

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА  
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ  
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

С. В. Слонская, Д. Т. Кожич

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС

*Рекомендовано Учебно-методическим объединением  
по аграрному техническому образованию в качестве  
учебно-методического пособия для студентов учреждений  
высшего образования по специальностям: 1-74 06 02 Техническое  
обеспечение процессов хранения и переработки  
сельскохозяйственной продукции,  
1-74 06 07 Управление охраной труда в сельском хозяйстве*

Минск  
БГАТУ  
2016

УДК 53 (07)  
ББК 24.5я7  
Ф50

Рецензенты:

кафедра химии УО «Белорусский государственный  
педагогический университет имени Максима Танка»  
(заведующий кафедрой, доктор биологических наук,  
профессор *В. Н. Никандров*);  
профессор кафедры физической и коллоидной химии  
УО «Белорусский государственный технологический университет»,  
доктор химических наук, профессор *Л. А. Баширов*

**Физико-химические** и токсические свойства веществ. Учебно-  
Ф50 методический комплекс : учебно-методическое пособие / С. В. Слонская,  
Д. Т. Кожич. – Минск : БГАТУ, 2016. – 232 с.  
ISBN 978-985-519-819-3.

Содержит научно-методические материалы по дисциплине «Физико-химические  
и токсические свойства веществ», описание лабораторных работ и рекомендации к их  
выполнению, разноуровневые контрольные задания для самостоятельной работы,  
контрольные вопросы.

Для студентов учреждений высшего образования специальностей: 1-74 06 02  
Техническое обеспечение процессов хранения и переработки сельскохозяйственной  
продукции, 1-74 06 07 Управление охраной труда в сельском хозяйстве.

УДК 53(07)  
ББК 24.5я7

ISBN 978-985-519-819-3

© БГАТУ, 2016

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ВВЕДЕНИЕ.....                                                                                                        | 5   |
| МОДУЛЬ 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТОКСИЧЕСКИЕ<br>СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ<br>I–VII ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ..... | 8   |
| НАУЧНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ СОДЕРЖАНИЕ МОДУЛЯ 1.....                                                                        | 9   |
| Тема 1.1. Введение. Общие понятия и определения<br>в токсикологии. Экологическое право.....                          | 13  |
| Научно-теоретический материал.....                                                                                   | 14  |
| Тема 1.2. «Зеленая химия» как современная<br>концепция природоохранной деятельности человека.....                    | 31  |
| Научно-теоретический материал.....                                                                                   | 32  |
| Тема 1.3. Соединения элементов VII<br>и VI групп Периодической системы.....                                          | 50  |
| Научно-теоретический материал.....                                                                                   | 51  |
| Тема 1.4. Соединения элементов V группы<br>Периодической системы.....                                                | 78  |
| Научно-теоретический материал.....                                                                                   | 79  |
| Тема 1.5. Соединения элементов IV группы<br>Периодической системы.....                                               | 104 |
| Научно-теоретический материал.....                                                                                   | 105 |
| Тема 1.6. Соединения элементов I, II и III групп<br>Периодической системы.....                                       | 123 |
| Научно-теоретический материал.....                                                                                   | 124 |
| ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ К МОДУЛЮ 1.....                                                                                  | 150 |
| Пример оформления отчета по лабораторной работе.....                                                                 | 155 |
| МОДУЛЬ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТОКСИЧЕСКИЕ<br>СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....                                   | 164 |
| НАУЧНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ СОДЕРЖАНИЕ МОДУЛЯ 2.....                                                                        | 165 |
| Тема 2.1. Органические вещества в сельском хозяйстве.<br>Топливные материалы на основе углеводов.....                | 166 |
| Научно-теоретический материал.....                                                                                   | 167 |

|                                                                                                        |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Тема 2.2. Физико-химические и токсические свойства<br>ароматических и гетероциклических углеводов..... | 183 |
| Научно-теоретический материал.....                                                                     | 184 |
| Тема 2.3. Физико-химические и токсические свойства<br>производных углеводов.....                       | 202 |
| Научно-теоретический материал.....                                                                     | 203 |
| ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ К МОДУЛЮ 2.....                                                                    | 228 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....                                                                                 | 231 |

## ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

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

*академические:* владение исследовательскими навыками, умение работать самостоятельно;

*социально-личностные:* умение работать в команде;

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

Указанные компетенции развиваются посредством:

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

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

- использования современных информационных технологий для сопровождения учебного процесса;

- реализации управляемой самостоятельной работы студентов.

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

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

знания при решении поставленной исследовательской или учебно-методической задачи.

В результате изучения дисциплины студент должен:

**знать:**

- основные физико-химические и токсические свойства неорганических и органических веществ, применяемых в сельском хозяйстве;

- новейшие достижения в теоретических основах методов их получения;

**уметь:**

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

**владеть:**

- физико-химическими методами исследований в практической деятельности;

- навыками грамотного и безопасного обращения с токсическими веществами.

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

Дисциплина «Физико-химические и токсические свойства веществ» предусматривает реализацию междисциплинарных связей с дисциплинами «Химия», «Реология пищевых масс», «Технология пищевых производств», «Охрана труда», «Производственная санитария».

Таблица

Учебно-информационная модель изучения дисциплины

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

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

Студент должен **знать**:

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

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

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

**уметь:**

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

**формировать** базовые умения и компетенции.

## НАУЧНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ СОДЕРЖАНИЕ МОДУЛЯ 1

### Словарь основных понятий

**Аллотропия** – явление существования химического элемента в виде двух и более простых веществ, различных по строению и свойствам.

**Биосфера** – оболочка Земли, заселенная живыми организмами, находящаяся под их воздействием и занятая продуктами их жизнедеятельности.

**Галогены** – химические элементы главной подгруппы седьмой группы периодической системы химических элементов.

**Доза** – точно отмеренное количество вещества.

**Загрязнение** – процесс привнесения в среду или возникновение в ней новых, не характерных для нее физических, химических, биологических агентов, оказывающих отрицательное воздействие на биоту, в том числе человека.

**Загрязненность** – это уровень концентраций загрязняющих веществ или уровень физических либо каких-либо других воздействий на окружающую среду.

**Известкование** – метод химической мелиорации кислых почв, заключающийся во внесении в них известковых удобрений: кальцита, доломита, известняка, отходов сахарного производства, гашеной извести и т. д.

**Канцерогенное вещество** – химическое вещество, воздействие которого на организм при определенных условиях вызывает онкологические и другие заболевания.

**Карбамид (мочевина)** – диамид угольной кислоты.

**Квасцы** – двойные соли, кристаллогидраты сульфатов трех- и одновалентных металлов.

**Ксенобиотики** – химические вещества, чужеродные для живых организмов, не входящих в естественный биологический круговорот, как правило, прямо или косвенно порожденные человеческой деятельностью.

**Кумуляция** – накопление в организме и суммирование действия некоторых лекарственных веществ и ядов. Может привести к отравлению.

**Купоросы** – общее название кристаллогидратов сульфатов некоторых двухвалентных металлов.

**Консерванты** – вещества, угнетающие рост микроорганизмов в продукте.

**Метаболизм** – обмен веществ.

**Микроэлементы** – элементы, содержание которых в организме мало, но необходимо для протекания в нем биохимических процессов.

**Отравление (интоксикация)** – нарушение функций организма под влиянием ядовитого вещества, которое может завершиться нарушением здоровья или смертью.

**Предельно допустимая концентрация (ПДК)** – такая концентрация ядовитого вещества, при которой его действие на живой организм в течение неограниченно продолжительного времени не вызывает каких-либо отклонений от нормального состояния или заболеваний, обнаруживаемых современными методами.

**Пестициды** – (сельскохозяйственные ядохимикаты) – химические средства, используемые для борьбы с сорняками вредителями и болезнями культурных растений, а также с переносчиками опасных заболеваний человека и животных.

**Селитра** – тривиальное название для минералов, содержащих нитраты щелочных и щелочноземельных металлов (в том числе их кристаллогидратов).

**Сероуглерод**  $CS_2$  – соединение серы с углеродом, бесцветная жидкость с неприятным запахом.

**Синильная (цианистоводородная) кислота** – бесцветная, очень летучая, легкоподвижная жидкость с характерным запахом.

**Соляная (хлороводородная) кислота** – раствор хлороводорода в воде; сильная одноосновная кислота.

**Токсикология** – наука, изучающая ядовитые (токсичные) вещества, потенциальную опасность их воздействия на организмы и экосистемы, механизмы токсического действия, а также методы диагностики, профилактики и лечения развивающихся вследствие такого воздействия заболеваний.

**Токсикометрия** – это совокупность методов и приемов исследований для количественной оценки токсичности и опасности ядов.

**Токсины** – яды природного происхождения.

**Токсикант** – чужеродное для человека вещество, которое при воздействии на биологическую систему немеханическим путем вызывает ее поражение или гибель.

**Токсичность** – токсикометрический показатель, вычисляемый как величина, обратная средней смертельной дозе или средней смертельной концентрации токсичного вещества.

**Фосфиды** – бинарные соединения фосфора с другими менее электроотрицательными химическими элементами, в которых фосфор проявляет отрицательную степень окисления.

**Химизация** – это одно из направлений научно-технического прогресса, основанное на широком применении химических веществ, химических процессов и методов в различных отраслях народного хозяйства.

**Химическая токсикология** – раздел токсикологии, изучающий методы обнаружения, выделения и количественного определения токсических веществ из различных природных объектов, а также вопросы санитарно-гигиенической экспертизы среды обитания человека и хранения пищевых продуктах.

**Щелочноземельные металлы** – химические элементы второй группы главной подгруппы периодической системы химических элементов, кроме бериллия и магния: кальций, стронций, барий и радий.

**Щелочные металлы** – химические элементы первой группы главной подгруппы периодической системы химических элементов.

**Экология** – наука, изучающая взаимоотношения человека, животных, растений и микроорганизмов между собой и с окружающей средой.

**Экотоксикант** – токсичное и устойчивое (персистентное) в условиях окружающей среды вещество, способное накапливаться в организмах до опасных концентраций.

**Яд** – химическое вещество, которое будучи введено в организм в малых количествах и действуя на него химически или физико-химически при определенных условиях способно привести к болезни или смерти.

### **Основной теоретический материал**

**Введение. Общие понятия и определения в токсикологии.**

**Экологическое право**

Введение. Общее содержание дисциплины. Применение химических соединений различной природы в сельском хозяйстве.

Общие сведения о токсикологии. Химическая токсикология. Экоотоксикология как проявление взаимосвязи токсикологии и экологии. Пороговые концентрации. Классы опасности.

Законодательство Республики Беларусь и международное сотрудничество в области природоохранной деятельности.

### **«Зеленая химия» как современная концепция природоохранной деятельности человека**

Понятие «зеленая химия» и ее основные принципы. Защита биосферы. Последствия химизации народного хозяйства. Химические решения для переработки и уничтожения токсических веществ. Снижение рисков химической опасности в технологических процессах.

Альтернативные источники сырья и энергии. Биотопливо. Роль АПК в производстве биовозобновляемого сырья (биомасса). Водородная энергетика. Проблема утилизации отходов промышленного и бытового происхождения.

### **Соединения элементов седьмой и шестой групп Периодической системы**

Общая характеристика элементов седьмой группы Периодической системы, разделение на подгруппы. Галогены. Физико-химические и токсические свойства.

Фтор и его соединения, их применение. Хлор. Использование солей хлороводородной кислоты в качестве удобрений и кормовых добавок. Токсическое действие соединений брома и йода.

Общая характеристика элементов шестой группы. Кислород. Озон, его особенности. Сера. Аллотропия серы. Применение в сельском хозяйстве. Сульфид водорода. Диоксид серы, сернистая кислота и ее важнейшие соли. Роль сернистых соединений в silosовании кормов. Серная кислота и ее важнейшие свойства. Купоросы. Квасцы.

### **Соединения элементов пятой группы Периодической системы**

Общая характеристика элементов пятой группы Периодической системы. Азот. Свойства соединений азота: аммиак и его производные, оксиды азота и соответствующие им кислоты. Азотистая кислота, нитриты и их применение. Азотная кислота, свойства и применение. Нитраты. Селитры.

Фосфор. Гипофосфиты. Фосфиды, их использование в сельском хозяйстве. Мышьяк, его свойства и соединения.

Классификация удобрений: азотные, фосфорные, комплексные. Важнейшие проблемы химии удобрений.

#### **Соединения элементов четвертой группы Периодической системы**

Общая характеристика элементов четвертой группы Периодической системы, разделение на подгруппы. Углерод, распространение и значение в биологических процессах. Аллотропия углерода. Физико-химические свойства углерода. Оксид углерода (II), его значение в технологии газообразного топлива. Оксид углерода (IV), его роль в питании растений.

Кремний. Физико-химические свойства. Основные соединения кремния и их применение.

#### **Соединения элементов первой, второй и третьей групп Периодической системы**

Общая характеристика элементов первой, второй и третьей групп Периодической системы, разделение на подгруппы. Важнейшие соединения натрия, калия, кальция и магния. Их токсические свойства и применение в сельском хозяйстве.

Водоподготовка и очистка воды. Вода в почве. Загрязнение воды и почвы. Известкование почв, его значение.

#### **Тематика управляемой самостоятельной работы студентов:**

1. Алюминий, его свойства и применение. Гидроксид алюминия, алюминаты. Оксид алюминия. Адсорбционные свойства гидроксида алюминия. Галлий и таллий, их характеристика.

2. Распространение кремния в природе. Кремнезем. Кремний-органические соединения, их применение.

### **Тема 1.1. Введение. Общие понятия и определения в токсикологии. Экологическое право**

#### **План:**

1. Введение. Общее содержание дисциплины.
2. Применение химических соединений различной природы в сельском хозяйстве.

3. Общие сведения о токсикологии.
4. Химическая токсикология.
5. Экоотоксикология как проявление взаимосвязи токсикологии и экологии.
6. Пороговые концентрации. Классы опасности.
7. Законодательство Республики Беларусь и международное сотрудничество в области природоохранной деятельности.

#### **Вопросы для самоконтроля:**

1. Сформулируйте понятие биосферы.
2. Что такое химизация?
3. Что изучает токсикология?
4. Сформулируйте понятие дозы.
5. Дайте определение яда и назовите виды ядов.
6. Сформулируйте понятие токсина.
7. Какие задачи токсикологии являются важными?
8. На какие отдельные направления разделяется токсикология?
9. Что изучает химическая токсикология и какие у нее задачи?
10. Что изучает экология и экотоксикология?
11. Сформулируйте понятия токсиканта и токсичности.
12. На какие классы опасности делятся вредные вещества?
13. Что такое ПДК и какие ее разновидности существуют?
14. Как законодательно обеспечивается экологическая безопасность в Республике Беларусь?
15. Какое участие принимает Республика Беларусь в международном сотрудничестве в области природоохранной деятельности?

### **Научно-теоретический материал**

#### **Введение. Общее содержание дисциплины**

В настоящее время хозяйственная деятельность человека все чаще становится основным источником загрязнения биосферы. Биосфера – это оболочка земли, которая охватывает все живые организмы, среду их обитания, а также продукты жизнедеятельности. В природную среду во все больших количествах попадают газообразные, жидкие и твердые отходы производств. Различные химические вещества, находящиеся в отходах, попадая в почву, воздух или воду, переходят по экологическим звеньям из одной цепи в другую, попадая в итоге в организм человека.

Вещества, загрязняющие природную среду, очень разнообразны. В зависимости от своей природы, концентрации, времени действия на организм человека они могут вызвать различные неблагоприятные последствия. Кратковременное воздействие небольших концентраций таких веществ может вызвать головокружение, тошноту, першение в горле, кашель. Попадание в организм человека больших концентраций токсических веществ может привести к потере сознания, острому отравлению и даже летальному исходу. Примером подобного действия могут являться смоги, образующиеся в крупных городах в безветренную погоду, или аварийные выбросы токсичных веществ промышленными предприятиями в атмосферу.

Основными факторами, которые определяют токсический эффект химических веществ, являются:

- химическое строение;
- физико-химические свойства;
- условия воздействия на организм;
- концентрация.

Различия в действии разнообразных химических веществ объясняются главным образом особенностями их химического строения. Именно химическое строение и физико-химические свойства веществ определяют их токсические свойства. Так, некоторую информацию можно получить по структурной формуле вещества.

Определение токсичности по структурной формуле производят руководствуясь некоторыми правилами:

- при увеличении углеродной цепи токсичность возрастает;
- при появлении в молекуле углеводородов атомов галогенов, а также других радикалов (металлы, amino-, нитро-, сера и др.) их токсичность возрастает;
- при наличии в веществе циклических структур токсичность возрастает;
- присоединение металльных или гидроксильных групп токсичность не изменяет;
- разветвление цепи уменьшает токсичность;
- для металлов с нарастанием атомной массы элемента токсичность возрастает.

При оценке токсичности неорганических соединений важно учитывать валентность химических элементов. Так, например,

шестивалентные соединения хрома токсичнее двухвалентных, окисные соединения марганца более токсичны, чем двухвалентные, т. е. с увеличением валентности элемента токсичность соединения, содержащего этот элемент, возрастает. Но есть и обратные соотношения, когда с увеличением валентности элемента токсичность его соединений падает. Примером могут служить соли железа: соли двухвалентного железа токсичнее солей трехвалентного.

Изучение связей между химическим составом веществ, их строением, физико-химическими свойствами и токсическим действием является одной из важных задач дисциплины «Физико-химические и токсические свойства веществ».

В разделах учебной дисциплины нашли отражения вопросы, связанные с современными представлениями науки и техники по физико-химическим и токсическим свойствам веществ, применяемых в сельском хозяйстве. Предусматривается получение общих знаний о токсикологии с элементами токсиметрии, представлений о приоритетных загрязнителях, поступающих в окружающую среду и их негативном взаимодействии с различными объектами экосистем; о современных природоохранных концепциях, таких как «зеленая химия» и экономика замкнутого цикла (безотходное производство). Особое внимание уделяется токсическим свойствам веществ, методам анализа и классам опасности вредных веществ, их источникам, последствиям их практического применения в сельском хозяйстве.

Изучение данных вопросов позволит студентам использовать их на практике во время своей будущей инженерной деятельности.

### **Применение химических соединений различной природы в сельском хозяйстве**

*Химизация* – это одно из направлений научно-технического прогресса, основанное на широком применении химических веществ, химических процессов и методов в различных отраслях, например, в сельском хозяйстве.

Около половины всех элементов Периодической системы Д.И. Менделеева применяется в сельском хозяйстве. Влияние многих из них еще неизвестно, и поэтому в будущем это еще предстоит выяснить. Основная цель химизации сельского хозяйства – обеспечение роста производства, улучшение качества и продление сроков

сохранности сельскохозяйственной продукции, повышение эффективности земледелия и животноводства.

*Основные направления химизации сельского хозяйства:*

1. Производство минеральных макро- и микроудобрений, а также кормовых добавок.

2. Внесение различных веществ (известь, гипс и др.) в почву для улучшения ее структуры.

3. Применение химических средств с целью защиты растений (гербициды, зооциды и инсектициды и т. д.) и повышения сохранности сельскохозяйственной продукции.

4. Использование в растениеводстве стимуляторов роста и плодоношения растений.

5. Разработка способов выращивания экологически чистой растениеводческой продукции (органическое земледелие).

6. Повышение эффективности животноводства с помощью ветеринарных препаратов, стимуляторов роста, специальных кормовых добавок.

7. Производство и применение полимерных материалов для сельского хозяйства.

8. Производство материалов для средств малой механизации, использующихся в сельском хозяйстве.

9. Важным направлением химизации сельского хозяйства является также использование методов биотехнологии и генной инженерии для решения продовольственных проблем.

### **Общие сведения о токсикологии**

*Токсикология* – наука, изучающая ядовитые (токсичные) вещества, потенциальную опасность их воздействия на организмы и экосистемы, механизмы токсического действия, а также методы диагностики, профилактики и лечения, развивающихся вследствие такого воздействия заболеваний.

Токсикология представляет собой междисциплинарное научное направление, изучающее действие вредных химических веществ, находящихся в окружающей среде, на живые организмы и их популяции, входящие в состав экосистем, – от микроорганизмов до человека.

Основными понятиями токсикологии являются:

*Токсичность* – способность веществ, действуя на биологические системы, вызывать их повреждение или гибель.

*Токсический процесс* – формирование и развитие реакций биосистемы на действие токсиканта, приводящее к ее повреждению (нарушению функции, жизнеспособности) или гибели.

В токсикологии используют и другие термины, характеризующие химические вещества:

*Токсикант* – более широкое, чем яд, понятие, употребляющееся для обозначения вещества, вызывающего не только интоксикацию, но провоцирующего и другие формы токсического процесса, и не только организма, но и биологических систем (клетки, популяции).

*Экотоксикант* – вредное химическое вещество, загрязняющее окружающую среду и отравляющее в ней организмы.

*Токсин* – как правило, высокотоксичное вещество бактериального, животного, растительного происхождения.

*Ксенобиотик* – чужеродное (не участвующее в пластическом или энергетическом обмене организма со средой) вещество, попавшее во внутренние среды организма.

*Канцерогенное* вещество (от латинского *cancer* – рак) – химическое вещество, воздействие которого на организм при определенных условиях вызывает онкологические и другие заболевания.

*Яд* – вещество, приводящее к нарушению жизнедеятельности организма, даже в *дозах* (точно отмеренных количествах вещества) небольших относительно массы организма. Такими нарушениями могут быть отравления, заболевания и патологические состояния, а также летальный исход.

*Виды ядов.* Яды делятся: *по происхождению* на природные и искусственные; *по действию* на различные органы живых организмов (например, нейротоксические яды поражают нервную систему и мозг).

К природным ядам относятся яды:

– бактериального (ботулиновый, столбнячный, дифтерийный, холерный токсины);

– растительного (яды низших растений – грибов и паразитических грибов, высших растений – алкалоиды, гликозиды, вырабатываются преимущественно цветковыми растениями);

– животного (яды беспозвоночных – простейших, кишечнорастворимых, членистоногих);

– яды позвоночных (рыб, пресмыкающихся, земноводных);

– минерального (токсичные элементы и вещества и их производные: нитраты, нитриты, мочевины, поваренная соль и др.) происхождения.

Искусственные яды – продукты химического синтеза, которые бывают неорганическими ядами (например, соли мышьяка) или органическими ядами (например, диоксины).

Токсичные элементы включают металлы: ртуть, кадмий, свинец, медь, цинк, хром, кобальт, молибден, а также металлоиды: мышьяк, фтор, селен.

К основным направлениям токсикологии относятся следующие:

- исследование источников поступления экотоксикантов, их распространения и превращения в почве, воде, атмосфере, растениях, животных, по трофическим цепям в целом, оканчивающимся человеком; изучение химических изменений экотоксикантов с образованием новых соединений с модифицированными токсическими свойствами;

- изучение воздействия токсического вещества на разные виды организмов, прогнозирование опасности загрязнения окружающей среды для людей, животных, растений и экосистем в целом;

- выяснение ответных реакций организма на действие вредного вещества на уровне клетки, организма, популяции, сообщества; исследование механизмов токсичности и разработка критериев оценки вредного действия экотоксикантов;

- исследование механизмов токсического действия и токсических эффектов химических веществ, жизненно необходимых организмам, но поступающих в избыточных количествах, или полностью чужеродных, позволяющее понять реакцию растений и животных на внедрение в экосистему ксенобиотиков;

- разработка гигиенических основ регламентации поступления экотоксикантов в окружающую среду;

- разработка методов анализа экотоксикантов в объектах окружающей среды, методов диагностики, лечения и профилактики поражений.

К важным задачам токсикологии относятся прогнозирование опасности для живых организмов загрязнения отдельных районов экотоксикантами и разработка мероприятий по профилактике поражений, лечению пострадавших и ликвидации последствий заражений. Эти задачи решаются в комплексных программах контроля загрязнения окружающей среды, биологического и санитарно-гигиенического мониторинга. Их успешное решение зависит от совершенствования системы контроля количественного содержания

экотоксикантов в окружающей среде, глубокого знания характера и механизма острого и хронического действия экотоксикантов на живые организмы в условиях их обитания, физико-химических свойств экотоксикантов для прогнозирования их распространения в окружающей среде, по трофическим цепям, биотрансформации. Их решение осуществляется совместными усилиями токсикологов, экологов, химиков и других специалистов.

Токсикологию как науку можно разделить на *отдельные направления*, среди которых выделяются:

*Теоретическая токсикология* – раздел токсикологии, изучающий основные законы взаимодействия организма и ядов, их токсикокинетики и токсикодинамики.

*Токсикодинамика* – наука о взаимодействии токсичных веществ с органами-мишенями живых организмов или их тканевыми рецепторами, о физиологических и биохимических механизмах их действия.

*Токсикокинетика* – наука, изучающая процессы поступления, распределения, биотрансформации и выведения токсичных веществ из организма.

*Клиническая токсикология* – раздел токсикологии, исследующий заболевания человека, возникающие вследствие токсического влияния химических соединений, с целью научного обоснования методов диагностики, профилактики и терапии отравлений.

*Профилактическая токсикология* – раздел токсикологии, изучающий способы предупреждения потенциальной опасности воздействия токсичных веществ на живые организмы и экосистемы.

*Судебная токсикология* – раздел судебной медицины, изучающий отравления в целях убийства, самоубийства или возникающие в результате несчастных случаев на производстве и в быту.

*Военная токсикология* – направление токсикологии, связанное с изучением отравляющих веществ, предназначенных или используемых в условиях военных действий. Ее основная задача – разработка средств и методов защиты человека от боевых отравляющих веществ.

*Промышленная токсикология* – раздел токсикологии, изучающий действие на организм вредных химических веществ с целью создания безвредных и безопасных условий труда на производстве.

## **Химическая токсикология**

*Химическая токсикология* – раздел токсикологии, изучающий методы обнаружения, выделения и количественного определения токсических веществ из различных природных объектов, а также вопросы санитарно-гигиенической экспертизы среды обитания человека и хранения пищевых продуктов.

*Задачи химической токсикологии:*

- разработка новых методов и усовершенствование применяемых химических, физико-химических и биохимических методов изолирования, обнаружения и определения ядовитых и сильнодействующих веществ;
- изучение продуктов превращения данных веществ и их влияния на различные биологические системы (иммунную, ферментную, гормональную и другие) в живом организме;
- разработка методов обезвреживания и уничтожения химического оружия, а также химических отходов, образующихся в процессе производства и применения органических веществ;
- разработка компьютерных программ, оценивающих содержание химикатов в окружающей среде и делающих прогнозы относительно их дальнейшей судьбы, с учетом пространственных и временных изменений в ландшафте, характера речных потоков и т. п.

## **Экотоксикология как проявление взаимосвязи токсикологии и экологии**

*Экологическая токсикология (экотоксикология)* – раздел токсикологии, изучающий эффекты воздействия токсичных веществ на экосистемы, их круговорот в биосфере и их влияние на организмы животных и человека, в особенности в пищевых цепях.

*Экология* – наука, изучающая взаимоотношения человека, животных, растений и микроорганизмов между собой и с окружающей средой. Классическое определение экологии – наука, изучающая взаимоотношения живой и неживой природы. В связи с многогранностью предмета и методов исследований в настоящее время некоторые ученые рассматривают экологию как комплекс наук, который изучает функциональные взаимосвязи между организмами (включая человека и человеческое общество в целом) и окружающей их средой, круговорот веществ и потоков энергии, делающих возможной жизнь. Кроме того, экология изучает

последствия прямого и побочного воздействия на окружающую среду и живые организмы химических веществ и возможные пути уменьшения их отрицательного влияния.

Целью токсикологии является непрерывное совершенствование системы мероприятий, обеспечивающих безопасность жизни, здоровья и работоспособности как отдельного человека, так и населения в целом в условиях повседневного контакта с химическими веществами и при чрезвычайных ситуациях. Поскольку, как видно из сказанного выше, цели токсикологии и экологии близки и направлены на сохранение жизни и здоровья людей, то можно видеть их прямую взаимосвязь.

## **Пороговые концентрации. Классы опасности**

Изучение любого вредного вещества предусматривает установление количественных показателей его токсичности и опасности, т. е. показателей токсикометрии.

*Токсикометрия* – это совокупность методов и приемов исследований для количественной оценки токсичности и опасности ядов. В дословном переводе «токсикометрия» означает измерение токсичности.

Используя целый ряд качественных и количественных критериев, токсикометрия позволяет осуществлять целенаправленный отбор менее токсичных и опасных веществ на стадии синтеза новых соединений для последующего внедрения их в сферу производства и быта.

В роли яда может оказаться практически любое химическое соединение, попавшее в организм и способное вызвать нарушение жизненно важных функций, создать опасность для жизни. В зависимости от того, в каком количестве действует то или иное вещество, оно может являться или индифферентным для организма, или лекарством, или ядом. В этом смысле понятно изречение химика Парацельса (1493–1541): «Все есть яд, и ничто не лишено ядовитости, одна лишь доза делает яд незаметным». Степень опасности ядов для организма человека (животных) определяется глубиной токсического воздействия, вызывающего нарушения нормального физиологического состояния вплоть до гибели организма. Все степени токсического действия химических веществ на живой организм классифицируются токсикометрическими параметрами.

Ниже приводятся *основные параметры* токсикометрии:

*Пороговая доза* (концентрация) или минимальная действующая доза ядовитого вещества – наименьшее количество ядовитого вещества, которое вызывает явные, но обратимые изменения жизнедеятельности организма.

*Минимальная токсическая доза* – количество ядовитого вещества, вызывающее отравление с комплексом характерных патологических сдвигов в организме, но без летального исхода. Чем сильнее яд, тем ближе величины минимальной действующей и минимальной токсической доз.

*Летальная (смертельная) доза* – количество яда, которое приводит человека (или животное) к гибели при отсутствии лечения. Летальные дозы определяются экспериментальным путем в опытах на животных. В экспериментальной токсикологии чаще всего пользуются *средней летальной дозой* ( $ЛД_{50}$ ) – дозой, при которой погибает 50 % подопытных животных при введении яда внутрь, на кожу и т. д. (выражается в мг/кг массы тела животного) или *средней летальной концентрацией* яда ( $ЛС_{50}$ ), вызывающей гибель животных при ингаляционном воздействии (выражается в мг/м<sup>3</sup> воздуха). Если же наблюдается 100 %-я гибель животных, то такая доза или концентрация обозначается как абсолютная летальная ( $ЛД_{100}$  и  $ЛС_{100}$  соответственно).

В естественных условиях возможность возникновения отравления зависит не только от токсичности, но и от других факторов, объединенных термином «опасность ядовитого (отравляющего) вещества». К ним относятся зона острого токсического действия вещества, летучесть и стойкость ядовитого вещества, его водно-жирорастворимость. Так, ингаляционная опасность вредных газов тем больше, чем выше летучесть этих газов и чем меньше токсодозы.

*Предельно допустимая концентрация (ПДК)* – такая концентрация ядовитого вещества, при которой его действие на живой организм в течение неограниченно продолжительного времени не вызывает каких-либо отклонений от нормального состояния или заболеваний, обнаруживаемых современными методами. При установлении ПДК за исходный критерий принимается пороговая концентрация, определяемая в течение длительного воздействия (полгода, год). Далее к ПДК обычно принимается еще гарантийная

поправка, т. е. уменьшение пороговой концентрации в несколько раз в зависимости от диапазона токсичности, т. е. разницы между пороговой и летальной концентрацией. Чем меньше диапазон токсичности, тем требуется большая поправка. Для окончательного нормирования необходимо пятилетнее наблюдение за состоянием здоровья людей.

Различают следующие разновидности предельно допустимых концентраций:

- ПДКа.в. – в атмосферном воздухе,
- ПДКв. – в воде централизованных систем водоснабжения,
- ПДКп. – в почве,
- ПДКр.з. – в воздухе рабочей зоны,
- ПДУ – предельно допустимый уровень загрязнения.

Для разных объектов (химических веществ, отходов, загрязнителей воздуха и др.) установлены различные нормативные показатели токсичности. Для этого существуют разработанные принципы гигиенического нормирования химических веществ. Гигиеническое нормирование – регламентация вредных факторов и веществ в окружающей среде (воде, воздухе, почве, продуктах питания) на основе разработки и установления в законодательном порядке соответствующих правил и нормативов, в том числе ПДК и использование их для оздоровления окружающей среды.

*Класс опасности вредных веществ* – условная величина, предназначенная для упрощенной классификации потенциально опасных веществ. Класс опасности устанавливается в соответствии с нормативными отраслевыми документами.

По степени воздействия на организм (степень опасности) вредные вещества подразделяются на четыре класса опасности, представленные в табл. 1.

Таблица 1

Классы и степени опасности вредных веществ

| Класс опасности | Степень опасности            |
|-----------------|------------------------------|
| I               | чрезвычайно опасные вещества |
| II              | высоко опасные вещества      |
| III             | умеренно опасные вещества    |
| IV              | малоопасные вещества         |

Класс опасности вредных веществ устанавливают в зависимости от норм и показателей, указанных в табл. 2. Отнесение вредного вещества к классу опасности производят по показателю, значение которого соответствует наиболее высокому классу опасности.

Таблица 2

Классификация опасности веществ по степени воздействия на организм

| Наименование показателя                                                         | Норма для класса опасности |             |          |      |
|---------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-------------|----------|------|
|                                                                                 | IV                         | III         | II       | I    |
| ПДК вредных веществ в воздухе рабочей зоны, мг/м <sup>3</sup>                   | >10,0                      | 1,1–10,0    | 0,1–1,0  | <0,1 |
| Средняя летальная доза (ЛД <sub>50</sub> ) при введении внутрь, мг/кг           | >5000                      | 151–5000    | 15–150   | <15  |
| Средняя летальная доза при нанесении на кожу, мг/кг                             | >2500                      | 501–2500    | 100–500  | <100 |
| Средняя летальная концентрация (ЛС <sub>50</sub> ) в воздухе, мг/м <sup>3</sup> | >50 000                    | 5001–50 000 | 500–5000 | <500 |

### Законодательство Республики Беларусь и международное сотрудничество в области природоохранной деятельности

На всех стадиях своего развития человек был тесно связан с окружающей его средой. Но с появлением высокоиндустриального общества влияние человека на природу стало масштабнее и губительнее. И сейчас это привело к глобальной опасности для человечества. Наиболее значительным является химическое загрязнение окружающей среды несвойственными ей веществами химической природы.

Однако деятельность государств мирового сообщества в области охраны окружающей среды пока не обеспечивает экологическую безопасность. Загрязнителями зачастую становятся обычные, часто полезные вещества и материалы. Согласно определению, принятому ООН, из всего многообразия современных загрязнителей указано 10 главных: углекислый газ, оксид углерода, сернистый газ, оксид азота, фосфаты, ртуть, свинец, нефть, пестициды, радиоактивные вещества. Основными источниками загрязнений окружающей среды являются промышленность, транспорт, сельское хозяйство.

Основными источниками поступления загрязнителей в окружающую среду являются: предприятия химической, металлургической, нефтедобывающей и других промышленных отраслей, недостаточно использующие методы безотходной технологии и средства очистки газообразных отходов и сточных вод от вредных примесей; автомобильный, воздушный, морской и другие виды транспорта, работающие на жидком, твердом и газообразном топливе; применение в сельском хозяйстве химических средств борьбы (пестициды) с вредителями растений, сорняками, химических удобрений; теплоэлектроцентрали и другие крупные энергетические установки, выбрасывающие в атмосферу окись углерода, двуокись серы, окислы азота, тяжелые смолистые продукты

Необходимость усиления экологической функции любого государства приводит к расширению роли права в регулировании экологических отношений. Это привело к появлению новой функции права – экологической (экологическое право), которая состоит в правовом регулировании общественных отношений в сфере взаимодействия общества и природы с целью обеспечения охраны и качества окружающей среды.

Законодательство в области охраны окружающей среды, в том числе и по обеспечению экологической безопасности населенных пунктов, определено в Конституции Республики Беларусь, законах Республики Беларусь «Об охране окружающей среды», «О местном управлении и самоуправлении в Республике Беларусь», «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения» и иных нормативных правовых актах.

Согласно ст. 10 закона Республики Беларусь «О государственной экологической экспертизе» осуществляется контроль за соблюдением юридическими и физическими лицами требований нормативных правовых актов, регулирующих отношения в области проведения государственной экологической экспертизы, информируют граждан и общественные объединения о возможном воздействии планируемой хозяйственной и иной деятельности на окружающую среду и осуществляют иные полномочия в данной сфере. Законом «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения» предусмотрены обязанности субъектов хозяйствования в области обеспечения санитарно-эпидемиологического благополучия населения.

В рамках юридической ответственности предприятий за нарушение требований экологической безопасности к уголовной ответственности (согласно статье 278 УК Республики Беларусь) могут быть привлечены должностные лица предприятий, организаций и других юридических лиц за нарушение правил безопасности при обращении с экологически опасными веществами и отходами.

Основные экологические требования к выпускаемой продукции содержатся в Законе Республики Беларусь «О защите прав потребителей». В статье 13 указанного Закона подчеркивается, что потребители имеют право на то, чтобы использование приобретенного товара либо его хранение было безопасно для их жизни, здоровья или имущества в течение установленного срока его службы или срока годности.

Субъекты хозяйствования должны разработать, согласовать и утвердить инструкцию по обращению с отходами в порядке, установленном Министерством природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь по согласованию с Министерством здравоохранения Республики Беларусь, Министерством жилищно-коммунального хозяйства Республики Беларусь и Министерством по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь.

Государственными стандартами и иными техническими нормативно-правовыми актами в области охраны окружающей среды устанавливаются экологические требования (нормы и правила) в области охраны окружающей среды, а также к выпускаемым товарам (работам, услугам), технологическим процессам и соответствующим методам контроля.

Государственные стандарты в области охраны окружающей среды разрабатываются с учетом научно-технических достижений и требований международных правил и стандартов. В государственных стандартах на новую технику, технологии, материалы, вещества и другую продукцию, технологические процессы, хранение, транспортировку, использование такой продукции, в том числе после перехода ее в категорию отходов, учитываются требования, нормы и правила в области охраны окружающей среды.

*Нормативы качества окружающей среды* устанавливаются на уровне, обеспечивающем экологическую безопасность, и применяются для оценки состояния окружающей среды и нормирования

допустимого воздействия на нее. К нормативам качества окружающей среды относятся нормативы предельно допустимых концентраций химических и иных веществ. Нормативы качества окружающей среды утверждаются и вводятся в действие Министерством здравоохранения Республики Беларусь по согласованию с Министерством природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь.

Рассмотрим полномочия Министерств и комитетов Республики Беларусь в области охраны окружающей среды, стоящие перед ними задачи и функции в рамках изучаемой дисциплины «ФХиТСВ».

*Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды:*

- проводит государственную экологическую экспертизу;
- организует национальную систему мониторинга окружающей среды, учет и оценку природных ресурсов, ведет кадастры водных ресурсов, недр, земель, атмосферного воздуха, животного и растительного мира, отходов, торфяного фонда;
- осуществляет лицензирование деятельности, связанной с воздействием на окружающую среду;
- выдает разрешения на захоронение промышленных и коммунально-бытовых отходов;
- осуществляет контроль за соблюдением экологического законодательства;
- ограничивает или приостанавливает работу предприятий, отдельных цехов, участков и иных объектов, если их деятельность осуществляется с нарушением природоохранного законодательства;
- обобщает практику применения законодательства в области охраны окружающей среды и использования природных ресурсов, разрабатывает предложения о его совершенствовании.

Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды осуществляет свою деятельность через областные и Минский городской исполнительный комитеты природных ресурсов и охраны окружающей среды, а также городские и районные инспекции природных ресурсов и охраны окружающей среды.

*Министерство по чрезвычайным ситуациям (МЧС):*

- осуществляет предупреждение возникновения чрезвычайных ситуаций, вызванных промышленными авариями, катастрофами стихийными бедствиями, ликвидацию их последствий.

При МЧС существует *Комитет по надзору за безопасным ведением работ в промышленности и атомной энергетике (Проматомнадзор)*, на который возложены следующие задачи:

- предупреждение и пресечение нарушений требований технической, ядерной, радиационной безопасности;
- предупреждение аварий и катастроф техногенного характера на производствах и объектах повышенной опасности при осуществлении потенциально опасных видов деятельности: а) химическая промышленность, пищевая промышленность, а также производства, где образуются вредные взрывоопасные среды (смесь газов, паров, пыли с воздухом); б) газоснабжение, газо-нефтепроводы, подземные хранилища газа, нефтепродуктов.

*Комитет лесного хозяйства при Совете Министров* осуществляет мероприятия по охране и защите лесов (в том числе химическая обработка от вредителей).

*Министерство здравоохранения* в области охраны окружающей среды осуществляет следующие задачи:

- утверждает санитарно-гигиенические нормы и правила, применяемые на предприятиях торговли, производства продуктов питания, в парфюмерно-косметической промышленности и т. п., (т. е. при осуществлении деятельности, которая может повлиять на состояние здоровья людей и окружающей среды), в учреждениях и организациях;
- проводит регулярные проверки соответствия выпускаемой продукции, оказываемых услуг санитарным нормам и правилам;
- разрабатывает общие принципы организации и осуществляет гигиеническую регламентацию и регистрацию химических, биологических веществ и изделий из них, а также сырья, материалов и пищевых продуктов;
- проверяет соблюдение предприятиями, учреждениями и организациями требований промышленной санитарии.

*Министерство сельского хозяйства и продовольствия* в области охраны окружающей среды осуществляет руководство службой по защите растений.

*Государственный комитет по земельным ресурсам, геодезии и картографии (Госкомзем) при Совете Министров* в области охраны окружающей среды осуществляет контроль за рациональным использованием земель, сохранением плодородия, ведение мони-

торинга земель, землеустройства, государственного земельного кадастра.

*Комитет по проблемам последствий катастрофы на Чернобыльской АЭС при Совете Министров* осуществляет государственный контроль за состоянием окружающей среды, охраной и использованием природных ресурсов, качеством продуктов питания, безопасностью промышленной и сельскохозяйственной продукции для окружающей среды и здоровья населения.

*Концепция государственной политики Республики Беларусь* в области охраны окружающей среды утверждена Постановлением Верховного Совета Республики Беларусь от 06.09.1995 г.

Природа не признает государственных и административных границ, и усилия одного государства не могут предотвратить глобального загрязнения окружающей среды, экологических кризисов и дать ощутимые результаты в данной области. Для решения экологических проблем необходимо сотрудничество всех государств. Республика Беларусь осуществляет международное сотрудничество в области охраны окружающей среды.

К основным международно-правовым источникам в области охраны окружающей среды относятся международные договоры, конвенции, соглашения и резолюции международных организаций в области охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов. Важнейшее место в этом ряду отводится резолюциям Генеральной Ассамблеи ООН.

Республика Беларусь как полноправный член Мирового Сообщества не остается в стороне от решения глобальных экологических проблем. На сегодняшний день наше государство является полноправной стороной целого ряда природоохранных конвенций и протоколов, регулирующих систему действий и мер по сохранению определенных компонентов окружающей среды, среди них:

- Конвенция ООН о биологическом разнообразии;
- Венская Конвенция об охране озонового слоя;
- Монреальский протокол о веществах, разрушающих озоновый слой;
- Конвенция о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния;
- Конвенция о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением;

– Парижское соглашение по итогам Конференции по изменению климата в Париже 2015 года.

### **Тема 1.2. «Зеленая химия» как современная концепция природоохранной деятельности человека**

#### **План:**

1. Понятие «Зеленая химия» и ее основные принципы.
2. Защита биосферы. Последствия химизации народного хозяйства.
3. Химические решения для переработки и уничтожения токсических веществ. Снижение рисков химической опасности в технологических процессах.
4. Альтернативные источники сырья и энергии.
5. Биотопливо. Роль АПК в производстве биовозобновляемого сырья (биомасса).
6. Водородная энергетика.
7. Проблема утилизации отходов промышленного и бытового происхождения.

#### **Вопросы для самоконтроля:**

1. Какое научное направление называют «зеленой химией»?
2. Какие основные принципы «зеленой химии»?
3. Какие альтернативные варианты замены токсичных растворителей существуют?
4. Какие вещества называют ионными жидкостями?
5. Что такое сверхкритические жидкости, в чем их преимущества?
6. Какие подходы существуют для снижения рисков химической опасности технологических процессов?
7. Какие локальные источники энергии для активации молекул можно использовать?
8. Какие виды возобновляемых источников энергии существуют?
9. Что такое биотопливо?
10. Какие существуют источники биовозобновляемого сырья для получения биотоплива?
11. Какие основные виды биотоплива получают в настоящее время?

12. Что такое водородная энергетика?

13. Как утилизируются промышленные и бытовые отходы?

### **Научно-теоретический материал**

#### **Понятие «зеленая химия» и ее основные принципы**

«Зеленая химия» (Green Chemistry) – научное направление в химии, к которому можно отнести любое усовершенствование химических процессов, которое минимизирует их влияние на окружающую среду. «Зеленая химия» как научное направление, возникло в 90-е гг. XX века. В первую очередь, новые схемы реакций и процессов «зеленой химии», которые активно разрабатываются во многих лабораториях мира, призваны кардинально уменьшить влияние крупнотоннажных химических производств на окружающую среду. В то же время, «зеленая химия» предполагает другую стратегию – вдумчивый отбор исходных материалов и схем процессов, который полностью исключает использование вредных веществ, а полученные продукты не вредят окружающей среде на всех стадиях их синтеза. «Зеленая химия» – это не раздел химии, а новый способ мышления в химии.

Последовательное использование принципов «зеленой химии» приводит к снижению затрат на производство хотя бы потому, что не требуется вводить стадии уничтожения и переработки вредных побочных продуктов, использованных растворителей и других отходов, – поскольку их просто не образуется. Сокращение числа стадий ведет к экономии энергии, и это тоже положительно сказывается на экологической и экономической оценке производства.

В то время как химия окружающей среды изучает источники, распространение, устойчивость и воздействие химических загрязнителей, химия для окружающей среды разрабатывает и внедряет химические процессы, чтобы избавиться от загрязнений. При этом существуют следующие возможные направления реализации таких химических процессов:

1. Уничтожение загрязнителей, поступивших в окружающую среду.
2. Ограничение распространения загрязнителей, если их присутствие локальное.

3. Прекращение производства загрязнителей путем замены существующих способов получения химических продуктов на новые. Первые два направления входят в сферу компетенции экологической химии, последнее представляет ту область, которой занимается «зеленая химия».

В 1998 году П.Т. Анастас и Дж. С. Уорнер в своей книге «Зеленая химия: теория и практика» впервые сформулировали двенадцать принципов «зеленой химии»:

1. Лучше предотвратить потери, чем перерабатывать и чистить остатки.

2. Методы синтеза надо выбирать таким образом, чтобы все использованные материалы были максимально переведены в конечный продукт.

3. Методы синтеза по возможности следует выбирать так, чтобы исходные вещества и продукты реакций были как можно менее вредными для человека и окружающей среды.

4. Создавая новые химические продукты, надо стараться сохранить эффективность работы, достигнутую ранее, но при этом токсичность должна уменьшаться.

5. Использование вспомогательных веществ (растворителей, экстрагентов и др.) при производстве по возможности должно быть сведено к минимуму (нулю), то есть лучше не использовать их совсем, а если это невозможно, то они должны быть безвредными.

6. Обязательно следует учитывать энергетические затраты и их влияние на окружающую среду и стоимость продукта. Синтез по возможности надо проводить при температуре, близкой к температуре окружающей среды, и при давлении, близком к атмосферному.

7. Исходные и расходные материалы должны быть возобновляемыми, а не исчерпаемыми во всех случаях, если это экономически целесообразно и технически возможно.

8. Надо избегать, если это возможно, получения промежуточных продуктов реакции (блокирующих групп, присоединение и снятие защиты и т. д.).

9. Всегда следует отдавать предпочтение каталитическим процессам (по возможности наиболее селективным).

10. Химический продукт должен быть таким, чтобы он не оставался в окружающей среде после его использования, а разлагался на безопасные продукты.

11. Нужно развивать аналитические методики, чтобы можно было следить в реальном времени за образованием опасных продуктов.

12. Вещества и формы их существования, используемые в химических процессах, нужно выбирать таким образом, чтобы риск химической опасности, включая утечки, взрыв и пожар, был минимальным.

### **Защита биосферы. Последствия химизации народного хозяйства**

Интенсификация народного хозяйства невозможна без широкого применения в нем химических веществ и химических процессов. Например, за счет химизации сельского хозяйства обеспечивается свыше 50 % прироста урожая и валового сбора всех сельскохозяйственных культур. Однако следует отметить, что наряду со значительным положительным эффектом химизация народного хозяйства привела к ряду негативных явлений и прежде всего к загрязнению биосферы. Среди многообразия новых продуктов органического синтеза выявляется все больше соединений, обладающих резко выраженным ингибирующим, цитотоксическим и биоцидным действием на клетки многих живых организмов. Химизация народного хозяйства и, в частности, сельского хозяйства привела к тому, что множество галогидорганических, фосфорорганических и других соединений, объединяемых в понятие пестициды, производятся в огромных количествах. В процессе практического применения эти соединения попадают в почву, водоемы, атмосферу. Нельзя не упомянуть о том, что многочисленные, относительно безвредные для живой природы синтетические соединения в виде разного рода упаковочных материалов, пластмасс бытового и промышленного назначения также накапливаются в почве, в свалочных местах и на дне водоемов. В этой связи, сегодня уделяется большое внимание экологии с целью обеспечения рационального использования химических продуктов, предотвращения их отрицательного влияния на здоровье человека и окружающую среду, т. е. уделяется большое внимание охране природы.

Особенно четко связь между пользой производимых продуктов и ущербом, который это производство наносит окружающей среде и здоровью человека, прослеживается в химической промышленности. Во многих крупных промышленных районах мира наблюдается значительное химическое загрязнение, для снижения которого

тратятся немалые средства, идущие на создание очистных сооружений и утилизацию вредных веществ.

В последние два десятилетия все чаще рассматривается так называемый «предупредительный подход», который фокусируется на предотвращении причин, а не на устранении последствий ухудшения экологической обстановки. На практике «предупредительный подход» включает в себя оптимизацию производственных процессов, внедрение энергосберегающих технологий, отбор более экологически чистого сырья, вторичную переработку отходов (экономика замкнутого цикла), уменьшение использования токсичных и вредных веществ. При этом, безопасность химического производства обеспечивается, в первую очередь, тем, что для получения химических продуктов выбираются экологически чистые исходные компоненты, а схемы синтеза исключают образование вредных веществ или их воздействие на окружающую среду минимизируется. Стратегию перехода к «более чистому производству» можно смело назвать революционной, так как она позволяет не просто получить нужное вещество, но получить его таким способом, который не вредит окружающей среде ни на одной стадии технологического процесса и является безопасным для тех, кто занят на этом производстве. Это новый системный подход к охране окружающей среды (биосферы), включающий и рассматривающий не только все фазы процесса производства продукции, но и ее утилизацию, т. е. весь жизненный цикл продукции. Цель нового подхода – предотвращение и/или минимизация как ближайших, так и отдаленных рисков для человека и окружающей среды. Можно сказать, что «предупредительный подход» и привел к созданию нового направления в химии, к развитию «зеленой химии», и который, по сути, означает новый подход к производству химических веществ.

#### **Химические решения для переработки и уничтожения токсических веществ. Снижение рисков химической опасности в технологических процессах**

Одним из путей снижения рисков химической опасности в технологических процессах является такое направление «зеленой химии», как замена токсичных растворителей на экологически безопасные. Растворители используют для разведения красок, удаления загрязнений, смешивания химических компонентов и контроля их

реакционной способности, растворители выступают в качестве переносчика теплоты и в других производственных процессах. Абсолютное большинство растворителей, применяемых в настоящее время – это летучие токсические органические вещества, обладающие пожаро- и взрывоопасностью, наносящие вред окружающей среде. Каким образом можно от них избавиться? В некоторых случаях химический синтез можно проводить без растворителя. Особое внимание нужно уделить возможности использования в качестве растворителя воды или биоразлагающихся «зеленых» растворителей.

В настоящее время наблюдается тенденция к более широкому применению в качестве альтернативы летучим органическим растворителям ионных жидкостей.

*Ионные жидкости* – это вещества, которые являются жидкими при температуре ниже 100 °C и состоят из органических катионов, например, 1,3-диалкилимидазолия, N-алкилпиридиния, тетраалкиламмония, тетраалкилфосфония и разнообразных анионов:  $\text{Cl}^-$ ,  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  и др. Обычно они нелетучи, негорючи, стабильны, обладают хорошими растворяющими свойствами и способны к регенерации. Подбором подходящих катионов и анионов ионной жидкости можно регулировать селективность и глубину протекания целевой реакции. В ионных жидкостях проводят алкилирование, дехлорирование, получение биологически активных веществ.

