

Опыт 4. *Окислительно-восстановительные свойства нитритов.* а) Окисление нитритов калия перманганатом. К 2-3 каплям раствора KMnO_4 прибавьте 2-3 капли разбавленной H_2SO_4 и 5-6 капель раствора NaNO_2 . Запишите и объясните наблюдаемое явление.

б) Реакция восстановления калия иодидом. К 2-3 каплям раствора натрия нитрита добавьте 2-3 капли разбавленной H_2SO_4 и 2-3 капли раствора KI . Что наблюдается? Прибавьте к этой смеси 1 каплю раствора крахмала. Объясните изменение цвета раствора.

Опыт 5. *Образование соли гетерополимолибденофосфорной кислоты.* К 4-5 каплям раствора аммония молибдата прибавьте 1-2 капли HNO_3 и смесь подогрейте. Прибавьте к смеси 1-2 капли раствора Na_2HPO_4 и несколько кристалликов NH_4NO_3 (влияние одноименных ионов NH_4^+ , понижающих растворимость осадков).

Через некоторое время выпадает желтый кристаллический осадок триаммония тетраводороддодекамолибдат (VI) монофосфат (V):



Осадок не растворяется в азотной кислоте, но растворяется в избытке Na_2HPO_4 , едких щелочах, в растворе аммиака. Поэтому раствор $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ необходимо брать в избытке.

Опыт 6. *Свойства сульфит-аниона.* Восстановление калия перманганата. К 1-2 каплям раствора KMnO_4 прибавьте 3-4 капли раствора серной кислоты и затем по каплям – раствор натрия сульфита до обесцвечивания перманганата. Запишите наблюдения, уравнение реакции, выводы.

Форма оформления протокола исследования по УИРС:

1. Название работы.
2. Цель работы.
3. Ход работы (этапы выполнения работы).
4. Результаты (отмечаются характерные особенности реакций: цвет, осадок, растворимость, запах; формулируются выводы; приводятся в молекулярном и ионном виде уравнения аналитических реакций на изучаемые ионы).
5. Вывод по работе в целом.

Вопросы для самоконтроля подготовленности студентов к занятию и защиты лабораторной работы:

1. Как изменяются: характер связи, растворимость, кислотные свойства соединений s-элементов в группе, в периоде?

2. По положению s-элементов в ПСЭ: запишите электронные формулы их атомов (ионов), определите возможную степень окисления, сравните атомные параметры и восстановительную способность металлов;

3. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции с участием пероксида водорода.

4. Какое значение pH ($= 7$, > 7 , < 7) имеют растворы а) хлорида натрия и хлорида кальция; б) карбоната и гидрокарбоната натрия. Ответ обоснуйте уравнениями реакций в ионной форме.

5. Запишите уравнения реакций, с помощью которых можно обнаружить ионы, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ . Какие свойства полученных соединений позволяют обнаружить эти ионы?

6. Какие связи (ионные, ковалентные) характерны для соединений s-элементов?

7. На каких свойствах H_2O_2 основано его широкое применение в медицине и химическом анализе?

8. Карбонат магния, гидрокарбонат натрия и оксид магния используются при заболевании желудка. С какой целью применяют эти вещества? Какой из этих препаратов более эффективный (ответ подтвердите уравнениями реакций)?

9. Ацетат калия применяют как мочегонное средство при отеках, связанных с нарушением кровообращения, при этом 30г CH_3COOK растворяют в 200мл воды. Определить массовую долю полученного раствора и суточную дозу препарата, если его принимают 5 раз в день по 1 столовой ложке (20г).

10. Энергетические затраты организма при парентеральном питании больных в послеоперационный период покрывают внутривенным введением 1,5л в сутки раствора для гипералиментации: глюкоза 400г/л, KCl - 5,0г/л, $NaCl$ -2,1г/л, $CaCl_2$ - 1,0г/л, KH_2PO_4 -0,2г/л. Определите массовую долю (%) хлорида калия в этом растворе. Какое количество (ммоль) ионов Ca^{2+} будет введено больному? (плотность 1,2г/мл).

11. Сопоставьте: а) изменение радиуса атомов, потенциала ионизации; б) изменение окислительно-восстановительных свойств p-элементов в группе и периоде.

12. Рассмотрите строение молекулы оксида углерода (II) и обоснуйте механизм его взаимодействия с гемоглобином. Почему на свежем воздухе или при использовании кислородной подушки токсическое действие оксида углерода (II) может быть снижено?

