



**«Медицинская химия»**  
для студентов медицинских институтов

**Руководство к  
лабораторным  
занятиям по  
медицинской химии**

**Ташкент**

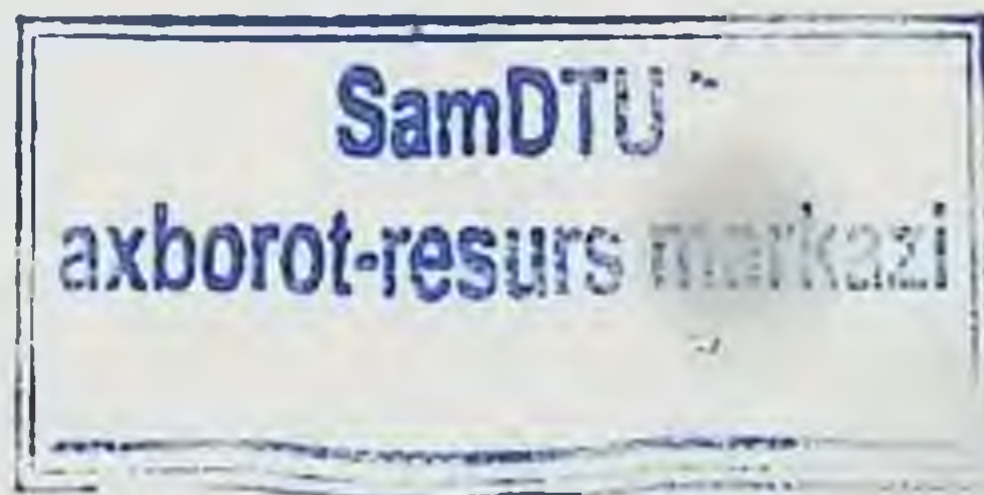
**МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ  
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**Алимходжасва Н.Т., Сулейманова Г.Г., Икрамова З.А.,  
Акбарходжаева Х.Н.**

**РУКОВОДСТВО К ЛАБОРАТОРНЫМ  
ЗАНЯТИЯМ ПО МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ**

*Рекомендовано методическим советом ТашПМИ в качестве  
учебного пособия для студентов, обучающихся по программам  
бакалавриата и специалитета по направлениям подготовки биохимия*



**ТАШКЕНТ  
“O‘ZKITOBSAVDONASHRIYOTI” NMIU  
2022**

**УДК: 577.16**

**ББК: 28.073**

*Рецензенты:*

Профессор кафедры Медицинской и биологической химии Ташкентского стоматологического института  
**Балтабаев У. А.**

Доцент кафедры Медицинской и биологической химии, медицинской биологии и общей генетики ТашПМИ Зиямутдинова З.К.

**Руководство к лабораторным занятиям по медицинской химии: учебное пособие / Алимходжаева Н.Т., Сулейманова Г.Г., Икрамова З.А., Акбарходжаева Х.Н.; - Т.: “O‘ZKITOBSAVDONASHRIYOTI” NMIU, 2022-256 с.**

В руководстве приводятся содержания лабораторных занятий по курсу медицинской химии для студентов медицинских институтов. Для каждого занятия приводятся цели и задачи данной темы, вопросы, рассматриваемые на занятии, значимость изучаемой темы, блок информации по данной теме, методика проведения лабораторных работ.

Практикум составлен в соответствии с новой программой преподавания курса «Медицинская химия» для студентов медицинских институтов.

**УДК: 577.16**

**ББК: 28.073**

**ISBN: 978-9943-4453-1-7**

© Алимходжаева Н.Т., Сулейманова Г.Г.,  
Икрамова З.А., Акбарходжаева Х.Н. 2022

© “O‘ZKITOBSAVDONASHRIYOTI” NMIU, 2022

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Медицинская химия принадлежит к числу фундаментальных общетеоретических дисциплин, которая состоит из двух разделов:

- Бионеорганическая химия;
- Биоорганическая химия

Бионеорганическая химия изучает состав, строение, превращение биомолекул, содержащих ионы металлов, их моделирование. Эта наука исследует механизмы участия неорганических ионов в протекании биохимических процессов.

Биоорганическая химия изучает связь между строением органических веществ, реакционной способности и их биологическими функциями. Объектами изучения являются биологически важные природные и синтетические соединения, такие как биополимеры, витамины, гормоны, антибиотики, биологически активные вещества растительного происхождения, а также синтетические регуляторы биологических процессов (лекарственные препараты, пестициды и др.)

Изучение медицинской химии дает студенту возможность на основе изучения химических процессов формировать навыки определения продуктов изменения веществ, происходящих в организме, как по качеству, так и по количеству, на основе современных достижений науки. Он также систематизирует важные теоретические знания химии, позволяя изучать знания о том, как применять эти соединения к нормальным и патологическим состояниям, происходящим в живом организме.

Медицинскую химию студенты вуза изучают в течение первого учебного года. Эта наука включает в себя следующие основные разделы:

- Основные понятия и законы химии;
- Теоретические основы бионеорганической химии в применении к биологическим системам;
- Химия биогенных элементов;

- Основы качественного и количественного анализа биологических объектов, лекарственных препаратов;
- Поверхностные явления;
- Дисперсные системы;
- Тепловой эффект химических реакций;
- Химическая термодинамика;
- Химическая кинетика;
- Классификация, название, стереоизомерия органических соединений;
- Кислотно-основные свойства органических соединений;
- Окисление и восстановление органических соединений;
- Углеводороды, спирты, тиолы, простые эфиры, амины, карбонильные соединения, свойства карбоновых кислоты;
- Свойства поли и гетерофункциональных соединений;
- Свойства гетерогенных соединений;
- Свойства аминокислот, пептидов, белков, ферментов;
- Свойства моносахаридов, ди - и полисахаридов;
- Свойства нуклеиновых кислот;
- Свойства липидов;
- Свойства витаминов;

Настоящее учебное пособие составлено в помощь студентам медицинских институтов, изучающим медицинскую химию. Оно необходимо для самостоятельной подготовки студентов к лабораторно-практическим занятиям.

Цель данного пособия является улучшение профессиональной подготовки будущих врачей, формирование у студентов на основе современных достижений науки, навыков прогнозирования и изучения экспериментальными методами химии различных физиологических процессов, протекающих в организме.

## **ВВЕДЕНИЕ**

Медик без довольного познания химии совершенен быть не может **М.В.Ломоносов**

Техника современных химических исследований сложна и разнообразна. Начальным этапом их проведения является лабораторно-практические занятия по медицинской химии, на которых приобретаются элементарные навыки работы в химической лаборатории с химической аппаратурой, посудой и т.д., к выполнению несложных экспериментов.

Требования к практическим навыкам студентов по медицинской химии, которые являются необходимой базой для овладения навыками физико-химического метода исследования, получившими широкое применение в медико-биологических исследованиях.

**Практические навыки, требуемые по бионеорганической химии:**

1. Иметь навыки по приготовлению растворов заданной концентрации.
2. Владеть техникой, пользоваться точной измерительной посудой и проводить титрование.
3. Владеть техникой определения концентрации соляной кислоты в желудочном соке и на основании результатов анализа делают выводы о патологических состояниях, вызываемых вследствие увеличения или уменьшения концентрации соляной кислоты в желудочном соке.
4. Владеть техникой определения массы аммиака в моче и на основании полученных результатов проводить соответствующую диагностику.

5. Владеть техникой определения количества пероксида водорода в биологических жидкостях и на основании результатов анализа делать соответствующее заключение.

6. Владеть техникой определения массы аскорбиновой кислоты в биологических жидкостях и на основании результатов анализа делать соответствующие выводы.

7. Уметь на основании знаний о коллигативных свойствах растворов прогнозировать механизм действия гипертонических, гипотонических и изотонических растворов.

8. Уметь на основании изучения буферных свойств плазмы крови выявлять последствия, возникающие в результате изменения кислотно-основного равновесия в живом организме.

9. Прогнозировать возможность и условия осуществления синтеза комплексных соединений. Синтезировать новые комплексные соединения и изучать их свойства.

10. Владеть техникой определения жесткости водопроводной воды и на основании полученных данных делать соответствующие выводы.

11. Владеть техникой лабораторно-практических работ для проведения качественных реакций на наличие биогенных элементов в биологических жидкостях.

12. Уметь проводить качественные реакции на присутствие ионов неорганических элементов в биологических жидкостях. Делать заключение о токсическом действии ионов неорганических элементов на организм человека.

13. Владеть техникой определения pH биологических жидкостей: крови, мочи, желудочного сока pH – метром. На основании полученных данных делать заключение о состоянии больного.

14. Проводить количественное определение адсорбции на активированном угле. Приобретают соответствующие знания об избирательной адсорбции, о применении адсорбентов в медицине.

15. Выбирать условия получения золь и выявления их зарядов. Прогнозировать механизм коллоидной защиты в эндогенных системах.

16. Уметь экспериментально выявлять факторы, оказывающие влияние на скорость химических и биохимических реакций (концентрация, температура, катализаторы (ферменты), давление).

17. Владеть техникой работы с калориметром. С помощью калориметра определять тепловой эффект реакции нейтрализации и делать соответствующие выводы.

**Практические навыки, требуемые по биоорганической химии:**

1. Выбирать условия определение предельности и неопределенности органических соединений.

2. Уметь при помощи шаров и стержней показать строение конфигурационных и конформационных изомеров органических молекул.

3. Иметь навыки проведения реакции окисления ароматического ядра и боковой цепи органических соединений.

4. Владеть техникой лабораторно-практических работ по качественному изучению реакционной способности альдегидов и кетонов.

5. Уметь проводить реакцию открытия ацетона в биообъектах.

6. Предполагать возможности диссоциации уксусной кислоты.

7. Выбирать условия реакции определения устойчивости  $\text{CH}_3\text{COOH}$  к окислителям.

8. Выбирать условия проведения реакции открытия уксусной кислоты.

9. Выбирать условия проведения реакции окисления олеиновой кислоты.

10. Выбирать условия проведения реакции окисления этилового спирта.

11. Выбирать условия проведения реакции окисления толуола.



12. Уметь проводить реакции на доказательство наличия 2-х карбоксильных групп в винной кислоте.
13. Уметь проводить реакции на доказательство наличия гидроксильных групп в винной кислоте.
14. Предполагать о различии в качественных реакциях ПАСКа и аспирина.
15. Качественное изучение реакционной способности гетероциклических соединений.
16. Уметь определять растворимость мочевой кислоты и её натриевой соли в воде.
17. Уметь проводить качественную реакцию на амидопирин.
18. Уметь проводить качественную реакцию аминокислот с нингидрином.
19. Уметь проводить качественную реакцию на цистеин.
20. Уметь проводить качественную реакцию «Ксантопротеиновая реакция» на тирозин.
21. Уметь проводить качественную реакцию «Ксантопротеиновая реакция» на белки.
22. Уметь проводить качественную реакцию «Биуретовая реакция» на пептидную связь.
23. Уметь проводить качественную реакцию на серосодержащие аминокислоты.
24. Уметь проводить качественную реакцию на крахмал.
25. Уметь проводить качественную реакцию открытия Д-глюкозы со щелочным раствором глицерата меди – реактив Гайнеса.
26. Проводить реакцию кислотного гидролиза крахмала.
27. Прогнозировать возможность осуществления реакций обнаружения важнейших моносахаридов.
28. Прогнозировать возможность осуществления изучения важнейших химических свойств ди- и полисахаридов
29. Уметь проводить качественную реакцию открытия глюкозы в моче – проба Троммера.

30. Прогнозировать возможность осуществления реакций характеризующие химические свойства липидов. Уметь проводить реакцию получения мыла.

31. Определять растворимость мыла в воде.

32. Уметь провести реакции выделения свободных жирных кислот из мыла.

33. Прогнозировать возможность осуществления качественных реакций на содержание составных частей нуклеиновых кислот.

34. Уметь проводить качественную реакцию «Серебряная проба» на пуриновые основания.

35. Уметь проводить качественную реакцию «Проба Троммера» на рибозу и дезоксирибозу.