Широкое применение получили сверхкритические жидкости (сверхкритические флюиды) – четвертая форма агрегатного состояния вещества, в которую способны переходить многие органические и неорганические вещества при достижении определенной температуры и давления (представляют собой нечто среднее между жидкостью и газом). Они могут сжиматься как газы (обычные жидкости практически несжимаемы) и, в тоже время, способны растворять твердые вещества, что газам не свойственно. Сверхкритический этанол (при температуре выше 234 °C) очень легко растворяет некоторые неорганические соли ( $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KI}$ ). Диоксид углерода, закись азота, этилен и некоторые другие газы в этом состоянии приобретают способность растворять многие органические вещества – камфару, стеариновую кислоту, парафин и нафталин. Свойства сверхкритического  $\text{CO}_2$  как растворителя можно регулировать –

при повышении давления его растворяющая способность резко увеличивается. Наиболее широко стали применять сверхкритический  $\text{CO}_2$ , который оказался растворителем широкого круга органических соединений. Диоксид углерода стал лидером в мире сверхкритических технологий, поскольку обладает целым комплексом преимуществ. Перевести его в сверхкритическое состояние достаточно легко ( $t_{\text{кр}} = 31^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{кр}} = 73,8$  атм.), кроме того, он не токсичен, не горюч, не взрывоопасен и к тому же дешев и доступен. С точки зрения любого технолога он является идеальным компонентом любого процесса. Особую привлекательность ему придает то, что он является составной частью атмосферного воздуха и, следовательно, не загрязняет окружающую среду. Сверхкритический  $\text{CO}_2$  можно считать экологически абсолютно чистым растворителем.

Действительно, газ, который приобретает некоторые свойства жидкости становится таким же хорошим растворителем, как известные жидкие растворители, а иногда бывает и лучше, поскольку позволяет обеспечить высокий уровень контроля протекания химических реакций. Одно из самых распространенных и экологически безвредных веществ – вода, но перевести ее в сверхкритическое состояние достаточно трудно, поскольку параметры критической точки очень велики:  $t_{\text{кр}} = 374^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{кр}} = 220$  атм. Современные технологии позволяют создавать установки, отвечающие таким требованиям, но работать в этом диапазоне температур и давлений технически сложно. Сверхкритическая вода растворяет практически все органические соединения, которые не разлагаются при высоких температурах. Такая вода, при добавлении в нее кислорода, становится мощной окислительной средой, превращающей за несколько минут любые органические соединения в  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . В настоящее время рассматривают возможность перерабатывать таким способом бытовые отходы, прежде всего пластиковую тару (сжигать такую тару нельзя, т.к. при этом возникают токсичные летучие вещества).

Снижение рисков химической опасности можно достичь увеличением доли каталитических процессов. Использование катализатора позволяет снизить энергетический барьер реакции. Например, процесс синтеза уксусной кислоты из метанола и оксида углерода (II) на родиевом катализаторе, разработанный фирмой Монсанто, протекает со 100 % выходом:



Кроме катализаторов, для активации молекул можно использовать локальные источники энергии (фотовозбуждение, ультразвук, микроволновое излучение, радиационное излучение и др.), позволяющие снизить энергетические затраты.

### Альтернативные источники сырья и энергии

Современный мир требует все больше и больше сырья и энергии, которые пополняются, в основном, за счет традиционных источников. Однако быстрое истощение запасов ископаемых топлив, использование которых связано с существенным загрязнением окружающей среды, ограниченность запасов урана и других источников термоядерной энергии, использование которых порождает опасные радиоактивные отходы, стимулирует ученых и инженеров к поиску альтернативных и безвредных источников энергии в биосфере.

Среди альтернативных видов энергии возобновляемых источников можно выделить следующие:

*Солнечная энергия.* В последнее время интерес к проблеме использования солнечной энергии как возобновляемого источника энергии, резко возрос. Потенциальные возможности энергетики, основанной на использовании непосредственно солнечного излучения, чрезвычайно велики. Заметим, что использование всего лишь 0,0125 % энергии Солнца могло бы обеспечить все сегодняшние потребности мировой энергетики, а использование 0,5 % – полностью покрыть потребности на перспективу. Установлено, что при наилучших атмосферных условиях (южные широты, чистое небо) плотность потока солнечной энергии, падающей на поверхность Земли составляет  $\sim 250 \text{ Вт/м}^2$ . Поэтому актуальной задачей является использование этих огромных солнечных энергетических ресурсов в больших масштабах.

*Энергия ветра* – энергия движущихся воздушных масс. На Земле ветры циркулируют постоянно и повсюду – от легкого потока воздуха до мощных ураганов. По оценкам, запасы энергии атмосферных ветров более чем в сто раз превышают запасы гидроэнергии всех рек планеты. Техника 20 века открыла совершенно новые возможности для ветроэнергетики, основной задачей которой

является получение электроэнергии. В настоящее время созданы высокопроизводительные ветряные установки, способные получать энергию даже от очень слабых воздушных потоков.

*Геотермальная энергия* – тепловая энергия, содержащаяся и выделяющаяся из внутренних зон Земли. Издавна люди знают о стихийных проявлениях гигантской энергии, таящейся в недрах земного шара. Мощность извержения даже сравнительно небольшого вулкана колоссальна, она многократно превышает мощность самых крупных энергетических установок, созданных руками человека. Правда, о непосредственном применении энергии вулканических извержений говорить не приходится – пока нет технических возможностей использовать энергию вулканических процессов. Однако на геотермальных станциях практически реализовано использование геотермальной энергии гейзеров.

*Энергия Мирового океана.* Известно, что Мировой океан имеет колоссальные ресурсы механической и тепловой энергии, к тому же постоянно возобновляющейся. К основным видам энергии Мирового океана можно отнести энергию приливов-отливов, волн, океанических (морских) течений и перепада температур воды на глубине.

Большие энергетические ресурсы кроются в приливах и отливах, которые имеют максимальный уровень у берегов океанов. Поэтому наиболее перспективным и очевидным способом использования океанической энергии является конструирование, строительство и эксплуатация электростанций, работающих на энергии приливов и отливов.

Еще один очень перспективный энергетический ресурс Мирового океана – кинетическая энергия волн. Уже существуют действующие макеты генераторов электроэнергии, работающих за счет морского волнения.

Океанические и морские течения – гигантские потоки, ширина которых достигает сотен и даже тысяч километров (например, Гольфстрим, Кurocио и др.), которые несут огромные массы воды с большим запасом кинетической энергии. По предварительным расчетам и оценкам, на таких интенсивных и стабильных океанических и морских течениях можно получить огромную мощность, используя гигантские турбины.

*Океанотермическая энергия* – энергия, которую можно получать, используя разницу температур воды океана на поверхности и в глубине. Такую энергию можно преобразовать в электрическую, используя установку, принцип действия которой основан на том, что теплую воду закачивают в плавучую электростанцию, где она нагревает жидкость, испаряющуюся при невысокой температуре (аммиак, пропан, изобутан), будучи герметически закрытой, и затем вырывающуюся с высокой скоростью на лопасти электротурбины.

### **Биотопливо. Роль АПК в производстве биовозобновляемого сырья (биомассы)**

Одним из перспективных направлений в «зеленой химии» является широкое использование биомассы для получения углеводородного сырья и топлива, которые в некоторой степени могут заменить аналогичные вещества из нефтяных продуктов. Биомасса – это биологически разлагаемые компоненты продуктов и отходов сельского хозяйства (как растительного, так и животного происхождения), лесного хозяйства и связанных с ними производств, а также биологически разлагаемые компоненты промышленных и бытовых отходов.

В настоящее время хорошо развита техника переработки компонентов биомассы, таких как крахмал, целлюлоза, лигнин. Технологический процесс переработки представляет собой последовательную цепочку превращений, выстроенных следующим образом: крахмал разлагается, например, до моносахарида – до глюкозы, которая затем ферментируется до этанола. Кроме этанола, из компонентов биомассы можно получить молочную, янтарную кислоты, фурфурол, ванилин и др. В качестве альтернативы ископаемым видам углеводородного сырья биомассу можно рассматривать как возобновляемый источник энергии, когда из нее получают или газообразное углеводородное топливо (биогаз), или жидкое (биодизельное) топливо.

Последнее направление очень актуально, поскольку возобновляемые источники энергии в Беларуси сегодня на 95 % представлены древесиной. На долю биогаза приходится 0,2 %, на долю биодизельного топлива – 0,028 %. В будущем планируется использование древесины сократить до 50 %, а потребление биогаза и биодизельного

топлива увеличить до 5,0 и 7,0 % соответственно. Ассортимент источников сырья для биотоплива непрерывно растет.

Биотопливо обладает следующими преимуществами:

- не нужно изменять существующую инфраструктуру распределительных систем снабжения автотранспорта горючим;
- является возобновляемым топливом;
- практически не содержит серы и ароматических углеводородов, поэтому даже при длительной эксплуатации в моторах не образуется отложений;
- меньше выбросов в атмосферу (на 30–50 %) в сравнении с ископаемыми энергоносителями;
- более высокий потенциал обеспеченности исходной биомассой, чем у солнечной и ветровой энергии;
- высокая выработка с гектара (4046 литров дизель-эквивалента, у этанола – 2500, а у растительного масла, производимого из рапса, – всего 1300).

Конечно, основным его преимуществом на современном этапе является то, что биотопливо производится из непищевых продуктов, следовательно, не влияет на продовольственный рынок. Так, сегодня уже предложено получать биотопливо из апельсиновой кожуры, старых газет с помощью микроорганизмов *Heliculture*. В нашей республике на ОАО «Гродно Азот» биодизельное топливо производят из рапса и планируется организация производства биоэтанола из отходов сахарной свеклы.

В последние годы для создания альтернативных видов топлива и сохранения природных ресурсов идет поиск новых видов биотоплива. Так, новым источником растительного сырья, которое можно применить для выработки энергии, считаются водоросли. Биомасса микроводорослей по своим характеристикам превосходит традиционные сырьевые биоресурсы. Установлено, что выращивание микроводорослей является менее затратным (короткий технологический цикл), а их высокая продуктивность (урожайность до 30 раз выше) позволяет получить с единицы площади значительно больше запасенной химической энергии, нежели при культивировании наземных сельскохозяйственных культур.

Какие основные виды биотоплива получают в настоящее время? Среди них можно выделить следующие.

*Этанол из биомассы.* С энергетической и экологической точки зрения зерновой этанол явно превосходит все виды топлива

из ископаемого сырья, а этанол, произведенный из биомассы (целлюлозы), будет следующим значительным шагом в биоэнергетике. Например, производство биотоплива из целлюлозы обладает следующими преимуществами: наличие большого количества исходного сырья, чистота полученного этанола, а также высокий уровень выработки энергии. Этанольное топливо может быть смешано с биодизельным и нефтяным дизельным топливом для использования в обычных двигателях. По мнению разработчиков, основными достоинствами производства является его невысокая стоимость и простота получения. Нужно отметить, что производство этанола из биомассы выглядит достаточно перспективной для Беларуси, с ее обширными лесными угодьями и предоставляет возможность продуктивно использовать отходы лесоперерабатывающих предприятий.

*Синтез-газ* – смесь оксида углерода (II) и водорода. Синтез-газ используется в качестве альтернативного нефти сырья для производства искусственных продуктов (жидкое топливо, углеводороды, альдегиды).

Основным способом получения синтез-газа является пиролиз различных веществ. Пиролиз представляет собой термическое разложение органических соединений (древесины, нефтепродуктов, угля и прочего) без доступа воздуха.

Неокислительный пиролиз твердого сырья позволяет получить синтез-газ, который может быть напрямую использован в качестве топлива. При пиролизе древесины (450–500 °C) образуется ряд веществ таких как древесный уголь, метиловый спирт, уксусная кислота, ацетон, смола и др. Автомобильные шины и полимеры, отработавшие свой срок, представляют собой ценное сырье для получения синтез-газа – в результате их переработки методом низкотемпературного пиролиза (до 500 °C), получают жидкие фракции углеводородов (синтетическая нефть), углеродистый остаток (технический углерод) и горючий газ. Очевидно, что такая переработка изношенных автомобильных шин и вышедших из эксплуатации полимерных изделий имеет большое экологическое и экономическое значение. Процесс пиролиза углеводородов (800–900 °C) (газовых углеводородов, прямогонного бензина, атмосферного газойля) является основным источником получения этилена и одним из главных источников получения пропилена, дивинила, бензола и ряда других продуктов.

*Биобутанол* – предельный одноатомный спирт, получаемый как и биоэтанол из биомассы, но только более калорийный и менее затратный при производстве. К тому же технология получения биобутанола значительно проще, чем классического этанола. Производство биобутанола – это следующий, существенный этап в получении биотоплива, использование которого должно удовлетворять рост потребности в экологически безопасном, возобновляемом транспортном топливе.

Кроме того, биобутанол имеет дополнительные преимущества:

- может добавляться в больших количествах, чем биоэтанол, в бензин без специальной модификации автомобильных двигателей (концентрация биобутанола в бензине достигает 10 % масс. в Европе и до 11,5 % масс. в США);

- в присутствии воды смесь биобутанол/бензин в меньшей степени склонна к расслоению, чем смесь этанол/бензин, что позволяет использовать уже существующие установки для смешивания, хранилища топлива и заправочные станции;

- может быть потенциально транспортирован по трубопроводам (в отличие от других видов биотоплива), так как смешивается в большей пропорции с бензином.

Биобутанол можно производить из кукурузы, пшеницы, сахарной свеклы, сахарного тростника, сорго и ячменя. В будущем для производства биобутанола можно будет использовать и целлюлозосодержащие компоненты сельскохозяйственных культур, такие как сухие стебли кукурузы или солому.

*Биогаз* – дешевый и, что важно, возобновляемый источник энергии. Биогаз производят из органических отходов способом, который называют «метановым сбраживанием» в анаэробных условиях, т. е. без доступа воздуха. Этот процесс осуществляется в результате жизнедеятельности двух групп микроорганизмов, которые действуют в два этапа. Вначале в работу включаются кислотообразующие бактерии, расщепляющие сложные органические вещества до более простых. Вследствие их деятельности образуются жирные кислоты, спирты, водород, оксид углерода и ряд других веществ. Они служат источником питания для другой группы микробов – метанобразующих бактерий, вступающих в «работу» на второй стадии. Бактерии из этой группы превращают продукты, которые образовались в ходе первого этапа, в метан, диоксид углерода и др.

Перспективно получение биогаза при переработке животноводческих стоков.

Надлежащие условия жизнедеятельности бактерий создаются в специальных бродильных камерах – биореакторах. В них поддерживается определенный температурный режим, давление, кислотность среды, а также поступление кислорода из атмосферы. Ныне в мире эксплуатируется более 8 млн установок для получения биогаза, в том числе промышленных.

### **Водородная энергетика**

В широком смысле водородная энергетика основана на использовании в качестве топлива водорода. Выбор водорода в качестве энергоносителя обусловлен рядом преимуществ, главными из которых являются его более высокая теплотворная способность, чем у обычного углеводородного топлива, а также то, что продуктом его сгорания является вода. Кроме того водород имеет высокую теплопроводность и низкую вязкость, что очень важно при его транспортировании по трубопроводам. Дополнительными неоспоримыми достоинствами водородного топлива являются относительная экологическая безопасность его использования, приемлемость для современных двигателей без существенного изменения их конструкции, возможность долговременного хранения, транспортировки по существующим транспортным сетям, нетоксичность и т. д. Все это открывает перспективу многоцелевого использования водорода, в первую очередь в качестве топлива во многих химических и металлургических процессах, топлива в авиации и автотранспорте.

Внимание к водороду как альтернативному виду топлива вызвано тем, что запасы водородного сырья для водородной энергетики неограниченны, если в качестве исходного соединения для получения водорода рассматривать воду (содержание воды в гидросфере и Мировом океане неисчерпаемы). Кроме того, водородная энергетика предполагает получение водорода и из других видов природного сырья (природного газа). Перспективным является то, что водород можно хранить в газообразном и сжиженном состояниях, в виде искусственно полученных химических соединений (например, гидридов интерметаллических соединений), а также транспортировать его к потребителю с небольшими потерями. Однако водородная

энергетика пока не получила широкого развития. И в первую очередь это связано с тем, что непреодолимой проблемой до сегодняшнего дня остается неэкономичность его промышленного производства. Существующие методы получения водорода, способы его хранения и транспортировки, которые рассматриваются как перспективные для водородной энергетики, находятся сегодня на стадии опытных разработок и лабораторных исследований.

### **Проблема утилизации отходов промышленного и бытового происхождения**

В процессе производства и потребления (производственного и бытового) образуются отходы – остатки сырья, материалов, полуфабрикатов, иных изделий или продуктов как органической, так и неорганической природы. Кроме того, к отходам относят продукцию, которая утратила свои потребительские свойства.

Наибольшее количество промышленных отходов образуется в угольной промышленности, на предприятиях черной и цветной металлургии, тепловых электростанциях, в промышленности строительных материалов. Количество бытовых отходов в расчете на одного человека постоянно увеличивается.

Среди различных видов отходов возрастает количество опасных (токсичных) отходов, которые способны вызывать отравление или иное поражение живых организмов, в том числе и человека. К ним относятся различные ядохимикаты, не использованные в сельском хозяйстве, отходы промышленных производств, содержащие канцерогенные и мутагенные вещества и другие токсичные компоненты. Вполне очевидно, что все отходы должны подвергаться или нейтрализации, или переработке.

На первой стадии утилизации отходов большой вклад в сохранение окружающей природной среды может внести надлежащая организация их *сбора и транспортировки*. Промышленные отходы обычно удаляются самими предприятиями в специальные места захоронения или на общие свалки, куда также поступают твердые бытовые отходы (мусор) из городов и поселков. Такие свалки представляют собой специально отведенные в пригородах отгороженные участки.

В целях снижения загрязнения окружающей природной среды, вместо подобных свалок, для твердых бытовых отходов строят *специальные полигоны и могильники*.

Для полигонов обычно выбирают место в глинистом грунте, в котором можно складировать отходы в течение 20–25 лет и более. Основание выбранной площадки делают в виде большого корыта глубиной 1,5 м и более для скапливания в нем фильтрата. Если глинистого грунта нет, и основание для полигона приходится делать в водопроницаемых грунтах, то дно корыта выстилают слоем привозной глины толщиной 0,5 м. В целях уменьшения площади полигона, его заполняют отходами послойно до высоты 60 м и более. Каждый слой, толщиной до двух метров, изолируется слоем грунта толщиной 0,25 м. После заполнения полигона, поверхность последнего слоя покрывают растительным грунтом.

Особое внимание уделяется обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов. Для нейтрализации таких отходов часто устраивают специальные полигоны, которые могут находиться как в пределах территории самого предприятия, так и вне его. В последнем случае токсичные промышленные отходы могут складироваться, перерабатываться и нейтрализовываться централизованно. Полигоны для токсичных отходов бывают двух видов: полигоны для обезвреживания одного вида отходов захоронением или химическим способом; полигоны, территория которых разделена на зоны приема и захоронения для различных видов отходов.

Запрещается размещать полигоны по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов в заболоченных местах, на территориях зеленых зон городов, на землях, занятых лесами или предназначенных для лесоразведения, в зонах санитарной охраны курортов, в зоне питания подземных источников питьевой воды и т. п. Вокруг полигона устраивают санитарно-защитную зону, отделяющую их не менее чем на 3000 м от населенных пунктов и открытых водоемов, объектов, используемых в культурно-оздоровительных целях.

Кроме полигонов, для захоронения твердых бытовых отходов используют так называемые *могильники*. Однако захоронение отходов в могильниках сталкивается с рядом проблем, наиболее серьезной из которых является вымывание веществ и загрязнение грунтовых вод. По мере просачивания воды сквозь слои отходов, в ней растворяются и с ней выносятся различные химические вещества – образуется ядовитый раствор, в котором, наряду с остатками

разлагающейся органики, присутствуют соединения железа, ртути, свинца, цинка и других металлов, а также другие химикаты. Этот ядовитый раствор поступает в подземные грунтовые водоносные слои, и оттуда вредные вещества могут попасть в используемые питьевые источники. Для периодического контроля за качеством грунтовых вод по периметру могильников устраивают так называемые мониторинговые колодцы.

Вторая проблема могильников – образование легковоспламеняющегося метана. Это связано с тем, что у захороненных отходов практически нет доступа к кислороду, и их разложение идет анаэробно, что и приводит к образованию метана. В ряде городов указанную проблему решают путем устройства на месте свалок «газовых скважин», собирающих образующийся газ, который можно впоследствии использовать как топливо или для других целей.

При оценке способов захоронения промышленных отходов следует учитывать важное в экономическом отношении обстоятельство. Если современный технический уровень не позволяет немедленно утилизировать те или иные отходы, то в будущем, по мере развития науки и техники, указанные отходы могут быть переработаны в полезные компоненты. Поэтому наряду с традиционно рассматриваемым длительным захоронением промышленных отходов на полигонах и в могильниках, представляется актуальным временное хранение перспективных отходов производства в *заглубленных и подземных хранилищах* естественного и искусственного происхождения. Для этих целей можно использовать существующее выработанное пространство рудников, шахт, карьеров, подземные полости нефтяных и газовых месторождений.

Для ликвидации твердых отходов растительного и животного происхождения используют *способ компостирования* – приготовление компостов. Для приготовления компостов и получения из них органических удобрений (как результат их разложения микроорганизмами) используют навоз, навозную жижу, помет птиц в смеси с различными видами торфов, городской мусор, опавшие листья деревьев, солому и другие органические отходы. При компостировании в органической массе повышается содержание питательных веществ в усвояемой растениями форме, обезвреживается патогенная микрофлора, уменьшается количество целлюлозы и пектиновых веществ, т. е. процесс компостирования почти

не оказывает вредного воздействия на окружающую среду. Однако при переработке отходов, содержащих металлы, последние могут накапливаться в компосте в больших количествах, поэтому их стараются заблаговременно удалять.

Для обезвреживания твердых отходов может применяться, в зависимости от местных условий, *метод сжигания*. Однако сжигание твердых отходов в кострах или примитивных печах нельзя считать целесообразным ни с экономической, ни, тем более, с экологической точек зрения. При этом не только загрязняется воздушная среда, но и не используется образующаяся тепловая энергия. Метод сжигания может быть оправдан только в том случае, если сочетаются утилизация тепловой энергии и очистка отходящих газов. Такой процесс реализуется на крупных мусоросжигательных станциях, которые имеют паровые или водогрейные котлы со специальными топками, а перед выбросом в атмосферу газы очищаются, например, с помощью электрических фильтров. Что касается сельского хозяйства, в интересах которого компостировать отходы целесообразнее, метод мусоросжигания уже рассматривается как пройденный этап их уничтожения.

Для переработки высокотоксичных жидких и газообразных отходов используют *плазмохимическую технологию сжигания*. При этом происходит не только обезвреживание опасных отходов, но и производство ценных товарных продуктов. Процесс осуществляется в плазмотроне за счет энергии электрической дуги при температуре выше 4000 °С. При такой температуре любые отходы распадаются до электронов, ионов и радикалов. Плазмохимическая технология предполагает большие затраты энергии, поэтому она применяется для ликвидации только тех отходов, обезвреживание которых обычным, огневым методом сжигания, не удовлетворяет экологическим требованиям.

Например, использование плазмохимической технологии перспективно для утилизации фреонов, являющихся озоноразрушающими веществами и представляющих серьезную опасность для озонового слоя Земли. Для плазмохимического разрушения фреонов целесообразно в качестве плазмообразующего газа использовать водород. В этом случае в результате взаимодействия плазмы с фреонами будут образовываться кислые газы HCl и HF, а также хлор, фтор и диоксид углерода. Путем абсорбции кислых газов можно

получать товарные продукты – соляную и плавиковую кислоты. Удаление галогенов может быть осуществлено с помощью щелочи.

Применение традиционных технологий переработки сырья, в результате которых образуются разнообразные отходы, предусматривающих последующие очистку выбрасываемых газов и сточных вод, а также утилизацию твердых отходов, крайне неэффективно не только с точки зрения экологии, но и экономики. Очистные сооружения очень дороги, их работа требует огромных затрат энергии и реагентов, которые на некоторых производствах достигают 20–40 % суммарных капиталовложений, а расходы на обезвреживание и переработку отходов составляют 8–10 %. Отсюда вытекает необходимость реализации принципиально нового подхода к развитию промышленных производств. Этот подход, получивший название «*безотходная технология*», основан на идее многократного, циклического, экономного использования материальных ресурсов, т. е. на *организации безотходных (малоотходных) производств*.

Понятие «безотходная технология» соответствует не только чисто технологическому процессу, в широком смысле это слова, но и объединяет совокупность мероприятий в сфере потребления продукции, которые способны после утраты потребительских свойств продукции вернуть ее в повторное производство или, в крайнем случае, перевести такую продукцию в экологически безопасную форму. В качестве промежуточного этапа безотходной технологии выступает малоотходное производство, при котором его отрицательное воздействие на природную среду не превышает уровень, допускаемый санитарно-гигиеническими нормами. При этом если образуются не утилизируемые отходы, они направляются на длительное экологически безопасное хранение или захоронение.

Отходы можно сортировать либо непосредственно на месте их получения, либо после сбора на специальных установках. В первом случае необходимы совместные усилия жителей, воспитание у них «культуры чистоты» – этот подход весьма экономичный, так как труд «добровольный». В определенном месте устанавливаются мусорные контейнеры различного цвета, каждый из которых предназначен для определенного вида отходов – пластмассы, металлов, стекла и т. д. При таком подходе более половины отходов можно использовать повторно для производства новой продукции.

Большую роль в утилизации отходов играют *мусороперерабатывающие заводы*, которые способны ежегодно перерабатывать до сотни тысяч тон отходов (мусора). Например, Брестский мусороперерабатывающий завод работает с бытовыми, строительными, крупногабаритными, древесными отходами, старой мебелью, ненужной бытовой техникой, осадками очистных сооружений и даже асфальтом. В распоряжении завода есть полигон для остатков мусора после обработки и изъятия вторсырья. Переработка осадка с очистных сооружений, который собирается в специальных резервуарах, включает процесс брожения, в результате которого вырабатываются газ и энергия для нужд самого завода. В целом мусороперерабатывающий завод выполняет благородные функции регулятора экологии в районе.

### Тема 1.3. Соединения элементов VII и VI групп Периодической системы

#### План:

1. Общая характеристика элементов VII группы. Галогены. Физико-химические и токсические свойства.
2. Фтор и его соединения, их применение.
3. Хлор. Использование солей хлороводородной кислоты в качестве удобрений и кормовых добавок.
4. Токсическое действие солей брома и йода.
5. Общая характеристика элементов VI группы.
6. Кислород.
7. Озон, его особенности.
8. Сера. Аллотропия серы. Применение в сельском хозяйстве.
9. Сульфид водорода (сероводород).
10. Диоксид серы, сернистая кислота и ее важнейшие соли.
11. Роль сернистых соединений в силосовании кормов.
12. Серная кислота и ее важнейшие свойства. Купоросы. Квасцы.

#### Вопросы для самоконтроля:

1. Какие элементы входят в VII группу Периодической системы Д. И. Менделеева?
2. Какие свойства (металлические или неметаллические) характерны для галогенов?
3. Как изменяется химическая активность в ряду F–Cl–Br–I?
4. Какие степени окисления характерны для галогенов?

5. Какими физическими свойствами обладают галогены?
6. Охарактеризуйте токсические свойства фтора и его применение.
7. Охарактеризуйте токсические свойства хлора и его соединений.
8. В чем состоит токсическое действие солей брома и йода?
9. Какие элементы входят в VI группу Периодической системы Д. И. Менделеева?
10. С чем вступает в химическую реакцию кислород?
11. Охарактеризуйте физико-химическими свойства серы.
12. Какое применение находят сера и ее соединения в сельском хозяйстве?
13. Что такое силосование кормов?
14. Какую роль играют соединения серы в силосовании кормов?
15. Какими физико-химическими и токсическими свойствами обладают серная кислота и ее соли?

### Научно-теоретический материал

#### Общая характеристика элементов VII группы.

#### Галогены. Физико-химические и токсические свойства

VII группа периодической системы Д. И. Менделеева состоит из двух подгрупп: главной – фтор ( ${}^9\text{F}$ ), хлор ( ${}^{17}\text{Cl}$ ), бром ( ${}^{35}\text{Br}$ ) и йод ( ${}^{53}\text{I}$ ) и побочной – марганец ( ${}^{25}\text{Mn}$ ), технеций ( ${}^{43}\text{Tc}$ ), рений ( ${}^{75}\text{Re}$ ) и борий ( ${}^{107}\text{Bh}$ ).

Среди элементов VII группы наибольшее практическое значение имеют элементы входящие в ее главную подгруппу. Они называются галогенами, что буквально означает «солерожающие», из-за их способности взаимодействовать с металлами с образованием типичных солей, например, хлорида натрия  $\text{NaCl}$ . Атомы этих элементов на последнем электронном уровне имеют по семь электронов. Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня атомов галогенов в основном состоянии имеет вид  $\dots ns^2 np^5$ . Наличие пяти электронов на внешних  $p$ -орбиталях, в том числе одного неспаренного (в невозбужденном состоянии), является причиной высокого сродства галогенов к электрону. Присоединение электрона приводит к образованию галогенид-анионов ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ), приобретающих при этом электронную структуру внешнего энергетического уровня ближайшего благородного газа ( $\dots ns^2 np^6$ ), поэтому галогены – ярко выраженные неметаллы.

Самый электроотрицательный элемент фтор из-за отсутствия  $d$ -подуровня на внешнем (втором) энергетическом уровне, т. е. из-за

отсутствия свободных орбиталей, имеет в соединениях только одно значение степени окисления  $-1$ , и поэтому всегда является акцептором электрона. Другие галогены проявляют такую же степень окисления ( $-1$ ) только в соединениях с водородом и металлами (например  $\text{NaF}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{FeI}_3$  и др.). Кроме того, эти галогены могут иметь положительные нечетные значения степени окисления (от  $+1$  до  $+7$ ), когда при последовательном возбуждении атомов ( $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ), их спаренные  $s$ - и  $p$ -электроны переходят на свободные  $d$ -орбитали внешнего уровня, что и приводит к увеличению числа валентных электронов (до 3, 5, и 7), принимающих участие в образовании химических связей с более электроотрицательными элементами. Нужно отметить, что галогены в составе некоторых оксидов (например  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_6$ ) имеют четные положительные значения степени окисления ( $+4$  и  $+6$ ).

В свободном состоянии галогены образуют простые вещества, состоящие из двухатомных молекул  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ . Как видно из табл. 3, галогены при стандартных условиях существуют в разных агрегатных состояниях: газообразном ( $\text{F}_2$  и  $\text{Cl}_2$ ), жидком ( $\text{Br}_2$ ) и твердом ( $\text{I}_2$ ). Молекулярный йод в твердом состоянии легко возгоняется, т. е. переходит в газообразное состояние, минуя жидкое.

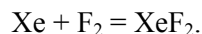
Таблица 3

Физические свойства галогенов

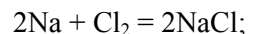
| Вещество           | Агрегатное состояние при стандартных условиях          | Цвет            | Запах                | Температура плавления, °C | Температура кипения, °C |
|--------------------|--------------------------------------------------------|-----------------|----------------------|---------------------------|-------------------------|
| Фтор $\text{F}_2$  | Газ, не сжижается при комнатной температуре            | Светло-желтый   | Резкий, раздражающий | $-219,5$                  | $-188,0$                |
| Хлор $\text{Cl}_2$ | Газ, сжижается при комнатной температуре под давлением | Желто-зеленый   | Резкий, удушливый    | $-100,8$                  | $-33,8$                 |
| Бром $\text{Br}_2$ | Жидкость                                               | Темно-красный   | Резкий, зловонный    | $-7,1$                    | $58,9$                  |
| Йод $\text{I}_2$   | Твердое вещество (кристаллы)                           | Серовато-черный | Резкий               | $113,7$                   | $184,5$                 |

*Химические свойства.* Все галогены проявляют высокую окислительную активность, которая уменьшается при переходе от фтора к йоду. Поэтому они вступают во взаимодействие почти со всеми металлами и многими неметаллами. Галогены, вследствие их большой химической активности, находятся в природе исключительно в связанном состоянии – главным образом в виде солей галогеноводородных кислот.

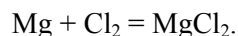
1. *Взаимодействие с инертными газами.* Наибольшей химической активностью обладает фтор, и как сильнейший окислитель, реагирует даже с инертными газами (например, ксеноном):



2. *Взаимодействие с металлами.* Все галогены взаимодействуют практически со всеми простыми веществами, а наиболее эффективно протекают реакции с металлами. Фтор при нагревании реагирует со всеми металлами, включая золото и платину, на холоде взаимодействует со щелочными металлами, свинцом и железом. Хлор, бром и йод при нормальных условиях реагируют со щелочными металлами, а при нагревании – с медью, железом и оловом. В результате взаимодействия с металлами образуются соли – галогениды:



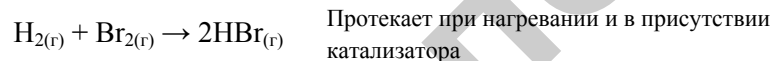
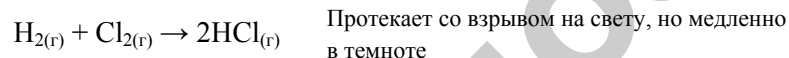
хлорид натрия



хлорид магния

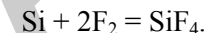
Галогены в этих реакциях проявляют окислительные свойства.

3. *Взаимодействие с водородом.* При нормальных условиях фтор реагирует с водородом в темноте со взрывом, взаимодействие водорода с хлором протекает на свету, бром и йод реагируют с водородом только при нагревании, причем реакция с йодом обратима:



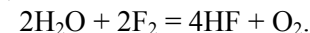
Галогены в этих реакциях проявляют окислительные свойства.

4. *Взаимодействие с неметаллами.* С кислородом и азотом галогены непосредственно не взаимодействуют, реагируют с серой, фосфором, кремнием, проявляя окислительные свойства. Химическая активность у брома и йода при взаимодействии с неметаллами выражена слабее, чем у фтора и хлора:



5. *Взаимодействие с водой:*

а) «горение» воды во фторе:



б) хлор и бром реагируют с водой с образованием кислот:

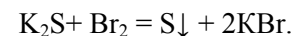
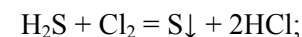


Эта реакция является реакцией диспропорционирования, где галоген одновременно является окислителем и восстановителем.

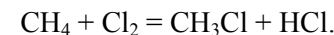
6. *Взаимодействие со щелочами.* Галогены диспропорционируют в растворах щелочей:



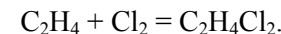
7. *Взаимодействие с сероводородом.* Галогены способны отнимать водород от других веществ, например, от сероводорода или металлы от сульфидов:



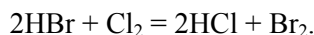
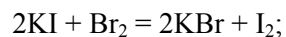
8. *Реакция замещения водорода в предельных углеводородах:*



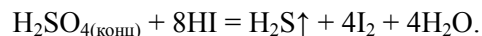
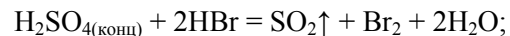
*Реакция присоединения к непредельным углеводородам:*



9. *Взаимное замещение галогенов.* Реакционная способность галогенов снижается при переходе от фтора к йоду, поэтому предыдущий элемент вытесняет последующий из галогеноводородных кислот и их солей:



10. Галогенводороды проявляют восстановительные свойства (кроме HF), которые усиливаются от HCl к HI:



### Фтор и его соединения, их применение

Фтор является незаменимым микроэлементом и входит в состав всех организмов. У животных и человека фтор присутствует в костной ткани (у человека – 0,2–1,2 % масс.) и, особенно, в дентине и эмали зубов. В организме среднего человека (масса тела 70 кг) содержится 2,6 г фтора; суточная потребность составляет 2–3 мг и удовлетворяется, главным образом, с питьевой водой. Недостаток фтора приводит к кариесу зубов. Поэтому соединения фтора добавляют в зубные пасты, иногда вводят в состав питьевой воды. Избыток фтора в воде, однако, тоже вреден для здоровья. Он приводит к флюорозу – изменению структуры эмали и костной ткани, деформации костей. В низких концентрациях он положительно влияет на рост и развитие растений.

**Токсические свойства.** Фтор – чрезвычайно агрессивное и ядовитое вещество. В малых концентрациях его запах напоминает одновременно запахи озона и хлора. Раздражающие свойства фтора в несколько раз сильнее, чем у фтороводорода. При соприкосновении с кожей пары фтора вызывают зуд, раздражение вплоть до появления пузырей, опухание лица.

В условиях острого отравления фтор оказывает преимущественно раздражающее действие на глаза и верхние дыхательные пути, вызывает ожоги слизистых оболочек и кожи, изъязвление слизистых глаз, носа, ротовой полости, сухой кашель, стеснение в груди. При тяжелых формах – токсический отек легких. При повторном воздействии отмечаются нарушения функционального состояния центральной нервной системы, печени, мышечной ткани и др.

Соединения фтора (как составная часть зубных паст, лекарств, питьевой воды и т. д.) могут вызывать крапивницу, дерматит, аллергический стоматит, желудочно-кишечные расстройства.

Гигиенические нормативы: ПДКр.з. = 0,03 мг/м<sup>3</sup>, пары, 1 класс опасности, остронаправленное действие. ПДКа.в. = 0,001 мг/м<sup>3</sup>. Для фторид-ионов ПДКв. = 0,7 мг/л.

Источником хронической интоксикации животных фтором могут служить различные виды суперфосфата. Эти удобрения, кроме кальция и фосфора, содержат значительную примесь фтора – до 1,4 % масс. Меры борьбы и профилактики основаны на контроле за содержанием фтористых соединений в кормах и воде. В качестве минеральной подкормки можно использовать только специальные обесфторенные препараты. В воде для животных допускается 1,5 мг/л фтора.

Одним из источников загрязнения агроэкосистем фтором являются фторсодержащие химические средства защиты растений. Например, гербицидный препарат, содержащий в качестве активного начала смесь тетрафторбората аммония, фторпропионовых кислот, эфиров 4-фторфенола и 2,4-дифторфенола.

**Применение фтора.** Фтор используется для получения:

- фреонов – широко распространенных хладагентов;
- фторопластов – химически инертных полимеров;
- элегаза SF<sub>6</sub> – газообразного изолятора, применяемого в высоковольтной электротехнике;
- гексафторида урана UF<sub>6</sub>, применяемого для разделения изотопов урана в ядерной промышленности;
- гексафтороалюмината натрия – электролита для получения алюминия электролизом.

Многие фторсодержащие вещества широко используются в современной науке и технике. Большое распространение получили соединения фтора с углеродом (фторуглероды). Фторированные углеводороды (например, перфтордекалин) применяются в медицине как кровезаменители.

Некоторые соединения фтора используют в сельском хозяйстве и деревообрабатывающей промышленности:

**Натрий фтористый** NaF – грязно-белый или сероватый порошок, без запаха, плохо растворим в холодной воде, при хранении легко слеживается. Применяется для борьбы с грызунами и грызунами насекомыми.

**Натрий кремнефтористый** Na<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>] – белый, серый или желтоватый порошок, плохо растворим в воде. Применяется для борьбы с некоторыми видами насекомых и грызунами.

Оба препарата используют в качестве антгельминтиков (противоглистных средств). С лечебной целью можно применять только очищенный препарат.

### **Хлор.**

#### **Использование солей хлороводородной кислоты в качестве удобрений и кормовых добавок**

В земной коре хлор самый распространенный галоген. Хлор очень активен – он непосредственно соединяется почти со всеми элементами периодической системы. Поэтому в природе он встречается только в виде соединений в составе минералов: галита  $\text{NaCl}$ , сильвина  $\text{KCl}$ , сильвинита  $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ , бишофита  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , карналлита  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , каинита  $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Самые большие запасы хлора содержатся в составе солей вод морей и океанов. Человеческий организм содержит 0,25 % масс. ионов хлора. В организме человека и животных хлор содержится в основном в межклеточных жидкостях (в том числе в крови) и играет важную роль в регуляции осмотических процессов, а также в процессах, связанных с работой нервных клеток.

Хлор в промышленных масштабах получают путем электролиза водных растворов хлоридов натрия или калия:



Полученный хлор осушают концентрированной серной кислотой, сжижают под давлением и хранят в стальных баллонах.

В лабораторных условиях для получения хлора используют окисление соляной кислоты различными окислителями, например:



В качестве окислителей используются также  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{PbO}_2$ .

**Токсические свойства.** Хлор обладает сильным токсическим и раздражающим действием. Оказывает раздражающее воздействие на глаза и органы дыхания. При вдыхании вызывает судорожный, мучительный кашель. В тяжелых случаях происходит спазм голосовых связок, отек легких. Оказывает скрывающее воздействие на центральную нервную систему. Газообразный хлор раздражающе действует на влажную кожу, вызывая ее покраснение. При попадании на кожу жидкого хлора могут иметь место химические ожоги, обморожения. Присутствие в воздухе уже около 0,0001 % хлора

раздражающе действует на слизистые оболочки. Постоянное пребывание в такой атмосфере может привести к заболеванию бронхов, резко ухудшает аппетит, придает зеленоватый оттенок коже. Если содержание хлора в воздухе составляет 0,1 %, то может наступить острое отравление, первый признак которого – приступы сильнейшего кашля. При отравлении хлором необходим абсолютный покой, полезно вдыхать кислород или аммиак (нюхая нашатырный спирт), или пары спирта с эфиром.

Гигиенические нормативы: ПДКр.з. = 1,0 мг/м<sup>3</sup>, пары, 2 класс опасности, вещество с остронаправленным механизмом действия, требующее автоматического контроля за содержанием в воздухе, а также защиты глаз и кожи. ПДКа.в. = 0,03 мг/м<sup>3</sup>. ПДКв. – отсутствие, допускается сброс в водные объекты только при условии предварительного связывания активного хлора, образующегося в воде, 3 класс опасности.

**Применение хлора.** В больших количествах хлор потребляется для обеззараживания питьевой воды. В цветной металлургии методом хлорирования из руд извлекают некоторые металлы (титан, ниобий, тантал). Многие хлорсодержащие соединения используют для борьбы с вредителями сельского хозяйства.

**Соли хлороводородной кислоты.** Раствор  $\text{HCl}$  в воде называется хлороводородной (соляной) кислотой. Последняя относится к числу наиболее сильных кислот. Концентрированная соляная кислота имеет плотность 1,19 г/см<sup>3</sup> и содержит около 37 % хлористого водорода. Соли хлороводородной кислоты называются хлоридами.

**Хлорид калия  $\text{KCl}$**  – кристаллический порошок хорошо растворимый в воде, не отличающийся по цвету и вкусу от поваренной соли, но слегка с раздражающим действием кристаллов при прикосновении к языку. В этом соединении содержится около 52 % калия и 48 % хлора, поэтому он используется для балансирования рационов по калию и является обязательным компонентом заменителя молока для поросят раннего отъема. В растениеводстве хлорид калия является наиболее распространенным высококонцентрированным калийным удобрением. Его используют для удобрения пшеницы, а также других культур, которые нечувствительны к токсичному действию хлора. Гиперчувствительными растениями к действию хлора являются лен, картофель, табак, томаты, декоративные культуры, а также цитрусовые. Поэтому для подкормки данных растений хлористый калий не рекомендуют использовать.

Хлорид калия применяется в медицине при нарушении сердечного ритма, интоксикации после введения сердечных гликозидов и диуретиков (мочегонных), при недостатке калия в организме. Ионы калия – основные внутриклеточные ионы, играющие важную роль в регулировании функций организма.

*Хлорид натрия NaCl.* В пищевой промышленности и кулинарии хлорид натрия применяют как вкусовую добавку и для консервирования пищевых продуктов. При этом содержание хлорида натрия должно быть не менее 97 % и такая соль имеет товарное название *поваренная соль*.

Изотонический раствор хлорида натрия в воде (0,9 %) применяется как дезинтоксикационное средство, для коррекции состояния систем организма в случае обезвоживания, как растворитель других лекарственных препаратов.

В сельском хозяйстве хлорид натрия используется в качестве подкормки. Большинство кормов содержит слишком мало натрия, зачастую не хватает фосфора. Недостаток в рационе натрия восполняется в основном поваренной солью. Обычная кормовая поваренная соль в зависимости от сортности содержит 95–98 % хлорида натрия, в котором находится 39 % натрия, 57 % хлора, 0,35–0,65 % кальция, 0,05–0,25 % магния и в малом количестве другие минеральные и органические примеси. Избыточное и недостаточное скармливание поваренной соли отрицательно сказывается на состоянии животного.

Хлорид натрия жизненно важен и для человеческого организма. Однако в больших количествах эта соль ядовита – вызывает обезвоживание и смерть. ЛД<sub>50</sub> соли NaCl – 3–8 г/кг.

*Хлорид кальция CaCl<sub>2</sub>* используется для мелиорации солончаковых почв. Считается более эффективным препаратом, чем гипс. CaCl<sub>2</sub> в качестве компонента при приготовлении удобрений улучшает их качество. Ионы хлористого кальция улучшают питание растений, поэтому соль широко применяется в сельском хозяйстве.

#### **Токсическое действие солей брома и йода**

Бромид-анионы в организме человека локализуются преимущественно в гипофизе и других железах внутренней секреции. Установлено наличие динамической связи между содержанием в организме бромид- и хлорид-анионов. Так, повышенное содержание в крови бромид-анионов способствует быстрому выделению

почками хлорид-анионов. Бромиды локализуются в основном в межклеточной жидкости. Они усиливают тормозные процессы в нейронах коры головного мозга, поэтому бромиды калия, натрия и бромкамфора применяются в фармакологии. Бром в нашем организме регулирует процессы возбуждения и торможения нервной системы – препараты брома используют как успокоительные средства и для наркоза.

Бром активно накапливают некоторые растения, и в том числе морские водоросли. Именно в море сосредоточена большая часть брома на нашей планете, и море служит главным поставщиком брома. Подсчитано, что ежегодно вместе с морской водой в воздух переходит около 4 млн т брома. Понятно, что его содержание в воздухе приморских районов всегда больше, чем в районах, далеких от моря. Это одна из причин, почему так полезно дышать морским воздухом.

Бром ядовит: токсическая доза для организма составляет 3 г/кг, летальная – от 35 г/кг. При содержании брома в воздухе в концентрации около 1 мг/м<sup>3</sup> наблюдаются раздражение слизистых оболочек, головокружение, кровотечение из носа. При концентрации 0,02 % масс. наступает удушье, спазмы, заболевание дыхательных путей. Попадание на кожу жидкого брома вызывает зуд, при длительном действии образуются медленно заживающие язвы. При отравлении парами брома рекомендуется вдыхать аммиак. Токсичность соединений брома не так велика, но при длительном употреблении бромсодержащих препаратов может развиваться хроническое отравление – бромизм. Его симптомы – общая вялость, появление сыпи на коже, апатия, сонливость. Бромид-ионы, поступая в организм в течение длительного времени, препятствуют накоплению йода в щитовидной железе, угнетая ее деятельность. Для ускорения выведения брома из организма назначают диету с большим содержанием соли и обильное питье.

Гигиенические нормативы: ПДК<sub>р.з.</sub> = 0,5 мг/м<sup>3</sup>, пары, 2 класс опасности, вещество с остронаправленным механизмом действия, требующее автоматического контроля за содержанием в воздухе и защиты глаз и кожи. ПДК<sub>а.в.</sub> = 0,04 мг/м<sup>3</sup>. ПДК<sub>в.</sub> = 0,2 мг/дм<sup>3</sup>.

Йод и его соединения влияют на синтез белков, жиров и гормонов. Более 50 % содержания йода в организме, находится в щитовидной железе в связанном состоянии в виде тиреоидных гормонов. При недостаточном поступлении йода в организм развивается

Основные характеристики элементов VI A подгруппы

| Характеристика               | Элемент                           |                 |                   |           |                    |
|------------------------------|-----------------------------------|-----------------|-------------------|-----------|--------------------|
|                              | O                                 | S               | Se                | Te        | Po                 |
| Содержание в земной коре, %  | 47                                | 0,1             | $6 \cdot 10^{-5}$ | $10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-14}$ |
| Радиус атома, нм             | 0,066                             | 0,105           | 0,116             | 0,143     | 0,176              |
| Потенциал ионизации, В       | 14,5                              | 10,5            | 9,8               | 8,6       | 7,8                |
| Электроотрицательность       | 3,5                               | 2,6             | 2,48              | 2,01      | 1,76               |
| Плотность, г/см <sup>3</sup> | 1,27<br>(для тв. O <sub>2</sub> ) | 2,07<br>(ромб.) | 4,82              | 6,68      | 9,32               |
| Температура плавления, °C    | -218,7                            | 112,8           | 217               | 450       | 282                |

эндемический зоб. С целью профилактики этого заболевания к поваренной соли добавляют NaI или KI (1–2 г на 1 кг NaCl). Гормоны щитовидной железы регулируют обмен веществ в организме. Наиболее богаты йодом и бромом морские водоросли. Йод попадает в организм вместе с пищей: хлебом, яйцами, молоком, водой, морской капустой и с воздухом (особенно морским) при дыхании. Спиртовой раствор йода (5–10 % масс.), называемый йодной настойкой, применяется для обработки ран. Йод входит в состав многих лекарств.

Установлено, что безопасной является доза до 1 мг йода в сутки, а минимально токсичной – 2 мг. Пары йода оказывают сильное разъедающее действие на слизистые оболочки дыхательных путей, вызывая кашель, насморк, слезотечение, поражение околоушной железы, головокружение, воспаление лобных пазух, временное оглушение. Человек не испытывает дискомфорта при концентрации йода в воздухе не выше 0,001 мг/л. Вдыхание паров молекулярного йода в количестве более 18 мг/кг смертельно. При разовом приеме внутрь молекулярного йода в токсических количествах (2–3 г) быстро развиваются симптомы острого отравления, прежде всего со стороны желудочно-кишечного тракта вследствие прижигающего действия йода на слизистые оболочки – бурая окраска языка и слизистой полости рта и глотки.

Гигиенические нормативы: ПДК<sub>кр.з.</sub> = 1,0 мг/м<sup>3</sup>, пары, 2 класс опасности, требуется специальная защита кожи и глаз. ПДК<sub>а.в.</sub> = 0,03 мг/м<sup>3</sup>.

### Общая характеристика элементов VI группы

VI группа периодической системы Д. И. Менделеева состоит из двух подгрупп: главной – кислород (<sup>8</sup>O), сера (<sup>16</sup>S), селен (<sup>34</sup>Se), теллур (<sup>52</sup>Te) и полоний (<sup>84</sup>Po) и побочной – хром (<sup>24</sup>Cr), молибден (<sup>42</sup>Mo), вольфрам (<sup>74</sup>W) и сиборгий (<sup>106</sup>Sg).

В главную подгруппу входят *p*-элементы, они имеют групповое название – халькогены, что означает «образующие руды». Сверху вниз в подгруппе (от кислорода к полонию) неметаллические свойства элементов уменьшаются, а металлические увеличиваются. Из всех элементов данной подгруппы металлом является только полоний. Он радиоактивен и имеет как природные, так и искусственно полученные изотопы.

Основные свойства *p*-элементов представлены в табл. 4.

Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня атомов халькогенов в основном состоянии имеет одинаковый вид – ...*ns*<sup>2</sup>*np*<sup>4</sup>. Этим объясняется сходство их химических свойств.

Внешний уровень кислорода состоит только из двух подуровней – 2*s* и 2*p*. Две пары спаренных электронов не могут разъединиться, поэтому валентность кислорода всегда равна двум, а степень окисления –2 или +2 (например, в H<sub>2</sub>O и OF<sub>2</sub>).

У атомов остальных элементов подгруппы кислорода на внешних энергетических уровнях имеются вакантные орбитали *d*-подуровня, поэтому они могут распаривать электроны с *s*- и *p*-подуровней и переносить их на *d*-подуровень. Таким образом, атомам серы, селена, теллура и полония свойственны четные валентности 2, 4, 6, а их степени окисления могут принимать значения –2, +2, +4 и +6.

Водородные соединения элементов VI A подгруппы отвечают формуле H<sub>2</sub>R (R – символ элемента): H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se, H<sub>2</sub>Te. При растворении их в воде образуются кислоты. Сера, селен и теллур образуют одинаковые по структуре соединения с кислородом – типа RO<sub>2</sub> и RO<sub>3</sub>. Им соответствуют кислоты типа H<sub>2</sub>RO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>RO<sub>4</sub>. От серы к теллуру кислотные свойства RH<sub>2</sub> усиливаются, а сила кислот H<sub>2</sub>RO<sub>4</sub> в этом же ряду уменьшается.

## Кислород

*Физические свойства и распространение в природе.* При нормальных условиях молекулярный кислород  $O_2$  – газ без цвета, запаха и вкуса, который сжижается при  $-182,9\text{ }^\circ\text{C}$  и нормальном давлении в бледно-синюю жидкость, затвердевающую при  $-218,7\text{ }^\circ\text{C}$ , образуя синие кристаллы. Плотность газообразного кислорода (при  $0\text{ }^\circ\text{C}$  и 1 атм)  $1,42897\text{ г/дм}^3$ . Кислород мало растворим в воде: при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  и 1 атм в  $1\text{ дм}^3$  воды растворяется  $0,031\text{ дм}^3 O_2$ , а при  $0\text{ }^\circ\text{C}$  –  $0,049\text{ дм}^3$ .

Кислород – самый распространенный химический элемент на Земле. В связанном виде кислород входит в состав водной оболочки Земли – гидросферы. Массовая доля его составляет 85,82 %. В свободном состоянии в атмосфере он занимает второе место (23,15 % по массе) после азота.

Кислород стоит на первом месте и по числу образуемых им минералов (более 1300 разновидностей); среди минералов, содержащих кислород, преобладают силикаты (полевые шпаты, слюды и другие), оксиды железа, кварц, карбонаты и сульфаты. В живых организмах в среднем около 70 % масс. соответствует кислороду; он входит в состав большинства важнейших органических соединений (белков, жиров, углеводов и т. д.) и в состав неорганических соединений скелета. Природный кислород состоит из трех стабильных изотопов:  $^{16}O$  (99,76 %),  $^{17}O$  (0,04 %) и  $^{18}O$  (0,2 %).

*Получение.* Существует три основных способа получения кислорода: химический, электролизный (электролиз воды) и физический (разделение воздуха).

Химический способ был разработан первым. Кислород можно получать, например, из бертолетовой соли  $KClO_3$ ,  $KMnO_4$ ,  $Ca_2PbO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$  и других веществ, при нагревании и добавлении катализаторов. Химический способ получения кислорода малопроизводителен и дорог, промышленного значения не имеет и используется лишь в лабораторной практике:



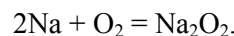
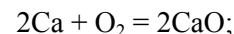
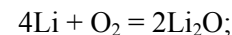
Электролизный способ основан на пропускании постоянного электрического тока через воду, в которую для повышения ее электропроводности добавлен раствор едкого натра ( $NaOH$ ). При этом вода разлагается на кислород и водород. Кислород образуется

на поверхности анода электролизера, а водород – на поверхности катода. Этим способом кислород добывают как побочный продукт при производстве водорода:

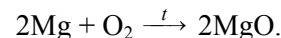


Разделение воздуха является основным способом получения кислорода в современной технике и называется фракционной перегонкой воздуха. Воздух сначала переводят в жидкое состояние, а потом его испаряют. Первым испаряется азот, и в жидкой фракции остается почти чистый кислород.

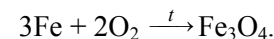
*Химические свойства.* Молекула кислорода, состоящая из двух атомов, характеризуется большой прочностью. При комнатной температуре его диссоциация на атомы ничтожна. Кислород образует химические соединения со всеми элементами, кроме легких инертных газов. Будучи наиболее активным (после фтора) неметаллом, кислород взаимодействует с большинством элементов непосредственно. Исключение составляют тяжелые инертные газы, галогены, золото и платина – их соединения с кислородом получают косвенным путем. Как правило, реакции окисления сопровождаются выделением энергии. Очень активно с кислородом взаимодействуют щелочные и щелочноземельные металлы с образованием оксидов и пероксидов:



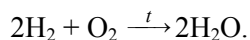
С остальными металлами кислород взаимодействует при нагревании, выделяя большое количество теплоты и света:



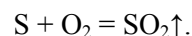
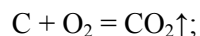
Некоторые металлы в обычных условиях окисляются лишь с поверхности, так как образующаяся оксидная пленка защищает металл. При повышении температуры окисление ускоряется. Например, при нормальных условиях железо окисляется довольно медленно, а при температуре красного каления ( $\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ ) железные стружки сгорают в кислороде:



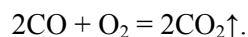
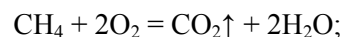
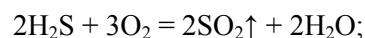
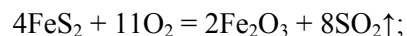
С водородом при обычных температурах кислород реагирует крайне медленно, выше  $550\text{ }^\circ\text{C}$  эта реакция идет со взрывом:



Кислород взаимодействует и с другими неметаллами, образуя соответствующие оксиды:



$\text{O}_2$  вступает в реакции со сложными веществами:



*Применение.* Кислород используют в процессах газопламенной обработки металлов, в сварке, кислородной резке, в химической промышленности при получении искусственного жидкого топлива, смазочных масел, азотной и серной кислот, метанола, аммиака и других химических продуктов. Жидкий кислород применяют при взрывных работах, в реактивных двигателях и в лабораторной практике в качестве хладагента. Заключенный в баллоны чистый кислород используют для дыхания на больших высотах, при космических полетах, при подводном плавании и др. В медицине кислород дают для вдыхания тяжелобольным, применяют для приготовления кислородных, водяных и воздушных (в кислородных палатках) ванн, для внутримышечного введения и т. п.

*Токсические свойства.* Основное проявление токсического действия кислорода в высоких концентрациях при нормальном давлении и достаточно длительной ингаляции – поражение органов дыхания, главным образом легких, вплоть до развития отека. При действии кислорода под повышенным давлением на первый план выступает поражение центральной нервной системы (ЦНС).

Поражение ЦНС проявляется в виде судорог, страдают все отделы ЦНС, но наименее устойчива кора больших полушарий. При этом в крови увеличивается содержание эритроцитов и уменьшается содержание лейкоцитов, нарушается свертываемость крови, развиваются поражения миокарда, почек, желудочно-кишечного

тракта, поджелудочной железы, печени, нарушения функции регулирующих систем, белкового, жирового и углеводного обмена.

Степень токсического действия кислорода и скорость наступления интоксикации зависят от концентрации  $\text{O}_2$ , давления, длительности ингаляции и индивидуальной чувствительности, причем последняя непостоянна для одного и того же индивидуума в разное время. Интоксикация усиливается и наступление ее ускоряется при любых отклонениях температуры воздуха за пределы привычных физиологических границ, при повышении влажности воздуха, увеличении концентрации  $\text{CO}_2$ , физической нагрузке, при возбуждении ЦНС, гиперфункции щитовидной железы, введении кортикостероидов, адреналина, инсулина.

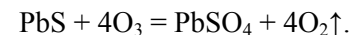
### Озон, его особенности

Озон представляет собой аллотропную форму кислорода. Его молекула состоит из трех атомов кислорода –  $\text{O}_3$ . При обычных условиях озон – бесцветный газ с характерным запахом. От кислорода его можно отделить сильным охлаждением: озон конденсируется в синюю жидкость, кипящую при  $-111,9^\circ\text{C}$ . Получают озон в озонаторах действием электрических разрядов на кислород:

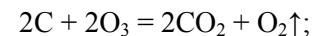
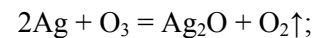


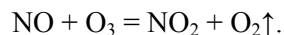
Озон – неустойчивое вещество, распад его самопроизволен. В атмосфере образуется при электрических разрядах.

Озон отличается чрезвычайно высокой реактивной способностью. Он сильнейший окислитель, и в этом отношении уступает лишь фтору и фториду кислорода. Важное отличие озона от кислорода в том, что он проявляет окислительные свойства уже при комнатной температуре. Например,  $\text{PbS}$  в обычных условиях не реагирует с кислородом, тогда как в присутствии озона превращается в  $\text{PbSO}_4$ :

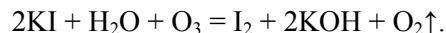


Озон окисляет металлы (кроме золота и платиновых металлов) и большинство неметаллов, повышает степень окисления оксидов:





Качественной реакцией на озон является реакция:



**Токсические свойства.** Высокая окислительная активность озона и образование во многих реакциях с его участием свободных радикалов кислорода определяют его высокую токсичность. Воздействие озона на организм может приводить к преждевременной смерти.

Наиболее опасное воздействие высоких концентраций озона в воздухе:

- на органы дыхания прямым раздражением;
- на холестерин в крови человека с образованием нерастворимых форм, приводящим к атеросклерозу;
- на органы размножения у самцов всех видов животных, в том числе и человека (вдыхание этого газа убивает мужские половые клетки и препятствует их образованию). При долгом нахождении в среде с повышенной концентрацией этот газ может стать причиной мужского бесплодия.

Гигиенические нормативы: озон отнесен к первому, самому высокому классу опасности вредных веществ.

ПДК<sub>ка.в.</sub> = 0,03 мг/м<sup>3</sup>. ПДК<sub>кр.з.</sub> = 0,1 мг/м<sup>3</sup>.

Озон применяют для дезинфекции воздуха, обеззараживания воды, т. к. эффективно убивает плесень и бактерии.

### **Сера. Аллотропия серы. Применение в сельском хозяйстве**

**Физические свойства и распространение в природе.** Сера – твердое кристаллическое вещество, устойчивое в виде двух аллотропных форм. Обе эти формы образованы восьмιαтомными циклическими молекулами (S<sub>8</sub>), поэтому аллотропия серы обусловлена неодинаковой структурой образующихся кристаллов. Кристаллическая сера с моноклинным типом решетки (β-S) имеет янтарный цвет (ρ = 1,96 г/см<sup>3</sup>, t<sub>пл</sub> = 119,3 °C). При более плотной упаковке молекул серы S<sub>8</sub> образуется ромбический тип решетки (α-S) – кристаллы приобретают лимонно-желтый цвет (ρ = 2,07 г/см<sup>3</sup>, t<sub>пл</sub> = 112,8 °C). Моноклинная и ромбическая сера отличаются формой кристаллов.

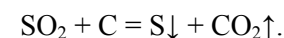
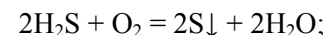
При температуре выше 160 °C кольца молекул S<sub>8</sub> начинают разрываться, образуя открытые цепи, а дальнейшее нагревание выше

190 °C уменьшает среднюю длину таких цепей. С увеличением температуры, число атомов в молекулах парообразной серы постепенно уменьшается: S<sub>8</sub> → S<sub>6</sub> → S<sub>4</sub> → S<sub>2</sub> → S.

Сера – типичный неметалл, плохой проводник электричества и тепла. В воде она практически нерастворима, хорошо растворяется в органических растворителях, относится к весьма распространенным химическим элементам и встречается как в свободном состоянии (самородная сера), так и в виде соединений – сульфидов, полисульфидов, сульфатов. Сульфиды некоторых металлов (PbS, ZnS, CuS) являются ценными рудами. Вода морей и океанов содержит сульфаты натрия, магния, кальция. Соединения серы содержатся в организмах растений и животных. Общее содержание серы в земной коре – 0,1 %.

Природная сера состоит из четырех стабильных изотопов: <sup>32</sup>S (95,02 %), <sup>33</sup>S (0,75 %), <sup>34</sup>S (4,21 %), <sup>36</sup>S (0,02 %). Получены также искусственные радиоактивные изотопы серы.

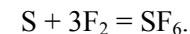
**Получение.** Серу, как простое вещество, получают из самородных руд; при окислении сероводорода в условиях недостатка кислорода; при восстановлении сернистого ангидрида:



**Химические свойства.** Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня атома серы имеет вид – ...3s<sup>2</sup>3p<sup>4</sup>. В соединениях сера проявляет степени окисления –2, +4, +6, реже +2. Сера химически активна и при нагревании особенно легко соединяется почти со всеми элементами, за исключением N<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, Au, Pt и инертных газов. В химических реакциях может выступать как окислителем, так и восстановителем. В соединениях с более электроотрицательными элементами она является восстановителем, а в соединениях с менее электроотрицательными элементами – окислителем.

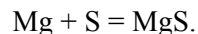
С кислородом на воздухе при температуре выше 300 °C сера образует оксиды: SO<sub>2</sub> – сернистый ангидрид и SO<sub>3</sub> – серный ангидрид, из которых получают соответственно сернистую и серную кислоты, а также их соли – сульфиты и сульфаты.

Уже на холоде сера энергично соединяется с F<sub>2</sub>:

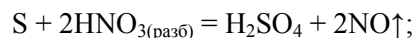


При нагревании реагирует с хлором и бромом, йодиды серы неустойчивы.

При нагревании сера взаимодействует с металлами, образуя соответствующие сернистые соединения (сульфиды):



При температуре 800–900 °С пары серы реагируют с углеродом, образуя сероуглерод  $\text{CS}_2$ . Сера взаимодействует с кислотами-окислителями (реакции идут при нагревании):



С растворами щелочей при нагревании идет реакция диспропорционирования:



*Токсические свойства.* Сера, как простое вещество, не обладает выраженным токсическим действием, но все ее соединения токсичны. Принятая внутрь организма в количестве 3–5 г, сера действует как слабительное вследствие образования сероводорода в кишечнике, стимулирующего перистальтику. Однако при ежедневном приеме малых доз серы от 1,0–2,5 мг в течение 1–2 недель появляются головные боли, головокружение, утомляемость, потливость, учащение пульса, запоры, боли в животе, изменение в обмене веществ и т. д.

Гигиенические нормативы: для элементарной серы ПДК<sub>кр.з.</sub> = 6,0 мг/м<sup>3</sup>, 4 класс опасности.

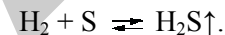
*Применение.* «Серный цвет» – это мелкоизмельченная кристаллическая сера. Ею используют в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями виноградной лозы.

Сера применяется для получения серной кислоты; в бумажной промышленности. В резиновой промышленности сера используется для вулканизации каучука. Резина содержит до 3 % S. Эбонит содержит серу от 20 до 40 %. Серу используют в производстве красителей и светящихся составов; для получения черного (охотничьего) пороха; в производстве спичек пороха. В медицине используется сера для получения мазей, паст, которые применяют для лечения кожных заболеваний.

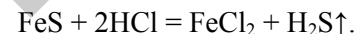
### Сульфид водорода (сероводород)

*Сероводород*  $\text{H}_2\text{S}$  – бесцветный и очень токсичный газ с запахом тухлых яиц (ощущаемый даже в отношении 1:100 000).

При нагревании серы с водородом  $\text{H}_2$  происходит обратимая реакция с очень малым выходом сероводорода и его последующим разложением:

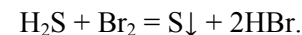


В лабораторных условиях его получают действием соляной кислоты на сульфид железа:



Сероводород – соединение с ковалентными связями. Его молекулы имеют угловую структуру, подобную структуре воды. Однако, в отличие от воды, молекулы сероводорода не образуют между собой межмолекулярных водородных связей. Это обусловлено тем, что атом серы менее электроотрицателен, чем атом кислорода, и имеет больший размер. Отсутствие водородных связей в сероводороде объясняет его плохую растворимость в воде.

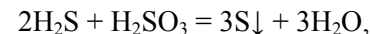
Сероводород – типичный восстановитель. В кислороде он сгорает, легко окисляется галогенами:



При растворении газа  $\text{H}_2\text{S}$  в воде образуется слабая сероводородная кислота. Сероводородная кислота так же, как и сероводород, типичный восстановитель и окисляется не только сильными окислителями (например, хлором):



но и более слабыми (например, сернистой кислотой  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ):

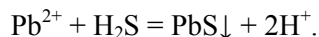


или ионами трехвалентного железа:



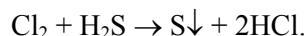
Сероводородная кислота может реагировать с основаниями, основными оксидами или солями, образуя два ряда солей: средние – сульфиды, кислые – гидросульфиды. Многие из них (за исключением сульфидов аммония, а также щелочных и щелочноземельных металлов) плохо растворимы в воде. Например, при пропускании

сероводорода через раствор, содержащий ионы свинца  $Pb^{2+}$ , образуется черный осадок сульфида свинца:



Эта реакция используется для обнаружения сероводорода сульфид-ионов.

**Токсические свойства.**  $H_2S$  – сильный яд, оказывает сильное раздражающее действие на центральную нервную систему, по характеру действия напоминающее цианистый водород. Взаимодействует с гемоглобином крови, в результате чего кислород уже не может соединяться с гемоглобином крови. Красный цвет крови принимает грязно-черно-зеленую окраску, свойственную сульфиду железа (II). Противоядие при отравлении сероводородом – это вдыхание небольшого количества  $Cl_2$  или интенсивное дыхание свежим воздухом:



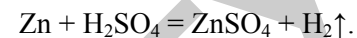
При высокой концентрации газообразного сероводорода в производственном помещении (1 мг/л и выше) отравление может произойти почти мгновенно. Судороги и потеря сознания сопровождаются быстрой смертью от остановки дыхания. Если пострадавший остается живым, то после отравления могут наблюдаться судороги, синюшность, учащенный пульс, сильное снижение кровяного давления, потливость, позже – хрипы в легких, увеличение и болезненность печени, повышение температуры.

### **Серная кислота и ее важнейшие свойства. Купоросы. Квасцы**

Одним из важнейших соединений серы является *серная кислота* – это бесцветная, маслянистая, тяжелая жидкость, кристаллизующаяся при  $10,4^\circ C$ , гигроскопична. При растворении серной кислоты в воде выделяется очень большое количество теплоты. Отсюда существует правило ее разведения в воде: серную кислоту небольшими порциями вливают в воду, а не наоборот.

Серная кислота является сильным окислителем и ее окислительные свойства проявляются при взаимодействии со многими веществами.

Взаимодействие серной кислоты с металлами проходит различно в зависимости от ее концентрации. Разбавленная серная кислота реагирует только с теми металлами, которые стоят в электрохимическом ряду напряжений металлов слева от водорода:

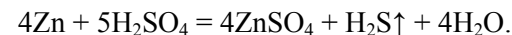
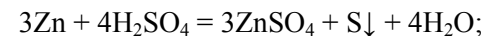


Свинец, кальций, стронций, барий не растворяются в разбавленной кислоте, так как на их поверхности образуются нерастворимые или малорастворимые сульфаты, и реакция прекращается.

Концентрированная серная кислота является окислителем за счет серы, имеющей степень окисления +6. Она окисляет металлы, стоящие в электрохимическом ряду напряжений металлов слева от серебра включительно. Продукты ее восстановления могут быть различными в зависимости от активности металла и концентрации кислоты. При взаимодействии с малоактивными металлами, например с медью, кислота восстанавливается до  $SO_2$ :



При взаимодействии с более активными металлами продуктами восстановления могут быть как диоксид серы, так и свободная сера, и сероводород. Например, при взаимодействии с цинком могут протекать реакции:



На холоде концентрированная серная кислота не взаимодействует с алюминием, хромом, железом, так как на их поверхности образуется устойчивая оксидная пленка, которая препятствует растворению металла.

Серная кислота реагирует с оксидами металлов, с основаниями, с солями более слабых и более летучих кислот, с неметаллами, окисляет сложные вещества.

**Токсические свойства.** Серная кислота и олеум (раствор  $SO_3$  в серной кислоте) – чрезвычайно агрессивные вещества, поражают дыхательные пути, кожу, слизистые оболочки, вызывают затруднение дыхания, кашель, нередко – ларингит, трахеит, бронхит и т. д. Аэрозоль серной кислоты может образовываться в атмосфере в результате выбросов химических и металлургических производств, содержащих оксиды S, и выпадать на поверхность земли в виде кислотных осадков.

Гигиенические нормативы: ПДКр.з. =  $1,0 \text{ мг/м}^3$  (аэрозоля серной кислоты). ПДКа.в. =  $0,1 \text{ мг/м}^3$ . Поражение отдельных органов

наступает при концентрации паров серной кислоты  $8,0 \text{ мг/м}^3$  (экспозиция 60 мин), а летальный исход – при  $180,0 \text{ мг/м}^3$  (60 мин). Класс опасности 2.

*Применение.* Серная кислота используется в производстве минеральных удобрений, для получения разнообразных минеральных кислот и солей, всевозможных органических продуктов, красителей, дымообразующих и взрывчатых веществ, в нефтяной, металлообрабатывающей, текстильной, кожевенной и других отраслях промышленности. Самым крупным потребителем серной кислоты для нужд сельского хозяйства является производство минеральных удобрений – суперфосфата и сульфата аммония.

*Купоросы* – это кристаллогидраты некоторых сульфатов двухвалентных металлов с общей формулой  $\text{MeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где Me – катионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ( $n = 7$ ) и  $\text{Cu}^{2+}$  ( $n = 5$ ).

Из всех купоросов наиболее известен медный купорос – пятиводный кристаллогидрат сульфата меди (II).  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  образует кристаллы в форме косых параллелепипедов ярко-синего цвета, хорошо растворимые в воде. При хранении в сухой атмосфере или при нагревании до  $105^\circ\text{C}$  кристаллы медного купороса теряют две молекулы воды, переходя в синий тригидрат  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . При  $150^\circ\text{C}$  образуется моногидрат  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а полное обезвоживание происходит при  $250^\circ\text{C}$ . При этом синяя соль превращается в белый порошок. Безводная соль и моногидрат присоединяют воду и могут служить осушителями. Медный купорос применяют как протраву при крашении тканей, для консервирования древесины, в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями, протравливания семян, в медицине как вяжущее, рвотное средство. Известный инсектицид бордоская жидкость представляет собой смесь растворов медного купороса и известкового молока (последний добавляют для нейтрализации раствора, чтобы растения не получили кислотного ожога).

*Железный купорос*  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – голубовато-зеленые призматические прозрачные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Железный купорос в виде растворов применяют как компонент электролитов в гальванотехнике, для пропитки древесины с целью предохранить ее от гниения, для получения железосодержащих пигментов, в сельском хозяйстве, как микроэлемент и для борьбы с вредителями. В медицине железный купорос входит в состав антианемических средств, назначаемых при нехватке в организме железа.

*Цинковый купорос*  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  применяют в производстве вискозы, в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями, в качестве

микроудобрения, как добавку к кормам, для пропитки древесины (например, шпал), чтобы предохранить ее от гниения. Раствор цинкового купороса – электролит при выделении цинка электролизом в процессах цинкования металлов для их защиты от коррозии. В медицине цинковый купорос применяют как антисептическое и вяжущее средство при конъюнктивитах (глазные капли), при хроническом ларингите (смазывание 0,5 %-м раствором).

*Кобальтовый купорос*  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – красные кристаллы, хорошо растворимые в воде с образованием розовых растворов. Растворы кобальтового купороса – компоненты электролита для покрытия других металлов кобальтом. Его используют также для получения пигментов для керамики и стекла.

*Никелевый купорос*  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – изумрудно-зеленые ромбические кристаллы, хорошо растворимые в воде. Никелевый купорос широко используется как для электрохимического выделения чистого никеля из растворов, так и для никелирования различных металлов с целью защитить их от коррозии и придать красивый внешний вид. Его применяют также в качестве фунгицида для борьбы с грибковыми и бактериальными болезнями сельскохозяйственных растений.

*Квасцы* – кристаллогидраты двойных сульфатов состава  $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  [или  $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{SO}_4 \cdot \text{Me}_2^{\text{III}}(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ], где  $\text{Me}^{\text{I}}$  – однозарядный катион –  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ti}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  и др.,  $\text{Me}^{\text{III}}$  – трехзарядный катион –  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  и др. Это двойные соли, кристаллизующиеся в виде бесцветных прозрачных кубов и октаэдров. В пищевой промышленности и в поваренном деле применяются в основном природные квасцы, имеющие в растворе кисло-сладковатый, слегка вяжущий вкус. Квасцы легко растворяются в горячей воде, но очень трудно – в холодной.

Алюмо-калиевые квасцы  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  используются в медицине как вяжущее, прижигающее и кровоостанавливающее средство. Хромо-калиевые квасцы  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  обладают дубящим действием, используют для обработки кож. Железно-аммонийные квасцы  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  используются в аналитической химии.

### *Диоксид серы, сернистая кислота и ее важнейшие соли*

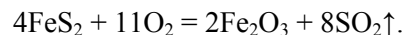
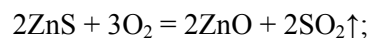
*Оксид серы (IV)* (диоксид серы, двуокись серы, сернистый газ, сернистый ангидрид) – соединение серы с кислородом состава  $\text{SO}_2$ . В нормальных условиях представляет собой бесцветный газ

с характерным резким запахом. Сжижается под давлением при комнатной температуре.

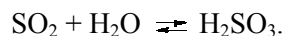
Оксид серы (IV) образуется при сгорании серы на воздухе, но может быть также получен при сгорании  $\text{H}_2\text{S}$  или при взаимодействии меди и большинства других металлов с концентрированной серной кислотой:



Диоксид серы получают также при обжиге сульфидных минералов, например, сульфида цинка или дисульфида железа (называемого также пиритом или железным колчеданом):

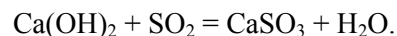


Оксид серы (IV) – ангидрид сернистой кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , поэтому при растворении  $\text{SO}_2$  в воде (40 объемов в 1 объеме воды при 20 °C) частично протекает реакция с водой и образуется слабая сернистая кислота:

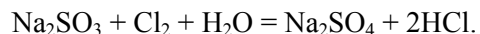


Химические реакции, характерные для  $\text{SO}_2$ , сернистой кислоты и ее солей, можно разделить на четыре группы:

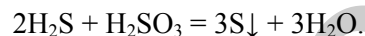
1. Реакции, протекающие без изменения степени окисления +4:



2. Реакции с повышением степени окисления серы от +4 до +6:



3. Реакции, протекающие с понижением степени окисления серы от +4 до 0:



4. Реакции самоокисления-самовосстановления серы возможны и при ее взаимодействии с сульфитами. Так, при кипячении раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  с мелкоизмельченной серой образуется тиосульфат (иногда называют гипосульфит) натрия:



содержащий тиосульфат-ион – производное от не выделенной в свободном виде тиосерной кислоты. Тиосульфат натрия содержит два атома серы в различных степенях окисления и проявляет восстановительные свойства.

Таким образом,  $\text{SO}_2$ , сернистая кислота и ее соли могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

*Применение.* Диоксид серы считается консервантом (E220), который выступает в роли антиоксиданта, отбеливателя и стабилизатора. Применяют для того чтобы защитить овощи и фрукты от таких неприятных проявлений как потемнение и гниение. Также оксид серы применяется для окуливания складов и овощехранилищ, серой обрабатываются все цитрусовые для того чтобы их транспортировать на дальнее расстояние. Помимо этого, диоксид серы применяют в такой сфере как пищевая промышленность для производства сухофруктов. Благодаря консерванту, сухофрукты имеют товарный вид и не подвергаются гниению. Консервант E220 используется также при хранении замороженных овощей, фруктов, различных ягод, фруктовых экстрактов. Помимо этого, диоксид серы E220 можно встретить в составе таких продуктов как джем, варенье, мармелад, конфеты и в других видах сладких кондитерских изделий. Благодаря химически активному газообразному веществу не развиваются такие болезнетворные бактерии как грибки, дрожжи и плесень. Даже не смотря на то, что диоксид серы имеет свойство быстро и полностью выводиться из человеческого организма, этот пищевой консервант токсичен и опасен для здоровья. Консервант E220 способствует разрушению в организме человека витамина  $\text{B}_1$ .

Сернистая кислота, ее соли и сернистый ангидрид давно и широко применяются в виноделии, производстве соков, для сохранения фруктовых полуфабрикатов промышленной переработки и в некоторых других продуктах. Действие сернистой кислоты в основном бактериостатическое. Кроме того, она обладает антиокислительными свойствами. Диоксид серы удобно использовать в форме солей сернистой кислоты: сульфитов и гидросульфитов натрия, калия, кальция.

Сернистая кислота способна оказывать отбеливающее воздействие, так же, как и хлорная вода. Однако в отличие от хлора, сернистая кислота не приводит к разрушению красителей. Сернистый газ образует с красителями бесцветные химические соединения. Данное свойство нередко применяется для беления тканей из шелка,

шерсти, растительного материала, а также всего, что разрушается от окислителей, содержащих в своем составе Cl.

Диоксид серы применяют также для того, чтобы воспрепятствовать ферментации зерна в ходе извлечения из него крахмала. Сернистая кислота и препараты на ее основе обладают широким антимикробным свойством, и поэтому их часто применяют в плодоовощной промышленности при консервировании. Гидросульфит кальция, его еще называют сульфитный щелок, используют для того, чтобы переработать древесину в сульфитную целлюлозу, из которой впоследствии изготавливают бумагу. Любые лабораторные работы и эксперименты с гидросульфитом кальция требуют осторожности и повышенного внимания, так как для человека это соединение является ядовитым.

**Токсические свойства.** SO<sub>2</sub> очень токсичен. Он может поступать в организм через дыхательные пути во время обжига серных руд (при получении серной кислоты) на медеплавильных заводах, при сжигании содержащего серу топлива в кузницах, котельных, на суперфосфатных заводах, тепловых электростанциях и т. п.

Симптомы при отравлении сернистым газом – насморк, кашель, охриплость, сильное першение в горле и своеобразный привкус. При вдыхании сернистого газа более высокой концентрации – удушье, расстройство речи, затруднение глотания, рвота, возможен острый отек легких.

Гигиенические нормативы: ПДК<sub>ка.в.</sub> = 0,05 мг/м<sup>3</sup>. ПДК<sub>кр.з.</sub> = 1,0 мг/м<sup>3</sup>.

Сернистая кислота оказывает вредное влияние на организм человека. Попадая в желудок человека, она быстро поступает в кровь. В кровеносной системе сернистая кислота окисляется кислородом гемоглобина и кровь обедняется кислородом, при этом нарушается кислородное питание, что приводит к головным болям. Считают, что доза сернистой кислоты, потребляемая человеком вместе с пищей, не должна превышать 20–30 мг в день.

#### **Роль сернистых соединений в силосовании кормов**

**Силосование** (заквашивание) – способ консервирования зеленого корма, при котором растительная масса сохраняется во влажном состоянии в ямах, траншеях или специальных сооружениях – силосных башнях. Корм, более или менее спрессованный и изолированный от доступа воздуха, подвергается брожению. Он приобретает кислый вкус, становится мягче, несколько изменяет цвет (приобретает бурую окраску), но остается сочным.

При выборе наиболее эффективных химических консервантов необходимо хорошо представлять те взаимодействия консерванта с составными частями корма, которые могут взаимно направлять и видоизменять биохимические превращения питательных и биологически активных веществ в корме и тем самым оказать определенное влияние консервированного корма на особенности обмена веществ в организме животных.

Консервантами кормов называют вещества, способные сохранять основные питательные свойства натуральных кормов за счет подавления или прекращения биохимических или микробиологических процессов, протекающих во влажных и зеленых кормах. С их помощью удастся снизить потери питательных веществ при полном или частичном сохранении достоинств кормов, увеличить сроки хранения, а также предупредить порчу кормовых средств в процессе их технологической обработки.

В настоящее время насчитывают десятки хорошо изученных и проверенных практикой консервантов, хотя механизмы их действия недостаточно изучены. Считают, что консервирующий эффект зависит от подавления роста и размножения микроорганизмов, однако на самом деле механизм консервирующего действия весьма сложен.

Сернистый ангидрид, сульфатные и бисульфатные соединения вызывают реакцию с альдегидами, образующимися при диссимилиации углеводов, активируют процесс восстановления –S–S–связей в белке, способствуют разрушению витамина B<sub>1</sub>.

### **Тема 1.4. Соединения элементов V группы Периодической системы**

#### **План:**

1. Общая характеристика элементов V группы Периодической системы.
2. Азот.
3. Свойства соединений азота: аммиак и его производные, оксиды азота и соответствующие им кислоты.
4. Азотистая кислота, нитриты и их применение.
5. Азотная кислота, свойства и применение. Нитраты. Селитры.
6. Фосфор.
7. Гипофосфиты. Фосфиды, их использование в сельском хозяйстве.

8. Мышьяк, его свойства и соединения.
9. Классификация удобрений. Комплексные удобрения. Важнейшие проблемы химии удобрений.

#### Вопросы для самоконтроля:

1. Какие элементы входят в V группу Периодической системы Д.И. Менделеева?
2. Какими свойствами (металлическими или неметаллическими) обладают элементы V группы Периодической системы?
3. Каковы важнейшие химические свойства азота?
4. Охарактеризуйте физико-химические свойства аммиака.
5. Какие оксиды образует азот с кислородом?
6. Охарактеризуйте химические и токсические свойства оксидов азота.
7. Соли какой кислоты называют нитритами? Какое токсическое действие они оказывают на человека?
8. Как можно получить азотную кислоту?
9. Как называются соли азотной кислоты? Каковы их токсические свойства?
10. Каковы химические и токсические свойства фосфора?
11. Какое применение имеют производные фосфора в сельском хозяйстве?
12. Соли какой кислоты называются гипофосфитами?
13. Охарактеризуйте основные фосфиды.
14. Какими физико-химическими и токсическими свойствами обладает мышьяк и его производные?
15. Как можно классифицировать удобрения?
16. Какие удобрения относят к органическим?
17. Какие бывают виды минеральных удобрений? Приведите примеры.
18. Какие удобрения относят к комплексным?
19. Какие важнейшие проблемы применения удобрений существуют?

#### Научно-теоретический материал

##### Общая характеристика элементов V группы Периодической системы

В главную подгруппу пятой группы (VA) входят азот ( ${}^7\text{N}$ ), фосфор ( ${}_{15}\text{P}$ ), мышьяк ( ${}_{33}\text{As}$ ), сурьма ( ${}_{51}\text{Sb}$ ) и висмут ( ${}_{83}\text{Bi}$ ). При перемещении

от азота к висмуту (сверху вниз в подгруппе) неметаллические свойства элементов уменьшаются, а металлические – усиливаются. Азот, фосфор, мышьяк являются неметаллами, а сурьма и висмут относятся к металлам. Некоторые свойства  $p$ -элементов данной подгруппы приведены в табл. 5.

Таблица 5

Основные характеристики элементов V A группы

| Характеристика               | Элемент |       |                   |                   |                   |
|------------------------------|---------|-------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                              | N       | P     | As                | Sb                | Bi                |
| Содержание в земной коре, %  | 0,04    | 0,1   | $5 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ |
| Радиус атома, нм             | 0,071   | 0,130 | 0,148             | 0,161             | 0,182             |
| Потенциал ионизации, В       | 14,53   | 10,49 | 9,82              | 8,64              | 7,83              |
| Электроотрицательность       | 3,0     | 2,1   | 2,0               | 1,8               | 1,8               |
| Плотность, г/см <sup>3</sup> | 0,81    | 1,83  | 5,7               | 6,68              | 9,78              |
| Температура плавления, °С    | –210    | 44,1  | 613               | 630,70            | 271,3             |

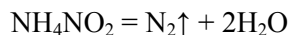
Внешний уровень азота имеет только два подуровня –  $2s$  и  $2p$ . Атом азота может отдать с  $2s$ -подуровня один электрон другому атому с большей электроотрицательностью и перейти в четырехвалентный ион  $\text{N}^{+}$ . У атомов остальных элементов V A подгруппы внешний энергетический уровень имеет  $d$ -подуровень с вакантными орбиталями, поэтому один спаренный электрон внешнего  $s$ -подуровня может перейти на  $d$ -подуровень. Таким образом, максимальная валентность фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута равна 5.

#### Азот

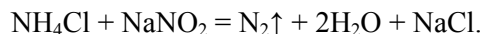
Азот  $\text{N}_2$  – газ без цвета, запаха, вкуса, температура кипения –  $195,8^\circ\text{C}$ , температура плавления  $-210,5^\circ\text{C}$ , плохо растворим в воде и органических растворителях (в  $1\text{ дм}^3$  воды при  $0^\circ\text{C}$  растворяется всего  $23,6\text{ см}^3$  азота). При нормальных условиях  $1\text{ дм}^3$  азота весит  $1,2505\text{ г}$ .

Основная масса азота сосредоточена в атмосфере в свободном состоянии (78,2 % об.) в виде двух изотопов  $^{14}\text{N}$  (99,64 %) и  $^{15}\text{N}$  (0,36 %).

*Получение.* В промышленных масштабах азот получают фракционной перегонкой жидкого воздуха. В лабораторных условиях азот получают путем термического разложения нитрита аммония:



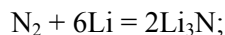
или нагреванием смеси концентрированных растворов хлорида аммония и нитрита натрия:



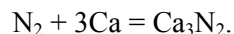
Наиболее чистый азот получается при термическом разложении азидов металлов:



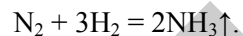
*Химические свойства.* Молекулярный азот  $\text{N}_2$  – химически малоактивное вещество. Это связано с тем, что тройная связь в молекуле  $\text{N}\equiv\text{N}$  имеет высокую энергию (946 кДж/моль) и при комнатной температуре азот проявляет малую реакционную активность. При комнатной температуре азот взаимодействует только с литием с образованием нитрида лития:



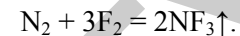
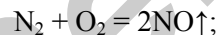
с другими металлами азот взаимодействует при нагревании:



В реакциях взаимодействия азота с металлами азот проявляет окислительные свойства, также окислительные свойства он проявляет при взаимодействии с водородом. Взаимодействие азота с водородом при высоких температурах и давлении, в присутствии катализатора (метод Габера–Боша) является одним из способов получения аммиака:

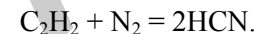


Азот также взаимодействует и с другими неметаллами, проявляя при этом восстановительные свойства:

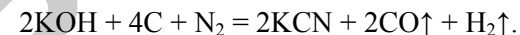


Существуют другие соединения азота с электроотрицательными элементами, но они являются неустойчивыми, и многие из них, особенно хлористый азот и йодистый азот, взрывчаты.

С ацетиленом азот образует сильный яд, действующий смертельно даже в ничтожных дозах – синильную кислоту:



Если пропускать азот через раскаленный уголь в присутствии щелочи, то образуются ядовитые вещества – цианиды:



Связанный азот образует минералы в форме нитратов (чилийская  $\text{NaNO}_3$ , индийская  $\text{KNO}_3$  и норвежская  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  селитры), содержится в нефти, каменных углях. Азот в форме сложных органических соединений входит в состав белков.

*Токсические свойства.* Токсическое действие атмосферного азота проявляется только при резком снижении давления  $\text{O}_2$ . При давлении  $\text{O}_2$  100 мм.рт.ст. сказываются последствия аноксии – происходит быстрое насыщение организма азотом.

*Применение.* В промышленности азот используют для получения аммиака, азотных удобрений, взрывчатых веществ, красителей. Как химически инертный газ, азот применяют для обеспечения инертной среды в различных химических и металлургических процессах, при перекачке горючих жидкостей. Жидкий азот широко используют как хладагент ( $T_{\text{кип}} = -195,8^\circ\text{C}$ ), его применяют в медицине, особенно в косметологии.

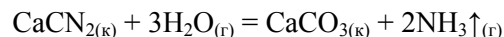
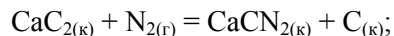
В пищевой промышленности азот зарегистрирован в качестве пищевой добавки E941, как газовая среда для упаковки и хранения, а жидкий азот применяется при разливе масел и негазированных напитков для создания избыточного давления и инертной среды в мягкой таре.

### Аммиак и его производные

Азот образует с водородом несколько соединений, но наибольшее применение нашел аммиак,  $\text{NH}_3$  – бесцветный газ со своеобразным удушливым запахом и едким вкусом. Аммиак токсичен: раздражает слизистые оболочки, а острое отравление вызывает

поражение глаз и воспаление легких, однако небольшое количество стимулирует работу сердца и нервной системы, поэтому его растворы дают нюхать при обмороках и отравлении угарным газом. По растворимости в воде аммиак превосходит любой другой газ: при 20 °С в 1 объеме воды растворяется около 700 объемов газообразного аммиака. Раствор аммиака в воде (до 100 % NH<sub>3</sub>) называют нашатырным спиртом (T<sub>кип</sub> = –33,4 °С, T<sub>пл</sub> = –77,8 °С). Высокая растворимость NH<sub>3</sub> в воде обусловлена образованием водородных связей между молекулами аммиака и воды.

Получают аммиак цианамидным двухстадийным способом:



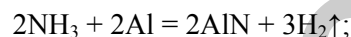
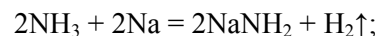
или методом Габера–Боша (см. выше).

В природе аммиак образуется при гниении органических веществ, содержащих азот.

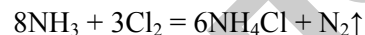
Аммиак по своей химической природе представляет нитрид водорода H<sub>3</sub>N. При образовании молекулы аммиака происходит sp<sup>3</sup>-гибридизация, в которую вовлечены два 2s-электрона (неподеленная пара) и три неспаренных 2p-электрона атома азота – образуется четыре sp<sup>3</sup>-облака и возникает тетраэдрическая форма молекулы. Три облака образуют σ-связи с 1s-электронами трех атомов водорода, которые занимают три вершины чуть искаженного тетраэдра. Четвертая вершина тетраэдра занята неподеленной электронной парой азота, которая может участвовать в образовании донорно-акцепторной связи, что и обеспечивает химическую ненасыщенность и реакционную способность молекул аммиака:

1) реакции замещения:

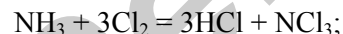
а) с металлами:



б) с неметаллами:

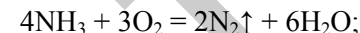


или

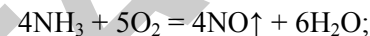


2) реакции окисления:

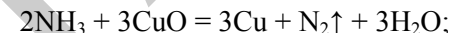
а) обычное окисление и горение:



б) каталитическое (в присутствии платины):

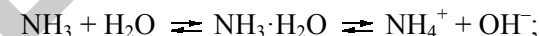


3) реакции восстановления:

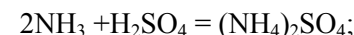


4) реакции присоединения:

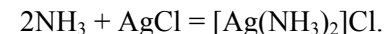
а) с водой:



б) с кислотами:



в) с солями (образуются комплексные соединения – *аммиакаты*):



Соли аммония отличаются невысокой термической устойчивостью. Соли аммония взаимодействуют с оксидами, щелочами, кислотами, солями.

**Токсические свойства.** Аммиак обладает выраженным раздражающим действием, способным вызвать спазм голосовой щели и гибель от асфиксии. Вдыхание больших концентраций вызывает быструю потерю сознания, резкое раздражение слизистых дыхательных путей, токсический бронхит. Развиваются гипертрофия правых отделов сердца. Летальный исход наступает или в течение первых суток или в течении 1–3 месяцев.

**Гигиенические нормативы:** ПДКр.з. = 20 мг/м<sup>3</sup>, 4 класс опасности. ПДКа.в. = 0,04 мг/м<sup>3</sup>. ПДКв. = 20 мг/л (по азоту), 3 класс опасности.

Допустимое содержание NH<sub>3</sub> в сточных водах, используемых для орошения сельскохозяйственных земель, составляет 150 мг/л.

**Применение.** Аммиак используют для производства азотной кислоты, нитрата и сульфата аммония, циановодорода, жидких удобрений (аммиакатов), мочевины, карбоната натрия, в органическом

синтезе, при крашении тканей, в медицине в виде нашатырного спирта, в качестве хладагента в холодильниках, при серебрении зеркал, для борьбы с эктопаразитами рыб. Аммиак является растворителем в неорганическом синтезе, компонентом ракетных топлив.

### Оксиды азота и соответствующие им кислоты

С кислородом азот образует ряд оксидов: несолеобразующие  $N_2O$  и  $NO$ , и солеобразующие  $N_2O_3$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_4$ ,  $N_2O_5$ . Все оксиды, за исключением  $N_2O$ , являются ядовитыми веществами. Некоторые свойства оксидов азота представлены в табл. 6.

Таблица 6

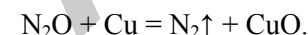
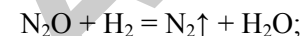
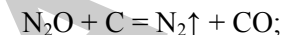
Основные свойства оксидов азота

| Формула  | Физическое свойство                                   | Химическое свойство                                                        |
|----------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| $N_2O$   | Бесцветный газ                                        | Довольно активен                                                           |
| $NO$     | Газообразный – бесцветный; жидкий и твердый – голубой | Умеренно активен                                                           |
| $N_2O_3$ | Красно-бурый газ; в твердом состоянии – синий         | Сильно диссоциирует в газовой фазе                                         |
| $NO_2$   | Бурый газ                                             | Довольно активен                                                           |
| $N_2O_4$ | Бесцветный газ                                        | Димер, в газовой фазе и в жидком состоянии частично диссоциирует до $NO_2$ |
| $N_2O_5$ | Бесцветный, твердый                                   | В газовой фазе неустойчив                                                  |

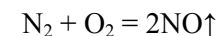
*Оксид азота (I)*  $N_2O$ , образующийся главным образом естественным путем, безвреден для человека. Он представляет собой бесцветный газ со слабым сладковатым запахом и вкусом, известен под названием «веселящий газ», так как значительные количества его возбуждающе действуют на нервную систему. В смеси с кислородом применяют для наркоза в легких операциях. Вдыхание чистого  $N_2O$  быстро вызывает наркотическое состояние и удушье. Мало растворим в воде. Получается оксид азота (I) при нагревании нитрата аммония:



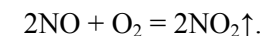
При комнатной температуре он инертен по отношению к галогенам, щелочным металлам и даже к озону. При нагревании реагирует с органическими веществами, щелочными металлами. Фосфор, сера, углерод энергично сгорают в  $N_2O$ , освобождая азот:



*Оксид азота (II)*  $NO$ , или монооксид азота – бесцветный, почти нерастворимый в воде газ, немного тяжелее воздуха. Получают соединением азота с кислородом в пламени электрической дуги (2000...3000 °C) или в электрическом разряде. В природе он образуется в атмосфере при грозовых разрядах:



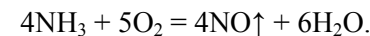
и тотчас же реагирует с кислородом:



В лабораторных условиях оксид азота (II) чаще всего получают действием разбавленной азотной кислоты на медные стружки:



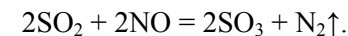
В промышленности получают окислением аммиака при высокой температуре и давлении в присутствии катализаторов  $Pt$ ,  $Cr_2O_3$ :



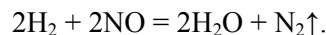
Для данного оксида характерна окислительно-восстановительная двойственность. При комнатной температуре и атмосферном давлении происходит окисление  $NO$  кислородом воздуха до  $NO_2$ . Окисляется  $NO$  и галогенами, образуя нитрозилгалогениды:



В присутствии более сильных восстановителей оксид азота (II) проявляет окислительные свойства:



Смесь равных объемов оксида азота (II) и водорода при нагревании взрывается:



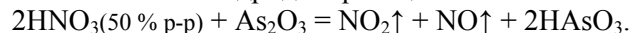
При понижении температуры оксид азота (II) разлагается на азот и кислород, но если температура резко падает, то не успевший разложиться оксид существует достаточно долго: при низкой температуре скорость распада невелика. Такое резкое охлаждение называется «закалкой» и используется при одном из способов получения азотной кислоты.

*Оксид азота (III)*  $\text{N}_2\text{O}_3$ , или азотистый ангидрид – темно-синяя жидкость, при низких температурах разлагается:



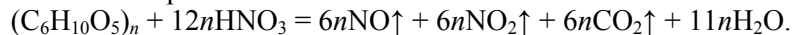
Смесь равных объемов  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  при охлаждении вновь образует  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

Получают азотистый ангидрид по реакции:



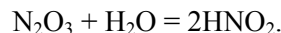
$\text{N}_2\text{O}_3$  образуется при охлаждении получающейся смеси газов.

Оксид азота (III) можно также получить действием 50 %-й азотной кислоты на крахмал:

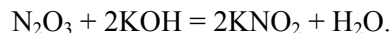


$\text{N}_2\text{O}_3$  устойчив только в твердом состоянии при низких температурах ( $t_{\text{пл}} = -102,3^\circ\text{C}$ ), в жидком и газообразном состояниях он снова разлагается на  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ .

При взаимодействии оксида азота (III) с водой образуется азотистая кислота:

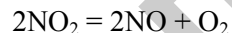


При взаимодействии с растворами щелочей образуются соответствующие нитриты:



*Оксид азота (IV)*  $\text{NO}_2$ , или диоксид азота – бурый газ, с характерным запахом. Пары его ядовиты. Вдыхание их вызывает сильное раздражение дыхательных путей и может привести к серьезному отравлению.

Выше  $+140^\circ\text{C}$  начинается диссоциация  $\text{NO}_2$  на  $\text{NO}$  и  $\text{O}_2$ :



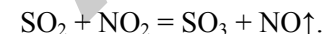
В лабораторных условиях  $\text{NO}_2$  обычно получают воздействием концентрированной азотной кислоты на медь:



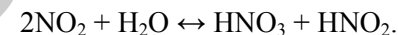
или термическим разложением нитрата свинца:



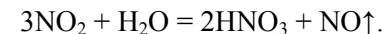
Диоксид азота – очень сильный окислитель.  $\text{NO}_2$  окисляет  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  (на этой реакции основан нитрозный метод получения серной кислоты):



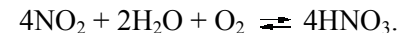
При растворении оксида азота (IV) в воде образуются азотная и азотистая кислоты (реакция диспропорционирования):



Поскольку азотистая кислота неустойчива, то при растворении  $\text{NO}_2$  в теплой воде образуются  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NO}$ :



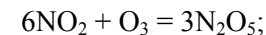
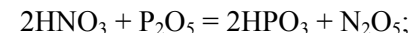
Если растворение проводить в избытке кислорода, образуется только азотная кислота ( $\text{NO}_2$  проявляет свойства восстановителя):



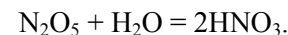
При растворении  $\text{NO}_2$  в щелочах образуются нитраты и нитриты:



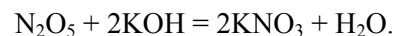
*Оксид азота (V)*  $\text{N}_2\text{O}_5$ , или азотный ангидрид, представляет собой белые кристаллы, разлагающиеся при комнатной температуре на  $\text{NO}_2$  и  $\text{O}_2$ . Получают азотный ангидрид по реакциям:



Оксид азота (V) – сильный окислитель, легко реагирует, иногда бурно, с металлами и органическими соединениями и в чистом состоянии при нагревании взрывается. При растворении в воде образует азотную кислоту:



В щелочах растворяется с образованием нитратов:



*Токсические свойства оксидов азота.* Токсическое действие оксидов азота зависит от их содержания в газовой смеси. При контакте оксидов азота с влажной поверхностью легких образуются азотная и азотистая кислоты, поражающие альвеолярную ткань, что приводит к отеку легких и сложным рефлекторным расстройствам. При отравлении оксидами азота в крови образуются нитраты и нитриты. Последние, действуя непосредственно на артерии, вызывают расширение сосудов и снижение кровяного давления. Попадая в кровь, нитриты превращают глобин в метгемоглобин. Повреждение эритроцитов приводит к появлению метгемоглобина в моче и к кислородной недостаточности.

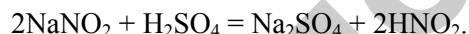
*Применение оксидов азота.*  $\text{N}_2\text{O}$  применяется в качестве средства для ингаляционного наркоза в сочетании с другими препаратами (из-за недостаточно сильного обезболивающего действия). Так как после применения этого соединения почти не бывает осложнений, его можно назвать самым безопасным средством для наркоза. Также иногда используется для улучшения технических характеристик двигателей внутреннего сгорания.  $\text{NO}_2$  используют в производстве серной и азотной кислот, в качестве окислителя в жидком ракетном топливе и смесевых взрывчатых веществах.

### Азотистая кислота. Нитриты

*Азотистая кислота*  $\text{HNO}_2$  принадлежит к числу слабых кислот ( $K_{\text{к}} = 4 \cdot 10^{-4}$ ) и существует только в сильно разбавленных водных растворах. Получить ее можно растворением в воде равных объемов  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ :



или действием разбавленной серной кислоты на раствор нитрита металла:

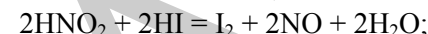


При хранении и нагревании  $\text{HNO}_2$  диспропорционирует (разлагается):



Степень окисления азота в азотистой кислоте – промежуточная (+3), поэтому для кислоты характерна окислительно-восстановительная двойственность:

– окислительные свойства:

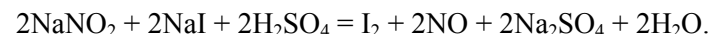


– восстановительные свойства:



Азотистая кислота токсична, причем обладает ярко выраженным мутагенным действием.

*Нитриты* – соли азотистой кислоты. Наиболее широко известны нитриты натрия  $\text{NaNO}_2$  и калия  $\text{KNO}_2$ . Эти стабильные при хранении и нагревании нитриты можно получить сильным нагреванием соответствующих нитратов. Все нитриты хорошо растворимы в воде. Обладают как восстановительным, так и окислительным действием. При окислении азот, присутствующий в нитритах в степени окисления +3, окисляется до степени окисления +5 (до нитрат-иона), в кислой среде азот восстанавливается до степени окисления +2 (до монооксида азота  $\text{NO}$ ). Например, нитрит натрия используют в промышленности при выделении элементарного йода из разбавленных водных растворов иодидов:



*Токсические свойства.* Нитриты, например  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{KNO}_2$ , токсичны, вызывают головную боль, рвоту, угнетают дыхание. Нитриты попадают в организм человека двумя путями: прямым попаданием или же попаданием нитратов, которые в пищеварительном тракте (в основном в полости рта, также желудке или кишечнике) человека превращаются в нитриты под действием фермента нитратредуктазы, в результате в крови образуются нитрозил-ионы. Последние являются ядом для гемоглобина человека, вызывающим метгемоглобинемию. Двухвалентное железо в гемоглобине крови окисляется до трехвалентного и получается метгемоглобин. В результате такого превращения гемоглобин, имеющий красную окраску, меняет цвет на темно-коричневый. Метгемоглобин не способен переносить  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$ . Нитриты способствуют расширению кровеносных сосудов. Смертельная доза нитратов для человека составляет 8–15 г.

Нитриты органические высокотоксичные соединения. Этил- и пентилнитриты учащают пульс, понижают кровяное давление. Изопентилнитрит – противоядие при отравлении синильной кислотой и ее солями.

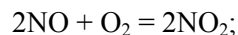
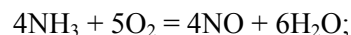
Гигиенические нормативы: для нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$  ПДКр.з. = 0,1 мг/м<sup>3</sup>, аэрозоль, 1 класс опасности, вещество с остро-направленным механизмом действия, за содержанием в воздухе требуется автоматический контроль. ПДКв. = 3,3 мг/л (по  $\text{NO}_2$ ), 2 класс опасности.

*Применение.* Нитриты используют в промышленности при синтезе азокрасителей, при получении капролактама, как окислители или восстановители.

Нитриты натрия и калия входят в состав нитрат-нитритной смеси, которая в расплавленном состоянии служит хорошим негорючим теплоносителем (температура 200–450 °С). Нитриты используют в качестве консерванта и для сохранения привычной окраски мясопродуктов, т.к. образующийся при этом NO-миоглобин сохраняет красную окраску даже после тепловой денатурации, что существенно улучшает внешний вид и товарные качества мясопродуктов.

### Азотная кислота. Нитраты. Селитры

*Азотная кислота*  $\text{HNO}_3$  представляет собой бесцветную жидкость (при хранении желтеет за счет разложения), смешивающуюся с водой в любых соотношениях. При нагревании, 69 %-я азотная кислота образует с водой азеотропную смесь. На воздухе азотная кислота «дымит», так как ее пары образуют с влагой воздуха мелкие капельки тумана. В промышленности азотную кислоту получают в три стадии из аммиака:



Азотная кислота принадлежит к числу наиболее сильных кислот, в разбавленных растворах она полностью разлагается на катион водорода  $\text{H}^+$  и нитрат-ион  $\text{NO}_3^-$ . На свету или при нагревании  $\text{HNO}_3$  постепенно разлагается:

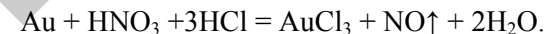


Азотная кислота является сильнейшим окислителем (степень окисления азота равна +5) и восстанавливается до различных продуктов:



Насколько глубоко восстанавливается азотная кислота, зависит от природы восстановителя и от концентрации кислоты. Чем более разбавлена кислота и чем активнее металл, тем полнее идет восстановление.

Смесь азотной и концентрированной соляной кислоты в соотношении 1:3 называется «царской водкой»; она растворяет даже благородные металлы (Au, Pt и др.), например:

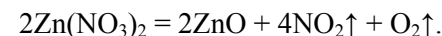


Соли азотной кислоты называются нитратами. Они хорошо растворимы в воде и при нагревании разлагаются.

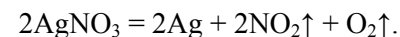
Нитраты металлов, стоящих в электрохимическом ряду напряжений металлов до магния, переходят в нитриты:



Нитраты металлов, стоящих в электрохимическом ряду напряжений металлов от магния до меди, разлагаются на оксид металла, диоксид азота и кислород:



Нитраты металлов, стоящих в электрохимическом ряду напряжений металлов после меди, разлагаются до свободного металла:

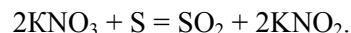


*Токсические свойства.* Азотная кислота по степени воздействия на организм относится к веществам 3-го класса опасности. Ее пары очень вредны, они вызывают раздражение дыхательных путей, может вызвать разрушение зубов, конъюнктивиты и поражение роговицы, а сама кислота оставляет на коже долго заживающие язвы. При действии на кожу возникает характерное желтое окрашивание кожи. При нагреве или под действием света кислота разлагается с образованием высокотоксичного диоксида азота  $\text{NO}_2$ .

Гигиенические нормативы. ПДКр.з. = 2 мг/м<sup>3</sup>, аэрозоль, 3 класс опасности; ПДКа.в. = 0,15 мг/м<sup>3</sup>.

*Нитраты* – соли азотной кислоты, твердые хорошо растворимые в воде вещества. Традиционное русское название некоторых нитратов щелочных и щелочноземельных металлов и аммония – селитры (аммиачная селитра  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , калиевая селитра  $\text{KNO}_3$ , кальциевая селитра  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и др.

*Химические свойства.* Нитраты характеризуются сильным окислительным действием, они входят в состав горючих смесей, прежде всего черного пороха:



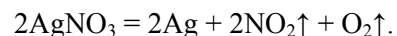
Нитрат аммония используют как компонент твердого ракетного топлива. При сильном (выше 500–600 °С) нагревании нитраты щелочных металлов разлагаются с выделением кислорода:



Разложение нитратов переходных металлов происходит с образованием соответствующего оксида металла, например:



Если при этом металл имеет низкую химическую активность и его оксид нестабилен при нагревании, то при разложении образуется сам металл, например:



*Токсические свойства.* Нитраты токсичны. Неорганические нитраты вызывают отек легких, тошноту, рвоту, острую сердечно-сосудистую недостаточность. Смертельная доза для человека – 8–15 мг/л, допустимое суточное потребление – 5 мг/л.

*Гигиенические нормативы.* Нитраты поступают в воздух рабочей зоны и атмосферу в виде аэрозолей. ПДКр.з. для нитратов приведены в табл. 7.

Таблица 7

Гигиенические нормативы нитратов

| Вещество        | Воздух рабочей зоны        | Класс опасности |
|-----------------|----------------------------|-----------------|
|                 | ПДКр.з., мг/м <sup>3</sup> |                 |
| Нитрат натрия   | 5,0                        | 3               |
| Нитрат калия    | 5,0                        | 3               |
| Нитрат стронция | 1,0                        | 2               |
| Нитрат марганца | 0,5                        | 2               |
| Нитрат рубидия  | 0,5                        | 2               |

Для суммы нитратов Na, K, Ca,  $\text{NH}_4^+$ : ПДКв. = 45 мг/л, в почве ПДКп. = 130 мг/кг

ПДК суммы нитратов Na, K, Ca,  $\text{NH}_4^+$  для некоторых продуктов приведены в табл. 8.

Таблица 8

ПДК в некоторых пищевых продуктах

| Продукт                      | ПДК, мг/кг |
|------------------------------|------------|
| Картофель                    | 250        |
| Капуста белокочанная поздняя | 500        |
| Морковь поздняя              | 250        |
| Свекла                       | 1400       |
| Лук репчатый                 | 80         |
| Кабачки                      | 400        |
| Арбуз, груши, яблоки         | 60         |
| Дыни                         | 90         |

ПДК  $\text{NaNO}_3$  в колбасах, изделиях из свинины, говядины и баранины – 50 мг/кг; в колбасах для питания детей – 15–30 мг/кг ( в зависимости от рецептуры).

Вдыхание паров органических нитратов, попадание их на кожу и в пищеварительный тракт вызывает головную боль, учащенное сердцебиение. Окисляют гемоглобин в метгемоглобин.

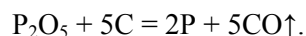
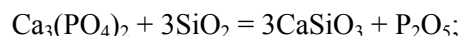
*Применение.* Важное значение в поддержании плодородия почв имеют азотные минеральные удобрения (натриевая  $\text{NaNO}_3$ , калиевая  $\text{KNO}_3$ , кальциевая  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  селитры, а также сульфат и нитрат аммония). Так как нитраты хорошо растворимы в воде, то после внесения этих удобрений в почву они быстро накапливаются в растениях. Поэтому существует опасность избыточного содержания нитрат-ионов в плодовоовощной продукции.

### Фосфор

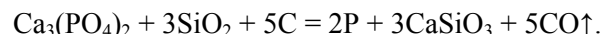
В свободном состоянии фосфор в природе не встречается вследствие легкой окисляемости. В земной коре содержание фосфора в виде соединений составляет 0,12 % масс. Основными природными соединениями фосфора являются ортофосфат кальция  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и апатит, содержащий, кроме  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , еще  $\text{CaF}_2$  или  $\text{CaCl}_2$ .

Фосфор – биогенный элемент, содержится в растительных и животных организмах. Большое количество фосфора содержится в костях позвоночных животных в основном в виде соединений  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ . Фосфор входит также в состав нуклеиновых кислот в виде кислотного остатка фосфорной кислоты.

*Получение.* Получают фосфор восстановлением без доступа воздуха измельченного фосфата кальция или апатита коксом в присутствии  $\text{SiO}_2$  в электропечах при  $1300 \dots 1500^\circ\text{C}$  по двухстадийной реакции:



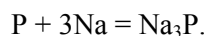
Суммарное уравнение:



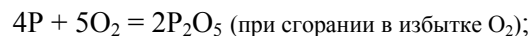
Образующиеся пары фосфора конденсируются на охлаждаемой поверхности в виде белого фосфора (улавливаются в спецприемнике с водой).

*Химические свойства.* Свободный фосфор весьма активен и реагирует со многими простыми веществами с выделением большого количества теплоты.

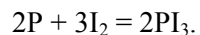
1. Взаимодействие с металлами:



2. Взаимодействие с более электроотрицательными неметаллами ( $\text{O}_2$ , S, галогенами); при их избытке получают соединения фосфора пятивалентного, при недостатке – трехвалентного:



с йодом:



3. Взаимодействие с кислотами-окислителями (азотной и серной):



4. Взаимодействует с водными растворами щелочей при нагревании:



*Токсические свойства.* Белый фосфор очень ядовит, растворим в липидах. Летальная доза белого фосфора –  $0,05\text{--}0,15$  г. Попадая на кожу, белый фосфор дает тяжелые ожоги.

Гигиенические нормативы: ПДКр.з. =  $0,03 \text{ мг/м}^3$ , пары, 1 класс опасности. ПДКв. =  $0,0001 \text{ мг/л}$ , 1 класс опасности

Красный фосфор (порошок красно-бурого цвета, получается при длительном нагревании белого фосфора без доступа воздуха) практически не токсичен. Пыль красного фосфора, попадая в легкие, вызывает пневмонию при хроническом действии.

Гигиенические нормативы: ПДКр.з. =  $10 \text{ мг/м}^3$ .

*Применение.* Фосфор применяется в спичечном производстве (красная модификация), в металлургии, для получения полупроводников, в сельском хозяйстве (для уничтожения насекомых-вредителей фосфорорганическими препаратами), в устройствах с дымообразующими веществами.

### Гипофосфиты

Фосфорноватистая кислота  $\text{H}_3\text{PO}_2$  – сильная кислота. Эта кислота и ее соли (гипофосфиты) являются сильнейшими восстановителями. В таких соединениях фосфор имеет нехарактерную степень окисления +1. Как указывалось выше, гипофосфиты могут быть получены путем нагрева белого фосфора в теплой водной щелочи.

Гипофосфиты используются в неэлектролитическом никелировании в качестве восстановителя для осаждения, например, металлического Ni из солей Ni.

*Гипофосфит натрия.* Малотоксичное вещество.

Гигиенические нормативы: ПДКр.з. =  $10 \text{ мг/м}^3$ , аэрозоль, 4 класс опасности.

### Фосфиды

Фосфиды – химические соединения фосфора с металлами. Кристаллические вещества, легко разлагаются водой или кислотами, выделяя ядовитый фосфористый водород  $\text{PH}_3$ .

*Фосфид магния*  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  – действующее вещество фумигантов (препаратов для уничтожения ядовитыми парами и газами различных видов вредителей и возбудителей болезней), неорганическое соединение, выделяющее газ фосфин. Препараты на основе фосфида магния используются для фумигации зерноперерабатывающих

предприятий, незагруженных зернохранилищ, сухих овощей, крупы и муки в складах или под пленкой, а также семенного, продовольственного и фуражного зерна в складах или затаренного в мешки под пленкой.

**Фосфид алюминия**  $AlP$  – химическое действующее вещество пестицидов (химический класс соединений, используемый в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями и болезнями растений и др.). В настоящее время зарегистрировано 10 препаратов, содержащих фосфид алюминия в виде таблеток и гранул. Данные препараты могут применяться против насекомых – вредителей запасов и хлебных клещей, как при обработке зернохранилищ, так и при обработке зерна. Весьма токсичное вещество.

**Фосфид цинка**  $Zn_3P_2$  – мощный яд неизбирательного действия, относится к веществам второго класса опасности. Его широко используют против грызунов для защиты зерна на пашне.

Гигиенические нормативы: ПДКр.з. = 0,1 мг/м<sup>3</sup>, аэрозоль.

### **Мышьяк, его свойства и соединения**

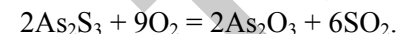
Подобно фосфору, мышьяк существует в нескольких аллотропных модификациях, из которых наиболее устойчивая – это металлический, или серый, мышьяк. Он представляет собой серо-стальную хрупкую кристаллическую массу с металлическим блеском на свежем изломе. Только серый мышьяк, в отличие от других модификаций, обладает металлической электрической проводимостью.

**Химические свойства.** Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня атома мышьяка  $4s^2 4p^3$ . В соединениях мышьяк имеет степени окисления +5, +3 и –3. Серый мышьяк значительно менее активен химически, чем фосфор. При комнатной температуре он окисляется очень медленно. При сильном нагревании сгорает, образуя белый оксид  $As_2O_3$  и распространяя характерный чесночный запах. В воде мышьяк нерастворим.

Мышьяк реагирует с галогенами, образуя при обычных условиях  $AsF_5$  – газ;  $AsF_3$ ,  $AsCl_3$ ,  $AsBr_3$  – бесцветные легко летучие жидкости;  $AsI_3$  и  $As_2I_4$  – красные кристаллы. При нагревании мышьяка с серой получены сульфиды: оранжево-красный  $As_4S_4$  и лимонно-желтый  $As_2S_3$ . Все сульфиды мышьяка нерастворимы в воде и разбавленных кислотах. Сильные окислители (смеси  $HNO_3 + HCl$ ,  $HCl + KClO_3$ ) переводят их в смесь  $H_3AsO_4$  и  $H_2SO_4$ .

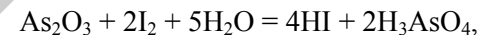
С кислородом мышьяк дает оксиды: оксид мышьяка (III)  $As_2O_3$  – мышьяковистый ангидрид и оксид мышьяка (V)  $As_2O_5$  – мышьяковый

ангидрид. Первый из них образуется при действии кислорода на мышьяк или его сульфиды, например:

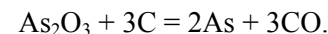


Пары  $As_2O_3$  конденсируются в бесцветную стекловидную массу, которая с течением времени становится непрозрачной вследствие образования мелких кристаллов кубической сингонии

**Оксид мышьяка (III)**  $As_2O_3$  – соединение амфотерное, с преобладанием кислотных свойств. Известны соли (арсениты), отвечающие кислотам ортомышьяковистой  $H_3AsO_3$  и метамышьяковистой  $HAsO_2$ ; сами же кислоты не получены. В воде растворимы только арсениты щелочных металлов и аммония.  $As_2O_3$  и арсениты обычно бывают восстановителями, например:



но могут быть и окислителями:



**Оксид мышьяка (V)**  $As_2O_5$  получают нагреванием мышьяковой кислоты  $H_3AsO_4$  (около 200 °С). Он бесцветен, при температуре около 500 °С разлагается на  $As_2O_3$  и  $O_2$ . Мышьяковую кислоту получают действием концентрированной  $HNO_3$  на As или  $As_2O_3$ . Соли мышьяковой кислоты (арсенаты) не растворимы в воде, за исключением солей щелочных металлов и аммония. Известны соли, отвечающие кислотам ортомышьяковой  $H_3AsO_4$ , метамышьяковой  $HAsO_3$  и пиромышьяковой  $H_4As_2O_7$ ; последние две кислоты в свободном состоянии не получены. При сплавлении с металлами мышьяк по большей части образует соединения (арсениды).

**Токсические свойства.** Свободный мышьяк и все его соединения – сильные яды! На этом свойстве основано применение соединений мышьяка в сельском хозяйстве для уничтожения вредных насекомых и грызунов. При остром отравлении мышьяком наблюдаются рвота, боли в животе, понос, угнетение центральной нервной системы. Помощь и противоядия при отравлении мышьяком: прием водных растворов  $Na_2S_2O_3$ . Промывание желудка, прием молока и творога; специфическое противоядие – унитиол. Работают с мышьяком в герметичных боксах, используя защитную спецодежду.

На территориях, где в почве и воде избыток мышьяка, он накапливается в щитовидной железе у людей и вызывает эндемический зоб.

Гигиенические нормативы: ПДКр.з. для мышьяка и его неорганических соединений (по мышьяку) – 0,04/0,01 мг/м<sup>3</sup>, аэрозоль, 1 класс опасности, канцероген.

ПДКа.в. = 0,003 мг/м<sup>3</sup>, 2 класс опасности.

ПДКв. = 0,03 мг/дм<sup>3</sup> (для неорганических соединений с учетом валового содержания всех форм), 2 класс опасности.

В почве ПДКп. = 2,0 мг/кг.

Для пищевых продуктов установленные значения ПДК приведены в табл. 9.

Таблица 9

ПДК мышьяка в некоторых пищевых продуктах

| Продукт                | ПДК, мг/кг |
|------------------------|------------|
| Зерно, крупа, мука     | 0,2–0,3    |
| Хлеб, сухари, крахмал  | 0,1        |
| Сахар, конфеты         | 0,5        |
| Молоко, кисло-молочные | 0,05       |
| Сыры, творог           | 0,2        |
| Мясо, птица, яйца      | 0,1        |
| Рыба пресноводная      | 1,0        |
| Рыба морская           | 5,0        |
| Овощи, фрукты          | 0,2        |
| Минеральные воды       | 0,1        |

### Классификация удобрений

Удобрения делятся на органические и минеральные. К органическим относятся: навоз, навозная жижа, перегной, компост, птичий помет, озерный ил, золу, торф, зеленое удобрение, отходы городского коммунального хозяйства (мусор и компосты из него, осадки сточных вод, фекальные массы), пищевой, кожевенной и других отраслей промышленности, а также сапропель (ил), солома и др. Органические удобрения содержат питательные вещества в форме органических соединений растительного или животного происхождения. Они оказывают многостороннее агрономическое действие на свойства почвы. При разложении их в результате жизнедеятельности почвенных микроорганизмов образуются доступные растениям минеральные соединения N, P, K, Ca, S и других

элементов и перегной, или гумус. Выделяющийся при этом углекислый газ насыщает почвенный воздух и приземной слой атмосферы, улучшая углеродное питание растений.

При систематическом внесении органических удобрений улучшаются физико-химические и химические свойства почвы, ее водный и воздушный режимы, активизируется жизнедеятельность полезных микроорганизмов. Через органические удобрения в основном осуществляется круговорот питательных веществ по схеме: почва – растения – животные – почва. Применение органических удобрений позволяет вносить минеральные удобрения в больших дозах и получать высокие урожаи сельскохозяйственных культур, для приготовления почвосмесей, смесей с минеральными удобрениями, для мульчирования посевов.

Минеральные удобрения бывают азотными, фосфорными, калиевыми, сложными и микроудобрениями. Они являются продукцией химического производства и содержат в себе одно или несколько питательных веществ в высокой концентрации.

*Азотные удобрения* в зависимости от формы содержащегося в них азота делят на:

- аммонийные (аммиачные): сульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , хлористый аммоний  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и сульфат аммония-натрия  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ;
- нитратные: кальциевая  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и натриевая  $\text{NaNO}_3$  селитры;
- аммиачно-нитратные: аммиачная селитра  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ;
- амидные: мочевина, или карбамид  $\text{CO}(\text{NO}_2)_2$ .

*Фосфорные удобрения* – минеральные удобрения, соли кальция и аммония фосфорной кислоты. К ним относятся суперфосфат, двойной суперфосфат, аммофос, диаммофос, ортофосфат, метафосфат калия, преципитат, томасшлак, фосфоритная мука, костяная мука и др.

Фосфорные удобрения обладают различной растворимостью. По этому признаку они делятся на три группы:

*Водорастворимые* удобрения, которые хорошо растворяются в воде и укрепляют корневую систему. К нему относятся такие виды, как:

- простой суперфосфат, изготавливается в виде гранул и порошка;
- двойной суперфосфат, производится только в гранулах;

– суперфос. Смешанный вид удобрений, концентрированный, изготавливается в виде гранул. Достаточно эффективный, применять необходимо аккуратно, точно соблюдая дозировку.

*Полурастворимые (цитратно- и лимоннорастворимые) фосфорные удобрения.* Предназначены для обогащения почвы перед посевом. Рекомендуется использовать в почвах с повышенной кислотностью. Эти удобрения не растворяются в воде и к ним относятся:

– костная мука: органическое удобрение, которое имеет в составе азот – около 1 %, и фосфор – 35 %. Не содержит нитратов и химических веществ. Недостаток: для начала реакции необходим длительный промежуток времени;

– преципитат: содержит до 40 % фосфора. Изготавливается в виде порошка серого или белого цвета;

– термофосфат: состоит из щелочных солей и фосфатов, содержит фосфора до 30 %. Изготавливается в виде шлакообразных гранул.

*Труднорастворимые фосфорные удобрения* – хорошо взаимодействуют с азотной и серной кислотой, но со слабыми кислотами в реакцию не вступают, в воде не растворяются. К труднорастворимым фосфорным удобрениям относятся:

– вивианит: изготавливается из болотной руды. Порошкообразный, что позволяет легко рассеивать по земле. Органическое удобрение, часто встречаемое в природе. Имеет светлый оттенок, почти белый, однако при взаимодействии с воздухом меняет цвет на синий. Содержит фосфора до 30 % в чистом виде.

– фосфоритная мука: бывает четырех типов, отличается количеством основного вещества (20, 23, 26 и 29 %). Чаще всего применяется для озимых культур. Удобрение вносится осенью. Смесь порошкообразная темно-серого цвета.

Кроме того, существуют смешанные типы удобрений (комплексные удобрения), представляющие собой смеси, в состав которых входит несколько важных веществ:

– фосфорно-калийные;

– азотно-фосфорно-калийные.

Комплексные удобрения подразделяют по составу на двойные (например, азотно-фосфорные, азотно-калийные или фосфорно-калийные) и тройные (азотно-фосфорно-калийные). По способу производства их делят на сложные, сложносмешанные (или комбинированные) и смешанные удобрения.

Сложные удобрения содержат два или три питательных элемента в составе одного химического соединения. Например, аммофос  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , калийная селитра  $\text{KNO}_3$ , магний-аммонийфосфат  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ . Соотношение между питательными элементами в этих удобрениях определяется их формулой.

К сложносмешанным или комбинированным удобрениям относятся комплексные удобрения, получаемые в едином технологическом процессе и содержащие в одной грануле два или три основных элемента питания растений, хотя и в виде различных химических соединений. Они производятся путем специальной как химической, так и физической обработки первичного сырья или различных одно- и двухкомпонентных удобрений. К ним относятся: нитрофос и нитрофоска, нитроаммофос и нитроаммофоска, полифосфаты аммония и калия, карбоаммофосы, фосфорно-калийные прессованные удобрения, жидкие комплексные удобрения. Соотношение между элементами питания в этих удобрениях определяется количеством исходных материалов при их получении. Для сложных и комбинированных удобрений характерна высокая концентрация основных питательных элементов и отсутствие, либо малое количество балластных веществ, что позволяет уменьшить общую физическую массу минеральных удобрений и объем их перевозок, а следовательно, значительно снизить расходы на их транспортировку, хранение и внесение в почву.

Ассортимент комплексных удобрений представлен в основном следующими формами: двойные азотно-фосфорные удобрения – аммофос, нитроаммофосы и нитрофосы и двойные фосфорно-калийные удобрения – фосфаты калия, тройные сложные удобрения – аммофоски, нитроаммофоски и нитрофоски, магний-аммонийфосфат.

Смешанные удобрения – это смеси простых удобрений, получаемые в заводских условиях либо на тукосмесительных установках на местах использования удобрений путем сухого смешивания.

### **Важнейшие проблемы химии удобрений**

*Влияние элементов минерального питания на жизнедеятельность растений.* Без организации эффективного минерального питания, выращивание сельскохозяйственных культур низкорентабельно, поскольку теряют смысл затраты на элитные семена, пестициды и комплексы полевых и уборочных работ.

Важнейшую роль для эффективного питания растений играют макро-, мезо- и микроэлементы – азот, фосфор, калий, кальций, магний, сера, бор, молибден, медь, цинк, железо, марганец. Все растения не могут нормально развиваться без этих элементов, так как они входят в состав важнейших ферментов, витаминов, гормонов и других физиологически активных соединений, играющих большую роль в жизни растений. Макроэлементы регулируют рост вегетативной массы и определяют величину и качество урожая, активизируют рост корневой системы, усиливают образование сахаров и их передвижение по тканям растений; мезо- и микроэлементы участвуют в процессах синтеза белков, углеводов, жиров, витаминов. Под их влиянием увеличивается содержание хлорофилла в листьях, усиливается ассимилирующая деятельность всего растения, улучшается процесс фотосинтеза. Исключительно важную роль играют микроэлементы в процессах оплодотворения. Они положительно влияют на развитие семян и их посевные качества. Под их воздействием растения становятся более устойчивыми к неблагоприятным условиям, засухе, поражению болезнями, вредителями и др.

*Использование удобрений и пестицидов и их влияние на окружающую среду.* Внесение в почву органических и минеральных удобрений является одним из важных агрономических мероприятий. Известно, что при систематическом и рациональном их использовании значительно повышаются плодородие почвы и урожайность культур. Для окультуривания кислых почв применяют известкование, а солончаковатых – гипсование. На долю удобрений в росте урожая приходится 50 %.

Однако внесение удобрений может быть негативным фактором, который ухудшает санитарное состояние, агрофизические, биологические и агрохимические свойства почвы.

Применяемые технологии выращивания сельскохозяйственных культур могут быть экологически приемлемыми только при условии учета ими возможностей зональных систем земледелия, ландшафтов, определения терминов и оптимальных доз внесения удобрений. При выращивании сельскохозяйственных культур по интенсивной технологии устанавливаются максимально допустимые дозы внесения минеральных удобрений (азотных, калийных, фосфорных).

В силу того, что вносимые удобрения не являются абсолютно чистыми, в почву попадают токсические вещества. При этом в почве в первую очередь накапливаются тяжелые металлы (свинец, ртуть, кобальт, радионуклиды). Кроме того, минеральные удобрения и другие химикаты, которые применяют в сельском хозяйстве для повышения урожайности угодий, смываются ливневыми водами в поверхностные водоемы, нанося им значительный вред. Рост масштабов использования удобрений и вымывания их из почвы способствует минерализации водоемов. Содержимое удобрений в реках, озерах и колодцах свыше 50 мг/л опасно для здоровья и угрожает жизни людей. Загрязненные почвы и водоемы могут служить причиной возникновения многих заболеваний.

### Тема 1.5. Соединения элементов IV группы Периодической системы

#### План:

1. Общая характеристика элементов IV группы Периодической системы, разделение на подгруппы.
2. Важнейшие соединения углерода и кремния. Их физико-химические, токсические свойства и применение в сельском хозяйстве.
3. Углерод, распространение и значение в биологических процессах. Аллотропия углерода. Химические свойства углерода.
4. Оксид углерода (II), его значение в технологии газообразного топлива.
5. Оксид углерода (IV), его роль в питании растений.
6. Кремний. Физико-химические свойства. Основные соединения кремния и их применение.

#### Вопросы для самоконтроля:

1. Какие элементы входят в IV группу Периодической системы?
2. Какими свойствами (металлическими или неметаллическими) обладают элементы IV группы Периодической системы?
3. Какие степени окисления характерны для элементов IV группы Периодической системы?

Основные характеристики элементов IVA подгруппы

| Характеристика               | Элемент                       |      |                   |                                             |                     |
|------------------------------|-------------------------------|------|-------------------|---------------------------------------------|---------------------|
|                              | C                             | Si   | Ge                | Sn                                          | Pb                  |
| Содержание в земной коре, %  | 0,087                         | 27,6 | $7 \cdot 10^{-4}$ | $4 \cdot 10^{-3}$                           | $1,6 \cdot 10^{-3}$ |
| Радиус атома, нм             | 0,09                          | 0,13 | 0,139             | 0,162                                       | 0,175               |
| Потенциал ионизации, В       | 11,26                         | 8,15 | 7,90              | 7,34                                        | 7,42                |
| Электроотрицательность       | 2,50                          | 1,74 | 2,02              | 1,72                                        | 1,55                |
| Температура плавления, °C    | 3750                          | 1420 | 936               | 231                                         | 327                 |
| Плотность, г/см <sup>3</sup> | 2,26 (графит)<br>3,51 (алмаз) | 2,32 | 5,32              | 5,84 ( $\alpha$ -Sn)<br>7,29 ( $\beta$ -Sn) | 11,33               |

### Углерод

*Физические свойства и распространение в природе.* Среднее содержание углерода в земной коре  $8,7 \cdot 10^{-2}$  % по массе. Значительная часть углерода литосферы сосредоточена в известняках и доломитах. Число собственных минералов углерода более 112. Исключительно велико число органических соединений углерода – углеводородов и их производных.

С накоплением углерода в земной коре связано накопление и многих других элементов, сорбируемых органическим веществом и осаждающихся в виде нерастворимых карбонатов и т. д. По сравнению со средним содержанием в земной коре человечество в исключительно больших количествах извлекает углерод из недр в виде угля, нефти, природного газа, так как эти ископаемые – основные источники энергии.

Углерод широко распространен также в Космосе, его содержание на Солнце занимает 4-е место после водорода, гелия и кислорода.

### Аллотропные модификации углерода

Углерод имеет четыре основных аллотропных модификации: алмаз, графит, карбин и фуллерен.

4. Охарактеризуйте аллотропные модификации углерода.

5. Каковы основные химические свойства углерода?

6. Охарактеризуйте токсические свойства и применение углерода.

7. Какими химическими и токсическими свойствами обладает оксид углерода (II)?

8. Какое значение в биологических процессах имеет углерод?

9. Каково значение оксида углерода (II) в технологии газообразного топлива?

10. Опишите физико-химические, токсические свойства и применение оксида углерода (IV).

11. Какую роль в питании растений играет оксид углерода (IV)?

12. Какими физико-химическими и токсическими свойствами обладает кремний?

13. Где применяют кремний и его соединения?

14. Что такое антислеживающие добавки?

### Научно-теоретический материал

#### Общая характеристика элементов IV группы

#### Периодической системы

IV группа периодической системы Д.И. Менделеева состоит из двух подгрупп: главной – углерод ( ${}_6\text{C}$ ), кремний ( ${}_{14}\text{Si}$ ), германий ( ${}_{32}\text{Ge}$ ), олово ( ${}_{50}\text{Sn}$ ) и свинец ( ${}_{82}\text{Pb}$ ) и побочной – титан ( ${}_{22}\text{Ti}$ ), цирконий ( ${}_{40}\text{Zr}$ ), гафний ( ${}_{72}\text{Hf}$ ), резерфордий ( ${}_{104}\text{Rf}$ ).

Среди элементов IV группы наибольшее практическое значение имеют элементы входящие в ее главную подгруппу. Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня атомов этих элементов в основном состоянии имеет вид –  $\dots ns^2 np^2$ . С увеличением порядкового номера элементов возрастают их атомные радиусы, уменьшается энергия ионизации атомов, усиливаются металлические свойства. По химическим свойствам углерод и кремний являются неметаллами, германий причисляют к металлам и к неметаллам, олово и свинец – металлы. Для C, Si, Ge наиболее характерна степень окисления +4, для свинца +2. Устойчивость водородных соединений подгруппы углерода понижается от C к Pb:  $\text{CH}_4$  – прочное вещество,  $\text{PbH}_4$  в свободном виде не выделен. Некоторые свойства элементов подгруппы углерода приведены в табл. 10.

*Алмаз* – кристаллическое вещество, прозрачное, сильно преломляет лучи света, очень твердое, не проводит электрический ток, плохо проводит тепло,  $\rho = 3,5 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл}} = 3730 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} = 4830 \text{ }^\circ\text{C}$ . В структуре алмаза каждый атом углерода находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации и имеет четырех соседей, которые расположены в вершинах правильного тетраэдра. Весь кристалл представляет собой трехмерный каркас, с этим связана высокая твердость алмаза, самая высокая среди природных веществ. Кристаллизуется в виде двух полиморфных модификаций – кубической и гексагональной (рис. 1).

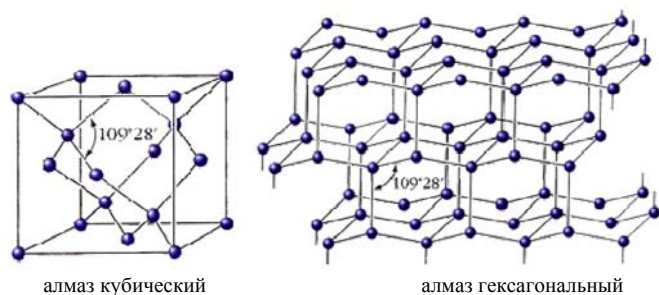


Рис. 1. Кристаллическая решетка алмаза

*Графит* – мягкое вещество серого цвета со слабым металлическим блеском, жирное на ощупь, проводит электрический ток;  $\rho = 2,5 \text{ г/см}^3$ . Атомы углерода находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и связаны в плоские слои, состоящие из соединенных ребрами шестиугольников, наподобие пчелиных сот (рис. 2). Каждый атом в слое имеет трех соседей.

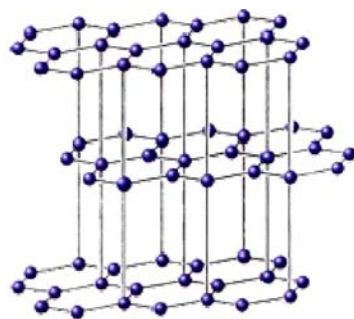


Рис. 2. Кристаллическая решетка графита

Для образования трех ковалентных связей атом предоставляет три электрона, а четвертый электрон образует  $\pi$ -связь и делокализован по всему кристаллу. Этим объясняется способность графита расщепляться на тонкие чешуйки, которые очень прочны, имеют металлический блеск, обладают высокой тепло- и электропроводностью. Графит – наиболее устойчивая при комнатной температуре аллотропная модификация углерода.

*Карбин* – аллотропная форма углерода на основе  $sp$ -гибридизации углеродных атомов. Состоит из углеродных фрагментов с тройной  $\text{—C}\equiv\text{C—C}\equiv\text{C—}$  или двойной кумулированной  $\text{=C=C=C=C=}$  связью. Может быть линейным или образовывать циклические структуры. Карбин представляет собой мелкокристаллический порошок черного цвета (плотность  $1,92 \text{ г/см}^3$ ), обладает полупроводниковыми свойствами. Получен в искусственных условиях из длинных цепочек атомов углерода, уложенных параллельно друг другу.

*Фуллерены* – одна из форм существования в природе углерода. Обнаружены в 80-х гг. XX в. Фуллерены обычно представляют собой шарообразные молекулы  $\text{C}_{60}$  (рис.3) или молекулы  $\text{C}_{70}$ , по форме близкие к дынеобразному мячу для игры в регби. Название фуллерены дано по имени американского архитектора и инженера Ричарда Фуллера, который разработал конструкцию куполообразной крыши, составленной из пяти- и шестиугольников, наподобие футбольного мяча. Диаметр молекулы  $\text{C}_{60}$  близок к 1 нм. Фуллерены с числом углеродных атомов менее 60 оказались неустойчивыми, хотя из чисто топологических соображений наименьшим возможным фуллереном является правильный додекаэдр  $\text{C}_{20}$ .

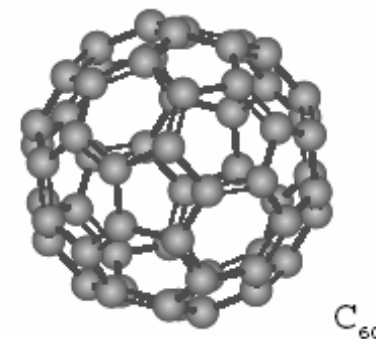
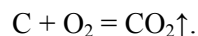


Рис. 3. Структура фуллерена  $\text{C}_{60}$

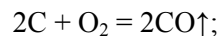
Молекулы фуллеренов, в которых атомы углерода связаны между собой как одинарными, так и двойными связями, являются трехмерными аналогами ароматических структур. Обладая высокой электроотрицательностью, они выступают в химических реакциях как сильные окислители. Присоединяя к себе радикалы различной химической природы, фуллерены способны образовывать широкий класс химических соединений, обладающих различными физико-химическими свойствами.

*Химические свойства.* Углерод – химически малоактивен, на холоду реагирует только с фтором; химическая активность проявляется при высоких температурах. Во многих реакциях он проявляет восстановительные свойства:

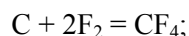
1) горит на воздухе с выделением большого количества тепла (один из важнейших источников тепловой энергии):



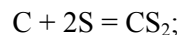
При недостатке кислорода среди продуктов сгорания углерода преобладает оксид углерода (II) или угарный газ:



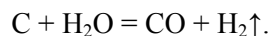
2) из галогенов углерод наиболее легко взаимодействует с фтором:



3) раскаленный углерод реагирует с серой:

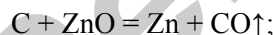
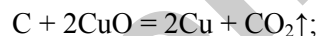


4) при пропускании через раскаленный уголь водяного пара углерод восстанавливает воду до водорода, а сам окисляется до оксида углерода (II):



Образовавшаяся смесь CO и H<sub>2</sub> называется водяным газом: он используется как топливо и для синтеза различных органических веществ;

5) при нагревании углерод восстанавливает оксиды металлов до металлов (используется в металлургии):

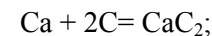


б) активированный или древесный уголь окисляется кислотами – окислителями:

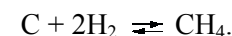


Окислительные свойства у углерода выражены в значительно меньшей степени. Только в реакциях с активными металлами при высоких температурах углерод выступает в роли окислителя:

1) с некоторыми металлами образует карбиды:



2) как окислитель углерод взаимодействует также с водородом, однако эта реакция протекает при очень высокой температуре в присутствии катализатора и является обратимой:



*Токсические свойства.* Высокое содержание частиц углерода в атмосферных аэрозолях ведет к повышению уровня заболеваемости населения, особенно заболеваниями верхних дыхательных путей и легких. Наиболее агрессивны частицы угольной пыли менее 5–7 мкм, способные глубоко проникать и задерживаться в большем количестве в легочной ткани.

Профессиональные заболевания возможны при работе в угольных шахтах и графитных рудниках (группа особого риска – бурильщики), при открытой добыче угля, у грузчиков угля и на углеобогачительных фабриках, при производстве графитных изделий, кокса, в сахарорафинадном производстве при применении костеугольной крупки и активированного угля, при производстве и применении сажи. Большинство шахтеров с длительным стажем работы в угольных шахтах страдает хроническим пылевым бронхитом.

Местное действие угольной пыли, графита, сажи на глаза: конъюнктивит, раздражение роговицы; на кожу: сухость, гнойничковые заболевания кожи и подкожной клетчатки, дерматиты, аллергические дерматозы, экземы; псориаз чаще встречается у мужчин, чем у женщин. У трубочистов и рабочих коксохимических производств повышена заболеваемость кариесом и парадонтозом.

*Применение.* Углерод играет огромную роль в жизни человека. Его применения столь же разнообразны, как и его аллотропные

формы. Является основой всех органических веществ. Любой живой организм состоит в значительной степени из углерода. Углерод – основа жизни. Источником углерода для растений обычно является  $\text{CO}_2$  из атмосферы. В результате фотосинтеза он попадает в биологические пищевые цепи. Биологический цикл углерода заканчивается либо окислением и возвращением в атмосферу, либо захоронением в виде угля или нефти.

Углерод в виде графита используется в производстве карандашей. В промышленности углерод (графит) часто используется в качестве смазки. Коррозионная стойкость графита используется в судостроении. Кроме того, на основе графита изготавливают так называемые композиционные материалы, в частности углепластики, в которых волокна графита находятся на матрице из эпоксидной смолы. Эти композиционные материалы широко применяются в авиационной и космической технике. Ведь помимо прочности они легкие.

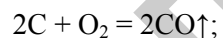
Алмаз, благодаря исключительной твердости, незаменимый абразивный материал. Алмазным напылением обладают шлифовальные насадки бормашин. Ограненные алмазы (бриллианты) используются в качестве драгоценных камней в ювелирных украшениях. Благодаря редкости, высоким декоративным качествам бриллиант неизменно является самым дорогим драгоценным камнем. Исключительно высокая теплопроводность алмаза (до  $2000 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ) делает его перспективным материалом для полупроводниковой техники в качестве подложек для процессоров. Но относительно высокая цена (около 50 дол. США/г) и сложность обработки алмаза ограничивают его применение в этой области.

### Основные соединения углерода

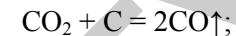
*Оксид углерода (II)*  $\text{CO}$ , или угарный газ – бесцветный, без запаха, мало растворим в воде, растворим в органических растворителях, ядовит.

*Получение:*

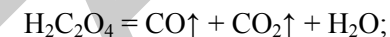
1) образуется при горении углерода или соединений на его основе (например, бензина) в условиях недостатка кислорода:



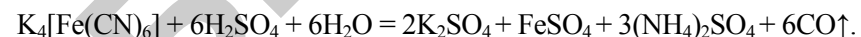
можно получить также восстановлением диоксида углерода раскаленным углем:



2) в лаборатории оксид углерода (II) получают термическим разложением муравьиной или щавелевой кислоты в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ :

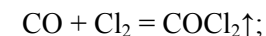


3) в лаборатории  $\text{CO}$  также получают нагреванием смеси гексацианоферрата (II) калия с концентрированной серной кислотой:

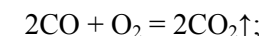


*Химические свойства.* Оксид углерода (II) – несолеобразующий оксид; он не взаимодействует при обычных условиях с кислотами и щелочами. Для монооксида углерода наиболее характерны реакции, в которых он проявляет свойства восстановителя:

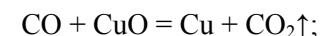
1) реагирует с хлором на солнечном свету или в присутствии активированного угля, образуя очень ядовитый газ – фосген:



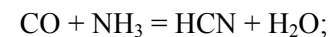
2) горит на воздухе голубоватым пламенем с выделением большого количества теплоты, превращаясь в высший оксид  $\text{CO}_2$ :



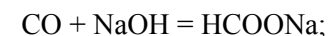
3) многие оксиды металлов восстанавливаются до свободных металлов при нагревании в атмосфере  $\text{CO}$ :



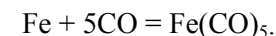
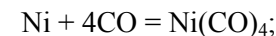
4) реакцией с аммиаком при высоких температурах можно получить важное для промышленности соединение – циановодород  $\text{HCN}$ . Реакция идет в присутствии катализатора (оксид тория  $\text{ThO}_2$ ):



5) реагирует с расплавами щелочей (под давлением):



6) с переходными металлами образует карбонилы:



**Токсические свойства.** Окись углерода является токсичным веществом для человека и животных. Отравляющие свойства угарного газа обусловлены его способностью необратимо взаимодействовать с гемоглобином крови, в результате чего тот теряет способность переносить кислород к клеткам и тканям организма. То есть наступает гипоксия гемического типа. Иначе она называется (из-за снижения кислородной емкости крови) кровяной. Также оксид углерода (II) принимает участие в реакциях, нарушая при этом в тканях организма биохимическое равновесие. Легкое отравление сопровождается головной болью, стуком в висках, головокружением, болями в груди, а также сухим кашлем, слезотечением, тошнотой, рвотой, зрительными и слуховыми галлюцинациями, покраснением кожи и слизистых оболочек, тахикардией, повышением давления. При средней тяжести наступает сонливость и (при сохраненном сознании) двигательный паралич. Тяжелое отравление характеризуется такими симптомами, как расширение зрачков, потеря сознания, судороги, коматозное состояние, нарушение дыхания, непроизвольное отхождение кала и мочи, посинение кожи лица и слизистых оболочек. Смерть наступает из-за остановки сердца и дыхания.

Гигиенические нормативы: ПДКа.в. = 3,0 мг/м<sup>3</sup>. В воздушной среде оксид углерода находится в газообразном состоянии, относится к 4 классу опасности, обладает остронаправленным механизмом действия, требует автоматического контроля за его содержанием в воздухе.

Максимально допустимые концентрации СО в зависимости от времени пребывания в очаге поражения: в течение 10 минут – 600 мг/м<sup>3</sup>, в течение 15 минут – 400 мг/м<sup>3</sup>, в течение 30 минут – 300 мг/м<sup>3</sup>.

**Применение.** СО применяется как одно из исходных соединений, лежащих в основе современной промышленности органического синтеза. Используют для восстановления металлов из оксидов, получения карбониллов металлов, карбонилхлорида, карбонилсульфида, ароматических альдегидов, формамида, муравьиной кислоты, гексагидроксibenзола, хлорида алюминия, метилового спирта, а также в реакциях карбонилирования (в которых СО взаимодействует с ненасыщенными органическими соединениями) и гидроформилирования. Из смеси СО и Н<sub>2</sub> можно получать синтетический бензин, синтол (смесь карбоновых кислот, спиртов, альдегидов, кетонов и углеводородов). Как исходный продукт для синтезов,

требующих совместного присутствия СО и Н<sub>2</sub>, применяют водяной газ. Для синтеза муравьиной кислоты применяют воздушный газ.

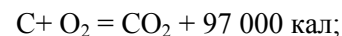
### **Значение СО в технологии газообразного топлива**

Большинство природных газов – это смесь органических соединений, главным образом углеводородов, то есть соединений, в состав которых входят углерод и водород. Оба эти элемента при соединении с кислородом выделяют огромное количество тепла.

Газообразное топливо можно получить и искусственным путем. Для этой цели служат так называемые газогенераторные установки.

Газ, получаемый в генераторных установках, называют генераторным газом. Если в генератор вместе с воздухом пустить водяной пар, то одновременно с СО образуется и водород. Смесь этих газов носит название водяного газа и также используется как газообразное топливо. При горении водяного газа оксид углерода (II) соединяется с кислородом и образует углекислый газ. А водород, соединяясь с кислородом, дает воду.

Как генераторный, так и водяной газ содержит СО. Оксид углерода (II) обладает большой калорийностью. При сгорании 1 граммолекулы СО (28 граммов) выделяется 67 500 калорий; это на 29 500 калорий меньше тепла, выделяемого при сгорании 1 граммоатома С (12 граммов):



Казалось бы, что при таком соотношении тепловых эффектов нецелесообразно уголь переводить в оксид углерода (II), с тем чтобы, в конечном итоге, при его сжигании получить меньше тепла. В действительности же это не так. Если подсчитать все потери тепла при сгорании твердого топлива, в том числе и потери на золу, которая составляет 5–30 %, то использование генераторного газа окажется выгодным.

Еще более целесообразным является получение СО на месте залегания угля без добычи его на поверхность. Такой способ получения газообразного топлива носит название подземной газификации угля.

**Оксид углерода (IV)** СО<sub>2</sub>, или углекислый газ, представляет собой при обычных условиях бесцветный газ, без запаха, не поддерживает горение и дыхание, тяжелее воздуха в 1,5 раза. При

комнатной температуре под давлением около 60 атм. диоксид углерода конденсируется в жидкость, которую хранят в стальных баллонах. При быстром испарении жидкого  $\text{CO}_2$  поглощается так много теплоты, что он превращается в белую снегообразную массу, которая называется «сухой лед».

*Получение:*

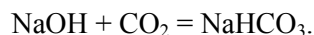
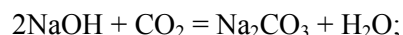
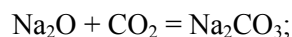
1) термическим разложением солей угольной кислоты, например, обжигом известняка:



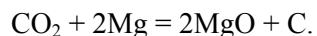
2) действием сильных кислот на карбонаты и гидрокарбонаты:



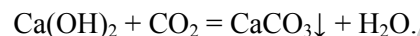
*Химические свойства.* Диоксид углерода – типичный кислотный оксид, поэтому он реагирует с основными оксидами и основаниями, образуя кислые и средние соли угольной кислоты:



При повышенной температуре диоксид углерода может проявлять окислительные свойства:



Качественной реакцией на углекислый газ является помутнение известковой воды:



Помутнение исчезает при длительном пропускании  $\text{CO}_2$  через известковую воду, так как нерастворимый карбонат кальция переходит в растворимый гидрокарбонат:



*Токсические свойства.* Углекислый газ раздражает кожу и слизистые оболочки. В относительно малых концентрациях возбуждает дыхательный центр, в очень больших – угнетает. Обычно

высокое содержание  $\text{CO}_2$  связано с пониженным содержанием кислорода в воздухе, что также является причиной быстрой смерти.  $\text{CO}_2$  оказывает центральное сосудосуживающее и местное сосудорасширяющее действие, вызывает ацидоз, повышение содержания адреналина и норадреналина и уменьшение – аминокислот в крови, ингибирование ферментов в тканях.

*Применение.*  $\text{CO}_2$  используют в производстве сахара, пива, газированных вод, для изготовления сухого льда; для получения соды (гидрокарбоната натрия), карбоната и гидрокарбоната аммония, свинцовых белил, мочевины и оксикарбоновых кислот; как инертная среда при проведении некоторых реакций; как теплоноситель в графитовом реакторе; как нагнетающий газ для перекачки легко воспламеняющихся жидкостей; в металлургии.

### **Роль $\text{CO}_2$ в питании растений**

Для нормального роста и развития растениям необходимы кислород для дыхания и углекислый газ для образования органического вещества в процессе фотосинтеза.

Углекислый газ – основной источник, за счет которого растения формируют свои плоды и обеспечивают урожай. В сухом веществе растений содержится в среднем 45 % углерода. Однако находящегося в атмосфере углекислого газа недостаточно для активной ассимиляции и нормального протекания фотосинтеза растений. Дополнительным источником углекислого газа служит почва. Так, хорошо возделанная огородная почва ежедневно выделяет в воздух 1–2 г углекислого газа на 1 м<sup>2</sup> площади. Повышение содержания углекислоты в воздухе весьма благотворно влияет на повышение урожайности растений. В условиях открытого грунта повысить концентрацию углекислого газа в воздухе возможно лишь за счет обогащения почвы углекислотой.

В почве углекислый газ образуется в результате жизнедеятельности микроорганизмов, разлагающих органическое вещество. Обогащению приземного слоя воздуха углекислым газом способствует рыхление почвы и внесение органических удобрений, компоста. Рыхление почвы повышает приток кислорода к корням растений и микроорганизмам. Это усиливает дыхание корней и жизнедеятельность бактерий, разлагающих органическое вещество в составе почвы, в результате чего увеличивается выделе-

ние углекислого газа из почвы. Растения, таким образом, получают возможность поглощать углекислоту не только из воздуха, но и из почвы через корневую систему.

Обогащению приземного слоя воздуха углекислым газом способствуют:

– дополнительное удобрение углекислотой, что улучшает рост и развитие растений, увеличивает размер и число листьев, ускоряет плодоношение;

– рыхление почвы;

– внесение удобрений (особенно органических), что усиливает дыхание корней и жизнедеятельность бактерий, в результате чего увеличивается выделение углекислого газа из почвы.

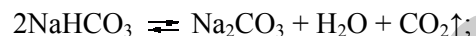
Однако избыточное содержание углекислоты в почве (свыше 1 %) отрицательно сказывается на развитии корневой системы растений. При образовании корки на поверхности почвы, затрудняющей газообмен, действие избытка углекислоты на медленно прорастающие семена моркови, петрушки, лука и других культур оказывается губительным. Это еще раз свидетельствует о крайней необходимости применения такого простого агротехнического приема ухода за растениями, как рыхление.

*Угольная кислота*  $\text{H}_2\text{CO}_3$  существует только в водных растворах, где ее концентрация чрезвычайно мала. Кроме того,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  – крайне неустойчивое соединение, легко разлагающееся на  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

В отличие от самой угольной кислоты, ее соли довольно устойчивые соединения и играют большую роль в природе и практической деятельности человека.

Двухосновная кислота  $\text{H}_2\text{CO}_3$  образует два ряда солей: карбонаты (средние) и гидрокарбонаты (кислые).

Карбонаты и гидрокарбонаты могут превращаться друг в друга:



Карбонаты металлов (кроме щелочных металлов) при нагревании декарбонизируются с образованием оксида металла и углекислого газа:



Качественной реакцией на карбонаты и гидрокарбонаты является их вскипание при действии сильной кислоты:



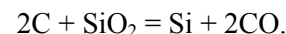
## Физико-химические свойства кремния

*Физические свойства и распространение в природе.* Кремний образует темно-серые с металлическим блеском кристаллы, имеющие кубическую гранецентрированную решетку типа алмаза с плотностью  $2,33 \text{ г/см}^3$ . Кремний плавится при  $1417^\circ\text{C}$ , кипит при  $2600^\circ\text{C}$ . Удельная теплоемкость (при  $20\ldots 100^\circ\text{C}$ )  $800 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{K)}$ , теплопроводность даже для самых чистых образцов непостоянна и находится в пределах  $84\ldots 126 \text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}$  при  $25^\circ\text{C}$ .

Кремний прозрачен для длинноволновых ИК-лучей; показатель преломления (для  $\lambda = 6 \text{ мкм}$ )  $3,42$ ; диэлектрическая проницаемость  $11,7$ . Кремний хрупкий материал; заметная пластическая деформация начинается при температуре выше  $800^\circ\text{C}$ .