13. Катион алюминия подвергается в растворе сильному гидролизу. Возможно ли его присутствие в организме в виде аквакомплекса?

14. Нитрит натрия используется в медицине как спазмолитическое средство. Опишите аналитические эффекты, которые будут наблюдаться при добавлении к этому веществу перманганата калия в кислой среде. Напишите уравнения реакций.

15. Как различить в растворе: а) нитриты и нитраты? б) сульфат и сульфит? в) обнаружить ион аммония?

16. Дайте сравнительную оценку окислительно-восстановительных свойств хлора и иода. Чем можно объяснить их бактерицидное действие? Можно ли при медицинском использовании иода заменить его хлором? Ответ обоснуйте.

17. Сульфат натрия применяется как противоядие при отравлении солями свинца и бария. Каким химическим взаимодействием можно объяснить лечебный эффект в этом случае?

18. Сульфаты меди и цинка используются как антисептические и вяжущие средства. Какова среда в их растворах?

19. Каким химическим свойством объясняются антисептические свойства хлорной извести?

20. Хлорид аммония используется в медицине как отхаркивающее средство. Какова среда в водном растворе его ($\text{pH} < 7$, $\text{pH} > 7$, $\text{pH} = 7$)?

21. Для лечения кожных заболеваний применяется тиосульфат натрия в смеси с соляной кислотой. При этом происходит химическая реакция, продукты которой оказывают лечебный эффект. Напишите уравнения этой реакции.

22. Какой оксид азота используется для наркоза? Каковы его свойства (напишите уравнения реакций)? Как отразилось бы на состоянии больного, если бы он был кислотным оксидом?

23. Гидроксид алюминия применяют при повышенной кислотности желудочного сока, язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки. Препарат нейтрализует соляную кислоту: 1 г нейтрализует около 250 мл 0,1M р - ра HCl. Рассчитайте, какое количество HCl нейтрализуется 50г $\text{Al}(\text{OH})_3$, принятого в виде 4% суспензии.

Данная тема закладывает основу знаний а роли катионов d-элементов в возникновении ряда заболеваний, их влияние на протекание биологических процессов в здоровом и больном организме, что служит теоретической базой для изучения биохимии, фармакологии, терапии и др. клинических дисциплин.

Цель занятия: Систематизация и развитие знаний о химических свойствах d-элементов и их соединений для формирования представлений о химизме действия ферментов, содержащих эти элементы; ознакомление с биологической ролью d-элементов и применением в медицине и стоматологии их соединений; изучение на практике общих свойств катионов d-элементов.

К занятию необходимо:

1. ИЗУЧИТЬ следующие программные вопросы: Химия элементов d - блока. Распространенность в природе. Электронные структуры атомов и катионов. Изменение в группах величины радиусов атомов и ионов, потенциала ионизации. Особенность кислотно-основных, окислительно-восстановительных и комплексообразующих свойств соединений элементов IB - VIIIB групп. Биологическая роль меди, цинка, хрома, молибдена, марганца, железа и кобальта. Соединения серебра, ртути, цинка, марганца, железа и кобальта как лекарственные средства. Цитотоксическое действие комплексов платины.

Металлы и сплавы в стоматологии и требования, предъявляемые к ним. Сплавы и амальгамы золота, серебра и меди в стоматологической практике. Хромоникелевая и хромокобальтовая нержавеющая сталь.

Технический прогресс и охрана окружающей среды. Экологические аспекты действия неорганических веществ (тяжелые металлы, оксиды углерода, азота, серы, радиоактивные изотопы). Проблема профессиональных заболеваний (антракоз, силикоз, сатурнизм, меркуризм и др.) и разработка экологически чистых технологий.

2. ВЫПОЛНИТЬ задания N985, 1028 (а, б, д, е) (см. Н.Л.Глинка "Задачи и упражнения"... стр.230,234).

3. ПОДГОТОВИТЬСЯ к выполнению учебно-исследовательской работы (УИРС).

Литература:

/2/гл.7, §7.1-7.12

/3/ стр. 132-133, 144-152.

Учебно-исследовательская работа (УИРС):
«Некоторые свойства и аналитические реакции ионов d-элементов».

Опыт 1. Гидролиз катионов d-элементов. Приготовьте для выполнения опытов 10 чистых микропробирок в штативе. Запишите в лабораторном журнале таблицу по следующей форме: