

ЗАНЯТИЕ N10

ТЕМА: ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ (продолжение). РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ПРОЦЕССЫ.

Медико-биологическое значение: Комплексные соединения выполняют разнообразные биологические функции. Так, для жизнедеятельности человеческого организма уникальное значение имеет природный комплекс ионов железа с белком - гемоглобин, осуществляющий перенос кислорода от легких к тканям. В жизни растений огромную роль играет хлорофилл-комплексное соединение магния, благодаря которому растения превращают оксид углерода IV и воду в сложные органические вещества (крахмал, сахар, и др.). Ион Cu^{2+} входит в состав нескольких важных ферментов - участников биологического окисления. Комплексные соединения кобальта значительно повышают интенсивность белкового обмена, регулируют со-

став крови. Металлсодержащие ферменты - это в подавляющем большинстве комплексные соединения с высокой специфичностью ионов металлов, среди которых, кроме упомянутых выше, чаще других встречаются ионы цинка, молибдена, марганца. В целом катионы почти всех металлов находятся в живых организмах в виде комплексных соединений.

Комплексные соединения широко используются в медицинской практике. В виде комплексов с белками в организм вводят различные металлы (микроэлементы). Комплексные препараты платины используются как противораковые препараты. Необходимо учитывать, что эффективность многих лекарственных препаратов в организме изменяется, поскольку они образуют прочные комплексы с белками крови.

Свойство ионов металлов образовывать прочные связи с серосодержащими лигандами используется при подборе лекарств, применяемых при отравлениях. Такие лекарства имеют общее название антидоты. Например, унитиол широко используется при отравлении мышьяком, ртутью, кадмием, свинцом, хромом, кобальтом и некоторыми радиоактивными элементами. В качестве антидотов используются в медицинской практике также комплексоны (этилендиаминтетрауксусная кислота - трилон А и ее натриевая соль - трилон Б). Действие комплексонов основывается на том, что выступая в роли лигандов они образуют более прочные комплексы с ионами металлов, чем комплексы этих же ионов с серосодержащими группами белков, ферментов, аминокислот. Образующиеся комплексы в организме не разрушаются и легко выводятся через почки. Комплексоны используются также в качестве стабилизаторов при консервировании крови, для растворения камней в почках, печени и желчном пузыре.

В ортопедической стоматологической практике реакции комплексообразования лежат в основе получения цинкоксидаэвгенольных оттисковых материалов.

Широко используются комплексоны для количественного определения катионов многих металлов, в том числе и в биологических объектах (комплексонометрия).

Формирование костной ткани, неорганическую основу которой составляет гидроксидфосфат кальция - типичный пример гетерогенного процесса в организме. Изучение закономерностей гетерогенного равновесия важно для медицины, поскольку при совместном присутствии ионов в биологических жидкостях возможно образование труднорастворимых соединений (при нарушении их концентрации или некоторых функций организма).

Примерами служат образование «камней» в желче- и мочевыводящих путях, отложение холестерина и кальция в стенках сосудов (атеросклероз и кальциноз) и солей в суставах (артроз). На основе физико-химии гомо- и гетерогенных систем изучаются гетерогенные равновесия в полости рта, химические основы минерализации костной и зубной тканей, минерализующие функции слюны.

Изучив данную тему, Вы узнаете, что на основании константы растворимости можно прогнозировать, при каких концентрациях ионов в растворе начинается выпадение осадка той или иной труднорастворимой соли при отсутствии или присутствии других электролитов. Зная, к примеру, концентрацию ионов кальция и оксалат-ионов в крови и, используя табличные значения произведения растворимости оксалата кальция, можно решить есть ли условия для образования труднорастворимого осадка оксалата кальция (при подагре). Аналогично можно проверять и эффективность различных лекарственных препаратов при лечении заболеваний, связанных с образованием труднорастворимых солей в различных биологических жидкостях и тканях организма. Установлено также, что имеется тесная взаимосвязь между растворимостью соединений в воде и токсическим действием ионов ряда элементов. Например, избыток ионов алюминия в организме приводит к рахиту, вследствие образования труднорастворимого фосфата алюминия.

Реакции осаждения лежат в основе метода осаждения, который используется в количественном анализе лекарственных препаратов. Метод осаждения применяют также в клиническом анализе хлоридов в моче, желудочном соке, крови, в санитарно-гигиенической практике - при анализе питьевой воды.

Цель занятия: Формирование знаний строения, особенностей химической связи и свойств комплексных соединений как основы для понимания деятельности в организме металлоферментов, механизма терапевтического действия комплексонов и комплексонометрического анализа медицинских и санитарно-гигиенических объектов; формирование представлений о гетерогенных равновесиях в полости рта, условиях образования и растворения осадков.