По распространенности в земной коре кремний – второй (после кислорода) элемент, его среднее содержание в литосфере  $29,5\%$  (по массе). В земной коре кремний играет такую же первостепенную роль, как углерод в животном и растительном мире. Около  $12\%$  литосферы составляет кремнезем  $\text{SiO}_2$  в форме минерала кварца и его разновидностей, а  $75\%$  литосферы составляют различные силикаты и алюмосиликаты (полевые шпаты, слюды, амфиболы и т. д.). Общее число минералов, содержащих кремнезем, превышает  $400$ .

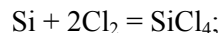
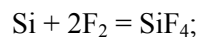
*Получение.* Кремний технической чистоты ( $95\ldots 98\%$ ) получают в электрической дуге восстановлением кремнезема  $\text{SiO}_2$  между графитовыми электродами при  $1800^\circ\text{C}$ .



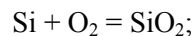
Очень небольшие количества кремния получают электролизом растворов  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  или  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  в расплавах. Для получения кремния высокой чистоты используют  $\text{SiCl}_4$ , который далее подвергают глубокой очистке ректификацией, сорбцией, путем частичного гидролиза и специальной термической обработкой, а затем восстанавливают при  $1200\ldots 1300^\circ\text{C}$  высокочистым водородом в установках из нержавеющей стали или непрозрачного кварцевого стекла.

*Химические свойства.* При обычных условиях кремний довольно инертен, что объясняется прочностью его кристаллической решетки. Во многих реакциях проявляет восстановительные свойства:

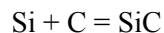
1) непосредственно при комнатной температуре он взаимодействует только с фтором. С хлором и бромом кремний реагирует при температуре  $400\ldots 600^\circ\text{C}$ :



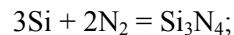
2) измельченный кремний при нагревании до 400...600 °С реагирует с кислородом:



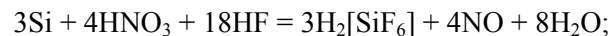
3) с углеродом и азотом кремний реагирует при очень высокой температуре:



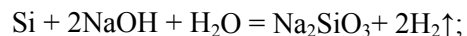
(SiC – карборунд (карбид кремния) – используется для обточки и шлифовки);



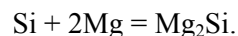
4) с кислотами кремний не реагирует, так как на его поверхности образуется плотная оксидная пленка. Однако кремний растворяется в смеси азотной и плавиковой кислот:



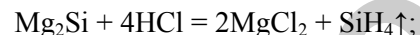
5) водные растворы щелочей растворяют кремний с образованием растворимых солей кремниевой кислоты – силикатов, при этом происходит выделение водорода:



6) при взаимодействии с металлами кремний играет роль окислителя. Соединения кремния с металлами называются силицидами:



При обработке силицида магния соляной кислотой или водой образуется простейшее водородное соединение кремния – силан  $\text{SiH}_4$ :



### Основные соединения кремния

**Силаны.** По физическим свойствам силаны сходны с углеводородами – аналоги алканов общей формулы  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ . Моносилан

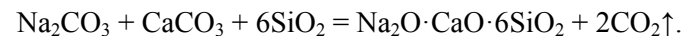
$\text{SiH}_4$  и дисилан  $\text{Si}_2\text{H}_6$  являются бесцветными газами с неприятным запахом, трисилан  $\text{Si}_3\text{H}_8$  – бесцветная, ядовитая, летучая жидкость. Высшие члены гомологического ряда твердые вещества. Силаны растворяются в этаноле, бензине, органосиланах  $\text{CS}_2$ . Силаны, бораны и алканы имеют одинаковые формулы, но разные свойства.

**Оксид кремния (IV)**  $\text{SiO}_2$  (кремнезем) – это твердое, тугоплавкое вещество, встречается в природе в двух видах:

1. Кристаллический кремнезем (кварц): у кварца есть несколько разновидностей: а) горный хрусталь окрашенный в лиловый цвет называется аметист, в бурый цвет – дымчатый топаз; б) халцедон; в) агат; г) яшма.

Кварц составляет основу кварцевых песков, используемых в строительстве и силикатной промышленности.

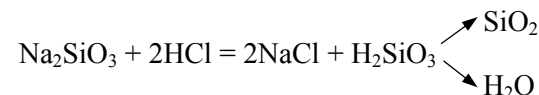
Состав обычного стекла (например, оконного, для изготовления посуды) выражается формулой  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ . Такое стекло получают сплавлением смеси соды, песка и известняка. Процесс проводят при температуре ~1400 °С до полного удаления газов:



Для получения специальных сортов стекла – огнеупорного, «небьющегося» – при варке добавляют оксиды бария, свинца, бора. Для получения цветных стекол вносят также различные добавки, например, добавка оксида кобальта  $\text{Co}_2\text{O}_3$  дает синий цвет, оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – зеленый, двуоксида марганца  $\text{MnO}_2$  – розовый.

Растворимые в воде силикаты натрия и калия называются растворимым стеклом.

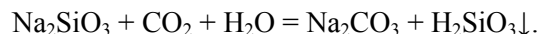
2. Аморфный кремнезем (инфузорная земля, трепел, диатомит)  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Примером искусственного аморфного кремнезема служит силикагель, который получают из метасиликата натрия:



**Цемент** представляет собой смесь силикатов, главными компонентами которой являются: оксид кальция, оксид кремния, оксиды алюминия и железа. В промышленности цемент получают спеканием глины и известняка  $\text{CaCO}_3$ . Если образующийся при этом порошок смешать с водой, то образуется масса, постепенно затвердевающая на воздухе.

*Бетон* (искусственный камень). Смесь цемента, воды и наполнителей (песок, гравий, щебень, шлак). Бетон со стальной арматурой (внутренним каркасом) называется железобетоном. Пластобетоны - бетоны, в которых используются органические полимеры.

*Кремниевая кислота*,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  относится к очень слабым кислотам. В воде она практически нерастворима, но легко образует коллоидные растворы. Ее можно получить из растворов силикатов, действуя на них более сильными кислотами.  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  выпадает из раствора в виде студенистого осадка (качественная реакция):



Из силикатов в воде растворимы только силикаты натрия и калия, остальные силикаты – тугоплавкие, нерастворимые в воде вещества.

*Токсические свойства.* Соединения кремния не ядовиты. Но очень опасно вдыхание высокодисперсных частиц как силикатов, так и диоксида кремния, образующихся, например, при взрывных работах, при долблении пород в шахтах, при работе пескоструйных аппаратов и т. д. Микрочастицы  $\text{SiO}_2$ , попавшие в легкие, в них кристаллизуются, а возникающие кристаллики разрушают легочную ткань и вызывают тяжелую болезнь – силикоз. Чтобы не допустить попадания в легкие этой опасной пыли, следует использовать для защиты органов дыхания респиратор.

Растворимые силикаты натрия и калия обладают более выраженными токсическими свойствами, но наибольшее значение имеют вызываемые ими поражения кожи. Галогениды кремния (например,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiF}_4$ ) являются газами и заметно раздражают слизистые оболочки. Хроническое токсическое действие тетрафторида кремния и солей кремнефтористоводородной кислоты определяется, в основном, входящим в их состав фтором и практически аналогично действию, соответственно, фтористого водорода и солей фтористоводородной кислоты.

*Применение.* Специально легированный кремний широко применяется как материал для изготовления полупроводниковых приборов (транзисторы, термисторы, силовые выпрямители тока, солнечные фотоэлементы, используемые в космических кораблях, и т. д.). Поскольку кремний прозрачен для лучей с длиной волны от 1 до 9 мкм, его применяют в инфракрасной оптике.

Кремний имеет разнообразные и все расширяющиеся области применения. В металлургии кремний используется для удаления

растворенного в расплавленных металлах кислорода (раскисления). Кремний является составной частью большого числа сплавов железа и цветных металлов. Обычно кремний придает сплавам повышенную устойчивость к коррозии, улучшает их литейные свойства и повышает механическую прочность, однако при большем его содержании кремний может вызвать хрупкость. Наибольшее значение имеют железные, медные и алюминиевые сплавы, содержащие кремний. Все большее количество кремния идет на синтез кремнийорганических соединений и силицидов. Кремнезем и многие силикаты (глины, полевые шпаты, слюды, тальки и т. д.) перерабатываются стекольной, цементной, керамической, электротехнической и другими отраслями промышленности.

Непористый аморфный диоксид кремния используется в пищевой промышленности в качестве добавки, зарегистрированной под номером E551, препятствующей комкованию и слеживанию основного продукта и называемой антислеживающей добавкой.

С середины прошлого века эмульгатор E551 стал широко применяться в пищевой промышленности в качестве стабилизатора и загустителя. Его добавляют в сыры и всевозможные пивные закуски, включая чипсы и сухарики, используют в кондитерском производстве и в молочной промышленности. Благодаря способности защищать сыпучие продукты от образования комков E551 нередко добавляют в различные приправы, муку и сахар, а также манку и сухое молоко. В качестве природного стабилизатора и нейтрализатора щелочи E551 применяется при изготовлении различных спиртных напитков, в том числе вин и коньяка.

Считается, что диоксид кремния абсолютно безвреден для человеческого организма, поэтому его использование в промышленных целях сегодня разрешено во многих странах мира. Тем не менее, являясь щелочным нейтрализатором, диоксид кремния при попадании в организм может вступать в реакцию с самыми различными веществами. Поэтому трудно предугадать, какие токсины или же осадки могут образовываться в крови, желудочном соке, слюне и т. д. С учетом того, что стабилизатор E551 не растворяется в воде, часть его оседает в организме. Именно по этой причине в почках, печени и поджелудочной железе образуются так называемые камни, которые могут вызвать серьезные проблемы со здоровьем. Так же есть предположение, что побочные продукты, образующиеся при взаимодействии E551 с другими веществами, способны вызывать онкологические заболевания.

## Тема 1.6. Соединения элементов I, II и III групп Периодической системы

### План:

1. Общая характеристика элементов I и II групп Периодической системы, разделение на подгруппы.
2. Важнейшие соединения натрия, калия, кальция и магния. Их токсические свойства и применение в сельском хозяйстве.
3. Общая характеристика элементов III группы Периодической системы, разделение на подгруппы.
4. Водоподготовка и очистка воды.
5. Вода в почве. Загрязнение воды и почвы.
6. Известкование почв, его значение.

### Вопросы для самоконтроля:

1. Какие элементы входят в I и II группы Периодической системы?
2. Какими свойствами (металлическими или неметаллическими) обладают элементы I и II групп Периодической системы?
3. Охарактеризуйте физические свойства и применение элементов I A и II A подгрупп Периодической системы.
4. Какие металлы называются щелочными?
5. Какие металлы называются щелочноземельными?
6. Охарактеризуйте физико-химические и токсические свойства оксидов кальция и магния.
7. Какими токсическими свойствами обладают гидроксиды натрия, калия и кальция?
8. Охарактеризуйте токсические свойства солей натрия, калия и кальция.
9. Опишите применение соединений кальция и магния.
10. Какие соединения натрия, калия, кальция и магния применяются в сельском хозяйстве?
11. Какие элементы входят в III группу Периодической системы?
12. Какими свойствами (металлическими или неметаллическими) обладают элементы III A подгруппы Периодической системы?
13. Какими физико-химическими свойствами обладает соединения элементы III A подгруппы?

14. Опишите применение бора и алюминия.
15. Что такое водоподготовка и очистка воды?
16. Какие способы очистки воды применяются?
17. Каковы источники загрязнения пресных вод?
18. Каковы источники загрязнения почв?
19. Что такое известкование почв и для чего оно применяется?

## Научно-теоретический материал

### Общая характеристика элементов I и II групп Периодической системы

I группа периодической системы Д.И. Менделеева состоит из двух подгрупп: главной – литий ( ${}^3\text{Li}$ ), натрий ( ${}^{11}\text{Na}$ ), калий ( ${}^{19}\text{K}$ ), рубидий ( ${}^{37}\text{Rb}$ ), цезий ( ${}^{55}\text{Cs}$ ), франций ( ${}^{87}\text{Fr}$ ), и побочной – медь ( ${}^{29}\text{Cu}$ ), серебро ( ${}^{108}\text{Ag}$ ), золото ( ${}^{79}\text{Au}$ ). Металлы I A подгруппы называются щелочными, так как они и их оксиды при взаимодействии с водой образуют щелочи.

II группа периодической системы Д. И. Менделеева состоит из двух подгрупп: главной – бериллий ( ${}^4\text{Be}$ ), магний ( ${}^{12}\text{Mg}$ ), кальций ( ${}^{20}\text{Ca}$ ), стронций ( ${}^{38}\text{Sr}$ ), барий ( ${}^{56}\text{Ba}$ ), радий ( ${}^{88}\text{Ra}$ ) и побочной – цинк ( ${}^{30}\text{Zn}$ ), кадмий ( ${}^{48}\text{Cd}$ ), ртуть ( ${}^{80}\text{Hg}$ ).

Последние четыре элемента II A подгруппы (Ca, Sr, Ba, Ra) называют щелочноземельными металлами, так как их гидроксиды  $\text{Me}(\text{OH})_2$  обладают щелочными свойствами, а их оксиды  $\text{MeO}$  по своей тугоплавкости сходны с оксидами тяжелых металлов, называвшимися раньше «землями». По своим свойствам бериллий напоминает алюминий, а магний похож на литий (проявление диагонального сходства элементов в периодической системе). Щелочные и щелочноземельные металлы относятся к *s*-элементам.

На внешнем энергетическом уровне у атомов щелочных металлов находится только один *s*-электрон ( $ns^1$ ), который участвует в образовании химической связи. Если эти атомы формируют металлические кристаллы, то валентные электроны образуют металлическую связь, обладая при этом значительной свободой движения в кристаллической решетке. В ионных соединениях атомы металлов IA подгруппы отдают электрон более электроотрицательному элементу (неметаллу). Щелочные металлы не выступают как комплексообразователи. Атомы этих элементов довольно легко отдают внешний электрон, проявляя постоянную степень окисления,

равную +1 (являются сильными восстановителями). При этом образуются однозарядные положительные ионы, имеющие устойчивую электронную структуру соответствующего благородного газа (ион лития – структуру атома гелия, ион натрия – атома неона и т. д.). Легкость отдачи внешних электронов характеризует рассматриваемые элементы как наиболее типичные представители металлов; металлические свойства выражены у них особенно резко.

Атомы элементов IIА подгруппы на внешнем энергетическом уровне имеют два *s*-электрона ( $ns^2$ ). Отдавая их, они проявляют в соединениях постоянную степень окисления +2. Являются сильными восстановителями, однако, несколько более слабыми, чем металлы IА группы. По сравнению со щелочными металлами у элементов IIА подгруппы выражена способность к комплексообразованию, особенно это характерно для бериллия.

Основные характеристики щелочных и щелочноземельных металлов представлены в табл. 11 и 12. Для этих элементов прослеживаются общие закономерности, характерные для главных подгрупп: сверху вниз в подгруппах радиусы атомов увеличиваются; энергия ионизации уменьшается; способность отдавать электроны с внешнего слоя увеличивается, поэтому восстановительная способность тоже увеличивается.

Таблица 11

Основные характеристики щелочных металлов

| Характеристика                      | Элемент             |       |       |                     |                     |           |
|-------------------------------------|---------------------|-------|-------|---------------------|---------------------|-----------|
|                                     | Li                  | Na    | K     | Rb                  | Cs                  | Fr        |
| Содержание в земной коре, % (масс.) | $6,5 \cdot 10^{-3}$ | 2,5   | 2,6   | $1,5 \cdot 10^{-2}$ | $3,7 \cdot 10^{-4}$ | –         |
| Радиус атома, нм                    | 0,115               | 0,190 | 0,235 | 0,248               | 0,267               | 0,280     |
| Потенциал ионизации, В              | 5,39                | 5,14  | 4,24  | 4,18                | 3,89                | 3,98      |
| Электроотрицательность              | 0,98                | 0,93  | 0,82  | 0,82                | 0,79                | 0,70      |
| Плотность, г/см <sup>3</sup>        | 0,53                | 0,97  | 0,85  | 1,53                | 1,87                | 2,1...1,4 |
| Температура плавления, °С           | 180                 | 97,8  | 63,5  | 39,3                | 28,5                | 20        |

Таблица 12

Основные характеристики щелочноземельных металлов

| Характеристика                      | Элемент           |       |       |                   |                   |                    |
|-------------------------------------|-------------------|-------|-------|-------------------|-------------------|--------------------|
|                                     | Be                | Mg    | Ca    | Sr                | Ba                | Ra                 |
| Содержание в земной коре, % (масс.) | $6 \cdot 10^{-4}$ | 2,1   | 3,6   | $4 \cdot 10^{-2}$ | $5 \cdot 10^{-2}$ | $1 \cdot 10^{-10}$ |
| Радиус атома, нм                    | 0,112             | 0,160 | 0,197 | 0,215             | 0,222             | 0,235              |
| Потенциал ионизации, В              | 9,32              | 7,65  | 6,11  | 5,69              | 5,21              | 5,28               |
| Электроотрицательность              | 1,57              | 1,31  | 1,00  | 0,95              | 0,89              | 0,90               |
| Плотность, г/см <sup>3</sup>        | 1,85              | 1,74  | 1,54  | 2,63              | 3,76              | 6,0                |
| Температура плавления, °С           | 1283              | 650   | 852   | 770               | 710               | 960                |

*Физические свойства и распространение в природе.* Все металлы главных подгрупп I и II групп серебристо-белого цвета, хорошо проводят тепло и электрический ток. Щелочные металлы имеют более низкие температуры плавления и температуры кипения, низкую плотность по сравнению со щелочноземельными металлами.

В большинстве случаев свойства щелочных металлов закономерно изменяются при переходе от лития к цезию. В основе наблюдающихся закономерностей лежит возрастание массы и радиуса атома в подгруппе сверху вниз. Рост массы приводит к возрастанию плотности. Увеличение радиуса обуславливает ослабление сил притяжения между атомами, что объясняет снижение температур плавления и кипения и уменьшение энергии ионизации атомов при переходе от лития к цезию.

*S*-элементы IА подгруппы образуют простые вещества – металлы, которые очень мягкие, имеют кубическую объемно-центрированную кристаллическую решетку. Их пары при высоких температурах имеют характерную окраску: Li – карминово-красную; Na – желтую; K – фиолетовую; Rb – красную; Cs – голубую. Такую способность окрашиваться в пламени используют в качественном анализе. Все щелочные элементы обладают метал-

лическим блеском, который можно наблюдать на свежем разрезе металла. На воздухе блестящая поверхность металла мгновенно тускнеет вследствие окисления.

Металлы рассматриваемых подгрупп в свободном состоянии в природе не встречаются, так как химически очень активны (в электрохимическом ряду напряжений занимают первые места). Они находятся в природе только в виде соединений. Натрий и калий принадлежат к распространенным элементам: содержание каждого из них в земной коре равно около 2,5 % масс. Оба металла входят в состав различных минералов и горных пород силикатного типа: NaCl (поваренная, каменная соль),  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (мирабилит, глауберова соль), KCl·NaCl (сильвинит),  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (бура),  $\text{NaNO}_3$  (чилийская селитра), KCl (сильвин),  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (карналлит),  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  (полевой шпат, ортоклаз),  $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (каинит) и др.

Хлорид натрия содержится в морской воде, а также образует мощные отложения каменной соли во многих местах земного шара. Большие скопления солей калия, имеющие промышленное значение, встречаются редко. Значительно меньше, чем натрия и калия, распространены литий, рубидий и цезий. Все известные изотопы франция радиоактивны и быстро распадаются.

Ионы щелочноземельных металлов встречаются в природе в виде малорастворимых соединений:  $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (берилл),  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  (фенакит),  $2\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$  (доломит),  $\text{MgCO}_3$  (магнезит),  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  (оливин),  $\text{CaCO}_3$  (мел, мрамор, кальцит),  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (гипс),  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (анортит),  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (фосфорит),  $\text{SrCO}_3$  (стронцианит),  $\text{SrSO}_4$  (целестин),  $\text{BaCO}_3$  (витерит),  $\text{BaSO}_4$  (барит, тяжелый шпат).

*Применение.* Благодаря способности лития легко соединяться с водородом, азотом, кислородом, серой он стал эффективным средством для связывания и удаления газов из расплавленных металлов. Для улучшения механических свойств сплавов небольшими добавками лития легируют чугун, бронзы, а также сплавы на основе Mg, Al, Zn, Pb. Применяется литий в керамической, стекольной и других отраслях химической промышленности. Нашел применение литий в ядерной энергетике и в медицине. Он способен регулировать активность некоторых ферментов, участвующих в переносе из межклеточной жидкости в клетки мозга ионов натрия и калия. Используется при изготовлении батарей для кардиостимуляторов.

Натрий нашел применение в сплавах со свинцом, используемых в производстве подшипников осей железнодорожных вагонов; при получении некоторых редких металлов (золота); для очистки трансформаторных масел, спиртов, эфиров от следов влаги; для определения влаги во многих соединениях (с помощью амальгамы натрия).

Калий используется в лабораторной практике, в производстве пероксида калия  $\text{K}_2\text{O}_2$ , используемого для регенерации кислорода. Сплав K с Na служит теплоносителем в атомных реакторах, а в производстве титана – восстановителем.

Рубидиевые препараты применяются в медицине как снотворное и болеутоляющее средство. Отдельные его соединения применяются в аналитической химии как специфические реактивы. Сам металл изредка употребляют для изготовления фотоэлементов, специальных катализаторов.

На практике франций широко не используется. Однако по его излучению можно быстро определить присутствие в природных объектах актиния; применяется для ранней диагностики сарком.

Применение бериллия: ракетное топливо с наивысшим удельным импульсом; производство пружин (практически вечных). Легко образует сплавы со многими металлами, придавая им большую твердость, прочность, жаростойкость и коррозионную стойкость. Один из его сплавов – бериллиевая бронза – позволил решить многие сложные технические задачи. Интересными свойствами отличаются и бериллиды – интерметаллические соединения бериллия с танталом, ниобием, цирконием и другими тугоплавкими металлами. Они могут проработать более 10 часов при температуре 1650 °C. Бериллий может выполнять роль отражателя нейтронов, ему свойственна также значительная радиационная стойкость. Применяется в теплозащитных конструкциях космических кораблей и в радиоэлектронике (изготовление ламп бегущей волны), рентгенотехнике (окна для рентгеновских трубок).

Магний используется для получения сплавов, придавая им легкость. Так, детали из магниевых сплавов весят на 10-30 % меньше алюминиевых и на 50-75 % – чугунных и стальных. Области применения магниевых сплавов: авиация и реактивная техника, ядерные реакторы, детали моторов, баки для бензина и масел, приборы, корпуса вагонов, автомобилей, колеса, масляные насосы, отбойные молотки, пневмобуры, фото- и кино-аппаратура, бинокли. В металлургии магний применяется как восстановитель в производстве

некоторых ценных металлов – ванадия, хрома, титана, циркония. Свойство магния гореть белым ослепительным пламенем широко используется в военной технике для изготовления осветительных и сигнальных ракет, а также в фотографии.

Кальций. Почти все основные стройматериалы – бетон, стекло, кирпич, цемент, известь – содержат этот металл в значительных количествах. Входит он в состав некоторых сплавов. Металлический кальций является активным восстановителем и применяется для получения тория, ванадия, циркония, урана, тантала и других металлов; используется также для очистки инертных газов и для поглощения газов в вакуумной радиоаппаратуре. Кальций – основной элемент костной системы человека и животных.

Применяют стронций при выплавке меди и бронз, при получении урана (в качестве восстановителя). Оксид и карбонат стронция используются в производстве цветных телевизоров, новых керамических материалов для производства ферритов. Изотоп  $^{90}\text{Sr}$  применяется в лучевой терапии, в дефектоскопах, в атомных батареях.

Барий входит в состав подшипниковых и типографических сплавов. Сплав Ba с Mg используют в радиолампах. Чистый барий используется в вакуумной технике как газопоглотитель.  $\text{BaSO}_4$  применяют при диагностике желудочных заболеваний.

Радий используется в радиоактивных препаратах для лечения злокачественных опухолей и других тяжелых заболеваний; соли радия вводятся в состав светящихся красок. Соли радия применяют в качестве эталонов радиоактивности, а также как источник радона.

S-элементы играют не только огромную роль в «жизни» человека, но некоторые из них являются источником смерти всего живого на Земле. В наше время, после аварии на Чернобыльской АЭС, встала другая проблема – лучевое заражение почвы ионами радиоактивных металлов. Особенно опасным среди радиоактивных ионов является изотоп цезия  $^{137}\text{Cs}$ . Изотоп  $^{137}\text{Cs}$  опасен для мышц, а также способствует выводу кальция из организма.

### Важнейшие соединения элементов IA и IIA подгрупп

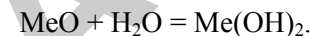
#### 1. Соединения с кислородом

Оксиды и пероксиды щелочных металлов – кристаллические вещества с ионной решеткой, термически устойчивые, а щелочно-земельных металлов – порошкообразные вещества белого цвета, термически устойчивые, в воде малорастворимые. Оксиды  $\text{Me}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$  – основного, а  $\text{BeO}$  – амфотерного характера.

Оксиды  $\text{Me}_2\text{O}$  энергично реагируют с водой, образуя щелочи:



Оксиды  $\text{MeO}$  (кроме  $\text{BeO}$ ) реагируют с водой при обычных условиях, а  $\text{MgO}$  при нагревании:



#### Токсические свойства.

Оксид кальция  $\text{CaO}$  негашеная известь, попадая на кожу, вызывает тяжелые ожоги. При попадании в глаза даже незначительных количеств извести возникает стекловидный отек и резкая гиперемия конъюнктивы. Тяжелые ожоги глаз вызывает штукатурка. Оксид кальция относят к наиболее агрессивным химическим веществам, обуславливающим наибольшее число случаев дерматозов в народном хозяйстве.

Гигиенические нормативы: ПДКр.з. =  $1 \text{ мг/м}^3$ , аэрозоль.

Оксид магния  $\text{MgO}$ . Дым металлического магния может вызвать «литейную лихорадку». Вдыхание оксида магния концентрацией  $4\text{--}6 \text{ мг/м}^3$  в течение 12 мин вызывает явления, напоминающие «литейную лихорадку», но легче протекающие. Вдыхание тумана оксида магния ведет к гипертермии, нейтрофильному лейкоцитозу, возможны бронхит и пневмония.

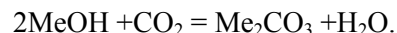
Гигиенические нормативы: ПДКа.в. =  $0,05 \text{ мг/м}^3$ , 3 класс опасности.

#### 2. Гидроксиды и их производные

В ряду  $\text{LiOH} \rightarrow \text{CsOH}$  наибольшее сходство наблюдается у гидроксидов Na, K, Rb и Cs, что объясним строением атомов и их энергетическими характеристиками. Малые значения первых потенциалов ионизации, большие эффективные радиусы атомов, резко сокращающиеся при образовании иона – все это предопределяет возрастание химической активности этих соединений по мере увеличения порядкового номера элемента.

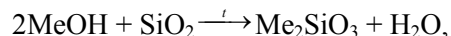
Гидроксиды  $\text{MeOH}$  – кристаллические белые вещества, сравнительно легкоплавкие, термически очень устойчивые. При нагревании они испаряются без потери воды, только  $\text{LiOH}$  теряет воду, образуя  $\text{Li}_2\text{O}$ , очень хорошо растворяются в воде и спиртах, за исключением  $\text{LiOH}$ . В ряду  $\text{LiOH} \rightarrow \text{CsOH}$  растворимость повышается. Термическая устойчивость увеличивается в ряду  $\text{LiOH} \rightarrow \text{CsOH}$ . Гидроксиды щелочных металлов – сильные электролиты, в воде полностью диссоциированы на ионы. Они (кроме  $\text{LiOH}$ )

энергично поглощают из воздуха влагу и  $\text{CO}_2$ , образуя карбонаты и кристаллогидраты:



Все щелочи активные вещества – они взаимодействуют с кислотами (реакция нейтрализации), с кислотными оксидами, с некоторыми солями.

При сплавлении щелочей в стеклянной или фарфоровой посуде они ее разрушают:



а при доступе кислорода разрушают и платину. Твердые гидроксиды и их концентрированные растворы разрушают живые ткани.  $\text{NaOH}$  – очень едок, в быту называется каустической содой.

Наибольшее практическое значение имеют  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ . Их используют в лабораторной практике, в органическом и неорганическом синтезах, поэтому получают в больших количествах.

*Токсические свойства.*

*Гидроксиды натрия*  $\text{NaOH}$  и *калия*  $\text{KOH}$ . При действии паров гидроксида натрия или калия на глаза наблюдается резкий отек и гиперемия конъюнктивы, помутнение роговицы, поражение радужной оболочки. При попадании в глаз раствора или твердой щелочи возникает химический ожог, тяжесть которого определяется степенью поражения роговой и слизистой оболочки глазного яблока. Возможна слепота. При попадании на кожу развиваются тяжелые ожоговые поражения с распространением в глубину и тяжелым течением. Длительно не заживающие язвы заканчиваются рубцеванием. При поступлении внутрь – ожоги губ, слизистой полости рта, пищевода и желудка; слюнотечение, тошнота и рвота, часто с кровью, сильные боли во рту, за грудиной и в области живота, невозможность глотания, явления коллапса. Поражаются почки, печень, развивается отек легких.

Гигиенические нормативы: ПДКр.з. =  $0,5 \text{ мг/м}^3$ , аэрозоль, 2 класс опасности.

*Гидроксид кальция*  $\text{Ca(OH)}_2$ . При случайном попадании в пищеварительный тракт гидроксид кальция вызывает ожог слизистой оболочки рта, пищевода, желудка, резкие боли по их ходу, тошноту, мучительную рвоту, анурию; похолодание кожи.

У работающих с гашеной известью на коже часто развиваются довольно глубокие язвы с гладким дном. Вокруг язв — нормальная

кожа. Заболевания могут также протекать в виде экземы. При хронически протекающих известковых поражениях наблюдаются сухость и жесткость кожи, трещины, шелушение. Ногти становятся ломкими, истончаются и дают продольные трещины, между пальцами сильное раздражение, вокруг суставов корки. У штукатуров и лепщиков выявлены разнообразные поражения кожи. Химические повреждения кожи могут осложняться последующим вторичным инфицированием.

Гигиенические нормативы: ПДКр.з. =  $2 \text{ мг/м}^3$ , аэрозоль, 3 класс опасности с пометкой «кожа».

### 3. Соли

Для многоосновных кислот известны средние и кислые соли щелочных металлов. Образование кислых солей – характерная особенность этих металлов. Склонность к образованию кислых солей и их термическая устойчивость увеличиваются от  $\text{Li}$  к  $\text{Cs}$ .

Большинство солей щелочных металлов хорошо растворимы в воде (исключение некоторые соли лития) и являются сильными электролитами. Хлориды, бромиды, нитраты щелочноземельных металлов также хорошо растворяются в воде. Сульфаты, карбонаты, фосфаты этих металлов – малорастворимые или практически не растворимые в воде вещества.

Растворы солей щелочных и щелочноземельных металлов, образованных слабыми кислотами, имеют щелочной характер среды вследствие их гидролиза:



Соли щелочных и щелочноземельных металлов, образованные сильными кислотами ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Ca(NO}_3)_2$  и др.), не гидролизуются. Соли и другие соединения s-элементов I и II групп при сжигании придают окраску пламени.

*Токсические свойства.*

*Хлорид натрия*  $\text{NaCl}$ . При хроническом воздействии в избыточных количествах хлорид натрия, принимаемый с пищей или водой, оказывает на человека токсическое действие, которое часто проявляется в виде гипертонии. Доза 35–40 г вызывает острое отравление.

Гигиенические нормативы: ПДКр.з. =  $5 \text{ мг/м}^3$ , аэрозоль, 3 класс опасности.

*Хлорат натрия*  $\text{NaClO}_3$ . Служит гербицидом и дефолиантом. Обладает местно-раздражающим действием, вызывает дерматит и воспаление наружных оболочек глаза.

Гигиенические нормативы: ПДКр.з. = 5 мг/м<sup>3</sup>, аэрозоль, 3 класс опасности. ПДКв. = 20 мг/л, органолептический показатель вредности.

*Карбонат натрия* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Порог раздражающего действия для человека при экспозиции 1 мин равен 40 мг/м<sup>3</sup>. При длительном контакте с кальцинированной содой возможны кожные эрозии, язвы, экземы, а также искривления, перфорация и прочие дефекты носовой перегородки. Отмечалось обострение хронических ринитов, фарингитов, конъюнктивитов и заболеваний желудочно-кишечного тракта.

Гигиенические нормативы: ПДКр.з. = 2 мг/м<sup>3</sup>, аэрозоль, 3 класс опасности.

*Бесхлорные калийные удобрения.*

Основными соединениями, входящими в эту группу, являются сульфат калия K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и сульфат калия-магния (калимагнезия) K<sub>2</sub>Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, которые широко используются в качестве удобрений. На калийных комбинатах в процессе переработки калийных удобрений запыленность воздуха производственных помещений пылью сульфата калия и калимагнезии на стадиях сушки, грануляции, на всех этапах транспортировки, упаковки и расфасовки, а также на складах готовой продукции может достигать 470 мг/м<sup>3</sup>. Такая запыленность является следствием затруднений при использовании гидрообеспыливания вследствие гигроскопичности калийной пыли. Высокая степень дисперсности (60 % частиц имеют размер до 4,4 мкм) способствует проникновению пыли в глубокие отделы легких, а хорошая растворимость сульфата калия и калимагнезии — проявлению их общетоксического действия.

Гигиенические нормативы: для сульфата калия K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ПДКр.з. = 10 мг/м<sup>3</sup>, аэрозоль, 3 класс опасности, для сульфата калия-магния K<sub>2</sub>Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ПДКр.з. = 5 г/м<sup>3</sup>, 3 класс опасности.

*Калий и другие его соединения.* Опасный уровень калия в крови создается только при приеме больших доз. Прием больше 15 г создает угрозу для жизни, однако у многих солей воздействие анионов оказывается решающим. Гиперкалиемию может возникать при ожогах, травмах, инфекциях, переливании консервированной крови, воздействия медикаментозных средств. Клинические проявления гиперкалиемии: слабость, параличи, расстройства речи и глотания, спутанность сознания, брадикардия, аритмия. Летальный исход наступает при фибрилляции желудочков.

Гигиенические нормативы: для кремнефтористого калия K<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>] (по фтору) ПДКр.з. = 0,2 мг/м<sup>3</sup>, пары и аэрозоль, 2 класс опасности; для нитрата калия KNO<sub>3</sub> ПДКр.з. = 5 мг/м<sup>3</sup>, аэрозоль, 3 класс опасности; для хлората калия KClO<sub>3</sub> ПДКр.з. = 5 мг/м<sup>3</sup>, аэрозоль; для цианоферрата (I) и (III) калия K[Fe(CN)<sub>4</sub>] и K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] ПДКр.з. = 4 мг/м<sup>3</sup>, аэрозоль, 3 класс опасности.

*Кальций* Ca. При избыточном поступлении в организм солей кальция, при повышенной всасываемости из кишечника и при снижении выведения кальция из кишечника может возникнуть синдром гиперкальциемии, проявляющийся задержкой роста, анорексией, рвотой, запорами, жаждой. При длительной гиперкальциемии развивается кальциноз сосудов, почек, могут быть нарушения центральной нервной системы (спутанность сознания, летаргия, провалы памяти).

*Гипохлорит кальция* Ca(ClO)<sub>2</sub>. Порог ощущения привкуса в питьевой воде 5 мг/л. Пыль гипохлорита и выделяющийся из него газообразный хлор сильно раздражают слизистые оболочки верхних дыхательных путей и глаз; в некоторых случаях провоцируют развитие бронхиальной астмы. Повреждает зубы. Обладает выраженным кожнораздражающим действием. При использовании для отмывания красок вызывает повышенную потливость рук, размягчение, а затем и атрофию кожи, которая делается гладкой, белой и блестящей.

*Карбид кальция* CaC<sub>2</sub>. При работе с сухим препаратом на коже появляются воспаления и изъязвления типа «птичьих глазков» при контакте с известью. Ожоги длительно не заживают. Часто развивается дерматит, причем не только на месте аппликации карбида кальция, но и на соседних участках кожи. Опасно попадание CaC<sub>2</sub> в глаза. При работе у карбидных печей отмечены гипогидроз, истерченность эмали зубов, повышенная их хрупкость и ломкость, обильный буровато-желтый налет на границе зубов с деснами, высокая заболеваемость кариесом.

*Сульфат кальция* CaSO<sub>4</sub>. При концентрациях до 375 мг/м<sup>3</sup> обнаружены изменения слизистых оболочек верхних дыхательных путей и усиление легочного рисунка, также выявлены хронические конъюнктивиты, сухость слизистой оболочки носа, ухудшение обоняния, охриплость голоса, притупление вкуса, развитие неспецифических болезней дыхательной системы. Описаны случаи аллергической реакции на гипс.

*Сульфат магния*  $MgSO_4$ . Вызывает иногда кожные заболевания.

Гигиенические нормативы: ПДК<sub>р.з.</sub> = 2 мг/м<sup>3</sup>, аэрозоль, 3 класс опасности.

Все соединения Be и растворимые соли Ba токсичны.

*Применение.*  $CaCO_3$  – карбонат кальция (углекислый кальций) применяется в строительстве, пищевой и медицинской промышленности, в производстве бытовой химии и пластмасс. Он широко используется в сельском хозяйстве – входит в состав известковых удобрений, которые улучшают химические и физические свойства почвы, а также закрепляют ее комковатую структуру. Удобрения с наибольшей концентрацией углекислого кальция имеют названия агромер, синтетический мел для сельского хозяйства, карбонат кальция конверсионный.

В сельском хозяйстве оксид кальция  $CaO$  (негашеную известь) используют для известкования, т. е. нейтрализации кислых почв. На кислых почвах плохо растут растения, так как они из-за повышенной кислотности почвы плохо усваивают питательные вещества. Кроме того, кислая почва способствует размножению вредителей. Замедляется перегнивание компостных куч. Чтобы уменьшить закисление почв используют гидратную или гашеную известь, которую получают путем гашения негашеной извести, заливая ее холодной водой.

Гидроксид кальция  $Ca(OH)_2$  (гашеную известь) используют для побелки любого помещения, в дублении кож, каустификации карбонатов натрия и калия, получении соединений кальция, различных органических кислот и множества других веществ. С помощью гидроксида кальция производят известковые удобрения, также он является пищевой добавкой E526.

Гипс  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  используют в качестве усилителя удобрений или физических и химических свойств почвы. Гипсование почв – внесение в почву гипса для устранения избыточной щелочности, вредной для многих с.-х. растений; способ химической мелиорации солонцов и солонцеватых почв. Гипсование основано на замене натрия, поглощенного почвой, кальцием, в результате чего улучшаются ее неблагоприятные физико-химические и биологические свойства и повышается плодородие.

Оксид магния  $MgO$  применяют на предприятиях агрохимического профиля – в качестве добавки – антислеживателя для гранул

минеральных удобрений (в частности, аммиачной селитры), для выпуска магниевых удобрений, а также кормов для животноводства.

Применение сульфата магния  $MgSO_4$  и других серосодержащих и магнийсодержащих удобрений повышает качество растительной продукции: увеличивается содержание не только белка, но и сухого вещества. Отмечается улучшение семенного качества урожая. Повышается всхожесть и энергия прорастания семян, а также усиление устойчивости выращиваемых растений к неблагоприятным условиям внешней среды и к различным грибковым заболеваниям.

$K_2SO_4 \cdot MgSO_4$ ,  $KCl$ ,  $KNO_3$  используют в качестве удобрений.  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $Na_2SO_4$  применяются в производстве стекла.  $BaTiO_3$  – в радиоэлектронике (сегнетоэлектрик). Стеарат лития  $Li(C_{17}H_{35}COO)$  входит в состав низкотемпературных смазок.  $CaCl_2$ ,  $SrCO_3$  используют для осушки и очистки ряда веществ.  $Sr(NO_3)_2$ ,  $SrCl_2$ ,  $Ba(NO_3)_2$  и  $BaCO_3$  применяются в пиротехнике, а  $Sr$  в качестве люминофора. Большое применение нашли соединения Ca и Mg в строительстве, являясь производными для получения цемента и бетона.

### Общая характеристика элементов III группы Периодической системы

III группа Периодической системы Д.И. Менделеева состоит из двух подгрупп: главной – бор ( $_5B$ ), алюминий ( $_{13}Al$ ), галлий ( $_{31}Ga$ ), индий ( $_{49}In$ ), таллий ( $_{81}Tl$ ) и побочной – скандий ( $_{21}Sc$ ), иттрий ( $_{39}Y$ ), лантан ( $_{57}La$ ), актиний ( $_{89}Ac$ ). На внешнем энергетическом уровне их атомы содержат 3 электрона ( $ns^2np^1$ ). В невозбужденном состоянии имеется один неспаренный  $p$ -электрон, в возбужденном – 3 неспаренных электрона. Элементы этой группы образуют чаще три связи. Типичная степень окисления +3, и только таллий проявляет степень окисления +1 и +3.

У атома бора преобладают неметаллические свойства, поскольку у него небольшой атомный радиус и относительно высокая электроотрицательность. По мере увеличения атомных радиусов усиливаются металлические свойства.

Алюминий, галлий, индий, таллий – амфотерные металлы. У последних двух элементов преобладают металлические свойства.

Элементы IIIA подгруппы образуют оксиды и гидроксиды с общей формулой  $Э_2O_3$  и  $Э(OH)_3$ :

$B_2O_3$  – кислотный оксид,  $B(OH)_3$  – гидроксид бора известен как борная кислота ( $H_3BO_3$ );

$Al_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $Tl_2O_3$  – амфотерные оксиды;

$Al(OH)_3$ ,  $Ga(OH)_3$ ,  $In(OH)_3$ ,  $Tl(OH)_3$  – амфотерные гидроксиды;

$Tl_2O$  – основной оксид,  $TlOH$  – основной гидроксид.

Все оксиды (кроме  $B_2O_3$ ), гидроксиды (кроме  $B(OH)_3$ ) плохо растворимы в воде. Соли алюминия, галлия, индия, таллия подвержены гидролизу.

Некоторые свойства элементов IIIA подгруппы приведены в табл. 13.

Таблица 13

Основные характеристики элементов IIIA подгруппы

| Характеристика                      | Элемент             |       |                     |                     |                   |
|-------------------------------------|---------------------|-------|---------------------|---------------------|-------------------|
|                                     | B                   | Al    | Ga                  | In                  | Tl                |
| Содержание в земной коре, % (масс.) | $5,0 \cdot 10^{-3}$ | 8,8   | $1,5 \cdot 10^{-3}$ | $1,4 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-4}$ |
| Радиус атома, нм                    | 0,098               | 0,143 | 0,139               | 0,166               | 0,171             |
| Потенциал ионизации, В              | 8,30                | 5,98  | 5,99                | 5,79                | 6,11              |
| Электроотрицательность              | 2,0                 | 1,5   | 1,8                 | 1,5                 | 1,4               |
| Температура плавления, °С           | 2030                | 660,1 | 29,78               | 156,4               | 304               |
| Плотность, г/см <sup>3</sup>        | 2,340               | 2,699 | 5,904               | 7,31                | 11,85             |

**Применение.** Бор (в виде волокон) служит упрочняющим веществом многих композиционных материалов. Его используют в качестве упрочнителя композиционных материалов (в виде волокон), как полупроводник для изготовления терморезисторов, счетчиков тепловых нейтронов, преобразователей тепловой энергии в электрическую. Бор и его сплавы применяют также как нейтронопоглощающие материалы для изготовления регулирующих стержней ядерных реакторов. Бор применяется и в медицине при борнейтронозахватной терапии (способ избирательного поражения клеток злокачественных опухолей). Для многих живых организмов бор – жизненно важный элемент. Вместе с марганцем, медью, молибденом

и цинком он входит в число пяти важнейших микроэлементов. При недостатке бора в почве заметно уменьшаются урожаи многих культур, причем особенно сильно нехватка бора сказывается на урожае семян. Установлено, что бор влияет на углеводный и белковый обмен в растениях.

По масштабам применения *алюминий и его сплавы* занимают второе место после железа и его сплавов. Широкое применение алюминия в различных областях техники и быта связано с совокупностью его физических, механических и химических свойств: малой плотностью, коррозионной стойкостью в атмосферном воздухе, высокой тепло- и электропроводностью, пластичностью и сравнительно высокой прочностью. Алюминий легко обрабатывается различными способами – ковкой, штамповкой, прокаткой и др. Чистый алюминий применяют для изготовления проволоки (электропроводность алюминия составляет 65,5 % от электропроводности меди, но алюминий более чем в три раза легче меди, поэтому алюминий часто заменяет медь в электротехнике) и фольги, используемой как упаковочный материал. Основная же часть выплавленного алюминия расходуется на получение различных сплавов. Сплавы алюминия отличаются малой плотностью, повышенной (по сравнению с чистым алюминием) коррозионной стойкостью и высокими технологическими свойствами: высокой тепло- и электропроводностью, жаропрочностью, прочностью и пластичностью. На поверхности сплавов алюминия легко наносятся защитные и декоративные покрытия.

### Водоподготовка и очистка воды

**Водоподготовка** – обработка воды, поступающей из природного водоемника, для приведения ее качества в соответствие с требованиями технологических потребителей. Водоподготовка заключается в освобождении воды от грубодисперсных и коллоидных примесей и содержащихся в ней солей, тем самым предотвращаются отложение накипи, унос солей паром, коррозия металлов, а также загрязнение обрабатываемых материалов при использовании воды в технологических процессах.

К основным методам очистки воды относятся:

**Осветление** – удаление из воды взвешенных веществ. Реализуется фильтрацией воды через пористые фильтроэлементы (картриджи) или через слой фильтроматериала. Осветление воды путем осаждения взвешенных веществ выполняют осветлители, отстойники

и фильтры. В осветлителях и отстойниках вода движется с замедленной скоростью, вследствие чего происходит выпадение в осадок взвешенных частиц. В целях осаждения мельчайших коллоидных частиц, которые могут находиться во взвешенном состоянии неопределенно долгое время, к воде прибавляют раствор коагулянта (обычно сернокислый алюминий, железный купорос или хлорное железо). В результате реакции коагулянта с солями многовалентных металлов, содержащимися в воде, образуются хлопья, увлекающие при осаждении взвеси и коллоидные вещества.

*Коагуляция* – обработка воды специальными химическими реагентами для укрупнения частиц загрязнений. Делает возможными или интенсифицирует осветление, обесцвечивание, обезжелезивание. Коагуляцией примесей воды называют процесс укрупнения мельчайших коллоидных и взвешенных частиц, происходящий вследствие их взаимного слипания под действием сил межмолекулярного притяжения.

*Окисление* – обработка воды кислородом воздуха, гипохлоритом натрия, марганцевокислым калием или озоном. Обработка воды окислителем (или их комбинацией) делает возможными или интенсифицирует обесцвечивание, дезодорацию, обеззараживание, обезжелезивание, деманганацию.

*Обесцвечивание* – удаление или видоизменение веществ, придающих воде цвет. Реализуется различными методами, в зависимости от причины цветности. Обесцвечивание воды, т. е. устранение или обесцвечивание различных окрашенных коллоидов или полностью растворенных веществ может быть достигнуто коагулированием, применением различных окислителей (хлор и его производные, озон, перманганат калия) и сорбентов (активный уголь, искусственные смолы).

*Обеззараживание* – обработка воды окислителями и/или УФ-излучением для уничтожения микроорганизмов. Обеззараживание воды (удаление бактерий, спор, микробов и вирусов) является заключительным этапом подготовки воды питьевой кондиции. Использование для питья подземной и поверхностной воды в большинстве случаев невозможно без обеззараживания. Обычными методами обеззараживания при очистке воды являются:

– *хлорирование* путем добавления хлора, диоксида хлора, гипохлорита натрия или кальция;

– *озонирование*. При применении озона для подготовки питьевой воды используются окислительные и дезинфицирующие свойства

озона. Этот метод является более предпочтительным, так как имеет преимущество перед обработкой воды хлором, поскольку не образует токсинов;

– *ультрафиолетовое облучение*. Используется энергия ультрафиолетового излучения для уничтожения микробиологических загрязнений. Кишечная палочка, бацилла дизентерии, возбудители холеры и тифа, вирусы гепатита и гриппа, сальмонелла погибают при дозе облучения менее 10 мДж/см<sup>2</sup>. Очистка воды ультрафиолетом – один из самых прогрессивных, доступных, экологически чистых и безопасных способов улучшения ее качества.

*Обезжелезивание/деманганация* – превращение растворенных соединений железа и марганца в нерастворимые и удаление тех и других путем фильтрования, как правило, через специальные фильтроматериалы. Решение проблемы очистки воды от железа представляется довольно сложной и комплексной задачей. К наиболее часто используемым методам можно отнести:

– *аэрирование* – окисление кислородом воздуха загрязненной воды с последующим осаждением и фильтрацией. Расход воздуха для насыщения воды кислородом составляет около 30 л/м<sup>3</sup>. Реакция окисления железа требует довольно длительного времени и больших резервуаров, поэтому этот способ используется только на крупных муниципальных системах;

– *каталитическое окисление с последующей фильтрацией*. Наиболее распространенный на сегодняшний день метод удаления железа, применяемый в высокопроизводительных компактных системах. Суть метода заключается в том, что реакция окисления железа происходит на поверхности гранул специальной фильтрующей среды, обладающей свойствами катализатора (ускорителя химической реакции окисления). Наибольшее распространение в современной водоподготовке нашли фильтрующие среды на основе диоксида марганца (MnO<sub>2</sub>). Железо в присутствии диоксида марганца быстро окисляется и оседает на поверхности гранул фильтрующей среды. Впоследствии большая часть окисленного железа вымывается в дренаж при обратной промывке. Таким образом, слой гранулированного катализатора является одновременно и фильтрующей средой. Для улучшения процесса окисления в воду могут добавляться дополнительные химические окислители.

*Умягчение* – замена катионов кальция и магния в воде на эквивалентное количество катионов натрия или водорода. Реализуется фильтрованием воды через специальные ионообменные смолы.

С жесткой водой сталкивался каждый, достаточно вспомнить о накипи в чайнике. Жесткая вода не годится при окрашивании тканей водорастворимыми красками, в пивоварении, производстве водки. В ней хуже пенится стиральный порошок и мыло. Высокая жесткость воды делает ее непригодной и для питания газовых и электрических паровых котлов и бойлеров. Слой накипи в 1,5 мм снижает теплоотдачу на 15 %, а слой толщиной 10 мм – уже на 50 %. Снижение теплоотдачи ведет к увеличению расхода топлива или электроэнергии, что, в свою очередь, ведет к образованию прогаров, трещин на трубах и стенках котлов, выводя преждевременно из строя системы отопления и горячего водоснабжения. Наиболее эффективным способом борьбы с высокой жесткостью является применение автоматических фильтров – умягчителей. В основе их работы лежит ионообменный процесс, при котором растворенные в воде жесткие соли заменяются на мягкие, которые не образуют твердых отложений.

*Обессоливание* – удаление из воды растворенных солей на ионообменных смолах или фильтрование воды через специальные пленки (мембраны), пропускающие только молекулы воды.

Все большее значение в охране поверхностных вод от загрязнения и засорения приобретают агролесомелиорация и гидротехнические мероприятия. С их помощью можно предотвращать заиливание и зарастание озер, водохранилищ и малых рек. Выполнение этих работ позволит уменьшить загрязненный поверхностный сток и будет способствовать чистоте водоемов.

Вода, используемая для хозяйственно-питьевых нужд, должна иметь высокие органолептические показатели (отсутствие окраски, мутности, привкусов и запахов, вредных минеральных и органических примесей и пр.). Для получения воды с такими свойствами могут применяться различные способы очистки. Однако в отличие от процессов обесцвечивания и осветления, которые хорошо разработаны и широко внедрены в практику, *методы дезодорации воды*, т. е. улучшения ее вкусовых показателей, до настоящего времени используются недостаточно. В то же время проблема улучшения вкусовых показателей воды приобретает особое значение в связи с загрязнением рек, озер и других водоемов стоками промышленных предприятий, а также веществами, поступающими в воду в результате интенсивной химизации сельского хозяйства.

### Вода в почве

Вода в почве испытывает влияние силы тяжести, сил межмолекулярного притяжения твердой фазы почвы и сил притяжения между молекулами воды, которые действуют одновременно. В зависимости от преобладания одной из этих сил почвенная вода будет иметь различную подвижность, а, следовательно, и различную доступность для растений. Различают следующие формы воды: химически связанную, сорбированную (гигроскопическую, пленочную), свободную (капиллярную, гравитационную), грунтовую, парообразную, твердую.

*Химически связанную воду* подразделяют на конституционную и кристаллизационную. Конституционная вода входит в состав минералов в виде гидроксильных групп  $[\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Al}(\text{OH})_3, \text{Ca}(\text{OH})_2]$ . Она настолько прочно связана с почвой, что для ее удаления требуется прокаливание почвы при температуре 400...800 °С. Кристаллизационная вода входит в структуру минералов в виде целых молекул, например, гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , мирабилита  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и др. Эта вода менее прочно связана с почвой, ее можно удалить при нагревании почвы до 100...200 °С. Химически связанная вода не участвует в физических процессах и растениям совершенно недоступна.