36. Уметь проводить реакцию Молибденовой пробы на фосфорную кислоту.

37. Прогнозировать возможность осуществления реакции доказательство неопределенности жирных кислот.

**Каждый студент, работающий в химической лаборатории, должен строго соблюдать следующие правила работы:**

- За каждым работающим в лаборатории закрепляется рабочее место, которое необходимо содержать в чистоте, не загромождая его предметами, не относящимися к данной работе. Лишние книги, журналы и тетради не должны находиться на рабочем столе.

- Перед каждой лабораторной работой необходимо внимательно ознакомиться с темой работы, используя методические указания, учебники и конспект лекций.

- Бережно расходовать реактивы, газ, воду, электроэнергию. Для опытов брать минимальные количества вещества. Если реактив взят в избытке или полностью не израсходован, категорически запрещается выливать его обратно в склянку с реактивом. Остатки редких, дорогих и ядовитых соединений сливать в специальные сосуды, находящиеся у лаборанта.

- Все склянки с реактивами и растворами после употребления сразу закрывать пробками, которые нельзя путать. Запрещается уносить реактивы общего пользования на свое место. Не рекомендуется ставить склянки с реактивами на книги и тетради.
- В лаборатории следует работать в халатах, категорически запрещается принимать пищу, не разрешается курить и громко разговаривать.
- По окончании работы необходимо использованную посуду вымыть, тщательно убрать рабочее место, выключить газ, воду, электричество.
- Все данные проведенных лабораторных работ следует записывать в тетради. В него заносятся: теоретический материал, необходимый для выполнения данной работы, методика выполнения лабораторной работы, наблюдения, уравнения реакций, вычисления, ответы на вопросы, решения задач, научно обоснованные результаты анализа, заключения, сделанные на основании проведенного исследования. Тетрадь надо заполнять в ходе проведения анализа по мере его выполнения.

### **Правила по технике безопасности при работе в химической лаборатории**

При выполнении лабораторных работ в химической лаборатории необходимо соблюдать правила техники безопасности

Лабораторные работы обычно проводятся за химическим столом. Стол должен быть чистым. Перед началом проведения лабораторной работы необходимо убедиться в наличии всех реактивов и посуды.

Проводить опыт следует строго в той последовательности, которая указана в его описании. При нагревании нельзя держать пробирки и колбы отверстием к себе или работающему рядом; нельзя наклоняться над отверстием сосуда, в котором протекает реакция.

Работу с воспламеняющимися веществами проводить вдали от огня.

При воспламенении бензола, эфира, бензина нельзя тушить огонь водой, необходимо засыпать огонь песком.

Работать с едкими, ядовитыми и пахучими веществами в вытяжном шкафу. Под тягой наливать концентрированные кислоты и щелочи. Их остатки ни в коем случае не выливать в раковину, а в специально отведенные склянки. Под тягой выполнять все реакции, сопровождающиеся выделением ядовитых газов или паров.

Горячие приборы и посуду ставить на специальные подставки. При ожогах растворами кислот пораженное место следует промыть сильной струей холодной воды. Затем промыть пораженное место 2-3%-ным раствором соды, после чего наложить повязку, смоченную 1-2%-ным раствором перманганата калия. При сильных ожогах следует после оказания первой помощи обратиться к врачу.

При ожогах растворами щелочей пораженное место следует промыть большим количеством холодной воды до тех пор, пока кожа перестанет казаться скользкой, затем 1-2%-ным раствором борной или уксусной кислоты, после чего наложить повязку, смоченную спиртовым раствором танина или 1-2%-ным раствором перманганата калия.

При ожоге горячими предметами обожженное место закрыть марлей, пропитанной слабым раствором перманганата калия. При порезах стеклом кровь следует промыть слабым раствором перманганата калия или спиртом, рану смазать раствором йода, забинтовать.

Помнить, что соли содержащие ртуть, мышьяк, барий, свинец ядовиты; после их употребления тщательно мыть руки.

При необходимости определить запах выделяющихся паров или газов нельзя вдыхать их непосредственно из рабочего сосуда. Необходимо легкими движениями руки направить пары или газы к себе и осторожно вдохнуть.

Надо хорошо помнить, что в химической лаборатории требуется особая внимательность, добросовестность и аккуратность при выполнении лабораторных работ. Это обеспечит успех в работе.

Каждый студент допускается к проведению лабораторных работ только после изучения правил по технике безопасности при работе в химической лаборатории.

### **Химические вещества**

Повсюду, куда бы мы ни обратили свой взор, нас окружают предметы и изделия, изготовленные из веществ и материалов, которые получены на химических заводах, фабриках, химических и фармацевтических лабораториях.

Химические вещества - это совокупность веществ, обладающих постоянным качественным и количественным составом, а также свойствами, независимо от того, где и каким способом они получены. Вещество – это то, из чего состоит все вокруг нас и внутри нас. Все тела состоят из одного или нескольких веществ. Понятие химического вещества - условный термин, применяемый в основном при выражении конкретного вещества.

Важно различать чистые (индивидуальные) вещества и смеси:

- Чистые вещества;
- Смеси.

Чистое вещество состоит из частиц одного вида и имеет постоянный состав, который может быть выражен единственной химической формулой. Смесь всегда состоит из двух или более индивидуальных соединений. Например, молоко – раствор, содержащий несколько веществ, а вода – индивидуальное вещество. Если смесь состоит из жидких веществ, ее называют раствором, если из твердых – сплавом.

В химической лаборатории смеси можно разделить по-разному. Например, при выделении малорастворимого вещества из его раствора, используется метод фильтрации. При этом смесь пропускается через фильтровальную бумагу(а).

Для разделения жидкой смеси на компоненты используется метод хроматографии. (б)



Рисунок 1 (а) метод фильтрации. При этом смесь пропускается через фильтровальную бумагу

(б) Для разделения жидкой смеси на компоненты используется метод хроматографии

При этом различные компоненты жидкой смеси выделяются на поверхности хроматографической бумаги с разной скоростью в зависимости от их состояния.

### Свойства веществ

Каждое вещество обладает набором индивидуальных физико-химических свойств. Признаки, по которым вещества схожи, или же по которым можно отличить одно вещество от другого, называют свойствами. Наиболее распространенные величины, характеризующие их – это температура плавления, температура кипения, твердость, электро- и теплопроводность, растворимость, термодинамические характеристики, параметры кристаллической решетки и др.

Сложные вещества делятся на неорганические и органические. Неорганические и органические вещества отличаются природой и физико-химическими свойствами. В таблице 1. для сравнения приведены некоторые свойства неорганических и органических веществ.

## Некоторые свойства неорганических и органических веществ

Свойства	Органические вещества	Пример: $C_2H_2$	Неорганические вещества	Пример: $NaCl$
Элементы	C и H, иногда O, S, N, P, и Cl (F, Br, I)	C и H	Большинство металлов и неметаллов	Na и Cl
Структура	Молекула	$C_2H_2$	В основном ионы	$Na^+$ и $Cl^-$
Связи	В основном ковалентная	Ковалентное	В основном ионная, иногда ковалентная	Ионная
Полярность молекул	Неполярное, если в молекуле не присутствует электроотрицательный элемент	Ковалентное неполярное	В основном ионная или ковалентное полярное, редко ковалентное неполярное	Ионная
Температура плавления	Обычно низкое	$-188\text{ }^\circ\text{C}$	Обычно высокое	$801\text{ }^\circ\text{C}$
Температура кипения	Обычно низкое	$-42\text{ }^\circ\text{C}$	Обычно высокое	$1413\text{ }^\circ\text{C}$

## Плотность вещества

Плотность равна отношению массы вещества к его объему. В физике плотность обозначают греческой буквой  $\rho$  (ро).

Плотность:

$$\rho = \frac{m}{V}$$



Твёрдое тело





Жидкость





Газ



где  $m$  — масса,  $V$  — объём.

Основной единицей плотности вещества является  $\text{кг}/\text{м}^3$ . Иногда используют единицу плотности  $\text{г}/\text{см}^3$ .