К занятию необходимо:

1. ИЗУЧИТЬ следующие программные вопросы: Комплексные соединения (КС). Основные понятия координационной теории Вернера. Классификация и номенклатура КС. Внутриккомплексные соединения. Хелаты. Реакции комплексообразования. Константы нестойкости и устойчивости комплексов. Разрушение комплексных соединений. Характер связи в комплексах с точки зрения метода валентных связей. Комплексообразующая способность s-, p-, d-элементов. Дентатность лигандов. Биолиганды. Применение комплексных соединений в медицине. Трилон Б и эвгенол в стоматологии.

Гетерогенные равновесия в системе «насыщенный раствор – осадок малорастворимого электролита». Константа растворимости (термодинамическая, концентрационная). Условия образования и растворения осадков. Совмещенные химические равновесия в гетерогенных системах. Гетерогенные равновесия в жизнедеятельности организмов.

Химический состав минерализованных тканей зуба и слюны. Физико-химические характеристики слюны. Гетерогенные равновесия в полости рта. Химические основы минерализации костной и зубной ткани и метода реминерализации. Применение фторсодержащих препаратов и зубных паст в стоматологии.

2. ОЗНАКОМИТЬСЯ с решением типовых задач (Н.Л.Глинка "Задачи и упражнения по общей химии", гл. VII, VII. 4 примеры 1.4). РЕШИТЬ задачи NN717, 718, 723, 724, 736. (см. Н.Л.Глинка "Задачи и упражнения по общей химии").

3. ПОДГОТОВИТЬСЯ к выполнению учебно-исследовательской работы.

Литература:

/1/ гл. 9, (9.8); гл.6 (6.7); /2/ гл.3 (3.10); гл. 4 (4.8); /3/ гл. 5 (5.12); /8/ гл. XVIII

Учебно-исследовательская работа (УИРС):

"Получение комплексных соединений"

Задание 1. ПОЛУЧЕНИЕ ГЕКСААММИННИКЕЛЯ (II) СУЛЬФАТА.

К 3 каплям раствора сульфата никеля (II) добавляйте по каплям раствор аммиака до растворения выпадающей в осадок основной соли.

Запишите уравнения реакций:

1. Образования гексаамминникеля (II) сульфата.
2. Первичной и вторичной диссоциации комплексного соединения. Напишите выражение константы нестойкости данного комплекса; выпишите из справочника ее численное значение. Какую информацию содержит это число?

Задание 2. ПОЛУЧЕНИЕ ТЕТРАИОДОМЕРКУРАТА (II) КАЛИЯ.

К 2-3 каплям раствора соли ртути (II) добавляйте по каплям раствор иодида калия до растворения образующего осадка иодида ртути(II).

Запишите уравнения реакций:

1. Образования осадка иодида ртути (II),
2. Растворения осадка иодида ртути (II) с образованием тетраиодомеркурата (II) калия.
3. Вторичной диссоциации комплекса.

Напишите выражение константы нестойкости данного комплекса; найдите ее численное значение. Какой комплекс более прочен: тетраиодомеркурат (II) - анион или катион гексаамминникеля (II)?

"Изучение гетерогенных равновесий".

Опыт 1. Гетерогенные равновесия. Образование и растворение осадков. а) В пробирке смешайте 2 мл раствора $Pb(NO_3)_2$ с концентрацией 0,5 моль/л с 6 мл раствора $NaCl$ ($c = 1$ моль/л). Выпавший тяжелый осадок

свинца хлорида быстро оседает на дне пробирки. Проверьте полноту осаждения осадка, прибавив к жидкости над осадком 1-2 капли раствора HCl с концентрацией 2 моль/л. В случае полного осаждения свинца в виде PbCl_2 раствор над осадком не должен мутнеть. Добейтесь полноты осаждения PbCl_2 . Слейте раствор с осадка. Светлый раствор разделите на 2 ч. К одной прибавьте 2-3 капли раствора Na_2SO_4 ($c = 1$ моль/л). Наблюдается ли образование осадка свинца сульфата? Сравните $K_s(\text{PbCl}_2)$ с $K_s(\text{PbSO}_4)$ (см. приложение, табл. 19), объясните наблюдаемое явление. К другой части насыщенного раствора PbCl_2 прибавьте раствор KI ($c = 1$ моль/л). Что наблюдается? Объясните наблюдения, используя данные по растворимости PbCl_2 и PbI_2 . Напишите молекулярно-ионное уравнение наблюдаемых превращений.

б) Отлейте в пробирку 2 мл раствора CaCl_2 ($c = 0,5$ моль/л) и прибавьте к нему 2 мл раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ той же концентрации. Образуется осадок кальция оксалата. Разделите содержимое пробирки вместе с осадком на две части. К одной прибавьте 1 мл раствора HCl ($c = 1$ моль/л), а к другой – 1 мл раствора уксусной кислоты той же концентрации. В обеих ли пробирках растворился осадок кальция оксалата? Объясните результат опыта, используя данные по растворимости кальция оксалата, а также константы кислотности уксусной и щавелевой кислот (см. приложение, табл. 19). Напишите ионно-молекулярные уравнения наблюдаемых превращений.