*Сорбированная вода* удерживается на поверхности почвенных частиц силами сорбции, то есть в результате взаимодействия молекул воды с почвенными частицами. Сорбированную воду подразделяют на гигроскопическую и пленочную (рис. 4).

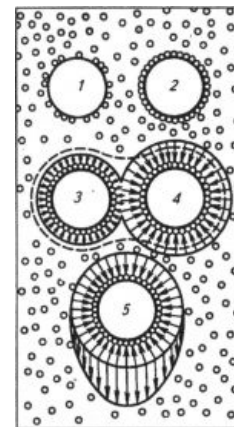


Рис. 4. Частицы почвы, покрытые различными формами воды:  
1 – гигроскопической; 2 – максимальной гигроскопической;  
3, 4 – пленочной; 5 – гравитационной.

Гигроскопическая вода образует на поверхности почвенных частиц тонкий слой, состоящий из 2–3 слоев молекул. Содержание гигроскопической воды зависит от относительной влажности воздуха, температуры и свойств почвы. Чем выше относительная влажность воздуха и ниже температура, тем больше адсорбируется воды почвой, и наоборот. Наибольшее количество гигроскопической воды, поглощенное почвой и выраженное в процентах от массы сухой почвы, называется максимальной гигроскопичностью.

*Пленочная вода* покрывает частицы почвы в виде пленки, состоящей из нескольких десятков слоев молекул воды, и удерживается дополнительными сорбционными силами. Пленочная вода обладает пониженной растворяющей способностью и лишь частично доступна растениям. Она медленно движется от частиц с более толстой пленкой к частицам с менее толстой пленкой.

*Свободная вода* передвигается в почве под действием капиллярных и гравитационных сил. В связи с этим выделяют капиллярную и гравитационную воду. Капиллярная вода находится в тонких порах почвы и передвигается под влиянием капиллярных (менисковых) сил по различным направлениям. Капиллярные силы начинают проявляться в порах диаметром около 10 мм. Гравитационная вода передвигается в почве по крупным порам под влиянием силы тяжести (силы гравитации) из верхних слоев в нижние. В случае нахождения гравитационной воды в корнеобитаемом слое, она потребляется растениями.

### **Загрязнение пресных вод**

Загрязнение пресных вод – попадание различных загрязнителей в воды рек, озер, подземных вод (в отсутствие адекватных мер по очистке и удалению вредных веществ). В большинстве случаев загрязнение пресных вод остается невидимым, поскольку загрязнители растворены в воде. Но есть и исключения: пенящиеся моющие средства, а также плавающие на поверхности нефтепродукты и неочищенные стоки. Есть несколько природных загрязнителей. Находящиеся в земле соединения алюминия попадают в систему пресных водоемов в результате химических реакций. Паводки вымывают из почвы лугов соединения магния, которые наносят огромный ущерб рыбным запасам. Однако объем естественных загрязняющих веществ ничтожен по сравнению с производимыми человеком. Ежегодно в водные бассейны попадают тысячи химических веществ с непредсказуемым действием,

многие из которых представляют собой новые химические соединения. В воде могут быть обнаружены пестициды, нитраты и фосфаты, нефтепродукты, поверхностно-активные вещества, повышенные концентрации соединений, содержащие токсичные ионы тяжелых металлов.

Определенный вклад в загрязнение пресных вод вносят и кислотные дожди. Они способны растворять в грунте минералы, что приводит к увеличению содержания в воде ионов тяжелых металлов. С атомных электростанций в круговорот воды в природе попадают радиоактивные отходы. Сброс неочищенных сточных вод в водные источники приводит к микробиологическим загрязнениям воды.

*Источники загрязнения.* Загрязнители попадают в пресную воду различными путями: в результате аварийных случаев, намеренных сбросов отходов, проливов и утечек. Крупнейшие потенциальные источники загрязнений – промышленность, транспорт и сельское хозяйство. Известно, что часть вносимых в почву удобрений азота, серы, фосфора и калия вымывается и попадает в пресную воду. Силосные бурты, коровники, свино- и птицефермы являются источником большого количества ядовитых стоков. Попадая в реку, навозная жижа может стать причиной серьезной экологической катастрофы. В сельском хозяйстве используют различные химикаты, попадающие в конечном итоге в пресную воду: гербициды, инсектициды, акарициды, фунгициды активных ингредиентов – биоцидов и др. Пресную воду заражают и фармацевтические препараты, такие как антибиотики, гормоны и ингибиторы роста.

Все большую актуальность приобретает загрязнение подземных вод. С помощью современных технологий человек все интенсивнее использует подземные воды, истощая и загрязняя их. Наблюдается быстрое локальное загрязнение подземных вод вокруг городов. Источником загрязнения – возрастающее число неправильно эксплуатируемых скважин.

Лесные хозяйства и открытый дренаж – источники большого количества веществ, попадающих в пресную воду, содержащих, в первую очередь, ионы железа, алюминия и кадмия. С ростом деревьев кислотность лесной почвы увеличивается, и проливные дожди образуют очень кислые стоки, губительные для живой природы.

Атмосферное загрязнение пресной воды особенно пагубно. Есть два вида атмосферных загрязнителей: грубодисперсные (зола, сажа,

пыль и капельки жидкости) и газы (окислы серы и азота). Когда в дождевой капле эти газы соединяются с водой, образуются концентрированные кислоты – серная и азотная.

*Определение уровня загрязнения пресных вод.* На присутствие загрязнения в пресных водоемах может указывать наличие мертвой рыбы. Существуют более сложные методы обнаружения любых видов загрязнителей пресных вод. Загрязнение пресной воды измеряется показателем биохимической потребности в кислороде (БПК) – количеством кислорода поглощенным загрязнителем из воды. Показатель БПК позволяет оценить степень кислородного голодания водных организмов.

### **Загрязнение почв**

Почва – особое природное образование, обладающие рядом свойств, присущих живой и неживой природе. Почва сформировалась в результате длительного преобразования поверхностных слоев литосферы под совместным взаимообусловленным взаимодействием гидросферы, атмосферы, живых и мертвых организмов. В отличие от воды и атмосферного воздуха, почва является наиболее объективным и стабильным индикатором техногенного загрязнения, четко отражает уровень загрязняющих веществ и их распределение.

#### *Источники загрязнения почвы*

*Промышленные предприятия.* В твердых и жидких промышленных отходах постоянно присутствуют вещества, способные оказывать токсическое воздействие на живые организмы и растения. Например, в отходах металлургической промышленности обычно присутствуют соли цветных тяжелых металлов. При производстве пластмасс и искусственных волокон образуются отходы, содержащие фенол, бензол, стирол. При производстве синтетических каучуков в почву попадают отходы катализаторов.

*Жилые дома и коммунально-бытовые предприятия.* В составе загрязняющих веществ этой категории источников преобладают бытовой мусор, пищевые отходы, строительный мусор и т. п. Все это собирается и вывозится на свалки. Сжигание мусора на городских свалках сопровождается выделением ядовитых веществ, которые оседают на поверхность почв и трудно смываются дождями.

*Сельское хозяйство.* Загрязнение почвы в сельском хозяйстве происходит вследствие внесения огромных количеств минеральных

удобрений и ядохимикатов. Известно, что в составе некоторых ядохимикатов содержится ртуть.

Кроме того, в почву от разнообразных источников попадают ионы тяжелых металлов. Тяжелыми металлами называют цветные металлы, плотность которых больше плотности железа. К ним относятся свинец, медь, цинк, никель, кадмий, кобальт, хром, ртуть. Особенностью тяжелых металлов является то, что их ионы в небольших количествах необходимы для растений и живых организмов. Однако их накопление в количествах, превышающих ПДК, приводит к серьезным заболеваниям.

Установлено, что ртуть в почву поступает с некоторыми пестицидами, бытовыми отходами и вышедшими из строя приборами (термометры, люминесцентные лампы и др.). При постоянном поступлении ртути в организм в малых количествах происходит поражение нервной системы, приводящей к легкой возбудимости и ослаблению памяти.

Весьма токсичным для живых организмов является свинец. Большое количество свинца выделяется в атмосферу вместе с выхлопными газами автомобилей, что приводит к повышенному загрязнению почвы и растений свинцом вдоль автомобильных дорог. Попадание свинца в организм человека через сельскохозяйственные продукты может привести к поражению центральной нервной системы, печени, почек и мозга. В промышленных районах содержание свинца в почве существенно больше, чем в сельскохозяйственных. Загрязнение почвы медью и цинком приводит к замедлению роста растений и снижению урожайности сельскохозяйственных культур. Большую опасность для живых организмов представляет накопление в почве кадмия. Потребление пищи, содержащей повышенные дозы кадмия, приводит к деформации скелета, снижению роста и сильным болевым ощущениям в пояснице.

При работе двигателей внутреннего сгорания в атмосферу выделяются оксиды азота, свинец, углеводороды, оксид углерода, сажа и другие вещества, оседающие на поверхность земли или поглощаемые растениями. В последнем случае эти соединения также попадают в почву и вовлекаются в круговорот, связанный с пищевыми цепями.

### Известкование почв

Большинство культурных растений и почвенных микроорганизмов лучше развиваются при слабокислой или нейтральной реакции почвы ( $pH = 6-7$ ). Щелочная и излишне кислая реакции оказывают на живые организмы отрицательное действие. Различные растения по-разному относятся к реакции среды – имеют неодинаковый интервал  $pH$ , благоприятный для их роста и развития. Повышенная кислотность почвы ухудшает рост и ветвление корней, поэтому ухудшается использование растениями питательных веществ почвы и удобрений. Известно, что кислые почвы бедны элементами питания, а наличие большого количества ионов водорода и алюминия резко ухудшает физические, физико-химические и биологические свойства таких почв, снижает их плодородие. Полезные для растения микробиологические процессы в кислых почвах подавлены, образование доступных для растений форм питательных веществ протекает слабо. В кислых почвах сильно ослаблена или вообще прекращается фиксация азота воздуха, замедляется минерализация органического вещества, в результате чего резко ухудшаются условия азотного питания растений. В кислых почвах подвижные формы фосфора связываются с образованием нерастворимых и малодоступных для растений фосфатов алюминия и железа, менее интенсивно протекают процессы минерализации органических соединений фосфора, в результате чего ухудшается фосфорное питание растений. При повышенной кислотности молибден переходит в труднорастворимые формы, доступность его растениям снижается. На сильнокислых песчаных и супесчаных почвах растениям может не хватать усвояемых соединений кальция и магния.

Добиться восстановления плодородия кислой почвы, повышения ее плодородия можно за счет известкования. Процесс известкования приводит к снижению кислотности почвы, что благотворно сказывается на развитии многих растений. Именно поэтому, без внесения в них мела или извести, даже при использовании органических и минеральных удобрений, невозможно получать высокие урожаи многих сельскохозяйственных культур. Для улучшения качества и повышения плодородия кислых почв необходима их химическая мелиорация с применением известковых удобрений. Кальций улучшает структуру почвы и повышает ее водопроницае-

мость и аэрацию, уменьшается возможность образования корки и значительно облегчается обработка тяжелых почв. При внесении нормальных доз мела или извести снижается содержание в почве подвижных соединений алюминия, железа и марганца, они переходят в нерастворимую форму и поэтому устраняется вредное действие их на растения. На известкованных почвах повышается жизнедеятельность свободноживущих азотфиксирующих и клубеньковых бактерий, поэтому повышается обогащение почвы азотом за счет азота воздуха. В результате улучшается азотное питание растений, особенно в первые годы после внесения мела или извести. Известкование подавляет вредные микроорганизмы, уменьшает поражение растений различными болезнями. При известковании усиливается мобилизация фосфатов почвы и улучшается питание растений фосфором. Это связано с повышением жизнедеятельности бактерий, минерализующих органические фосфаты, и с переходом в результате нейтрализации кислотности трудно растворимых фосфатов железа и алюминия в более доступные для растений фосфорнокислые соли кальция. При известковании калий трудно растворимых минералов переходит в более подвижные соединения. Известкование оказывает положительное влияние на подвижность в почве и доступность для растений микроэлементов.

Кальций необходим для нормального роста надземных органов и корней растений. Потребность в нем проявляется еще в фазе прорастания. При недостатке кальция прежде всего страдает корневая система растений. Рост и развитие корней приостанавливаются, они становятся утолщенными, не образуют боковых корешков и корневых волосков. В результате нарушается поглощение растениями питательных веществ. При недостатке кальция задерживается рост листьев, на них появляются светло-желтые пятна (хлорoticность), затем листья отмирают.

Для известкования применяют меловую, известняковую или доломитовую муку, получаемую при размоле и дроблении природного мела, известняков и доломитов. Также для известкования применяется негашеная (жженая) и гашеная известь.

При взаимодействии негашеной комовой извести с водой образуется гидроксид кальция  $Ca(OH)_2$ , то есть так называемая гашеная известь – мелкокристаллический рассыпающийся порошок.

Гасить жженую известь можно непосредственно в поле, присыпая ее влажной землей. Гашеная известь – наиболее быстродействующее известковое удобрение, особенно ценное для глинистых почв. Она значительно лучше растворяется в воде – примерно в 100 раз, чем негашеная известь. По способности нейтрализовать кислотность почвы 1 т гашеной извести эквивалентна 1,35 т известняковой муки.

В районах, культивирующих сахарную свеклу, в качестве известкового удобрения используют отход сахарной промышленности – дефекат. В сухом виде дефекат содержит 60–75 %  $\text{CaCO}_3$ . Таким образом, для достижения равного эффекта по нейтрализации кислотности доза внесения дефеката должна быть примерно вдвое больше, чем при внесении известняковой муки. Однако дефекат может содержать повышенные концентрации различных тяжелых металлов (цинка, свинца, меди, кобальта, никеля, хрома, кадмия). Содержание этих металлов в некоторых случаях превышает ПДК для почв в 2–3 раза, поэтому во избежание загрязнения почв и сельскохозяйственной продукции тяжелыми металлами, необходим контроль состава дефеката.

## ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО МОДУЛЮ 1

### Требования, предъявляемые к выполнению лабораторной работы

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

*К лабораторной работе студент должен:*

- 1) изучить программный теоретический материал по данной теме, пользуясь учебником, конспектом лекций, методическими пособиями или указаниями;
- 2) уметь решать типовые задачи по данной теме;
- 3) выполнить задание предлабораторного контроля и получить допуск к выполнению лабораторной работы.

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

*Отчет по лабораторной работе должен включать:*

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

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

**Лабораторная работа № 1.1**  
**«Физико-химические и токсические свойства германия, олова, свинца и их соединений»**

Лабораторная работа описана в [6, с. 12–27].

**Общие требования и рекомендации при выполнении лабораторной работы**

*Ход лабораторной работы:*

1. Проверка наличия макета отчета по работе.
2. Предлабораторный контроль знаний – практическое применение теоретического материала при решении разноуровневых заданий.
3. Выполнение лабораторной работы.
4. Отчет по выполнению лабораторной работы.

*Оформление лабораторной работы*

Соответствующий отчет по работе оформляется письменно по установленной форме в тетради для лабораторных работ.

Для закрепления теоретического материала и допуска к лабораторной работе студент должен решить задачу предлабораторного контроля 1-го уровня (по номеру в журнале преподавателя). Если справится успешно, то решает задачу 2-го уровня. Задачи предлабораторного контроля находятся в [6, с. 12–13]. Для успешного выполнения этого задания студент использует теоретический материал к лабораторной работе «Физико-химические и токсические свойства германия, олова, свинца и их соединений» в [6, с. 14–19].

Контрольное индивидуальное задание по теме «Физико-химические и токсические свойства германия, олова, свинца и их соединений» находится в [6, с. 25–27].

**Лабораторная работа № 1.2**  
**«Физико-химические и токсические свойства цинка, ртути и их соединений»**

Лабораторная работа описана в [6, с. 28–43].

**Общие требования и рекомендации при выполнении лабораторной работы**

*Ход лабораторной работы:*

1. Проверка наличия макета отчета по работе.
2. Предлабораторный контроль знаний – практическое применение теоретического материала при решении разноуровневых заданий.
3. Выполнение лабораторной работы.
4. Отчет по выполнению лабораторной работы.

*Оформление лабораторной работы*

Соответствующий отчет по работе оформляется письменно по установленной форме в тетради для лабораторных работ.

Для закрепления теоретического материала и допуска к лабораторной работе студент должен решить задачу предлабораторного контроля 1-го уровня (по номеру в журнале преподавателя). Если справится успешно, то решает задачу 2-го уровня. Задачи предлабораторного контроля находятся [6, с. 28–29]. Для успешного выполнения этого задания студент использует теоретический материал к лабораторной работе «Физико-химические и токсические свойства цинка, ртути и их соединений» в [6, с. 30–34].

Контрольное индивидуальное задание по теме «Физико-химические и токсические свойства цинка, ртути и их соединений» находится в [6, с. 42–43].

**Лабораторная работа № 1.3**  
**«Физико-химические и токсические свойства меди и ее соединений»**

Лабораторная работа описана в [6, с. 44–55].

**Общие требования и рекомендации при выполнении лабораторной работы**

*Ход лабораторной работы:*

1. Проверка наличия макета отчета по работе.
2. Предлабораторный контроль знаний – практическое применение теоретического материала при решении разноуровневых заданий.

3. Выполнение лабораторной работы.
4. Отчет по выполнению лабораторной работы.

#### *Оформление лабораторной работы*

Соответствующий отчет по работе оформляется письменно по установленной форме в тетради для лабораторных работ.

Для закрепления теоретического материала и допуска к лабораторной работе студент должен решить задачу предлабораторного контроля 1-го уровня (по номеру в журнале преподавателя). Если справится успешно, то решает задачу 2-го уровня. Задачи предлабораторного контроля находятся в [6, с. 44–45]. Для успешного выполнения этого задания студент использует теоретический материал к лабораторной работе «Физико-химические и токсические свойства меди и ее соединений» в [6, с. 46–49].

Контрольное индивидуальное задание по теме «Физико-химические и токсические свойства меди и ее соединений» находится в [6, с. 54–55].

#### **Лабораторная работа № 1.4**

##### **«Физико-химические и токсические свойства марганца и его соединений»**

Лабораторная работа описана в [6, с. 56–69].

#### ***Общие требования и рекомендации при выполнении лабораторной работы***

##### *Ход лабораторной работы:*

1. Проверка наличия макета отчета по работе.
2. Предлабораторный контроль знаний – практическое применение теоретического материала при решении разноуровневых заданий.
3. Выполнение лабораторной работы.
4. Отчет по выполнению лабораторной работы.

##### *Оформление лабораторной работы:*

Соответствующий протокол работы оформляется письменно по установленной форме в тетради для лабораторных работ.

Для закрепления теоретического материала и допуска к лабораторной работе студент должен решить задачу предлабораторного контроля 1-го уровня (по номеру в журнале преподавателя). Если справится успешно, то решает задачу 2-го уровня. Задачи предлабораторного контроля находятся в [6, с. 56–57]. Для успешного выполнения этого задания студент использует теоретический материал к лабораторной работе «Физико-химические и токсические свойства марганца и его соединений» в [6, с. 58–64].

Контрольное индивидуальное задание по теме «Физико-химические и токсические свойства марганца и его соединений» находится в [6, с. 68–69].

#### **Лабораторная работа № 1.5**

##### **«Физико-химические и токсические свойства железа, кобальта, никеля и их соединений»**

Лабораторная работа описана в [6, с. 70–88].

#### ***Общие требования и рекомендации при выполнении лабораторной работы***

##### *Ход лабораторной работы:*

1. Проверка наличия макета отчета по работе.
2. Предлабораторный контроль знаний – практическое применение теоретического материала при решении разноуровневых заданий.
3. Выполнение лабораторной работы.
4. Отчет по выполнению лабораторной работы.

##### *Оформление лабораторной работы*

Соответствующий отчет по работе оформляется письменно по установленной форме в тетради для лабораторных работ.

Для закрепления теоретического материала и допуска к лабораторной работе студент должен решить задачу предлабораторного контроля 1-го уровня (по номеру в журнале преподавателя). Если успешно справится, то решает задачу 2-го уровня. Задачи предлабораторного контроля находятся в [6, с. 70–71]. Для успешного выполнения этого задания студент использует теоретический

материал к лабораторной работе «Физико-химические и токсические свойства железа, кобальта, никеля и их соединений» в [6, с. 72–79].

Контрольные индивидуальные задания по теме «Физико-химические и токсические свойства железа, кобальта, никеля и их соединений» находятся в [6, с. 86–88].

### Лабораторная работа № 1.6 «Физико-химические и токсические свойства хрома и его соединений»

Лабораторная работа описана в [6, с. 89–101].

#### Общие требования и рекомендации при выполнении лабораторной работы

*Ход лабораторной работы:*

1. Проверка наличия макета отчета по работе.
2. Предлабораторный контроль знаний – практическое применение теоретического материала при решении разноуровневых заданий.
3. Выполнение лабораторной работы.
4. Отчет по выполнению лабораторной работы.

#### Оформление лабораторной работы

Соответствующий отчет по работе оформляется письменно по установленной форме в тетради для лабораторных работ.

Для закрепления теоретического материала, допуска к лабораторной работе и к сдаче модуля по теме «Физико-химические и токсические свойства хрома и его соединений» студент должен решить задачу предлабораторного контроля 1-го уровня (по номеру в журнале преподавателя). Если справится успешно, то решает задачу 2-го уровня. Задачи предлабораторного контроля находятся в [6, с. 89–90]. Для успешного выполнения этого задания студент использует теоретический материал к лабораторной работе «Физико-химические и токсические свойства хрома и его соединений» в [6, с. 91–95].

Контрольные индивидуальные задания по теме «Физико-химические и токсические свойства хрома и его соединений» находятся в [6, с. 100–101].

### Пример оформления отчета по лабораторной работе

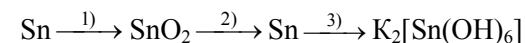
#### Лабораторная работа № 1.1 «Физико-химические и токсические свойства германия, олова, свинца и их соединений»

##### Цель работы:

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

##### Задача предлабораторного контроля:

Условие:



Решение:

- 1)  $\text{Sn} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} \text{SnO}_2$
- 2)  $\text{SnO}_2 + 2\text{C}_{(\text{кокс})} \xrightarrow{t} \text{Sn} + 2\text{CO}$
- 3)  $\text{Sn} + 2\text{KOH} + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + 2\text{H}_2\uparrow$

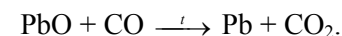
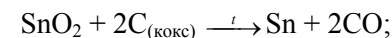
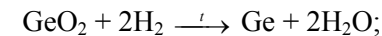
#### Теоретическая часть

##### Физико-химические свойства

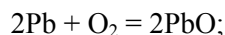
Из элементов IVA подгруппы периодической системы С и Si относятся к неметаллам, к металлам относятся Ge, Sn и Pb. Общая электронная формула валентного слоя электронов металлов данной подгруппы может быть записана как  $ns^2np^2$ .

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

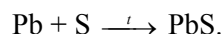
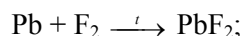
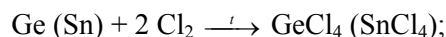
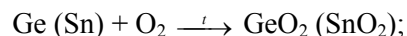
Элементы **Ge, Sn, Pb** получают термическим восстановлением их оксидных соединений с помощью  $\text{H}_2$ , C, CO:



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



При нагревании металлы подгруппы германия взаимодействуют со многими неметаллами:



Металлы подгруппы германия по-разному относятся к действию кислот.

Таблица

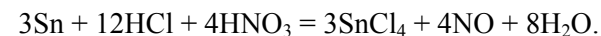
Продукты взаимодействия металлов с кислотами

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

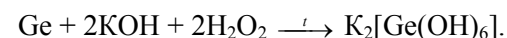
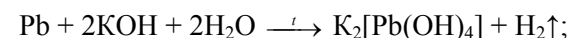
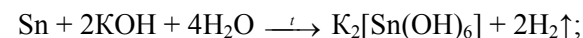
Окончание табл.

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

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

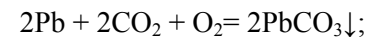


Концентрированные растворы щелочей растворяют олово и свинец, германий растворяется в щелочах только в присутствии окислителей:

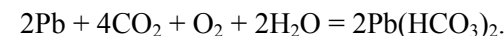


В воде германий и олово устойчивы, а свинец окисляется растворенным в ней кислородом. В зависимости от содержания CO<sub>2</sub> в воде при окислении получают различные продукты:

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

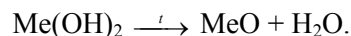


б) в случае высокого содержания CO<sub>2</sub> в воде свинец корродирует, превращаясь в растворимый гидрокарбонат свинца:

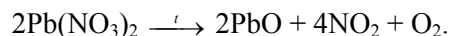


**Оксиды и гидроксиды металлов.** Металлы подгруппы германия образуют два типа оксидов MeO и MeO<sub>2</sub>, практически не растворимых

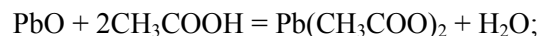
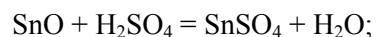
в воде. Оксиды MeO получают разложением гидроксидов (GeO и SnO в атмосфере азота):



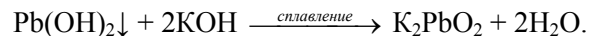
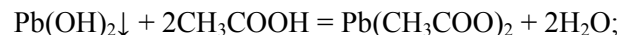
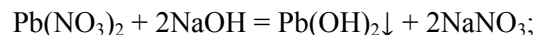
Оксид свинца можно получить разложением нитрата свинца:



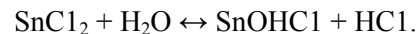
Оксиды SnO и PbO проявляют амфотерные свойства, растворяются в кислотах и щелочах:



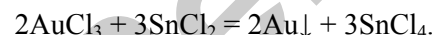
Гидроксиды типа Me(OH)<sub>2</sub> получают действием на соли растворов щелочей. Эти гидроксиды проявляют амфотерные свойства, образуя соли (станниты или плюмбиты), которые в значительной степени подвергаются гидролизу:



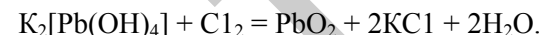
В ряду **Ge(OH)<sub>2</sub> – Sn(OH)<sub>2</sub> – Pb(OH)<sub>2</sub>** основные свойства преобладают над кислотными свойствами, основные свойства в этом ряду усиливаются. Поэтому соли Sn<sup>2+</sup> в большей степени подвергаются гидролизу, чем соли Pb<sup>2+</sup>:



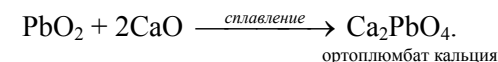
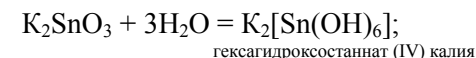
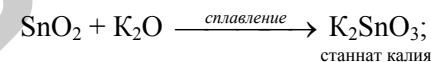
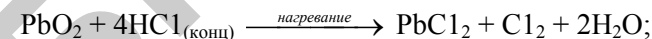
В ряду **Ge<sup>+2</sup> – Sn<sup>+2</sup> – Pb<sup>+2</sup>** восстановительные свойства уменьшаются, так как у свинца наиболее устойчивая степень окисления +2, а у германия и олова наиболее устойчивая степень окисления +4. Поэтому соединения олова (II) часто используются в качестве восстановителей:



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



Оксиды металлов подгруппы германия типа MeO<sub>2</sub> – амфотерные оксиды, у которых кислотные свойства преобладают над основными свойствами, поэтому они трудно растворяются в кислотах, легче взаимодействуют со щелочами или при сплавлении с основными оксидами:



У гидроксидов Me(OH)<sub>4</sub> преобладают кислотные свойства, поэтому гидроксиды данного типа называют кислотами: германиевой, оловянной и свинцовой.

### Токсические свойства

**Германий.** Значительное количество германия поступает в атмосферу в результате сжигания каменного угля. Почвы могут загрязняться германием в результате орошения сточными водами или применения органических удобрений.

Германий не токсичен. Человек переносит без признаков отравления прием внутрь до 1,4 г металлического германия при поступлении дозами 0,1–0,2 г.

Основную массу германия используют для изготовления электронных приборов. Оксид германия GeO<sub>2</sub> применяют для изготовления прозрачных и сильно преломляющих оптических стекол.

**Олово.** В окружающую среду поступает со сточными водами и атмосферными выбросами оловодобывающих и перерабатывающих предприятий, металлургических и химических производств. Загрязнение почвы оловом может происходить вследствие применения оловосодержащих минеральных удобрений и пестицидов.

Острое отравление оловом происходит при его попадании в организм, главным образом, с пищей и характеризуется сильными головными болями, головокружением, болями в животе, задержкой мочи, расстройством зрения (фотофобия), быстрым похуданием и психическими расстройствами.

Большую опасность представляло собой (возможно, представляет и в настоящее время) повышенное содержания олова в консервированных продуктах питания и в напитках, где оно могло быть обусловлено коррозией и вымыванием металла из тары, изготовленной из обычной нелакированной жести или из оловянной фольги.

Поскольку олово устойчиво по отношению к воздуху и воде, то его используют для покрытия других металлов (лужение). Олово входит в состав многих сплавов (бронза, баббиты). Оксид олова (IV) входит в состав эмалей и глазурей. В связи с тем, что многие из оловоорганических соединений токсичны, их используют в качестве инсектицидов.

**Свинец.** Наибольшие выбросы свинца в атмосферу происходит в следующих отраслях производства: металлургическая промышленность, машиностроение, в том числе производство аккумуляторов; топливно-энергетический комплекс, стекольные предприятия; консервное производство; деревообрабатывающая и целлюлозно-бумажная промышленность предприятия, оборонная промышленность.

В организм человека большая часть свинца поступает с продуктами питания, а также с питьевой водой, атмосферным воздухом, при курении. Известны массовые и единичные отравления молочными продуктами из фляг со свинцовым припоем, апельсиновым соком, который держали в открытой консервной банке в холодильнике при 5 °С, и др.

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

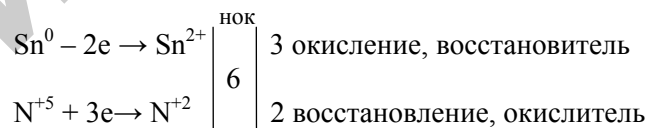
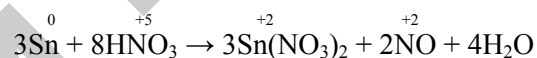
инсектицидов для уничтожения насекомых – вредителей сельского хозяйства (непарного шелкопряда и хлопкового долгоносика).

### Экспериментальная часть

#### Опыт 1. Отношение олова к кислотам

В три пробирки налили по 0,5–1,0 мл 2 н растворов кислот: соляной, серной и азотной. В каждую пробирку опустили по маленькому кусочку олова.

*Уравнения реакций:*



#### Опыт 2. Отношение свинца к кислотам

В три пробирки налили примерно по 0,5–1,0 мл 2 н растворов кислот: соляной, серной и азотной. В каждую пробирку опустили по маленькому кусочку свинца.

*Уравнения реакций:* ...

Охладили пробирки. Затем в каждую пробирку добавили по 2–3 капли 0,1 н раствора йодида калия KI. Взаимодействие ионов  $Pb^{2+}$  с ионами  $I^-$  используется как качественная реакция на ионы свинца. При этом образуется ярко-желтый осадок  $PbI_2$ .

*Уравнения реакций:* ...

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

*а) Гидроксид олова и его свойства*

В пробирку налили по 0,5–1,0 мл 0,5 н раствора соли олова (II) и добавили несколько капель 2 н раствора NaOH до образования осадка. Выпавший осадок разделили на 2 пробирки. В одну

пробирку прибавили несколько капель 2 н раствора серной кислоты, в другую – несколько капель 2 н раствора щелочи.

*Уравнения реакций:* ...

*б) Гидроксид свинца и его свойства*

В пробирку налили 0,5–1,0 мл 0,1 н раствора соли свинца (II) и добавили несколько капель 2 н раствора NaOH до образования осадка. Выпавший осадок разделили на 2 пробирки. В одну пробирку прибавили несколько капель 2 н раствора азотной кислоты, в другую – несколько капель 2 н раствора щелочи.

*Уравнения реакций:* ...

**Опыт 4. Гидролиз солей**

*а) Гидролиз солей олова (II)*

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

*Уравнения реакций:* ...

*б) Гидролиз солей свинца (II)*

В пробирку поместите 2–3 кристаллика нитрата свинца (II) и добавьте примерно 1 мл воды (или используйте раствор соли, имеющийся в лаборатории). Перемешайте раствор до полного растворения соли. Определите характер среды в растворе с помощью универсального индикатора (или лакмуса). Раствор слегка нагрейте и добавьте к нему такой же объем 0,5 н раствора карбоната натрия. В пробирке образуется осадок карбоната гидроксисвинца (II) –  $(\text{PbOH})_2\text{CO}_3$ . Как влияет добавление соды на процесс гидролиза соли свинца? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этой соли.

*Уравнения реакций:* ...

**Выводы:**

**Контрольное задание.**

**МОДУЛЬ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Студент должен **знать:**

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

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

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

**уметь:**

– составлять конспект;

– решать цепочки превращений;

– записывать реакции окисления и восстановления, этерификации, дегидратации;

**формировать** базовые умения и компетенции.

## НАУЧНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ СОДЕРЖАНИЕ МОДУЛЯ 2

### Словарь основных понятий

**Карбоновые кислоты** – органические соединения, молекулы которых содержат одну или несколько карбоксильных групп – COOH, связанных с углеводородным радикалом.

**Кетоны** – органические вещества, в молекулах которых карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами. Общая формула кетонов:  $R_1R_2$ .

**Пестициды** – химические вещества, применяемые в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями и болезнями растений, для уничтожения сорняков.

**Простые эфиры** – органические вещества, имеющие формулу  $R-O-R_1$ , где R и  $R_1$  – углеводородные радикалы.

**Углеводороды** – органические соединения, состоящие исключительно из атомов углерода и водорода.

**Фенолы** – производные ароматических углеводородов, у которых одна или несколько гидроксильных групп связаны непосредственно с ароматическим ядром.

**Этерификация** – реакция образования сложных эфиров при взаимодействии кислот и спиртов.

### Основной теоретический материал

#### **Органические вещества в сельском хозяйстве. Углеводородное топливо и его виды**

Применение органических соединений в сельском хозяйстве. Органические удобрения. Консерванты. Фумиганты.

Углеводороды. Основы классификации. Физико-химические и токсические свойства. Углеводороды как основа органических топливных материалов и проблема загрязнения окружающей среды продуктами их сгорания.

#### **Физико-химические и токсические свойства ароматических и гетероциклических углеводородов**

Ароматические соединения. Общая характеристика и номенклатура. Физико-химические и токсические свойства.

Гетероциклические соединения. Фуран. Тиофен. Пиррол. Пирдин. Полициклические ароматические углеводороды на окружающей среде.

Диоксины. Физико-химические и токсические свойства. Полихлорированные дифенилы.

#### **Физико-химические и токсические свойства производных углеводов**

Галогенпроизводные углеводов. Классификация и номенклатура. Физико-химические и токсические свойства соединений. Пестициды. Хлорорганические пестициды. Применение и проблемы экологии.

Кислородсодержащие органические соединения: спирты, простые эфиры, фенолы. Кислотно-основные свойства спиртов и фенолов. Окисление первичных и вторичных спиртов. Многоатомные спирты: этиленгликоль, глицерин. Токсические свойства и применение.

Кислородсодержащие органические соединения: карбонильные соединения, карбоновые кислоты и их производные. Физико-химические и токсические свойства. Карбоновые кислоты и их производные. Кислотность карбоновых кислот.

#### **Тематика управляемой самостоятельной работы студентов**

1. Ароматические соединения ряда бензола и их свойства.
2. Простые эфиры и их свойства.

#### **Тема 2.1. Органические вещества в сельском хозяйстве. Топливные материалы на основе углеводородов**

##### **План:**

1. Применение органических соединений в сельском хозяйстве:
  - органические удобрения;
  - консерванты;
  - фумиганты.
2. Углеводороды. Основы классификации.
3. Физико-химические и токсические свойства предельных и непредельных углеводородов:
  - алканы;

- алкены;
- алкины;
- алкадиены.

4. Углеводороды как основа органического топлива и проблема загрязнения окружающей среды продуктами сгорания углеводородов.

#### **Вопросы для самоконтроля:**

1. Где применяются органические соединения в сельском хозяйстве?
2. Дайте определение органическим удобрениям.
3. Какие положительные эффекты наблюдаются при применении органических удобрений?
4. Какие виды органических удобрений применяются в сельском хозяйстве?
5. Что такое сидераты?
6. Какие органические удобрения называют комплексными?
7. Каковы негативные последствия применения органических соединений в сельском хозяйстве?
8. Для чего применяются консерванты?
9. Сформулируйте понятие фумигизации.
10. Что такое фумиганты?
11. Охарактеризуйте токсические свойства углеводородов.
12. Что такое парниковый газ?
13. Какие токсические соединения выделяются при сгорании углеводородных топлив?
14. Что такое «кислотные дожди»?

#### **Научно-теоретический материал**

##### **Применение органических соединений в сельском хозяйстве**

Органические соединения находят применение во всех сферах деятельности человека. Довольно широко их использование и в сельском хозяйстве, где применяются вещества, способные повысить урожаи сельскохозяйственных культур, увеличить продуктивность животноводства, улучшить качество и продлить сроки хранения сельскохозяйственной продукции. К ним можно отнести органические удобрения, полимерные материалы, стимуляторы роста,

средства защиты растений, антибиотики, витамины, аминокислоты, ветеринарные препараты и многие другие органические соединения.

##### **Органические удобрения**

*Органические удобрения* – это вещества, содержащие компоненты питания растений преимущественно в форме органических соединений растительного и животного происхождения. Они содержат азот, фосфор, калий, кальций и другие элементы питания растений. Вносимые на поля органические удобрения не только обогащают почву элементами питания, но и повышают в ней содержание гумуса, который после разложения микроорганизмами обеспечивает растения многими необходимыми веществами. При этом в приземный слой атмосферы выделяется углекислый газ (диоксид углерода) необходимый для фотосинтеза растений. Кроме того, органические удобрения значительно улучшают физические свойства почвы, увеличивают ее воздухо- и влагопроницаемость. Кроме того, они благотворно влияют на водное и воздушное питание растений, способствуют развитию почвенных бактерий и микроорганизмов, которые живут в симбиозе с корнями растений и помогают им получить доступные питательные элементы, значительно улучшают физические свойства почвы за счет увеличения ее воздухо- и влагопроницаемости. Положительный эффект органических удобрений значительно повышается, если их применять в виде мелкодисперсного порошка. К ним в первую очередь относятся навоз и различные продукты переработки веществ растительного и животного происхождения (торф, жмых, рыбная и кровяная мука, птичий помет, фекалии, компост, перегной, ил (сапропель), бытовые и промышленные отходы, отбросы различных пищевых производств и другие материалы).

*Навоз.* Важнейшим органическим удобрением является навоз. В навозе в среднем содержится 0,5 % связанного в химические соединения азота, 0,25 % фосфора и 0,6 % калия. Кроме азота, фосфора и калия навоз содержит все элементы, включая микроэлементы, необходимые для жизни растений. При выкармливании (выращивании) свиней используют много концентратов, поэтому свиной навоз отличается высоким содержанием азота, а в рационе жвачных животных присутствуют грубые корма — в их навозе больше калия. Свиной навоз формирует кислую среду, поэтому при его использовании в почву надо добавлять известь.

Ценным и быстродействующим средством является навозная жижа. Она содержит до 0,8 % азота и до 1 % калия, но сравнительно небольшое количество фосфора. Ее применяют для подкормки растений в весенне-летний сезон и для приготовления компостов. Компосты – смеси двух или нескольких органических удобрений. Для их приготовления используют главным образом торф. В результате получают торфо-навозные, торфо-жижевые, торфо-фекальные, торфо-фосфоритные и другие компосты.

**Торф.** В торфе содержится немного доступных для растений питательных элементов, но зато он увеличивает содержание гумуса и улучшает структуру почвы. Темный цвет торфа способствует поглощению тепла и быстрому прогреву почвы. Он обладает кислотностью, поэтому его внесение в почву должно сопровождаться ее известкованием.

**Птичий помет.** Концентрированным и весьма эффективным удобрением является птичий помет. Он содержит в среднем 6 % азота, 4,3 % калия и 2,6 % фосфора. Для уменьшения потерь питательных веществ птичий помет хранят в смеси с торфом.

**Комплексные органические удобрения** – сложные удобрения, состоящие из органических веществ и химически или адсорбционно связанных с ними минеральных соединений. Комплексные органические удобрения получают методом биоферментации смеси помета или навоза с органическими материалами, содержащими целлюлозу (торф, опилки, солома). Биоферментация – окисление органических веществ с использованием атомарного кислорода. В этом процессе микробиологическая среда осуществляет переход трудно усваиваемых растениями форм питательных веществ помета или навоза в легко усваиваемые формы образуемого органического комплексного удобрения.

**Сидераты** – органическое удобрение представляет собой запашанную в почву для улучшения ее структуры, обогащения азотом и угнетения роста сорняков высокостебельную растительную массу одно- или многолетних бобовых растений (ярового гороха, яровой вики, кормовых бобов, люпина, сераделлы, фацелии, гречихи, подсолнечника и других). По своему действию сидераты почти равноценны свежему навозу. Питательные элементы, содержащиеся в растительной массе сидератов, попадая в почву и постепенно разлагаясь, переходят в форму доступную для последующего усвоения

культурами, а органическое сидеральное вещество способствует улучшению почвенной структуры. Для этой цели используют главным образом бобовые растения, которые способны связывать в химические соединения молекулярный азот воздуха. Давно установлено, что на корневой системе бобовых растений размножаются клубеньковые бактерии, которые обладают способностью переводить молекулярный азот в химические соединения. В процессе своей жизнедеятельности клубеньковые бактерии обогащают почву соединениями азота. Кроме того, некоторые бобовые растения имеют корневую систему, уходящую глубоко в землю, благодаря чему они переносят в пахотный слой извлеченные из глубоких слоев почвы питательные вещества и таким путем также способствуют повышению урожайности. Некоторые сидеральные культуры (люпин, гречиха, горчица) увеличивают растворимость и доступность для растений малоподвижных почвенных фосфатов, а люпин – труднодоступных форм калия.

### **Консерванты**

Для создания прочной кормовой базы важно не только увеличить заготовку кормов, но и улучшить их качество, снизить потери при уборке и хранении. Наиболее прогрессивная форма заготовки зеленых кормов – химическое консервирование, обеспечивающее хорошую сохранность питательных веществ, подавляющее развитие гнилостных и молочнокислых бактерий, предотвращающее нежелательные ферментативные процессы. Добавки органических кислот при силосовании трав, кукурузы, подсолнечника и бобово-злаковых смесей повышают качество корма и значительно сокращают потери питательных веществ. Для повышения содержания усвояемого протеина в рационах скота и птицы используют кормовые дрожжи, белки микробного происхождения, мочевины и другие вещества на ее основе. Недостаток протеина в рационе животных можно восполнить, используя мочевины ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) и другие аммонийные соли органических кислот, которые безопасны в экологическом отношении. Добавка к кормам сельскохозяйственных животных мочевины позволяет экономить от 20 до 35 % кормового белка. При составлении пищевых рационов для откорма животных в настоящее время экологически более обоснованно вводить в растительную пищу незаменимые аминокислоты, которые получают

ферментативным или полным синтезом. Так добавкой 0,4 % лизина  $(\text{CH}_2(\text{NH}_2)(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH})$  к пшеничной муке можно повысить ее биологическую ценность более чем на 50 %. В птицеводстве и свиноводстве в качестве источника белка выбрана соевая мука, обогащенная метионином  $(\text{CH}_3(\text{S})(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH})$ . Применение витаминов и стимуляторов роста обеспечивает увеличение суточных привесов крупного рогатого скота, свиней, овец и цыплят. Чаще всего биологически активные вещества используются в виде так называемых премиксов – смеси микроэлементов, витаминов, ферментных препаратов, антибиотиков.

### **Фумиганты**

Одной из наиболее острых проблем в сельском хозяйстве является проблема хранения продуктов, кормов, добавок, препаратов и т. п. Помещения, обычно используемые в этих целях – подвалы, склады, овощехранилища и т. п. – как правило, имеют недостаточную вентиляцию, что является причиной возникновения сырости и появления различных паразитов – грибков, бактерий, насекомых, клещей, грызунов и т. п. Это неизбежно приводит к порче хранящейся продукции. Одним из наиболее действенных способов устранения этой проблемы является фумигизация (от лат. *fumigare* – окуривать, дымить) – процесс уничтожения вредителей и возбудителей болезней путем отравления их ядовитыми парами или газами (фумигантами). Фумиганты представляют собой химические вещества (обычно синтетические инсектициды с длительным остаточным действием), будучи нетоксичными для теплокровных (людей и домашних животных), являются сильными инсектицидами. Для фумигации применяются фосфин  $\text{PH}_3$ , бромистый метил  $\text{CH}_3\text{Br}$ , хлорпикрин  $\text{Cl}_3\text{CNO}_2$ , дихлорэтан  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  и различные смеси ( $\text{CS}_2$  и  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SO}_2$  и формалин) и др.

Многолетняя практика применения органических соединений показала, что возможности человека в интенсификации сельского хозяйства действительно велики. Однако чрезмерное и неправильное использование удобрений и других химических препаратов в сельском хозяйстве дает также значительный негативный экологический эффект. Возникновение серьезных проблем: избыточное содержание нитритов и нитратов в сельскохозяйственной продукции; необходимость выращивания экологически чистых плодов

и овощей; загрязнение водоемов, морей и океанов вымываемыми удобрениями; включение ядохимикатов, применяемых в сельском хозяйстве, в круговорот веществ – вот та цена, которую платит человечество в обмен за достижение высоких урожаев при использовании удобрений и пестицидов в сельском хозяйстве.

### **Углеводы. Основы классификации**

*Органическая химия* – это химия углеводов и их производных. *Углеводы* – органические соединения, состоящие исключительно из атомов углерода и водорода. Они считаются базовыми соединениями органической химии, все остальные органические соединения рассматривают как их производные. Атомы углерода обладают замечательной способностью связываться друг с другом, образуя открытые (линейно или разветвлено построенные) углеводные цепи либо циклические структуры. Именно поэтому углеводы являются структурной основой огромного многообразия органических соединений различных классов, отличающихся друг от друга наличием особой группировки (функциональная группа), придающей этим соединениям характерные свойства.

Органические соединения классифицируют по двум основным признакам: строению углеродного скелета и функциональным группам. *Функциональная группа* – это атом или группа атомов, определяющая класс соединения и его химические свойства. К функциональным группам можно отнести также кратные (двойные или тройные связи).

По строению углеродного скелета различают ациклические и циклические соединения. Ациклические – это органические соединения с открытой цепью атомов углерода (алифатические или жирные соединения) и их производные, не содержащие в молекулах циклов. Циклические соединения содержат замкнутую цепь атомов, которые подразделяются на карбоциклические и гетероциклические. Карбоциклические (могут иметь различное число атомов углерода в цикле) и в свою очередь делятся на алициклические и ароматические. К алициклическим относятся все карбоциклические соединения, кроме ароматических. Ароматические соединения (арены) – большая группа карбоциклических соединений, содержащих особую ненасыщенную циклическую группировку (бензольное кольцо) и характеризующихся особым набором

химических свойств. К ароматическим соединениям относят также полициклические соединения, построенные из конденсированных бензольных колец и их замещенные производные. Гетероциклические соединения – особая группа циклических соединений, содержащая в циклах наряду с атомами углерода один или несколько гетероатомов (O, N, S и др.). Углеводороды, в которых все углеродные связи являются одинарными, получили название насыщенных (предельных). Если в углеродном скелете имеется хотя бы одна кратная связь, то углеводороды относят к ненасыщенным (непредельным). Таким образом, алициклические и ациклические углеводороды делятся на предельные (алканы) и непредельные (алкены, алкины, алкадиены и др.).

### Физико-химические свойства углеводородов

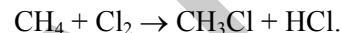
**Алканы** (предельные углеводороды) – органические ациклические соединения, состоящие из атомов углерода и водорода и имеющие в молекулах только одинарные углерод-углеродные связи ( $\sigma$ -связи). Все атомы углерода в алканах находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. Предельные углеводороды образуют гомологический ряд общей формулы  $C_nH_{2n+2}$ . Родоначальником этого ряда является метан ( $CH_4$ ) – простейший алкан.

Алканы представляют собой бесцветные вещества, в обычных условиях газообразные ( $CH_4 \dots C_4H_{10}$ ) или жидкие ( $C_5H_{12} \dots C_{15}H_{32}$ ). Алканы с большим числом углеродных атомов ( $n > 15$ ) – твердые вещества (парафины). Жидкие и твердые алканы намного легче воды. Высокая прочность C–C и C–H-связей в алканах обуславливает их высокую химическую инертность, а низкая полярность и поляризуемость – склонность к гомолитическим реакциям. По этим причинам большинство реакций алканов имеет радикальный характер, а для их осуществления требуется внешнее энергетическое воздействие (например, температура, фотолиз, катализ). Одной из характерных реакций для алканов является реакция галогенирования: алканы активно взаимодействуют с фтором, реакция с хлором происходит при освещении и/или нагревании, взаимодействие с бромом осуществляют при совместном освещении и нагревании. Реакции галогенирования протекают по цепному многостадийному радикальному механизму, конечное уравнение которых имеет вид:

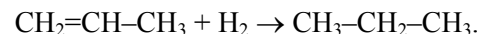


(R-углеводородный радикал, Hal – атом галогена).

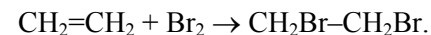
Примером этого типа реакций является хлорирование метана:



**Алкены** (олефины) – углеводороды, в молекулах которых содержится одна двойная углерод-углеродная связь  $>C=C<$  между двумя атомами углерода, находящихся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, а все остальные атомы углерода находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации (связаны одинарными связями). Алкены образуют гомологический ряд соединений общей формулы  $C_nH_{2n}$ . Алкены с  $C_2 \dots C_4$  – газы, следующие за ними члены гомологического ряда – бесцветные жидкости или кристаллические вещества. Химические свойства алкенов определяются рядом факторов: относительно слабой  $\pi$ -связью, ее поляризуемостью, электронодонорными свойствами. Поэтому характерными реакциями алкенов являются реакции присоединения, среди которых наиболее распространенными являются реакции электрофильного присоединения, а также реакции замещения, в которых замещению подвергаются атомы и группы при  $\alpha$ -углеродном атоме по отношению к двойной связи. Реакции гидрирования алкенов являются иллюстрацией ненасыщенного характера алкенов в силу отмеченной выше слабости  $\pi$ -связи, т. е. когда присоединение водорода происходит по двойной углерод-углеродной связи. Последняя легко разрывается под действием гидрирующего агента и по освобождающимся валентностям присоединяются атомы водорода:



Алкены легко реагируют в обычных условиях с растворами  $Cl_2$  или  $Br_2$  (реакции галогенирования) в инертном растворителе (например,  $CCl_4$ ) согласно стехиометрическому уравнению:



**Алкадиены** – это ненасыщенные углеводороды, содержащие в цепи две двойные связи. Общая формула диенов  $C_nH_{2n-2}$ .

По взаимному расположению двойных связей диены классифицируют на три типа

- диены с кумулированными связями – двойные связи примыкают к одному атому углерода (1,2 – диены):

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$  пропadiен, аллен

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$  1,2-бутадиен, метилаллен

• диены с сопряженными связями – двойные связи разделены одной одинарной связью:

$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$  1,3-бутадиен, дивинил

• диены с изолированными связями – двойные связи разделены одним и более  $sp^3$ -гибридными атомами углерода:

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  1,4-пентадиен

1,2 – Алкадиены (аллены)

В молекуле аллена два крайних атома углерода находятся в  $sp^2$ -гибридизации, а средний углерод – в  $sp$ -гибридизации. Связи  $\pi$ -располагаются в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Плоскости, в которых располагаются две пары водородных атомов, также взаимно перпендикулярны.

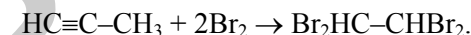
Аллены – бесцветные газы ( $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$ ) или бесцветные жидкости со слабым запахом. Они проявляют химическую активность в реакциях присоединения и полимеризации. По активности они даже превосходят алкены из-за наличия двух соседних связей  $\text{C}=\text{C}$ .

1,3 – Алкадиены (сопряженные диены)

В молекуле дивинила все атомы углерода находятся в  $sp^2$ -гибридизации: три  $sp^2$ -гибридные орбитали каждого атома углерода лежат в одной плоскости под углом  $120^\circ$ . Негибридные  $p$ -орбитали каждого атома углерода перпендикулярны плоскости  $\sigma$ -связи и параллельны друг другу, что способствует их взаимному перекрыванию и образованию единого  $\pi$ -электронного облака.

Алкины – углеводороды ациклического ряда, содержащие в своей структуре одну тройную связь между двумя атомами углерода, находящихся в состоянии  $sp$ -гибридизации. Алкины образуют гомологический ряд соединений общей формулы  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ . Первый член гомологического ряда – этин или ацетилен ( $\text{CH}\equiv\text{CH}$ ). Алкины представляют собой бесцветные газы ( $\text{C}_2\text{H}_2 \dots \text{C}_4\text{H}_6$ ) или жидкости ( $\text{C}_5\text{H}_8 \dots \text{C}_{16}\text{H}_{30}$ ). Начиная с  $\text{C}_{17}$ , алкины являются твердыми веществами. Тройная связь представляет собой одну  $\sigma$ -связь  $\text{C}-\text{C}$  и две  $\pi$ -связи. При переходе от двойной к тройной связи средняя энергия  $\pi$ -связи снижается. Это означает, что тройная связь менее стабильна, чем двойная. Поэтому ацетилен является неустойчивым соединением и способен к спонтанному распаду на элементы. Молекула

ацетилена имеет линейное строение, что обусловлено состоянием  $sp$ -гибридизации атомов углерода. Тройная связь в алкинах характеризуется более высокой поляризуемостью, чем в алкенах. Высокая степень ненасыщенности алкинов обуславливает их склонность к реакциям присоединения. В реакциях электрофильного присоединения алкины менее реакционноспособны по сравнению с алкенами, несмотря на то что энергия  $\pi$ -связей у последних выше. Алкины, подобно алкенам, участвуют в реакциях галогенирования. Отличие состоит лишь в том, что алкин может присоединить две молекулы галогена, а алкен – только одну:



Реакции присоединения галогенов к алкинам как и другие реакции электрофильного присоединения, происходят медленнее, чем реакции присоединения галогенов к алкенам. Углеводороды практически нерастворимы в воде. Следует также отметить, что пары углеводородов образуют взрывчатые смеси с воздухом при комнатной температуре.

### Токсические свойства углеводородов

Алканы. Все предельные углеводороды и их смеси относятся к категории малоопасных веществ. Исключение составляют сырая нефть и соляровое масло, которые относятся к классу умеренно опасных веществ из-за присутствия в них более токсичных углеводородов и их производных (ароматические, сернистые и другие соединения). Метан и этан являются фармакологически «инертными» и принадлежат к группе, получившей название «простых удушяющих газов». Присутствие этих газов в высоких концентрациях во вдыхаемом воздухе не вызывает общего отравления. Если концентрация их достаточно высока, то в результате их вдыхания разовьется гипоксия (кислородное голодание) или асфиксия (удушье). Токсическое действие паров алканов при их высокой концентрации проявляется в ощущении удушья, недостатка воздуха, головокружения, вплоть до потери сознания. Особенно страдают люди с пониженным артериальным давлением (гипотонией). Углеводороды с молекулярной массой выше, чем у этана, фармакологически могут быть объединены в большой класс, известный

как депрессанты центральной нервной системы. Пары этих углеводородов оказывают слабое раздражающее действие на слизистые оболочки. Сила воздействия увеличивается от пентана к октану. В общем случае токсичность алканов растет по мере увеличения количества атомов углерода в молекуле. Кроме того, алканы с неразветвленной цепью более токсичны, чем разветвленные изомеры. Жидкие парафины растворяют жир и поэтому являются, в первую очередь, раздражителями для кожи. Неоднократный или длительный контакт с кожей вызывает ее сухость и обезжиривание, в результате чего может развиваться раздражение или дерматит. Непосредственный контакт жидких углеводородов с легочной тканью (аспирация) приводит к химической пневмонии, отеку легких и легочным кровотечениям. Смеси алканов оказывают токсическое и наркотическое воздействие. Гексан в три раза токсичнее пентана и обладает нейротоксичностью и поэтому отравление гексаном может происходить как на производстве, так и в быту. Он содержится в следующих продуктах нефтепереработки: петролейный эфир, бензин, лигроин, топливо для реактивной авиации, а также в растворителях для клеев, обезжиривающих составов, удаляющих смазку жидкостей. Поэтому алканы могут создавать высокие концентрации паров в производственных помещениях. Профессиональное отравление гексаном может происходить также из-за вдыхания бензиновых паров на складах горючего или в автомастерских. Хроническая интоксикация гексаном или смесями, содержащими гексан, может вызвать полиневропатию. Признаки поражения центральной нервной системы (нарушения зрения или памяти), наблюдавшиеся при тяжелом отравлении гексаном, связаны с дегенерацией зрительных клеток. Из-за токсичности гексана в настоящее время его во многих областях заменили гептаном. Высшие алканы практически не представляют опасности для человека. Кожа при контакте с ними не испытывает вредных воздействий. Более того, расплавленный парафин используют в качестве лечебного средства при заболевании суставов («парафиновые ванны»). Экологическая опасность чистых алканов для водоемов невелика из-за их чрезвычайно малой растворимости в воде. Однако сброс значительных количеств алканов в воду все же представляет определенную опасность. Это объясняется тем, что ухудшаются органолеп-

тические показатели воды (вкус, запах), а образующаяся на поверхности воды пленка препятствует растворению в ней кислорода воздуха, необходимого как для дыхания живых организмов водоема, так и для окисления растворенных в воде органических соединений. В настоящее время на основе активированного угля разработаны специальные сорбенты, способные довольно быстро устранять пленку нефтепродуктов.

Бутан представляет собой бесцветный и легковоспламеняемый газ. Вдыхание бутана может вызвать сердечную недостаточность и смерть от удушья. Пропан – это бесцветный газ, который слабо растворяется в воде. Пропан считается одним из самых ядовитых газов. Смесь изобутана (R-600a) и чистого пропана (R-290a) не наносит вред озоновому слою и имеет низкий показатель парникового потенциала. Данную смесь широко применяют в качестве хладагента. Пропан широко используется как топливо для различных нужд. Используется пропан для производства растворителей и в пищевой промышленности (в качестве пропеллента, добавки E944).

*Алкены* токсичны для человека и животных веществ. Их действие сказывается не сразу, а через некоторое время. Их возбуждающее действие усиливается с ростом углеродной цепи. Высшие алкены (гексен, гептен) наряду с возбуждающим обладают и судорожным действием; слабо раздражают дыхательные пути. Алкены, имеющие разветвленную углеродную цепь, обладают более слабым действием.

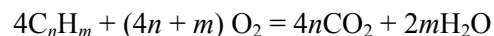
*Алкадиены.* В газообразном и парообразном состоянии алкадиены раздражают слизистые оболочки гораздо сильнее, чем алкены и алканы. При высокой концентрации в воздухе дивинила (бутадиена-1,3) ощущается головокружение, общая слабость, наблюдается бледность кожных покровов, частый пульс (тахикардия). Возможна рвота. В более тяжелых случаях – потеря сознания. Аналогично действие изопрена (2-метилбутадиена-1,3).

*Алкины* проявляют токсическое действие, которое также усиливается с увеличением числа углеродных атомов. Средние члены гомологического ряда алкинов оказывают заметное судорожное действие. Например, ацетилен в смеси с воздухом он вызывает удушье вследствие уменьшения содержания кислорода во вдыхаемом воздухе. При значительной концентрации ацетилена возможна потеря сознания и паралич дыхания.

### Углеводороды как основа органического топлива и проблема загрязнения окружающей среды продуктами сгорания углеводородов

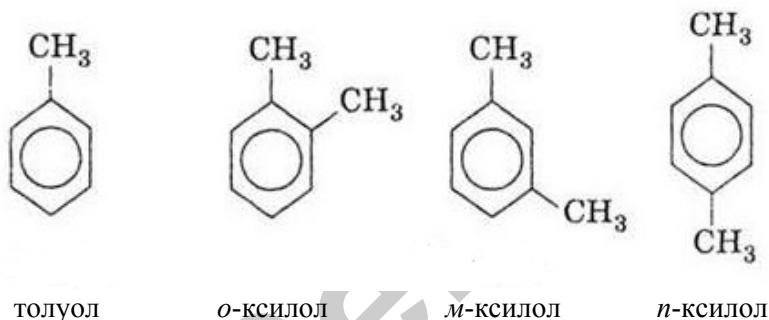
Человечество ежегодно потребляет около 7,5 млрд т углеводородов, основными источниками которых служат нефть и уголь (примерно в равных количествах), вдвое меньше используется природный газ. Более 90 % углеводородов, которые добываются, используются в качестве топлива: сжигаются в печах тепловых электростанций, в двигателях внутреннего сгорания, для обогрева помещений и др.

Обобщенное уравнение реакции горения углеводородов записывается так:



Важнейшая характеристика этой реакции с потребительской точки зрения – тепловой эффект, ради которого она и проводится. Углеводородные топлива оцениваются по их теплотворной способности, то есть по количеству теплоты, которая выделяется во время сгорания 1 кг топлива.

Основная доля добываемой нефти (80–90 %) перерабатывается на различные виды топлива и смазочные материалы; около 8 % расходуется на нужды органического синтеза. В состав нефти входит более 150 различных углеводородов, среди которых примерно половину составляют алканы, а вторую половину – арены. Основная доля алканов представлена углеводородами в ряду от гексана  $C_6H_{12}$  до декана  $C_{10}H_{22}$ . Важнейшие арены: бензол и его производные, толуол и ксилол (все три его изомера). Структуры важнейших аренов представлены ниже:



Соединения, которые образуют органическую массу угля, являются высокомолекулярными структурами различного состава. Общепринятое представление об угле, как о почти чистом углероде, очень относительно.

Только природный газ состоит практически из углеводородов, главным образом из метана ( $CH_4$ ), который по содержанию составляет от 70 до 98 %. В состав природного газа могут входить более тяжелые углеводородные гомологи метана: этан ( $C_2H_6$ ), пропан ( $C_3H_8$ ), бутан ( $C_4H_{10}$ ), а также некоторые газы, не являющиеся углеводородами: водород ( $H_2$ ), сероводород ( $H_2S$ ), диоксид углерода ( $CO_2$ ), азот ( $N_2$ ), гелий (He) и другие инертные газы.

Чистый природный газ не имеет цвета и запаха. Для облегчения возможности определения утечки газа в него в небольшом количестве добавляют одоранты – вещества, имеющие резкий неприятный запах (гнилой капусты, прелого сена, тухлых яиц). Чаще всего в качестве одорантов применяются тиолы (меркаптаны), например, этилмеркаптан ( $C_2H_5SH$ ) (16 г жидкого этилмеркаптана на 1000 м<sup>3</sup> природного газа). В экологическом отношении природный газ является самым чистым видом органического топлива. При его сгорании образуется значительно меньшее количество вредных веществ по сравнению с другими видами топлива. Однако сжигание огромного количества различных видов топлива, в том числе природного газа, за последние полвека привело к увеличению содержания углекислого газа в атмосфере, который является парниковым газом. Поэтому увеличение концентрации техногенного углекислого газа в атмосфере является одной из главных причин наблюдающегося потепления климата. В связи с этим в 1997 году был подписан Киотский протокол, содержащий обязательства стран по снижению или ограничению выбросов вредных парниковых газов.

Добыча, транспортировка, переработка и использование углеводородного сырья неразрывно связаны с проблемой охраны окружающей среды. Серьезную угрозу для гидросферы таит в себе все возрастающее загрязнение Мирового океана нефтью. По имеющимся данным, в Мировой океан попадает около 1 % транспортируемой нефти. Нефть и нефтепродукты попадают в моря и океаны с балластными и промывными водами судов, во время катастроф с танкерами, при авариях на морских нефтяных промыслах.

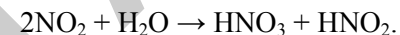
Вещества, выделяющиеся при сгорании различных топлив и впоследствии загрязняющие окружающую среду, принято разделять на следующие группы:

- продукты неполного сгорания топлив;
- оксиды азота, образование которых связано преимущественно с реакциями окисления атмосферного азота атмосферным кислородом при высоких температурах, являющихся следствием процессов сгорания топлив;
- вещества, образование и выброс которых предопределен содержанием в топливе в виде соединений таких элементов, как сера, тяжелые металлы и прочие, входящие в состав минеральных примесей (золы топлива).

Среди продуктов неполного сгорания могут быть твердые частицы, состоящие почти полностью из углерода (сажа).

В результате переработки и использования горючих полезных ископаемых атмосфера загрязняется, кроме  $\text{CO}_2$ , такими вредными веществами, как  $\text{CO}$  (очень ядовитый газ без цвета, запаха и вкуса),  $\text{SO}_2$  (бесцветный газ с резким запахом),  $\text{CH}_4$  и другие углеводороды. Все эти вещества вызывают фотохимический смог, кислотные дожди и т. д. Фотохимический смог образуется в результате реакций, происходящих под воздействием солнечного света. При этом, помимо имеющихся в воздухе загрязнителей, дополнительно образуются окислы азота и озон. Озон реагирует с углеводородами, которые выделяются в воздух от неполного сгорания топлива. В результате образуются соединения, опасные для здоровья людей и вредны для окружающей среды. К кислотным дождям относят все виды метеорологических осадков: дождь, снег, град, туман, дождь со снегом, кислотность которых выше нормальной. Мерой кислотности является значение  $pH$  (водородный показатель). Нормальное  $pH$  в чистых дождях – 5,6. Кислотный дождь образуется в результате реакции между водой и такими загрязняющими веществами, как диоксид серы ( $\text{SO}_2$ ) и различными оксидами азота. Эти вещества выбрасываются в атмосферу автомобильным транспортом, в результате деятельности металлургических предприятий и электростанций, а также при сжигании угля и древесины. Вступая в реакцию с водой атмосферы, они превращаются в растворы кислот: серной, сернистой, азотистой и азотной. Затем, вместе со снегом или дождем, они выпадают на землю. При сжигании топлива

образуются твердые микрочастицы сульфатов металлов (в основном при сжигании угля), легко растворимые в воде, осаждаются на почву и растения, придавая кислотную среду росе. Аэрозоли серной и сернистой кислот составляют около 2/3 кислотных осадков, остальное приходится на долю аэрозолей азотной и азотистой кислот, образующихся при взаимодействии диоксида азота с водяным паром атмосферы:



В водных экосистемах кислотные осадки вызывают гибель всех водных обитателей. Подкисление воды водоемов серьезно влияет и на сухопутных животных, потому что много зверей и птиц входят в состав пищевых цепей, начинающихся в водных экосистемах. Вместе с гибелью озер, рек, морей становится очевидной и деградация лесов. Кислоты нарушают защитный восковой покров листьев, делая растения более уязвимыми для насекомых и других патогенных микроорганизмов. Во время засухи через поврежденные листья испаряется больше влаги. Если разрушается лесная экосистема, ухудшение запасов воды становятся катастрофическими. Подкисление почвы кислотными (азотнокислыми) дождями стимулирует развитие лесных вредителей. В результате окисления в почве происходит растворение питательных веществ, эти вещества выносятся дождями в грунтовые воды. Под действием кислот из горных пород и минералов высвобождается алюминий, ртуть и свинец, которые затем попадают в поверхностные и грунтовые воды. Алюминий способен вызывать болезнь Альцгеймера, разновидность преждевременного старения. Тяжелые металлы, находящиеся в природных водах, негативно влияют на почки, печень, центральную нервную систему, вызывая различные онкологические заболевания. Вдыхание влажного воздуха, содержащего диоксид серы, опасно для людей, страдающих сердечно-сосудистыми и легочными заболеваниями, в тяжелых случаях может возникнуть отек легких. Кислотные дожди разъедают изделия из металлов, краски, синтетические соединения, разрушают архитектурные памятники. Проблема экологической безопасности при эксплуатации двигателей внутреннего сгорания требует разработки экологически чистых углеводородных моторных топлив. Выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания являются источником таких органиче-

ских токсикантов, как фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, хризен, дибензперилен и других, обладающих сильной канцерогенной активностью, а также раздражающих кожу и слизистые оболочки дыхательных путей. Анализ механизмов химических реакций проходящих внутри двигателя при сгорании топлива показал, что основной причиной образования органических токсикантов является неполное сгорание топлива. В процессе сгорания топлива, металлы, из которых состоит сплав двигателя, являются катализаторами многих химических процессов, приводящих к образованию сажи, поликонденсированных ароматических соединений и их производных. XXI век характеризуется возрастающими потребностями производства и транспорта в энергии, большую часть которой покрывает углеводородное топливо. Это, в свою очередь, увеличивает количество продуктов его сгорания, выбрасываемых в атмосферу. Многолетние наблюдения показали, что количество выбрасываемых в атмосферу химических продуктов сгорания топлива удваивается каждые 12–14 лет, в связи с чем проблема загрязнения атмосферы продуктами сгорания топлива относится к одной из глобальных проблем современности.

## Тема 2.2. Физико-химические и токсические свойства ароматических и гетероциклических углеводов

### План:

1. Ароматические соединения. Общая характеристика и номенклатура. Физико-химические и токсические свойства.
2. Гетероциклические соединения. Фуран. Тиофен. Пиррол. Пиридин.
3. Полициклические ароматические углеводороды в окружающей среде.
4. Диоксины. Физико-химические и токсические свойства.
5. Полихлорированные дифенилы.

### Вопросы для самоконтроля:

1. Какие соединения называются ароматическими?
2. Какие соединения называются полициклическими аренами?
3. Охарактеризуйте физико-химические свойства ароматических углеводов.

4. Чем опасны арены и где их применяют?
5. Какие соединения называются гетероароматическими?
6. Перечислите основных представителей гетероциклических соединений.
7. Запишите формулы нескольких полициклических ароматических углеводов (ПАУ) и назовите их.
8. Какими токсическими свойствами обладают ПАУ?
9. Сформулируйте понятие мутагенов.
10. Какие источники поступления ПАУ в окружающую среду существуют?
11. Что такое диоксины?
12. Какими токсическими свойствами обладают диоксины?
13. Какие соединения называются полихлорированными дифенилами (ПХДФ)?
14. Приведите структуру ПХДФ.
15. Какими токсическими свойствами обладают полихлорированные дифенилы?

## Научно-теоретический материал

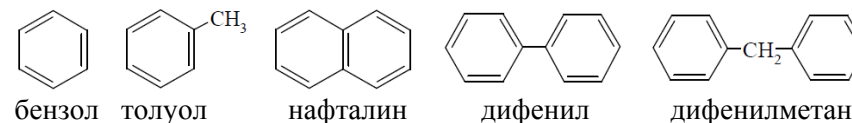
### Ароматические углеводороды.

#### Общая характеристика и номенклатура.

#### Физико-химические и токсические свойства

Ароматические углеводороды – карбоциклические соединения, молекулы которых содержат одно или несколько бензольных колец (конденсированных или разделенных) с замкнутой системой сопряженных  $\pi$ -связей. Среди ароматических углеводов наибольшее значение имеют бензол и его гомологи. Углеводороды бензольного ряда имеют общее название – *арены*.

Ниже приведены структуры некоторых представителей аренов:



По числу бензольных колец в молекуле арены подразделяются:  
– на мооядерные арены – общая формула  $C_nH_{2n-6}$ , где  $n \geq 6$  (бензол  $C_6H_6$  и его гомологи, например, толуол  $C_6H_5CH_3$  и т. п.);

– многоядерные арены, содержащие два или более бензольных колец (конденсированных (например, нафталин) или соединенных  $\sigma$ -связью (например, дифенил)), а также ди- и полиарилалканы (дифенилметан, трифенилметан и т. п.).

**Номенклатура.** Широко используются тривиальные названия (толуол, ксилол, кумол и т. п.). Систематические названия гомологов бензола строят из названия углеводородного радикала (приставка) и слова *бензол* (корень):  $C_6H_5-CH_3$  – метилбензол (*толуол*),  $C_6H_5-C_2H_5$  – этилбензол,  $C_6H_5-CH(CH_3)_2$  – изопропилбензол (*кумол*). Если радикалов два или более, их положение указывается номерами атомов углерода в кольце, с которыми они связаны. Нумерацию кольца проводят так, чтобы номера радикалов были наименьшими.

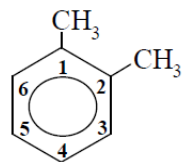
Для дизамещенных бензолов  $R_1-C_6H_4-R_2$  используется также другой способ построения названий, при котором положение заместителей указывают приставками перед тривиальным названием соединения:

*орто-* (*о-*) заместители у соседних атомов углерода кольца, т. е. в положении 1,2-;

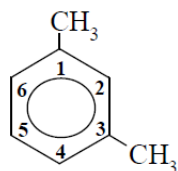
*мета-* (*м-*) заместители через один атом углерода (1,3-);

*пара-* (*п-*) заместители на противоположных сторонах кольца (1,4-).

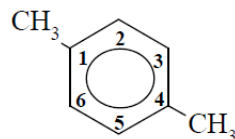
Например:



1,2-диметилбензол  
(*о*-ксилол)



1,3-диметилбензол  
(*м*-ксилол)



1,4-диметилбензол  
(*п*-ксилол)

Арены обозначают символом  $Ar-H$ , где  $Ar$  – одновалентный остаток молекулы арена. Бензол и его производные обозначают символом  $Ph-H$ , где  $Ph$  – это  $C_6H_5$  – одновалентный остаток молекулы бензола (фенил).

Наиболее важными аренами являются: бензол  $C_6H_6$  и его гомологи: толуол  $C_6H_5CH_3$ , ксилолы  $C_6H_4(CH_3)_2$ , дурол (1,2,4,5-тетраметилбензол),

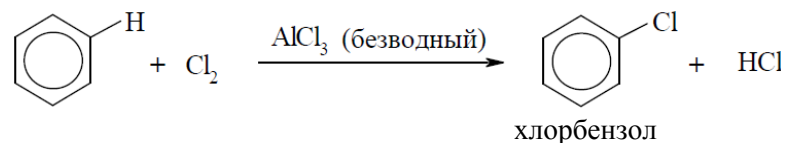
мезитилен (1,3,5-триметилбензол), этилбензол, кумол (изопропилбензол), нафталин  $C_{10}H_8$ , антрацен  $C_{14}H_{10}$  и их производные. Сами ароматические углеводороды – исходное сырье для промышленного получения разных функциональных производных ароматического ряда, а также многих других веществ.

**Физические свойства ароматических углеводородов.** Как правило, моноциклические ароматические соединения – преимущественно жидкости, частью твердые тела с характерным ароматическим запахом. Отличаются от алифатических и алициклических аналогов высокими показателями преломления и поглощения в близкой УФ и видимой области спектра. Ароматические углеводороды легче воды и в ней не растворяются, однако легко растворяются в органических растворителях – спирте, эфире, ацетоне. Бензол и его ближайшие гомологи – бесцветные жидкости со специфическим запахом.

**Химические свойства ароматических углеводородов.** Бензольное ядро обладает повышенной устойчивостью к воздействию высоких температур, сильных окислителей, концентрированных кислот и оснований. В жестких условиях (высокие температуры, УФ-облучение) реализуются лишь некоторые реакции присоединения, причем присоединяются сразу три моля реагента. Бензол может вступать в реакции полимеризации только в присутствии «супер кислот» ( $HF + BF_3$ ,  $HF + SbF_5$ ). Наиболее характерными являются такие реакции, в результате которых сохраняется устойчивая система бензольного кольца, чем и объясняется склонность ароматических углеводородов к реакциям замещения. В отличие от алканов, которые также склонны к реакциям замещения, ароматические углеводороды характеризуются большей подвижностью атомов водорода в ядре, вследствие чего для них эти реакции протекают в значительно более мягких условиях, чем у алканов. В целом для ароматических соединений характерны реакции, как электрофильного (галогенирование, нитрование, сульфирование, алкилирование, ацилирование, др.), так и нуклеофильного замещения (по различным механизмам). Возможны реакции присоединения, окисления (для многоядерных аренов – в весьма жестких условиях и/или с катализаторами).

Ниже, в качестве примера приведена схема реакции *галогенирования*: происходит замещение атома водорода в бензольном кольце

на галоген (хлор) в присутствии кислоты Льюиса ( $\text{AlCl}_3$ ) в качестве катализатора:



*Токсические свойства ароматических углеводородов.* Пары ароматических углеводородов в высоких концентрациях обладают судорожным действием. При остром отравлении наблюдаются головная боль, тошнота, рвота, возбуждение, подобно алкогольному, затем постепенное угнетение, изредка судороги; смерть наступает от остановки дыхания. Для хронических отравлений характерны тяжелые поражения крови и кроветворных органов, сопровождающиеся снижением содержания в крови эритроцитов, лейкоцитов и тромбоцитов, расстройства функции нервной системы, поражения печени и органов внутренней секреции. Наиболее тяжелые хронические отравления вызывает бензол. При действии паров или пыли ароматических углеводородов наблюдается помутнение хрусталика. Раздражающее действие производных бензола на кожу возрастает по мере увеличения числа метильных групп, особенно выражено оно у мезитилена (триметилбензол). Замещение водорода в боковой цепи на галоген (хлор, бром) усиливает раздражающее действие ароматических углеводородов на дыхательные пути и слизистые оболочки глаз. Токсические свойства ароматических amino- и нитросоединений связаны с их способностью превращать оксигемоглобин в метгемоглобин. При работе с ароматическими углеводородами необходимо соблюдать меры защиты, регламентированные санитарными нормами, а также санитарными правилами и инструкциями для отдельных отраслей промышленности. Работы с ароматическими углеводородами следует вести с герметизированной аппаратурой при соблюдении непрерывности процесса и наличии эффективной вентиляции.

*Гигиенические нормативы.* ПДКр.з. бензола –  $5 \text{ мг/м}^3$ , толуола –  $50 \text{ мг/м}^3$ , ксилола –  $50 \text{ мг/м}^3$ , нафталина –  $20 \text{ мг/м}^3$ .

*Применение ароматических углеводородов.* Ароматические углеводороды применяются как растворители, а также как исходные

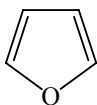
продукты в получении различных синтетических материалов, красителей, физиологически активных веществ, синтетического каучука, лаков, инсектицидов, фармацевтических препаратов и в качестве высокоактивных компонентов моторного топлива и др. Так, бензол – продукт для получения красителей, медикаментов, средств защиты растений и др. Толуол используется как сырье в производстве фармацевтических препаратов, а также в качестве растворителя. Винилбензол (стирол) применяется для получения полимерного материала – полистирола.

### *Гетероциклические соединения*

Гетероциклические соединения по разнообразию биологической активности занимают едва ли не первое место среди других классов органических соединений. В рядах гетероциклических соединений с одним гетероатомом в цикле есть вещества с различными пестицидными свойствами (инсектициды, фунгициды, гербициды, стимуляторы и ингибиторы роста растений, нематоциды, препараты, отпугивающие насекомых и др.). В качестве пестицидов в сельском хозяйстве применяют и некоторые алкалоиды гетероциклического ряда, в частности никотин и анабазин, проявляющие сильные инсектицидные свойства. Гетероциклические соединения играют активную роль в живой природе как многочисленные витамины, антибиотики, алкалоиды, нуклеиновые кислоты, красящие вещества крови и растений (гемин и хлорофилл). Ими являются многие красители, средства защиты растений, ряд лекарственных препаратов. Они также, обладая весьма интересными и полезными свойствами, находят применение во многих областях промышленности при производстве красителей, пестицидов, лекарственных веществ, полимерных и других материалов. Можно без преувеличения считать, что почти вся фармацевтическая химия является химией гетероциклических соединений. Среди веществ, способствующих повышению уровня сельского хозяйства, видное место занимают гетероциклические соединения (ростовые вещества, инсектициды). Различные отрасли химической промышленности заняты производством гетероциклических соединений (например, анилинокрасочная, фармацевтическая).

Среди множества гетероциклических соединений наиболее широкое практическое применение имеют пятичленные и шестичленные гетероциклы, такие как фуран, тиафен, пиррол и пиридин.

**Фуран** представляет собой пятичленный (с двумя двойными связями) углеродный цикл, в котором один атом углерода заменен на атом кислорода:



Он представляет собой бесцветную жидкость с запахом хлороформа, которая при хранении темнеет и смешивается в любых соотношениях с ацетоном, хлороформом, бензолом и другими органическими растворителями. Растворимость в воде 1 г на 100 г воды при 25 °С. Фуран склонен к реакциям присоединения, проявляет слабые кислотные свойства и для него характерны реакции электрофильного замещения. В виде аддукта с малеиновым ангидридом используется как дефолиант для удаления листвы у хлопчатника; для получения тетрагидрофурана, тиафена, пиррола, селенофена и малеинового ангидрида; в качестве растворителя и экстрагента масел и жиров; производные фурана используют как лекарственные средства (фурадонин, фуросемид).

Фуран обладает слабым раздражающим действием. Проникает через неповрежденную кожу, поражает центральную нервную систему, печень, вызывает мутации, опухоли, нарушения репродуктивной функции.

Гигиенические нормативы: ПДКа.в. = 0,5 мг/м<sup>3</sup>.

Полихлордифенилы (ПХДФ) входят в семейство диоксинов – глобальных экотоксикантов, обладающих мощным мутагенным, иммунодепрессивным, канцерогенным, тератогенным и эмбриотоксическим действием. Они слабо расщепляются и накапливаются как в организме человека, так и в биосфере планеты, включая воздух, воду, пищу. Величина летальной дозы для этих веществ достигает 10<sup>-6</sup> г на 1 кг живого веса.

**Тиофен** по своей структуре похож на фуран, но вместо атома кислорода имеет атом серы:



Тиофен представляет собой бесцветную жидкость с запахом бензола, которая нерастворима в воде, но хорошо растворима в углеводородах и других органических растворителях. Он проявляет слабые кислотные свойства. Тиофен обладает выраженными ароматическими свойствами, поэтому у него преобладают реакции электрофильного замещения, в которых он значительно активнее бензола. Тиофен и его гомологи содержатся в продуктах коксования каменного угля и продуктах термического разложения сланцев (в некоторых фракциях до 70 % по массе). Основное сырье для синтеза тиафена и его гомологов – углеводороды нефтяных фракций C<sub>4</sub> и C<sub>5</sub>. Производные тиафена широко распространены в живой природе: грибах и некоторых высших растениях. Биотин (витамин H) – природное вещество, производное тиафена, встречается в яичном белке и в печени, необходим для роста микроорганизмов.

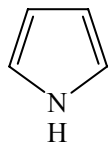
Тиофен является важнейшим полупродуктом промышленной органической химии и исходным сырьем для производства пестицидов, ветеринарных препаратов (2-метилтиофен используется как ускоритель роста шерсти волос у овец и как антисептик), присадок к маслам и топливам. Тиофен используют в качестве основы новых кремнеорганических мономеров для получения поверхностно-активных веществ, применяемых для изготовления огнестойких пенополиуретанов; он является родоначальником стойких низкотемпературных масел для холодильных установок и гидравлических жидкостей. Производные тиафена являются основой лекарственных препаратов (например, антигельминтный препарат – «Комбантрин», модифицированные антибиотики – цефалотин, цефалоридин, противоязвенный препарат – «Квидитен»), различных красителей, пластификаторов, пластмасс, оптических отбеливателей (2,5-тиофендикарбоновая кислота), аналитических реагентов, инсектицидов и мономеров для получения «органических металлов», полупроводниковых материалов и полимеров с высоким коэффициентом преломления. В последние два десятилетия большое внимание уделяется синтезу олигомеров на основе тиафена, используемых в качестве ключевых компонентов в производстве солнечных батарей – перспективного источника возобновляемой энергии.

Тиофен относится к нейротропным ядам. При больших концентрациях тиафена отмечается умеренно выраженный раздражающий

эффект – поражаются слизистые оболочки верхних дыхательных путей и легкие. Жидкий тиофен, попавший на кожу, вызывает увеличение количества поступающей крови к какому-либо участку тела человека, которое выражается в виде явного покраснения кожи и ее шелушением.

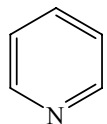
Гигиенические нормативы: ПДКр.з. = 20 мг/м<sup>3</sup>, пары, класс опасности 4. ПДКа.в. = 0,6 мг/м<sup>3</sup>; ПДКв. = 2 мг/л.

**Пиррол** по своей структуре похож на фуран, но вместо атома кислорода имеет группу NH:



Пиррол представляет собой бесцветную жидкость с запахом хлороформа, которая смешивается с растворителями и при хранении темнеет. Растворимость в воде 6 г на 100 г воды при 25<sup>0</sup>С. Пиррол является очень слабой кислотой, поэтому он реагирует с металлами, образуя соли. Его используют для синтеза пирролидина, порфиринов и некоторых лекарственных средств. Он встречается в каменноугольной и костяной смоле (которую получают при сухой перегонке костей). Производные пиррола содержатся в природных пигментах – хлорофилле, гемоглобине. Пиррольные циклы входят в состав протеинов и витамина B<sub>12</sub>. Тетрапирролы с открытой цепью составляют основу желчного пигмента билирубина. Пиррол умеренно токсичен; его пары вызывают стойкое и упорное повышение температуры тела.

**Пиридин** по своей структуре похож на бензол, в котором один атом углерода заменен на атом азота:



Его выделяют главным образом из каменноугольной смолы (содержание около 0,08 %), продуктов сухой перегонки дерева, торфа или кости. Ввиду большой электроотрицательности атома азота, электронная плотность в молекуле смещена в сторону азота,

и пиридин является электронодефицитным гетероциклом. У атома азота есть неподеленная пара электронов, которая обуславливает основные свойства пиридина. Пиридин инертен к электрофильным реагентам и обладает повышенной склонностью к реакциям с нуклеофилами.

Применяется пиридин как растворитель и реагент в синтетической органической химии и в промышленности; как исходное соединение или промежуточное вещество в химической реакции при изготовлении инсектицидов, гербицидов, фунгицидов, красителей, добавок к каучукам, клеев, дезинфицирующих средств; при синтезе фармацевтических препаратов, пищевых отдушек; как денатурирующая добавка к техническому этиловому спирту, антифризам; как вспомогательное вещество в процессе окрашивания тканей и др.; производные пиридина, например 2-метил-5-винилпиридин, применяют в производстве винилпиридиновых каучуков.

Пиридин токсичен, абсорбируется через желудочно-кишечный тракт, кожу и при вдыхании. Клинические симптомы интоксикации включают нарушение деятельности желудочно-кишечного тракта и диарею, боли в животе и тошноту, слабость, головные боли, бессонницу и нервозность. Невысокие концентрации, не вызывающие явных клинических симптомов, могут привести к различной степени поражениям печени. Почки менее чувствительны к пиридину, чем печень. Пиридин и его производные вызывают местное раздражение при контакте с кожей, слизистыми оболочками и роговицей. Вредное воздействие на печень может происходить при уровнях, слишком низких, чтобы вызвать реакцию нервной системы, так что подвергнувшийся его воздействию работник не получает никакого предупредительного сигнала. Более того, хотя запах пиридина легко обнаруживается при низкой концентрации, но на обоняние полагаться нельзя, поскольку быстро наступает обонятельная усталость. При превышении ПДК пары оказывают раздражающее действие, влияя на нервную систему. Жидкий пиридин действует на кожу как раздражающее и фотосенсибилизирующее вещество, вызывает воспаление с сильным жжением, обезжиривание кожи и образование трещин. При попадании пиридина на кожу необходимо смыть его обильной струей воды.

Гигиенические нормативы: ПДКр.з. = 5 мг/м<sup>3</sup>.

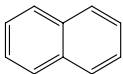
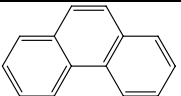
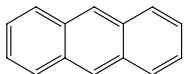
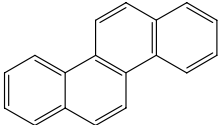
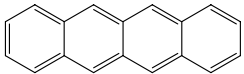
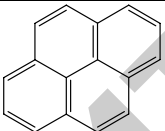
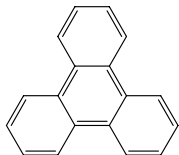
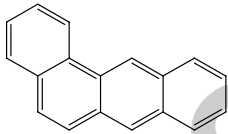
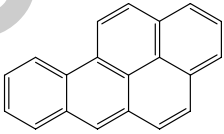
### Полициклические ароматические углеводороды в окружающей среде

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – химические соединения, состоящие из двух и более аннелированных бензольных колец. Имеются тысячи соединений ПАУ, каждое из которых отличается по количеству и расположению ароматических колец, а также позицией заместителей.

Основные представители ПАУ представлены в табл. 14.

Таблица 14

Представители полициклических ароматических углеводородов

| Название вещества | Формула                                                                             | Название вещества | Формула                                                                             |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| нафталин          |    | фенантрен         |    |
| антрацен          |    | хризен            |    |
| тетрацен          |   | пирен             |   |
| трифенилен        |  | коронен           |  |
| бензантрацен      |  | бензпирен         |  |

Поскольку большинство ПАУ с низкой молекулярной массой являются токсичными для бактерий, то они замедляют биологическое разложение, в то время как другие являются канцерогенными. ПАУ встречаются в нефти, каменном угле, отложениях смолы, а также выступают в роли побочных продуктов при сгорании топлива (вне зависимости ископаемое ли это топливо или полученное из биомассы). Как загрязняющий агент они являются опасными для жизнедеятельности, потому что большинство ПАУ было идентифицировано как канцерогенные, мутагенные и тератогенные соединения.

**Канцерогенные свойства.** К канцерогенным веществам обычно относят химические препараты, вызывающие раковые заболевания. Однако доброкачественные опухоли также могут привести к летальному исходу, не перерождаясь в злокачественные; кроме того, они часто предшествуют злокачественным опухолям. Поэтому все вещества, вызывающие опухоли, должны рассматриваться как потенциальные канцерогены. Канцерогенная активность выявлена для многих веществ, имеющих различное химическое строение. Важнейшей группой канцерогенов являются полициклические и ароматические углеводороды, углеводороды, содержащие группировку фенантрена или бензоантрацена (нефть и продукты ее переработки, парафины, мазуты, смолы, продукты сжигания кубовых остатков органического синтеза, стабилизаторы каучуков и резин, относящиеся к нитрозо- и аминосоединениям). Сильными канцерогенными свойствами обладают бензидин, нафтиламины, эпоксидные соединения, асбест.

**Мутагенные свойства.** Мутагены – химические и физические факторы, вызывающие наследственные изменения – мутации. Ими могут быть различные факторы, вызывающие изменения в структуре генов, структуре и количестве хромосом. По природе возникновения мутагены классифицируют на физические, химические и биологические. К химическим соединениям, вызывающим мутации относятся:

- алкилирующие агенты (например, иодацетамид);
- нитропроизводные мочевины – нитрозометилмочевина, нитрозоэтилмочевина, нитрозодиметилмочевина – часто применяются в сельском хозяйстве;
- этиленимин, этилметансульфонат, диметилсульфат, 1,4-бисдиазоацетилбутан (известный как ДАБ);

- некоторые пестициды;
- некоторые пищевые добавки (например, ароматические углеводороды, цикламаты);
- продукты переработки нефти;
- органические растворители;
- лекарственные препараты (например, цитостатики, препараты ртути, иммунодепрессанты).

**Тератогенные свойства.** К тератогенным относятся вещества, вызывающие нарушение репродуктивной функции организма. Тератогенное действие химических соединений проявляется в том, что они вызывают стойкие структурные, функциональные и биохимические изменения в период развития организма (у зародыша или плода), приводящие к порокам развития или уродствам. Тератогенным действием обладают бензол и его гомологи, фенол, формалин, бензин, фталевый ангидрид, хлорированные углеводороды (хлоропрен), диметилформамид.

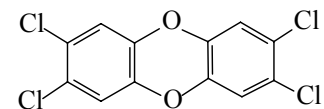
Незамещенные ПАУ соединения с низкой молекулярной массой, содержащие 2–3 аннелированных бензольных кольца, показывают значительную токсичность, а другие – неблагоприятный эффект на некоторые организмы, но не являются канцерогенными; ПАУ с более высокой молекулярной массой, содержащие от 4 до 7 аннелированных бензольных колец, значительно менее токсичны, но многие из них проявляют канцерогенные, мутагенные или тератогенные свойства. Нафталин и его производные могут вызывать поражение нервной системы, желудочно-кишечного тракта, почек, раздражение верхних дыхательных путей и кожи. Соединениям многоядерных ароматических углеводородов с конденсированными кольцами присуща канцерогенная активность. Опухоли обычно возникают в местах непосредственного контакта с этими ароматическими углеводородами, но изредка и в отдаленных органах (мочевой пузырь).

**Источники ПАУ.** ПАУ повсеместно встречаются в природе. Доказано их присутствие в геологических отложениях, почве, воздухе, на поверхности образцов воды, в растительных и животных тканях. Первоначально ПАУ появились в результате таких природных процессов, как лесные пожары, вулканическая активность и др. Многоядерные ароматические углеводороды содержатся в продуктах естественного происхождения (нефть, нефтяные битумы

и др.), а также образуются при процессах термической переработки органического сырья (сухая перегонка, крекингование, коксование и полукоксование). Человеческая деятельность, приводящая к значительному выделению ПАУ, включает высокотемпературный пиролиз ( $>700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) органических материалов; производство железа и стали, в плавильных печах, на металлургических и коксовых заводах; очистка нефти, что в свою очередь ведет к сильному загрязнению прилегающих территорий. Водная среда может быть загрязнена ПАУ при случайных разливах нефти и нефтепродуктов из средств ее хранения и транспортировки, из канализационных стоков и из других источников. В настоящее время достаточно доказательств, что ПАУ являются причиной раковых и предраковых поражений, а также показывающих, что этот класс веществ, является главной причиной увеличения уровня заболеваемости раком в индустриально развитых странах. Наличие канцерогенных свойств у многих ПАУ и присутствие их определенного количества в окружающей среде, является стимулом снижения их концентрации либо полной нейтрализации везде, где это возможно.

### Диоксины

**Диоксины** – тривиальное название полихлорпроизводных дибензо-1,4-диоксина. Название происходит от сокращенного названия тетрахлорпроизводного – 2,3,7,8-тетрахлордибензо-1,4-диоксина:



В настоящее время в результате хозяйственной деятельности человека в биосфере циркулирует большое количество диоксинов, в структуре которых присутствуют два полихлорированных ароматических кольца.

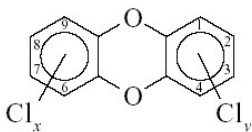
Диоксины присутствуют в природной среде уже несколько десятилетий, со времени начала производства хлорорганических соединений, однако они были впервые идентифицированы лишь в 70-х гг. прошлого столетия и стали широко известны благодаря широкому спектру негативного биологического действия на человека и животных. После этого появились сообщения о содержании

диоксинов в различных препаратах, о накоплении их в экосистемах. Диоксины стали находить в выхлопных газах автомобильного транспорта, продуктах сжигания мусора, в выбросах целлюлозно-бумажной промышленности. Диоксины образуются как побочный продукт при производстве гербицидов хлорфенольного ряда (прежде всего, производных 2,4-дихлорфеноксиуксусной и 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислот, а также их эфиров).

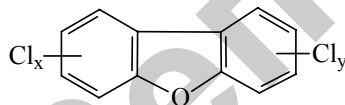
Диоксины также образуются как нежелательные примеси в результате различных химических реакций при высоких температурах и в присутствии хлора. Основные причины эмиссии диоксинов в биосферу – это, прежде всего, использование высокотемпературных технологий хлорирования и переработки хлорорганических веществ и, особенно, сжигание отходов производства. Наличие в уничтожаемом мусоре повсеместно распространенного поливинилхлорида и других полимеров, различных соединений хлора способствует образованию в дымовых газах диоксинов. Другой источник опасности – целлюлозно-бумажная промышленность. Отбеливание целлюлозной пульпы хлором сопровождается образованием диоксинов и ряда других опасных хлорорганических веществ. Можно сказать, что диоксины и родственные им по структуре соединения непрерывно генерируются человеческой цивилизацией и поступают в биосферу.

#### Физико-химические свойства диоксинов

Диоксины относятся к гетероциклическим полихлорированным соединениям, в структуре которых присутствуют два ароматических кольца, аннелированных в *para*-положении к шестичленному гетероциклу, содержащему два атома кислорода:



Аналогичные им дибензофураны содержат один атом кислорода:



Все соединения представляют собой бесцветные кристаллические вещества, температура плавления которых зависит от числа атомов хлора в их структуре. Они хорошо растворимы в органических растворителях и практически нерастворимы в воде, причем с увеличением атомов хлора растворимость падает.

Все диоксиновые соединения характеризуются высокой химической и термической (до 900 °С) устойчивостью. Наряду с высокой липофильностью, то есть способностью растворяться в органических растворителях и удерживаться жировыми и жироподобными тканями, диоксины обладают высокой адгезией к частицам почвы, золы, донным отложениям. Диоксины как бы концентрируются на этих частицах, переходя из водной среды во взвеси, затем в микроорганизмы. Этому способствует и эффект высаливания, если в водной среде присутствуют неорганические соли. Так распределение 2,3,7,8-тетрахлордибензодиоксина в системе почва – вода и биомасса – вода указывает на преобладание диоксинов в почве и биомассе в тысячи раз.

**Токсические свойства диоксинов.** В малых дозах диоксины вызывают мутагенный эффект, отличаются кумулятивной способностью, ингибирующим и индуцирующим действием по отношению к некоторым ферментам живого организма, вызывают у человека повышение аллергической чувствительности к различным ксенобиотикам. Комплексный характер действия этой группы соединений приводит к подавлению иммунитета, поражению органов и истощению организма. В природной среде эти суперэтоксиканты достаточно устойчивы и могут длительное время находиться в ней без изменений (период их полураспада в окружающей среде приблизительно 10 лет). Организм человека подвержен действию диоксинов через воздух (аэрозоли), воду, а также пищевые продукты. Они могут накапливаться в жирах (в ходе их технологической переработки) и не разрушаются при кулинарной (тепловой) обработке, сохраняя свои токсические свойства. Попадая в организм человека или животных, накапливаются в жировой ткани и очень медленно разлагаются и выводятся из организма (период полураспада в организме человека составляет от 7–11 лет). Токсическое действие соединений диоксина зависит от числа атомов хлора и их положения в структуре молекулы. Максимальной токсичностью обладает 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*para*-диоксин (структура приве-

дена выше), затем 1,2,3,7,8-пентахлордibenзо-диоксин. Близки к ним по токсическим свойствам производные фуранового ряда, в частности 2,3,7,8-тетрахлордibenзофуран и его аналог с содержанием пяти атомов хлора. Эти соединения имеют токсичность на много порядков выше, чем, например, широко известный дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ).

Некоторые из диоксинов близки к отравляющим веществам типа зарина, замана и табуна. Однако их опасность состоит не в ядовитости как таковой, а в способности вызывать аномалии в работе генетического аппарата организма. При этом различают первичные и вторичные эффекты влияния на организм. Первичный эффект состоит в том, что действие диоксинов направлено на отобранные в ходе эволюции регуляторные механизмы живой клетки, запускаемые рецепторными белками с однотипным активным центром. Попадая в организм, диоксины выступают как индукторы длительных ложных биоответов, способствуя накоплению ряда биокатализаторов – гемопротеидов в количествах, опасных для функционирования клетки и всего организма. В итоге затрагиваются регуляторные механизмы адаптации к внешней среде. Поэтому даже слабое поражение диоксинами, проявляющееся в постоянной дискомфортности организма, высокой утомляемости, пониженной физической и умственной работоспособности, в повышении чувствительности к биологическим инфекциям, может привести к драматическим последствиям. Вторичные эффекты диоксинов приводят к биодеградации гормонов, витаминов, липидов, разрушению биомембран. Особенно чувствительны к подобным воздействиям иммунные клетки. Вторичные эффекты усугубляют первичные, что приводит к понижению иммунитета и в конечном итоге вызывает так называемые экологические заболевания человека и животных. Аномально высокие токсичные свойства диоксинов связаны со строением этих соединений, с их специфическими химическими и физическими свойствами:

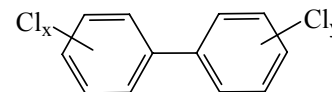
Ориентировочная ПДК диоксинов в организме человека составляет  $10^{-8}$  г/кг. Величина летальной (смертельной) дозы для диоксинов достигает  $10^{-6}$  г на 1 кг живого веса. В основном диоксины поступают в организм человека с пищевыми продуктами, прежде всего с мясом и молоком и главным источником – животными жирами. Любые варианты замены хлорсодержащих реагентов или полупродуктов бесхлорными соединениями как в химических

процессах, так и в технологиях отбеливания (бумажная, текстильная промышленность) представляют собой альтернативное решение, так как в конечном итоге приводят к снижению риска образования диоксинов и других хлорсодержащих токсикантов.

### *Полихлорированные дифенилы*

Существует ряд хлорированных соединений, обладающих действием, сходным с диоксином. Среди них можно выделить полихлорированные дифенилы.

*Полихлорированные дифенилы (ПХДФ)* – группа органических соединений, включающая в себя все хлорозамещенные производные дифенила (от 1 до 10 атомов хлора, соединенные с любым атомом углерода дифенила, молекула которого составлена из двух бензольных колец), отвечающие общей формуле  $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ . Структура ПХДФ имеет вид:



Особенностью этих веществ является теплостойкость и возможность использования как изолятора в электротехнике. Бесцветные и без запаха, ПХДФ также химически стабильны. По этим причинам ПХДФ стали добавлять во многие материалы.

ПХДФ относятся к группе стойких органических загрязнителей, мониторинг которых является обязательным в развитых промышленных странах вследствие их высокой опасности для окружающей среды и здоровья населения. ПХДФ использовались как диэлектрические жидкости в трансформаторах и конденсаторах, теплоносители (в том числе как хладагенты), смазки, стабилизирующие добавки в гибких поливинилхлоридных покрытиях электрических проводов и электронных компонентов, как присадки к пестицидам, ингибиторы пламени, гидравлические жидкости, замазки, клеи, мастики, краски, противопылевые вещества, в беззольной бумаге. Это масляные жидкости, не горючие и не проводящие электричество, но хорошо проводящие тепло. ПХДФ устойчивы к воздействию кислот и щелочей. В почву ПХДФ могут попадать не только с отходами в промышленных районах, но и при использовании осадочного ила, в качестве удобрений. Полагают, что до настоящего

времени в окружающую среду поступило до 80 % общего количества ПХДФ, произведенного во всем мире, причем, большая часть этого количества попала в пресные и морские воды. За многолетний период интенсивного использования ПХДФ в промышленности во многих странах мира огромные количества этих соединений внесены в окружающую среду и в настоящее время загрязнение этими ксенобиотиками затрагивает всю биосферу. Наряду с хлорорганическими пестицидами, ПХДФ являются наиболее распространенными продуктами, загрязняющими воду в природных водоемах. Считается, что концентрация ПХДФ в незагрязненных пресных водах не должна превышать 0,5 нг/л, а умеренно загрязненных 50 нг/л. Пороговая концентрация трихлордифенила, изменяющая органолептические свойства воды, составляет 0,13 мг/л. Будучи устойчивыми соединениями, ПХДФ кумулируются в объектах окружающей среды и передаются через пищевые цепи. Водные организмы – рыбы, моллюски, ракообразные накапливают ПХДФ. Содержание хлорированных углеводов, в частности ПХДФ, в мясе и печени рыб может достигать нескольких десятков мг/кг. Даже однократное загрязнение ПХДФ донных отложений может приводить к постоянному локальному загрязнению водных организмов в течение длительного времени (до нескольких лет) после того, как произошло это загрязнение.

#### ***Токсические свойства полихлорированных дифенилов***

Установлено, что эта группа соединений может вмешиваться в гормональный механизм и вызывать эндокринные изменения, кроме того ПХДФ могут имитировать или блокировать действие гормонов, необходимых для нормального роста и развития организма. Из симптомов профессионального отравления, вызываемого ПХДФ у рабочих, соприкасающихся с этим соединением в условиях производственной деятельности, чаще всего отмечается угреподобное поражение кожи, а также неврологические явления в виде головных болей, утомляемости.

ПХДФ обладают довольно высокой токсичностью. Доказано многогранное повреждающее действие этих веществ на ряд органов и систем вместе со способностью к длительному накоплению в жировой ткани. Опасность ПХДФ для здоровья человека заключается, прежде всего, в том, что они являются мощными факторами

подавления иммунитета. Кроме того, поступление ПХДФ в организм провоцирует развитие рака, поражений печени, почек, нервной системы, кожи (нейродермиты, экземы, сыпи). Однако самое опасное влияние ПХДФ на человека заключается в их мутагенном действии, что негативно сказывается на здоровье последующих поколений людей. Проблема заключается в том, что ПХДФ практически не разрушаются и способны накапливаться в биологических объектах и продуктах питания. ПХДФ обладают сравнительно низкой острой токсичностью, но из-за своих кумулятивных свойств накапливаются в печени, сначала приводя к ее увеличению, а затем и поражению. ПХДФ частично проникают через плаценту и способны выделяться с материнским молоком. Симптомами воздействия ПХДФ являются острый кашель, раздражение глаз, вялость, головные боли и боль в горле.

#### **Тема 2.3. Физико-химические и токсические свойства производных углеводов**

##### ***План:***

1. Галогенпроизводные углеводов, их классификация, номенклатура и физико-химические свойства.
2. Пестициды. Хлорорганические пестициды. Применение хлорорганических пестицидов и их вредное воздействие на окружающую среду.
3. Физико-химические и токсические свойства кислородсодержащих органических соединений:
  - спиртов,
  - фенолов,
  - простых эфиров,
  - альдегидов,
  - кетонов,
  - карбоновых кислот и их производных.

##### ***Вопросы для самоконтроля:***

1. Какая функциональная группа определяет принадлежность соединений к классу галогенпроизводных углеводов?
2. По каким структурным признакам классифицируют галогенпроизводные углеводов?

3. Приведите примеры первичных, вторичных, третичных галогенуглеводородов и назовите их.

4. Охарактеризуйте физико-химические свойства галогенпроизводных углеводородов.

5. В каких областях используют галогенуглеводороды?