в) Налейте в пробирку 1-2 мл раствора железа (II) сульфата ($c = 0,1$ моль/л), а во вторую – такой же объем раствора меди (II) сульфата той же концентрации. Прилейте в обе пробирки по 1-2 мл раствора натрия сульфида ($c = 0,01$ моль/л). Что наблюдается? Напишите ионные уравнения наблюдаемых реакций.

Слейте растворы с осадков и к осадкам FeS и CuS прилейте немного 2 моль/л раствора соляной кислоты. Оба ли осадка растворились? Составьте уравнение реакции. Объясните различие в растворимости осадков, используя значение произведений растворимости.

Вопросы для самоконтроля подготовленности к занятию **и защиты работы:**

1. Приведите несколько примеров биокмплексных соединений содержащих железо, кобальт, цинк.

2. Из раствора комплексной соли $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ нитрат серебра осаждает весь хлор в виде хлорида серебра, а из раствора соли $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ – только $\frac{1}{4}$ часть входящего в её состав хлора. Написать координационные формулы этих солей, определить координационное число платины в каждой из них.

3. Составьте формулы комплексных соединений:

- а) гексацианокобальтат (III) гексаамминкобальта (III);
- б) калия бромопентанитроплатинат (IV);
- в) пентаамминтиоцианатокобальта (III) нитрат.

Укажите внутреннюю и внешнюю координационную сферу; центральный ион и степень его окисления; лиганды; их число и дентатность; характер связей. Напишите уравнение реакции диссоциации в водном растворе и выражение для константы нестойкости (устойчивости).

4. Приведите примеры веществ, которые используются для выведения ионов металлов из организма.

5. Написать в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнения обменных реакций, происходящих между: а) $K_4[Fe(CN)_6]$ и $CuSO_4$; б) $Na_3[Co(CN)_6]$ и $FeSO_4$; в) $K_3[Fe(CN)_6]$ и $AgNO_3$, имея в виду, что образующиеся комплексные соли нерастворимы в воде.

6. В чем заключается причина токсичности соединений тяжелых металлов?

7. Написать формулы перечисленных комплексных неэлектролитов: а) тетрааминфосфатохром; б) диамминдихлорплатина; в) триамминтрихлорокобальт; г) диамминтетрахлороплатина. В каждом из комплексов указать степень окисленности комплексообразователя.

8. По какому признаку комплексное соединение относят к хелатным? Приведите примеры хелатных и нехелатных комплексных соединений.

9. С чем связана цитотоксическое действие препаратов платины?

10. Произведение растворимости при 298 К $AgCl = 1,8 \cdot 10^{-10}$, $Ag_2CrO_4 = 4 \cdot 10^{-12}$, $BaSO_4 = 1,1 \cdot 10^{-10}$, $Ca_3(PO_4)_2 = 1 \cdot 10^{-29}$. Запишите химические уравнения процессов и соответствующие выражения произведений растворимости, численные значения которых даны в вопросе. Какая из солей хуже всех растворяется?

11. Как надо изменить концентрацию вещества в растворе малорастворимого электролита, чтобы: а) увеличить выпадение осадка, б) уменьшить выпадение осадка?

12. В ненасыщенном водном растворе находятся ионы Ag^+ , Cl^- , I^- . Какая из солей ($AgCl$, AgI) в первую очередь будет выпадать в осадок при выпаривании раствора?

13. Напишите уравнения реакций, лежащих в основе образования неорганической основы костной ткани - гидроксидфосфата кальция.

14. Приведите примеры гетерогенных процессов в живых системах, основанных на явлениях изоморфизма.

15. Приведите примеры образования осадков, лежащих в основе патологических процессов в организме.

16. Объясните, почему радионуклид стронция-90 легко включается в состав костной ткани. Чем опасно замещение части ионов кальция на ионы стронция-90 для организма?

ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Предмет количественного анализа - определение количественного состава вещества. Методами количественного анализа пользуются в биологии, физиологии, биохимии, химии пищевых продуктов, судебной хи-

мии и т.п. В клинических лабораториях этими методами анализируется желудочный сок, моча, кровь и др., в санитарно-гигиенических лабораториях - питьевая и сточные воды, воздух и др. Количественный анализ - неотъемлемая часть любого производственного контроля: контроль качества сырья, полупродуктов, готовой продукции. В медицинских институтах изучение количественного анализа имеет целью дать студентам знания основных методов количественного анализа, их теоретического обоснования и применения, приучить к точности и аккуратности в самостоятельной постановке эксперимента, привить навыки учебно-исследовательской работы.