6. Сформулируйте понятие пестицида.

7. Приведите классификации пестицидов.

8. Какое понятие используют для оценки токсичности пестицида?

9. Какие экологические проблемы возникают при использовании пестицидов?

10. Какие функциональные группы определяют принадлежность соединений к классу спиртов и простых эфиров?

11. Охарактеризуйте токсические свойства спиртов, фенолов.

12. Какие функциональные группы определяют принадлежность соединений к классу альдегидов и кетонов?

13. Охарактеризуйте токсические свойства и применение альдегидов и кетонов.

14. Какая функциональная группа определяет принадлежность соединений к классу карбоновых кислот?

15. Охарактеризуйте токсические свойства карбоновых кислот и их производных.

### Научно-теоретический материал

#### Галогенпроизводные углеводородов, их классификация, номенклатура и физико-химические свойства

Галогенпроизводные углеводородов – это производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на соответствующее количество атомов галогенов.

Общая формула имеет вид:  $C_nH_{2n-x}Hal_x$ .

Классификация галогенпроизводных углеводородов.

Галогенуглеводороды классифицируют по нескольким структурным признакам.

1. По тому, какой галоген образует производные:

– *хлорпроизводные*: например,  $CH_3-Cl$  (хлорметан);

– *бромпроизводные*: например,  $CH_2=CH-Br$  (бромэтен);

– *йодпроизводные*: например,  $CH_3-CH_2-I$  (йодэтан или йодистый этил);

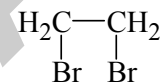
– *фторпроизводные*: например,  $CH\equiv C-CH_2-F$  (3-фторпроп-1-ин).

2. По числу атомов галогена в молекуле различают:

– *моногогалогенпроизводные*

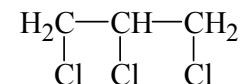
$CH_3-CH_2-Cl$  хлорэтан (хлористый этил);

– *дигалогенпроизводные*



1,2-дибромэтан

– *полигалогенпроизводные*



1,2,3-трихлорпропан

$CCl_4$  тетрахлорметан (четырёххлористый углерод);

3. По связи галогена с первичным, вторичным или третичным атомом углерода:

– *первичные галогенуглеводороды*  $R-CH_2-Hal$

$CH_3-CH_2-CH_2-Cl$  1-хлорпропан или *перв*-пропилхлорид;

– *вторичные галогенуглеводороды*  $\begin{array}{c} R-CH-R \\ | \\ Hal \end{array}$

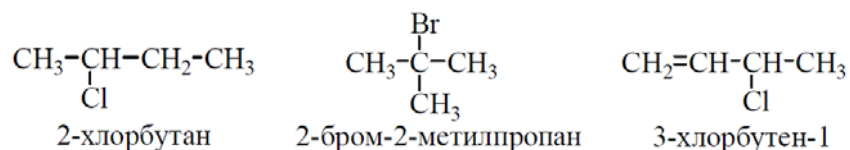
$CH_3-\underset{\substack{| \\ Br}}{CH}-CH_3$  2-бромпропан или *втор*-пропилбромид;

– *третичные галогенуглеводороды*  $\begin{array}{c} R \\ | \\ R-C-R \\ | \\ Hal \end{array}$

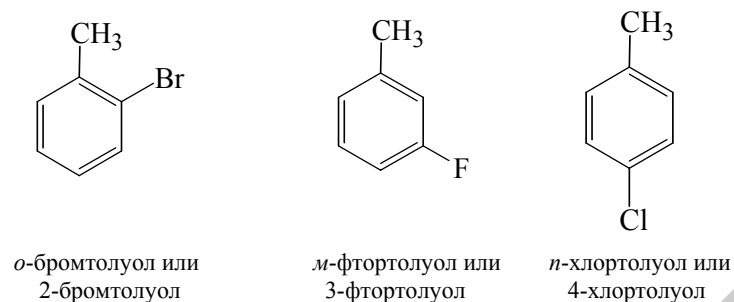
$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H_3C-C-CH_3 \\ | \\ I \end{array}$  2-йод-2-метилпропан или *трет*-бутильодид.

$R$  – углеводородный радикал;  $Hal$  – F, Cl, Br, I.

**Номенклатура.** Название галогенпроизводных углеводородов образуют путем прибавления префикса *галоген-* (бром-, хлор- и т. д.) к названию родоначального углеводорода. Цепь или цикл нумеруют таким образом, чтобы галоген получил наименьший номер. В ненасыщенных соединениях предпочтение в нумерации отдается кратной связи:



В дизамещенных галогенаренах положение галогена указывают наименьшими цифрами, можно использовать обозначения *о-(орто-)*, *м-(мета-)* или *п-(пара-)*:



Несложные по структуре галогенпроизводные часто называют по систематической номенклатуре ИЮПАК (IUPAC): метилхлорид  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , этилийодид  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ , бензилхлорид  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ , винилхлорид  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ . Сохраняются и тривиальные названия: хлороформ  $\text{CHCl}_3$ , бромоформ  $\text{CHBr}_3$ , йодоформ  $\text{CHI}_3$ .

**Физические свойства** галогенпроизводных углеводородов зависят от числа и природы атомов галогена, состава и строения углеводородного радикала.

При обычных условиях низшие галогеналканы (метил-, этил-, пропил- и бутилфториды, метил- и этилхлориды, метилбромид) являются газами. Все остальные галогеналканы – жидкости, высшие представители – твердые вещества. Температуры кипения

галогеналканов с одинаковым углеродным скелетом возрастают с увеличением атомной массы галогена в ряду фторо-, хлоро-, бром- и йодозамещенных. При одном и том же числе углеродных атомов температура кипения ниже всего у третичных галогеналканов. Плотность галогеналканов увеличивается при переходе от фтор- к йодпроизводным. Монозамещенные хлоралканы легче воды, бром- и йодпроизводные, а также ди- и более замещенные галогенуглеводороды – тяжелее.

Галогенпроизводные бензола и его гомологов – жидкости или кристаллические вещества. Из дихлоропроизводных бензола кристаллическим является *п*-дихлорбензол ( $t_{\text{пл}} = 53^\circ\text{C}$ ). Арилгалогениды имеют «ароматический» запах. Соединения с галогеном в  $\alpha$ -положении в боковой цепи к ароматическому ядру обладают лакриматорным действием (лакриматоры или слезоточивые вещества – вещества, раздражающие слизистые оболочки глаз и вызывающие неукротимое слезотечение). Все галогенпроизводные соединения не растворимы в воде, но хорошо растворяются в большинстве органических растворителей.

**Химические свойства галогенпроизводных углеводородов.** Галогенуглеводороды являются одним из наиболее широко используемых классов органических соединений, благодаря разнообразию их химических свойств. Реакционная способность галогенпроизводных углеводородов определяется характером связи углерод–галоген  $\text{C}-\text{Hal}$  и структурой молекулы. Природа галогена обуславливает полярность, поляризуемость и энергию связи углерод–галоген, что определяет реакционную способность конкретного галогенуглеводорода. Энергия связи углерод–галоген уменьшается при переходе от фтора к хлору, брому и йоду; в этом же ряду увеличивается поляризуемость связи (способность смещения электронной плотности к галогену под действием внешнего электрического поля). Следовательно, наименее реакционноспособными являются фторпроизводные, а наиболее реакционноспособными – йодпроизводные углеводородов.

**Применение галогенпроизводных углеводородов.** Относительная химическая инертность, гидрофобность, низкие температуры кипения и негорючесть делают галогенуглеводороды растворителями для неполярных и слабополярных веществ – смол, жиров, восков, лаков, каучуков, серы и др. В качестве растворителей используют

дихлорметан  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , хлороформ  $\text{CHCl}_3$ , четыреххлористый углерод  $\text{CCl}_4$ , 1,2-дихлорэтан  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ , тетрахлорэтилен  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ , трихлорэтилен  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ . Химическая инертность и низкая токсичность тетрахлорэтилена и трихлорэтилена позволяет использовать их для химической чистки одежды. Хлорфторпроизводные углеводородов (фреоны) применяются в качестве хладагентов для холодильников и кондиционеров, а также в качестве распылителей в аэрозольных баллончиках. Полигалогенуглеводороды используют как антипирены – вещества, понижающие горючесть различных материалов (древесины, тканей и др.). В качестве антипиренов применяют  $\text{CCl}_4$ , полихлоралканы. Непредельные галогенпроизводные используются для синтеза полимерных материалов.

### **Пестициды**

*Пестициды* (ядохимикаты сельскохозяйственные, агрохимикаты) – химические вещества, применяемые в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями и болезнями растений, для уничтожения сорняков. Пестициды используют также для улучшения внешнего вида зерна, овощей, фруктов и увеличения срока их сохранности.

Защита растений в Беларуси имеет большое значение, т. к. природно-климатические условия республики благоприятны для распространения и развития свыше 65 видов наиболее опасных вредителей, 100 видов болезней культурных растений и 300 видов сорных растений. Потенциальные потери урожая только от 40 наиболее вредоносных сорняков могут составлять около 30 % и более.

Все химические препараты, применяемые в сельскохозяйственной практике в качестве пестицидов, подразделяются на различные группы:

– **по химическому составу** пестициды делятся на неорганические и органические. В свою очередь органические пестициды подразделяются на хлорорганические, фосфорорганические, металлоорганические и алкалоиды.

– **по целевому назначению** различают:

*инсектициды* – препараты для уничтожения вредных насекомых;

*нематоды* – химические вещества для уничтожения вредных растительоядных нематод (нематоды – это мелкие, не более 2 мм, черви, которые поселяются во влажной среде: в почве, на растениях или внутри них);

*фунгициды* – препараты для уничтожения возбудителей грибковых заболеваний;

*бактериоциды* – препараты против возбудителей бактериальных болезней растений;

*акарициды* – препараты для уничтожения клещей;

*зооциды* – препараты для уничтожения вредных животных (грызунов);

*гербициды* – препараты для уничтожения сорной растительности;

*дефолианты* – препараты для удаления листьев растений (ускоряют их опадание);

*дефлоранты* – препараты для удаления лишних цветков и завязей;

*десиканты* – препараты для обезвоживания растений, их высушивания на корню;

*лимациды* – препараты для уничтожения моллюсков и слизней.

– **по способу проникновения**, а также по характеру и механизму воздействия на организмы пестициды бывают:

*контактные* (непосредственно при соприкосновении);

*кишечные* (вызывают отравление и гибель, попав в организм вместе с пищей);

*системные* (проникают в сосудистую систему, распространяются по ней и вызывают гибель вредителей и возбудителей болезней);

*фумигативного действия* (проникают и отравляют организм через дыхательную систему).

Некоторые препараты обладают широким спектром действия и могут применяться как в качестве инсектицидов, так и фунгицидов, т. е. быть инсектофунгицидами.

Токсические свойства пестицидов определяются не только их химической структурой, но и их физическими свойствами. Наиболее опасны ядохимикаты в виде паров, аэрозолей, газа, тумана. Летучесть определяет степень возможного поступления паров пестицида в воздух и, следовательно, в организм человека через органы дыхания. Стойкие к различным физико-химическим воздействиям вещества могут длительное время сохраняться в объектах внешней среды и поступать в организм человека с пищевыми продуктами, водой и пр. Из почвы пестициды могут переходить в произрастающие клубни, корнеплоды, зеленую массу, подпочвенные воды

и т. д. В продукты животноводства пестициды попадают в результате обработки животных и помещений ядохимикатами, при использовании на корм фуража, содержащего остаточные количества стойких пестицидов.

Для оценки токсичности пестицида чаще всего используется средняя летальная доза ( $LD_{50}$ ), т. е. доза, вызывающая гибель 50 % экспериментальных животных при однократном поступлении пестицида внутрь организма (выражается в мг/кг массы тела животного). В зависимости от величины  $LD_{50}$  ядохимикаты делятся на четыре группы:

- 1) сильнотоксичные ( $LD_{50}$  – до 50 мг/кг);
- 2) высокотоксичные ( $LD_{50}$  – от 50 до 200 мг/кг);
- 3) среднетоксичные ( $LD_{50}$  – от 200 до 1000 мг/кг);
- 4) малотоксичные ( $LD_{50}$  – более 1000 мг/кг).

Отдельные химические соединения, попадая на кожу вызывают местные воспалительные изменения кожи и слизистых оболочек вплоть до изъязвления, а проникая через кожу, оказывают общее токсическое действие на организм в целом. Особую опасность представляют те сельскохозяйственные ядохимикаты, которые не обладают кожнораздражающим действием, а всасываясь через кожу, бессимптомно вызывают токсический эффект. В этом случае следует уделять особое внимание защите кожных покровов.

Попадая в организм человека с продуктами питания, пестициды меняют течение биологических процессов, из-за чего нарушаются многие физиологические функции. Такой патологический процесс трудно диагностировать. Являясь для организма чужеродными веществами, пестициды могут оказать на него токсичное действие, поражают внутренние органы и центральную нервную систему, и даже обладают мутагенным эффектом. Их токсические свойства зависят от концентрации, химической структуры, длительности воздействия и того, каким путем они поступили в организм.

Для предупреждения отравлений агрохимикатами и профилактики загрязнений внешней среды решающее значение имеет соблюдение предельно допустимых концентраций в воздухе рабочей зоны (ПДК<sub>р.з.</sub>), в воде (ПДК<sub>в.</sub>), а также допустимых остаточных количеств (ДОК) в пищевых продуктах.

Причиной возникновения токсикоза (болезненного состояния организма, обусловленного действием на него вредных веществ)

может быть неправильная организация труда, несоблюдение индивидуальных мер защиты и правил личной гигиены (прием пищи немытыми руками, курение во время работы), употребление в пищу протравленного зерна, семечек, обработанных ядохимикатами овощей и фруктов.

Наиболее широко в сельском хозяйстве используются хлорорганические пестициды (гексахлоран, полихлорпинен), фосфорорганические инсектициды (карбофос, хлорофос, фосфамид, трихлорметафос-3, метилмеркаптофос), ртутьорганические вещества (гранозан), препараты мышьяка, меди, производные карбаминовой кислоты (севин). При попадании в организм, такие яды и продукты их разложения выводятся почками и в меньшей степени кишечником. Хлорорганические вещества, соединения ртути, мышьяка удаляются из организма весьма медленно, откладываются в тканях различных органов, накапливаясь в первую очередь в жировых тканях тех органов, в которых присутствуют жироподобные вещества. К ним относятся печень, сердце, нервная система и клетки мозга.

### ***Хлорорганические пестициды***

Хлорорганические соединения (ХОС), используемые в качестве инсектицидов, приобретают особое и самостоятельное значение в сельском хозяйстве. По своему строению ХОС, проявляющие токсические свойства, можно разделить на две группы – производные алифатического ряда (хлороформ, хлорпикрин, четыреххлористый углерод, ДДТ и др.) и производные ароматического ряда (хлорбензолы, хлорфенолы, алдрин, дильдрин, гептахлор и др.). Содержание хлора в хлорированных углеводородах составляет в среднем от 33 до 67 %. Среди хлорорганических пестицидов есть сильнодействующие ядовитые вещества (алдрин и дильдрин), высокотоксичные (гептахлор) и малотоксичные (гексахлорбензол). Большинство из ХОС плохо растворимы в воде, хорошо – в органических растворителях, и особенно в жирах. Они длительное время задерживаются в верхних слоях почвы, медленно мигрируют в глубину, накапливаются в продуктах растительного и животного происхождения. При попадании в воду ХОС остаются в ней на протяжении нескольких недель или даже месяцев, поглощаются водными организмами (растениями, животными) и накапливаются

в них. В водных экосистемах происходит сорбция ХОС взвесями, их седиментация и захоронение в донных отложениях.

Отличительной способностью ХОС также является миграция по пищевым цепям с увеличением концентрации в последующих звеньях. Они в основном проникают в организм человека через органы дыхания, пищеварительный тракт и неповрежденную кожу. ХОС обладают общим токсическим действием на организм, они обычно поражают внутренние органы (печень, почки) и нервную систему. Признаки отравления мало специфичны: общая слабость, головокружение, тошнота, раздражение слизистых оболочек глаз и дыхательных путей. К ХОС существует индивидуальная, видовая и возрастная чувствительность. Наименьшее количество ХОС, которое вызывает явные, но обратимые изменения жизнедеятельности организма (пороговая доза) не превышает 50 мг на 1 кг пищи. Повторное попадание малых количеств этих препаратов в организм способствует развитию хронического отравления, что ограничивает возможность использования этих веществ. Тем не менее, ХОС наиболее широко используются в различных отраслях сельского хозяйства как инсектициды, акарициды для предпосевной обработки семян, фумигации почвы, опыления и опрыскивания зерновых, овощных, плодовых и технических культур.

Наиболее часто используемые ХОС проявляют следующие физико-химические и токсические свойства:

*Гексахлоран или гексахлорциклогексан (ГХЦГ)* – кристаллический порошок белого или светло-серого цвета с неприятным запахом. В воде не растворим, хорошо растворяется в органических растворителях. Обладает средней степенью токсичности.

*Гамма-изомер гексахлорциклогексана (линдан, гаммексан)* – белый кристаллический порошок почти без запаха. В воде не растворим, хорошо растворяется в органических растворителях. Кумулятивные свойства менее выражены, чем у гексахлорана.

*Гептахлор* – белый кристаллический порошок со слабо ароматическим запахом. Не растворим в воде, хорошо растворяется в органических растворителях. Высокотоксичный для животных.

*Дихлордифенилтрихлорметилметан или пентахлорин (ДДТ)* – инсектицид средней токсичности. Обладает выраженным кумулятивным действием. В настоящее время не используют, но остатки препарата обнаруживают в почве, кормах.

*Полихлорпинен (ПХП, хлортен)* – вязкая жидкость коричневого цвета. Препарат нерастворим в воде, хорошо растворяется в органических растворителях. Эффективный инсекто-акарицид, средней токсичности. При поступлении в организм животных ингаляционным путем токсичность его усиливается.

*Полихлоркамфен (токсафен)* – воскообразная масса темно-коричневого цвета со слабым запахом скипидара. Препарат не растворим в воде, хорошо растворяется в ацетоне, бензоле, маслах. Разрушается щелочами. Обладает средней токсичностью.

*Гексахлорбензол (ГХБ)* – белое кристаллическое вещество с неприятным специфическим запахом. Препарат нерастворим в воде, хорошо растворяется в бензоле, спирте и других органических растворителях, малотоксичен.

С целью предотвращения отравлений животных хлорорганическими пестицидами, и недопущения накопления их остатков в получаемой продукции необходимо выполнять все требования инструкций при работе с ядохимикатами. Запрещается скормливать животным протравленное зерно, оставшееся от сева, обрабатывать кормовые культуры стойкими кумулятивными пестицидами, использовать корма, содержащие остатки пестицидов в количестве, превышающем ПДК. Следует помнить, что мясо и другие продукты животноводства, содержащие остатки хлорорганических пестицидов, категорически запрещается использовать в пищу людям.

Гигиенические нормативы: ПДК для ГПХ – 0 мг/кг; ГХЦГ – 0,2 мг/кг, ДДТ – 0,05 мг/кг, ПХП – 0,25 мг/кг.

### ***Применение хлорорганических пестицидов и их вредное воздействие на окружающую среду***

В зависимости от свойств пестицидов и их назначения, для обработки одного гектара требуется обычно 0,5–2,0 кг пестицидов в пересчете на активное вещество. Чтобы равномерно распределить такое небольшое количество пестицидов по обрабатываемой площади, их применяют в соответствующей препаративной форме (смачивающиеся порошки, концентраты эмульсий, дусты, растворы в воде и органических растворителях, аэрозоли, гранулы и др.) и вносят различными способами (опрыскивание, опыление, фумигация, отравленные приманки, протравливание).

Обработку сельскохозяйственных культур пестицидами проводят с помощью наземных машин и авиации. При завышенных, по сравнению с официально рекомендуемыми, дозах или концентрациях пестицидов, неправильных способах и сроках их применения, при отсутствии учета погодных условий, пестициды вызывают ожог растений, снижение жизнеспособности пыльцы, гибель пестиков и значительно снижают урожай. Растения могут загрязняться пестицидами, приобретать неприятный запах и вкус (например, при использовании гексахлорана), а также накапливать пестициды на поверхности в виде ядовитых остатков, опасных для человека и животных. При систематическом применении пестицидов нередко возникает приобретенная устойчивость вредных организмов к пестицидам. Чтобы избежать выведения устойчивых видов вредителей к определенным пестицидам, необходимо иметь широкий ассортимент препаратов одного назначения и проводить плановое чередование их использования. Влияние пестицидов на совокупность растений, животных и микроорганизмов (биоценозы) сложно и многообразно. Особенно значительные нарушения биоценозов отмечаются при систематическом применении стойких высокотоксичных пестицидов (главным образом инсектицидов, акарицидов). Из-за уничтожения пестицидами паразитических и хищных членистоногих нередко наблюдается массовое размножение других вредных видов насекомых и клещей. Например, отмеченное в ряде стран массовое размножение красного плодового клеща при обработке плодовых деревьев пестицидом ДДТ, объясняют гибелью хищных клещей тифлодромид. Для предупреждения возможного вредного влияния пестицидов на человека, животных, насекомых, рыбу, растения и т. д. необходимо при применении учитывать действие пестицидов не только на определенного вредителя, но и на биоценозы и предвидеть конечные результаты проводимых мероприятий. Важно строго соблюдать контроль за остаточными количествами пестицидов в пищевых продуктах, правила по хранению, транспортировке и применению пестицидов, которые обязательны для всех ведомств, а также для отдельных лиц, работающих с пестицидами.

Пестициды должны превратиться из средств уничтожения вредителей в средства регуляции их численности. Наименьшая

опасность применения пестицидов для полезных насекомых (опылителей, медоносных пчел) достигается при предпосевной обработке семян, посадочного материала, использовании пестицидов избирательного действия, обладающих меньшей токсичностью.

Возможность применения пестицидов регламентируется во всех развитых странах соответствующими законами. Цель регламентации – допускать к обращению только те препараты, которые достаточно эффективны и приемлемы по гигиене труда и гигиене питания. В Республике Беларусь используются отечественные и зарубежные пестициды, прошедшие процедуру государственной регистрации и в полной мере соответствуют всем санитарным и гигиеническим нормам.

*Современные требования к пестицидам.* Для уменьшения возможной опасности применения пестицидов, связанной с наличием их остатков в пищевых продуктах, с загрязнением водоемов, почвы и других объектов, разработаны следующие требования к современным пестицидам:

- низкая токсичность для человека, полезных животных и других объектов окружающей среды;
- отсутствие отрицательных эффектов при длительном воздействии малых доз;
- низкая устойчивость в окружающей среде (время разложения не более одного вегетационного периода).

Кроме того, рекомендуемые препараты должны обладать следующими свойствами:

- высокая эффективность в борьбе с вредными организмами;
- экономическая целесообразность использования;
- доступность сырья и производства.

Выполненный анализ содержания пестицидов в пищевых продуктах показывает, что 80–90 % их не содержит пестицидов совсем, 10 % содержит допустимые нормы и только 0,7 % – выше нормы. Во всем мире ведется интенсивная работа по совершенствованию ассортимента применяемых пестицидов и уменьшения их вредного воздействия на окружающую среду. В настоящее время на эти работы фирмами-производителями пестицидов, а также из государственных бюджетов экономически развитых стран, расходуются огромные финансы.

### **Физико-химические и токсические свойства кислородсодержащих органических соединений**

Среди множества классов органических соединений широкое практическое применение наряду с хлорорганическими имеют и такие важные группы кислородсодержащих органических соединений как спирты, фенолы, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, простые и сложные эфиры.

**Спирты** – производные углеводов, в молекулах которых имеются одна или несколько гидроксильных функциональных групп (углеводородный радикал может иметь любую природу, кроме ароматического ядра, с которым гидроксильные группы непосредственно не связаны).

Спирты классифицируют:

- по числу гидроксильных групп в молекуле (одноатомные и многоатомные);
- природе углеводородного радикала (алифатические, алициклические, ароматические);
- по тому, с каким углеродным атомом связана гидроксильная группа (первичные, вторичные, третичные).

**Физические свойства одноатомных спиртов.** Спирты с количеством атомов углерода от  $C_1$  до  $C_{11}$  – жидкости,  $C_{12}$  и выше – твердые вещества. Низшие спирты от  $C_1$  до  $C_3$  имеют характерный запах, жгучий вкус, обладают сильным физиологическим действием; спирты с  $C_4$  и  $C_5$  имеют удушливый сладковатый запах; высшие спирты запаха не имеют.

**Общая характеристика реакционной способности одноатомных спиртов.** Спирты являются соединениями, обладающими высокой реакционной способностью, основные химические реакции которых протекают с участием гидроксильной группы. Возможен легкий гетеролитический разрыв как связи  $C-O$ , так и связи  $O-H$ . Для спиртов характерны реакции нуклеофильного замещения. Кроме этого, они вступают в реакции элиминирования, приводящие к возникновению кратной связи; могут реагировать с металлами с образованием металлоорганических соединений; подвергаются дегидратации и окислению. Способность этилового спирта к образованию водородных связей лежит в основе его антисептических свойств.

**Токсические свойства одноатомных спиртов.** Одноатомные предельные спирты обладают сильным физиологическим действием, причем это действие возрастает с увеличением их молекулярной массы. Предельные спирты оказывают сильное раздражающее действие, особенно на глаза.

**Метиловый спирт.** В атмосферный воздух поступает с выбросами, а в водоемы – со сточными водами от предприятий целлюлозно-бумажной промышленности, производства фенолоформальдегидных смол, лаков и красок, синтетических волокон и пластмасс, генераторных станций на буром и каменном угле, торфе, древесине.

**Токсические свойства метилового спирта.** Сильный яд, обладающий направленным действием на нервную и сердечно-сосудистую системы, зрительные нервы, сетчатку глаз. Поражение зрения возможно при всех способах поступления метанола в организм. При вдыхании паров метанол вызывает раздражение слизистых верхних дыхательных путей. Острое отравление возникает обычно при приеме внутрь метанола, денатурированного спирта.

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

**Этиловый спирт.** В атмосферу и в водоемы поступает с выбросами и сточными водами производств органического синтеза, пищевой, фармацевтической, парфюмерной и других видов промышленности.

**Токсические свойства этилового спирта.** Вызывает сначала возбуждение, затем паралич центральной нервной системы. При длительном воздействии больших доз возникают тяжелые поражения нервной, сердечно-сосудистой систем, органов желудочно-кишечного тракта и др. Механизм действия связан с образованием ацетальдегида, повреждением мембран, поражением печени.

**Применение.** Этиловый спирт применяется для синтеза органических соединений, получения синтетического каучука, в ликеро-водочной и пивоваренной промышленности, в качестве растворителя лаков и политур, добавок в бензины и другие моторные

топлива, для экстракции. Этанол добавляют в бензин и дизельное топливо для повышения их энергетических свойств и снижения концентрации вредных веществ в выхлопных газах.

*Пропиловые спирты* действуют аналогично этиловому, но сильнее его и, кроме того, раздражают глаза и верхние дыхательные пути. Аллиловый спирт сильно раздражает слизистую носа и глаз, вызывает слезотечение, обладает также значительной общей токсичностью; при попадании на кожу его действие вначале не заметно, затем ощущается боль, а через сутки появляются волдыри.

*Галогенопроизводные спирты* – сильные яды, действующие на нервную систему и нарушающие обмен веществ.

**Фенолы** – производные ароматических углеводородов, у которых одна или несколько гидроксильных групп связаны непосредственно с ароматическим ядром.

*Фенол* и его производные содержатся в сточных водах. Кроме того, они входят в состав выхлопных газов бензиновых и дизельных двигателей, образуются при сгорании дерева, угля и коксовании.

*Токсические свойства фенола.* Фенол имеет класс опасности II – высоко опасное вещество. Он может попадать в организм через слизистые оболочки, органы дыхания и кожу, а выделяется — через почки и легкие. Раствор фенола, его пыль и пары поражают нервную систему (вплоть до паралича дыхательного центра), вызывают раздражение и химический ожог. Нормативы, принятые для питьевой воды, устанавливают ПДК фенолов на уровне 0,5 мкг/л. Смертельная доза фенола при внутреннем разовом приеме для взрослого колеблется от 1 до 10 г, а для детей – начиная с 0,05 г и заканчивая 0,5 г. Ингаляционное воздействие в производственных условиях вызывает головную боль, головокружение, слабость, потливость, нарушение сна, одышку, усиленное сердцебиение, поражение верхних дыхательных путей, нарушение функций печени, белкового обмена. Метилпроизводные фенола – *орто*-, *мета*- и *пара*-крезолы – также оказывают резкое раздражающее и прижигающее действие на кожу. В зависимости от места и длительности воздействия они могут вызвать жжение, покраснение кожи, зуд, экземы, образование волдырей и т. д.

*Применение.* Фенолы применяются в химической промышленности для производства фенолоформальдегидных смол, клеев,

лаков, фенолятов и многочисленных других химических продуктов; в фармацевтической промышленности для получения антисептиков, антимикотических средств, дезинфицирующих средств и других лекарственных препаратов. В кожевенной промышленности в виде дубителей. Они также применяются в производстве поверхностно-активных веществ, средств защиты растений, душистых веществ и красителей.

**Простые эфиры** – кислородсодержащие соединения, в молекулах которых два углеводородных остатка связаны с атомом кислорода, т. е. представляют собой соединения с общей формулой  $R-O-R_1$ .

*Общая характеристика реакционной способности простых эфиров.* Простые эфиры любого строения обладают ограниченной реакционной способностью. Они устойчивы к действию разбавленных растворов кислот и оснований, окислителей и восстановителей. Благодаря этому низшие эфиры часто используются в качестве инертных растворителей во многих химических процессах. Реакции с участием простых эфиров немногочисленны. Они являются слабыми основаниями и поэтому могут образовывать соли только с сильными кислотами в безводной среде. Простые эфиры образуют комплексы с кислотами Льюиса, называемые эфиратами. Так эфират трифторида бора с температурой кипения 126 °С не разлагается при перегонке.

Простые эфиры обладают раздражающим действием на слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей.

*Диэтиловый эфир.* Источником поступления являются сточные воды производства спирта и синтетического каучука, атмосферные выбросы фармацевтического производства, воска, жиров.

*Токсические свойства диэтилового эфира.* Действует раздражающе на структуры всех уровней центральной нервной системы. Вдыхание воздуха с парами диэтилового эфира в концентрации около 100 мг/дм<sup>3</sup> в течение 30–40 минут приводит к потере сознания. Жидкий диэтиловый эфир вызывает ощущение жжения.

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

*Тетрагидрофуран.* Обладает раздражающим действием и вызывает поражение печени и почек. Вызывает мутации, опухоли, нарушение репродуктивной функции. Используется как растворитель лаков, а также при получении искусственных смол, пластмасс, синтетических волокон, лаков, лекарственных препаратов.

*Диоксан.* Обладает раздражающим действием. При отравлении поражает избирательно и необратимо печень, почки. Не исключено, что поражение почек обусловлено образованием щавелевой кислоты и этиленгликоля в процессе метаболизма. Диоксан способен вызывать мутации, опухоли, нарушение репродуктивной функции. Применяется как растворитель смол, каучуков, красок, жиров, эфиров целлюлозы; используется в органическом синтезе.

*Многоатомные спирты.* *Этиленгликоль* – двухатомный спирт, в молекуле которого имеется две гидроксильные группы. Содержится в сточных водах производств, где получается или применяется этиленгликоль.

*Токсические свойства этиленгликоля.* При ингаляции этиленгликоля острое отравление маловероятно из-за его низкой летучести, хроническое возможно. При попадании в желудок очень токсичен, действует главным образом на нервную систему и почки, а также вызывает гемолиз эритроцитов, изменяя течение биофизических окислительно-восстановительных процессов.

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

*Глицерин* является трехатомным спиртом, представляет собой сладкую жидкость, не обладает токсическими свойствами. Область применения глицерина разнообразна: пищевая промышленность, табачное производство, электронные сигареты, медицинская промышленность, производство моющих и косметических средств, сельское хозяйство, текстильная, бумажная и кожевенная отрасли промышленности, производство пластмасс, лакокрасочная промышленность, электротехника и радиотехника (в качестве флюса при пайке). Поскольку глицерин хорошо поддается желированию, его используют для изготовления высококачественных прозрачных свечей.

Глицерин относится к группе стабилизаторов, обладающих свойствами сохранять и увеличивать степень вязкости и консистенции пищевых продуктов. Зарегистрирован как пищевая добавка E422, и используется в качестве эмульгатора, при помощи которого смешиваются различные несмешиваемые смеси.

*Альдегиды и кетоны* – это производные углеводов,

которые содержат в молекуле функциональную группу  $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}$ , называемую карбонильной. Карбонильная группа может быть связана с одним углеводородным остатком и одним атомом водорода или двумя углеводородными остатками. В первом случае ее называют альдегидной, во втором – кетонной группой, а соединения соответственно альдегидами и кетонами.

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

*Токсические свойства карбонильных соединений.* Альдегиды оказывают раздражающее действие на слизистые оболочки глаз и дыхательных путей. С увеличением числа углеродных атомов в молекуле раздражающее действие ослабевает. Среди альдегидов особое место занимает формальдегид, который обладает сильно раздражающими свойствами и общей токсичностью, а при попадании на кожу может вызвать образование нарывов с поверхностным некрозом. Ацетальдегид, кротоновый альдегид, бензальдегид и акролеин раздражают слизистые оболочки глаз и дыхательных путей (особенно сильно это действие выражено у акролеина). Масляный альдегид вызывает конъюнктивиты, предельно допустимой является концентрация 0,55 мг/дм<sup>3</sup>.

*Формальдегид*  $\text{H—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—H}$  является бесцветным газом с характерным резким запахом. В атмосферу поступает с выбросами химических предприятий, производств строительных материалов, пено-

пластов, минераловатных плит, толя, рубероида, пергамина, полимеров различного назначения, за счет вулканической деятельности, жизнедеятельности человека, животных и растений, с выхлопными газами автотранспорта, с продуктами неполного сгорания углеводородов, при массовых пожарах. Источниками формальдегида являются также выхлопные газы самолетов. В воздух помещений формальдегид поступает с выделениями из строительных материалов, изоляции, древесно-стружечных плит, клеев, облицовки стен, полов, мебели, с газом, используемым для отопления. Другими источниками поступления формальдегида в атмосферу являются табачный дым, содержащий формальдегида 37,5–73,1 мкг/на сигарету. В водную среду поступает со сточными водами производств основного органического синтеза, пластмасс, лаков, красок, лекарственных препаратов, предприятий кожевенной, текстильной, консервной, целлюлозно-бумажной промышленности.

*Токсические свойства формальдегида.* Формальдегид оказывает общетоксическое действие, вызывает поражение центральной нервной системы, легких, печени, почек, органов зрения. Обладает раздражающим, аллергенным, мутагенным, сенсибилизирующим, канцерогенным действием. Нарушает обмен витаминов. Хроническая интоксикация сопровождается раздражением слизистых оболочек, поражением легких.

*Применение.* Формальдегид в химической, металлургической, текстильной, деревообрабатывающей, резиновой, фармацевтической, парфюмерной, бумажной промышленности, в сельском хозяйстве, медицине, фотографии. Половина общего количества формальдегида расходуется на изготовление мочевино- и фенолоформальдегидных смол, а 20–25 % – на меламинные, карбамидные, алкидные смолы и пластики. Используется при изготовлении теплоизоляции, пластмассовых деталей, бумаги, клеев, дезинфицирующих, дезодорирующих, консервирующих, моющих средств, бальзамирующих препаратов, в качестве антисептика для обработки мехов, кожи, щетины, текстиля. Входит в состав смазочных материалов, удобрений, картона, фанеры, фильтров, фрикционных материалов, фунгицидов. Применяется для протравливания семян злаков, в качестве фунгицида и бактерицида. Как fumигант используется для обработки поверхности почвы, в ветеринарии, для консервации кормов животного и растительного происхождения, а также некоторых продуктов питания человека.

*Уксусный альдегид*  $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$  является бесцветной жидкостью

с резким запахом. В атмосферный воздух поступает с выбросами производств пластмасс, красителей, основного органического синтеза, лесохимических, коксохимических, фармацевтических, глицерина. В водную среду поступает со сточными водами предприятий нефтехимической, лесохимической, химико-фармацевтической промышленности, производств ацетилена, синтетического спирта, красителей, глицерина, бутадиена, синтетического каучука, уксусной кислоты.

*Токсические свойства уксусного альдегида.* Уксусный альдегид оказывает общетоксическое, раздражающее, канцерогенное и мутагенное действие. Хроническое воздействие концентрации 100–400 мг/м<sup>3</sup> вызывает преходящее раздражение слизистых верхних дыхательных путей, конъюнктивиты. При более высоких концентрациях учащение пульса, ночные поты; в тяжелых случаях удушье, резкий болезненный сухой кашель, головные боли, бронхиты, пневмонии.

*Применение.* Уксусный альдегид применяется в производстве акрилового альдегида, надуксусной и уксусной кислот, уксусного ангидрида, пентаэритрита, пиридина и его производных, бутадиена, альдегидных синтетических смол, лаков, каучука, этилацетата, в производстве зеркал, в парфюмерной промышленности, для денатурации этанола, а также в качестве феромона.

*Ацетон*  $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$  является бесцветной жидкостью с до-

вольно резким запахом. Ацетон содержится в выбросах в атмосферу фармацевтических, лесохимических, лакокрасочных производств, а также при получении пластмасс, киноплёнки, ацетилена, ацетальдегида, уксусной кислоты, метил и бутилакрилатов, оргстекла, фенола, ацетона, твердого топлива. Те же производства загрязняют ацетоном сточные воды.

*Токсические свойства ацетона.* Ацетон поражает все отделы центральной нервной системы. Пары ацетона проникают через кожу. При отравлении организма ацетоном наблюдается: коматозное состояние, судороги, синюшность кожных покровов, учащение

дыхания, повышение кровяного давления; возможен летальный исход при явлениях сердечно-легочной недостаточности.

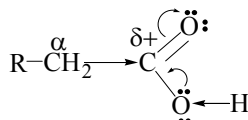
**Применение.** Ацетон применяется в качестве растворителя нитро- и ацетилцеллюлозы, резины, виниловых смол, перхлорвиниловых и полиакриловых лаков; как исходный материал для получения кетена, хлороформа, акрихина, сульфанола; в производстве метилметакрилата, метилизобутилкетона, киноплёнки, целлулоида и др.

**Карбоновые кислоты и их производные. Карбоновые кислоты** – органические соединения, молекулы которых содержат одну или несколько карбоксильных групп  $-\text{COOH}$ , связанных с углеводородным радикалом.

Карбоновые кислоты подразделяются в зависимости от числа карбоксильных групп и строения углеводородного радикала. Последний не оказывает сильного влияния на карбоксильную группу, поэтому число карбоксильных групп в молекуле является главным классификационным признаком. По этой классификации различают монокарбоновые (одноосновные), ди-, три-, поликарбоновые (многоосновные) кислоты, содержащие алифатические (насыщенные или ненасыщенные), алициклические (насыщенные или ненасыщенные), ароматические углеводородные радикалы.

Все соединения, которые могут быть произведены от кислот в результате химических превращений в карбоксильной группе, называют функциональными производными кислот. Производные кислот подобно кислотам могут быть алифатическими или ароматическими, насыщенными или ненасыщенными. При этом свойства функциональной группы остаются практически неизменными.

**Общая характеристика реакционной способности карбоновых кислот.** Главные типы реакций обусловлены распределением электронной плотности в карбоксильной группе и ее влиянием на углеводородный радикал:



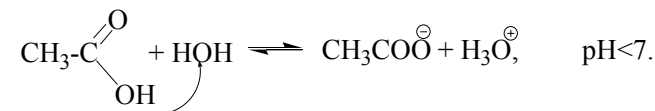
Карбоксильная группа не является простой суммой свойств карбонила и гидроксила, а представляет собой новую функциональную группу с особыми свойствами. Исходя из электронного строения

карбоксильной группы, характерными реакциями для карбоновых кислот являются:

- реакции, связанные с  $\text{O}-\text{H}$ -кислотностью, сопровождающиеся разрывом связи  $\text{O}-\text{H}$ ;
- реакции нуклеофильного замещения  $\text{OH}$ -группы;
- реакции, связанные с  $\text{C}-\text{H}$ -кислотностью углеводородного радикала, приводящие к образованию замещенных карбоновых кислот.

**Физические свойства карбоновых кислот.** Монокарбоновые кислоты с количеством атомов углерода от  $\text{C}_1$  до  $\text{C}_9$  – бесцветные жидкости; ароматические, высшие алифатические – твердые вещества. Муравьиная, уксусная и пропионовая кислоты имеют резкий раздражающий запах, остальные кислоты с неприятным запахом. Муравьиная, уксусная и пропионовая кислоты с водой смешиваются в любых соотношениях. С увеличением углеродной цепи растворимость в воде уменьшается и возрастает гидрофобность. Температуры кипения монокарбоновых кислот выше температуры кипения соответствующих спиртов и альдегидов, что объясняется способностью кислот к ассоциации за счет образования межмолекулярных водородных связей.

**Химические свойства карбоновых кислот.** Кислотные свойства карбоновых кислот обусловлены  $\text{OH}$ -кислотным центром молекулы и являются максимально выраженными для органических соединений. Карбоновые кислоты могут ионизироваться самостоятельно. Ионизация карбоновых кислот создает кислую среду в водных растворах:



**Токсические свойства.** Муравьиная кислота  $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$  является простейшей алифатической карбоновой кислотой. Загрязнение окружающей среды муравьиной кислотой происходит за счет выбросов в виде паров и сточных вод химических производств, в том числе органического синтеза, полимерных материалов; лесохимических, фармацевтических и других предприятий; производств

текстильной, кожевенной, пищевой промышленностей. Поступает в воздушную среду производственных помещений в составе газовыделений из синтетических материалов. Важным источником поступления в атмосферу является продуцирование наземными и водными растениями. При этом повышение уровня поступления муравьиной кислоты наблюдается в период активного роста растений.

*Токсические свойства муравьиной кислоты.* Муравьиная кислота проявляет общую токсичность: влияет на нервную систему, повреждает легкие, вызывает дистрофические изменения в печени и почках. Жидкая муравьиная кислота вызывает химические ожоги, а ее пары – слезотечение, насморк, чихание, кашель. Кожные ожоги вызывают системное отравление.

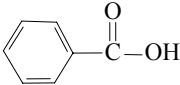
*Применение.* Муравьиную кислоту используют как сырье в органическом синтезе для получения солей, сложных эфиров, растворителей (диметилформамид и др.), пестицидов, лекарственных средств. Растворитель и реагент при производстве лаков, красок, клеев, пестицидов. Она входит в состав средств для удаления котельной накипи, является протравой при крашении и отделке текстиля и бумаги, при обработке кожи. Используется при хроматографическом анализе смесей органических веществ. Входит в состав местноанестезирующих средств. Консервант фруктов и зеленых кормов (при силосовании). Дезинфицирующее средство при обработке бочек для пива и вина; средство для борьбы с клещами, вызывающими варрооз пчел. Используется в производстве витаминов А, В<sub>1</sub>, Е.

*Уксусная кислота*  $\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OH}$  является бесцветной прозрачной жидкостью с резким запахом. Источниками загрязнения воздушной среды производственных помещений уксусной кислотой являются полимерные материалы на основе поливинилацетата (линолеум, резины, лаки, краски и др.); алифатические и циклические углеводороды, содержащиеся в дизельном топливе и смазочных маслах. Содержится в сточных водах химических, нефтехимических, лесохимических, текстильных, кожевенных, пищевых и других предприятий.

*Токсические свойства уксусной кислоты.* Уксусная кислота оказывает общетоксическое действие. Проникает через кожу. Повреждает

печень и почки. Воздействие паров и аэрозоля раздражает глаза и дыхательные пути – возможно развитие отека легких. Для глаз опасен уже 2 %-й раствор. При приеме внутрь – ожоги пищевода и желудка. Ожоги кожи вызывает 30 %-й раствор. Древесный уксус может вызывать экземы, которые быстро заживают после прекращения контакта. Столовый уксус раздражает слизистые оболочки. Концентрации, близкие к 100 мг/м<sup>3</sup>, вызывают сначала острые, а затем хронические риниты, фарингиты, ларингиты, бронхиты, конъюнктивиты. При приеме внутрь более 20 мл возможен летальный исход.

*Применение.* Уксусная кислота применяется как реагент и растворитель при получении химических реактивов, лекарственных средств; при производстве лаков, красок, ацетилцеллюлозы, ленолеумов, инсектицидов, дезинфицирующих средств, некоторых видов пластмасс, латекса, кабельных изделий. Используется в текстильной промышленности (вискоза), на кожевенных заводах, в книгопечатании, пищевой промышленности; при силосовании кормов.

*Бензойная кислота*  является простейшим пред-

ставителем ароматических кислот. Бензойная кислота попадает с выбросами в атмосферу и со сточными водами производств пищевых, текстильных, лесохимических, химико-фармацевтических, лаков и красок, синтетического каучука; предприятий органического синтеза, газовых заводов. Обнаружена в воде в составе органических загрязнений рек. Сложные эфиры и соли бензойной кислоты содержатся в природных маслах и мигрируют по пищевым цепочкам, подвергаясь биотрансформации. Бензойная кислота утилизируется микроорганизмами.

*Токсические свойства бензойной кислоты.* Бензойная кислота проявляет общетоксическое действие. Поражает нервную и дыхательную системы. Вызывает гормональные нарушения, лейкоцитоз. Оказывает раздражающее действие: острое и хроническое, общее и местное. Проникает через кожу и раздражает ее и слизистые оболочки. Как при попадании в организм, так и при нанесении на кожу, бензойная кислота может вызывать крапивницу, астму, анафилактический шок.

*Применение.* Бензойная кислота применяется в органическом синтезе (бензоилхлорида, бензоата натрия, метил- и бензилбензоатов и др.), в производстве красителей, лекарственных средств, душистых веществ, как антисептик и консервирующее средство, в качестве фунгицида.

*Галогенопроизводные органических кислот* при попадании на слизистые оболочки разлагаются на галогенводород и соответствующую кислоту и при этом действуют сильнее, чем галогеноводород и кислота в отдельности. Хлорангидрид щавелевой кислоты вызывает кашель, одышку, тошноту; толуолсульфохлорид – головную боль, тошноту, позывы на рвоту.

*Сложные эфиры органических кислот* и их галогенпроизводные, например, аллилформиат, метилхлорформиат, винилацетат, метилбромацетат, этилбромацетат сильно раздражают слизистые оболочки глаз и дыхательных путей. Сложные эфиры непредельных кислот, например, метилакрилат, этилакрилат, метилхлоракрилат, обладают общетоксическим и раздражающим действием; бутилакрилат вызывает глубокие нарушения липоидно-жирового обмена; метилметакрилат – специфически действующий яд. ПДК<sub>р.з.</sub> паров метилметакрилата 0,05 мг/дм<sup>3</sup>.

*Применение.* Многие сложные эфиры низших спиртов и кислот имеют приятный запах цветов, фруктов и ягод. Некоторые из них используются в приготовлении фруктовых эссенций для напитков и кондитерских изделий. Этиловый и бутиловый эфиры уксусной кислоты – хорошие растворители красок, лаков и клеев. Эфиры высших одноосновных кислот и высших одноатомных спиртов являются основой природных восков.

## ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО МОДУЛЮ 2

### Лабораторная работа № 2.1 «Физико-химические и токсические свойства спиртов и простых эфиров»

Лабораторная работа описана в [6, с. 103–122].

#### *Общие требования и рекомендации при выполнении лабораторной работы*

*Ход лабораторной работы:*

1. Проверка наличия макета отчета по работе.
2. Предлабораторный контроль знаний – практическое применение теоретического материала при решении разноуровневых задач.
3. Выполнение лабораторной работы.
4. Отчет по выполнению лабораторной работы.

#### *Оформление лабораторной работы*

Соответствующий отчет по работе оформляется письменно по установленной форме в тетради для лабораторных работ.

Для закрепления теоретического материала и допуска к лабораторной работе студент должен решить задачу 1 уровня предлабораторного контроля (по номеру в журнале преподавателя), если успешно справится, то решает задачу 2 уровня. Задачи предлабораторного контроля находятся в [6, с. 103–104]. Для успешного выполнения этого задания студент использует теоретический материал к лабораторной работе «Физико-химические и токсические свойства спиртов и простых эфиров» в [6, с. 105–114].

Контрольное индивидуальное задание по теме «Физико-химические и токсические свойства спиртов и простых эфиров» находится в [6, с. 121–122].

### Лабораторная работа № 2.2 «Физико-химические и токсические свойства альдегидов и кетонов»

Лабораторная работа описана в [6, с. 123–137].

### **Общие требования и рекомендации при выполнении лабораторной работы**

#### *Ход лабораторной работы:*

1. Проверка наличия макета отчета по работе.
2. Предлабораторный контроль знаний – практическое применение теоретического материала при решении разноуровневых задач.
3. Выполнение лабораторной работы.
4. Отчет по выполнению лабораторной работы.

#### *Оформление лабораторной работы*

Соответствующий отчет по работе оформляется письменно по установленной форме в тетради для лабораторных работ.

Для закрепления теоретического материала и допуска к лабораторной работе студент должен решить задачу 1 уровня предлабораторного контроля (по номеру в журнале преподавателя), если успешно справится, то решает задачу 2 уровня. Задачи предлабораторного контроля находятся в [6, с. 123–124]. Для успешного выполнения этого задания студент использует теоретический материал к лабораторной работе «Физико-химические и токсические свойства альдегидов и кетонов» в [6, с. 124–130].

Контрольное индивидуальное задание по теме «Физико-химические и токсические свойства альдегидов и кетонов» находится в [6, с. 137].

### **Лабораторная работа № 2.3 «Физико-химические и токсические свойства карбоновых кислот и их производных»**

Лабораторная работа описана в [6, с. 138–154].

### **Общие требования и рекомендации при выполнении лабораторной работы**

#### *Ход лабораторной работы:*

1. Проверка наличия макета отчета по работе.
2. Предлабораторный контроль знаний – практическое применение теоретического материала при решении разноуровневых задач.

3. Выполнение лабораторной работы.
4. Отчет по выполнению лабораторной работы.

#### *Оформление лабораторной работы*

Соответствующий отчет по работе оформляется письменно по установленной форме в тетради для лабораторных работ.

Для закрепления теоретического материала и допуска к лабораторной работе студент должен решить задачу 1 уровня предлабораторного контроля (по номеру в журнале преподавателя), если успешно справится, то решает задачу 2 уровня. Задачи предлабораторного контроля находятся в [6, с. 138–139]. Для успешного выполнения этого задания студент использует теоретический материал к лабораторной работе «Физико-химические и токсические свойства карбоновых кислот и их производных» в [6, с. 140–147].

Контрольное индивидуальное задание по теме «Физико-химические и токсические свойства карбоновых кислот и их производных» находится в [6, с. 153–154].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

### *Основная*

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Л. Глинка. – М. : Высшая школа, 2011. – 912 с.
2. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. – 7-е изд. – М. : Высшая школа, 2009. – 743 с.
3. Князев, Д. А. Неорганическая химия. Инженерно-техническое направление / Д. А. Князев, С. Н. Смартыгин. – М. : Юрайт-Издат, 2012 – 592 с.
4. Щербина, А. Э. Органическая химия. Основной курс : учебник / А. Э. Щербина, Л. Г. Матусевич. – Минск : Новое знание; М. : ИНФРА-М, 2013. – 808 с.
5. Вергейчик, Т. Х. Токсикологическая химия / Т. Х. Вергейчик. – М. : МЕДпресс-информ, 2009 – 400 с.
6. Бутылина, И. Б. Физико-химические и токсические свойства веществ. Лабораторный практикум : учебно-методическое пособие / И. Б. Бутылина, Д. Т. Кожич, С. В. Слонская. – Минск : БГАТУ, 2015. – 172 с.

### *Дополнительная*

7. Каплин, В. Г. Основы экотоксикологии. – М. : КолосС, 2007. – 232 с.
8. Вредные вещества в окружающей среде. Элементы IV–VIII групп периодической системы и их неорганические соединения. Справочно-энциклопедическое издание. Под общ. ред. Филова В. А. – СПб. : НПО «Профессионал», 2006. – 452 с.
9. Микроэлементы в сельском хозяйстве. Изд. Третье, перераб. и допол. Под ред. Булыгина С. Ю. – Днепропетровск, «Сечь», 2007. – 100 с.
10. Егоров, В. В. Экологическая химия. – СПб. : «Лань», 2009. – 192 с.

Учебное издание

**Слонская** Светлана Викторовна  
**Кожич** Дмитрий Тимофеевич

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС

*Учебно-методическое пособие*

Ответственный за выпуск *С. М. Арабей*  
Редактор *Д. О. Бабакова*  
Корректор *Д. О. Бабакова*  
Компьютерная верстка *Д. О. Бабаковой*

Подписано в печать 13.01.2017 г. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Печать ризография.  
Усл. печ. л. 13,48. Уч.-изд. л. 10,54. Тираж 50 экз. Заказ 532.

Издатель и полиграфическое исполнение:  
Учреждение образования  
«Белорусский государственный аграрный технический университет».  
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,  
распространителя печатных изданий  
№ 1/359 от 09.06.2014.  
№ 2/151 от 11.06.2014.  
Пр-т. Независимости, 99–2, 220023, Минск.