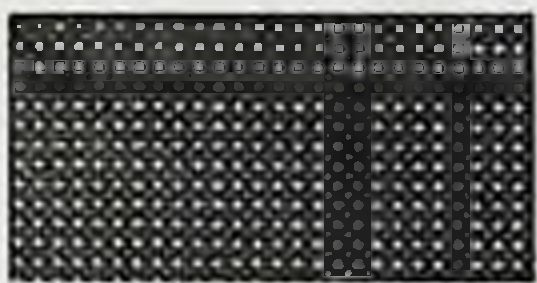
Плотности веществ могут быть очень различны. Например: Плотность железа равна  $7900\text{кг}/\text{м}^3$ , это означает, что масса  $1\text{ м}^3$  железа равна  $7900\text{ кг}$ .

Плотность воды равна  $1000\text{кг}/\text{м}^3$ , значит, масса  $1\text{ м}^3$  воды равна  $1000\text{ кг}$ .

Выражая по-другому, плотность воды равна  $1\text{г}/\text{см}^3$ , значит, масса  $1\text{см}^3$  воды равна  $1\text{ г}$ .

### Агрегатное состояние веществ

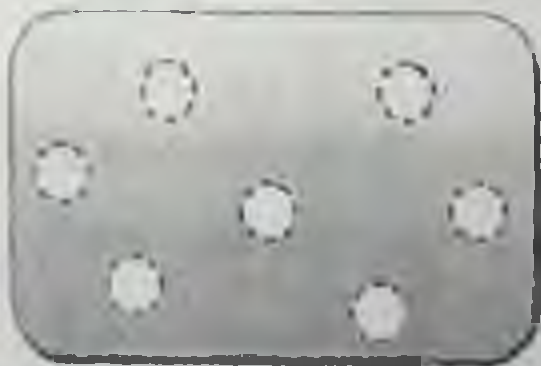
Агрегатное состояние вещества — физическое состояние вещества, зависящее от соответствующего сочетания температуры и давления. Любое вещество состоит из молекул, а его физические свойства зависят от того, каким образом упорядочены молекулы и как они взаимодействуют между собой. В обычной жизни мы наблюдаем три агрегатных состояния вещества — твердое, жидкое и газообразное.



В твёрдом состоянии положение молекул упорядочено. Они расположены плотно друг к другу, поэтому притяжение между ними очень большое. Молекулы не могут свободно перемещаться, следовательно, твёрдые тела сохраняют и форму, и объём. При этом они могут образовывать как жесткие упорядоченные структуры — кристаллические решетки.



У молекул жидкости силы взаимодействия меньше, чем у молекул твёрдых тел, и поэтому под действием небольших внешних сил они легко перемещаются. При постоянном объёме жидкость может менять форму, обладает текучестью.



Молекулы газа слабо связаны друг с другом, и поэтому перемещаются по всему объёму с большими скоростями, часто сталкиваясь друг с



другом. Газы не имеют постоянной формы и объёма, легко сжимаемы.

### Температура кипения



Испарение — процесс фазового перехода вещества из жидкого состояния в парообразное или газообразное, который происходит на поверхности вещества. Процесс испарения является обратным процессу конденсации (переход из парообразного состояния в жидкое). При испарении с

поверхности жидкости или твёрдого тела вылетают (отрываются) частицы (молекулы, атомы), при этом их кинетическая энергия должна быть достаточна для совершения работы, необходимой для преодоления сил притяжения со стороны других молекул жидкости.

Если речь идёт, например, о круговороте воды в природе, можно наблюдать за процессом конденсации, когда пар, сконцентрировавшись, при определённых условиях возвращается назад. Таким образом, явления испарения и конденсации в природе тесно связаны между собой, поскольку благодаря им осуществляется постоянный водообмен между землёй, сушей и атмосферой, благодаря чему окружающая среда снабжается огромным количеством полезных веществ.

Кипение — процесс интенсивного парообразования, который происходит в жидкости, как на свободной её поверхности, так и внутри её структуры. При этом в объёме жидкости возникают границы разделения фаз, то есть на стенках сосуда образуются пузырьки, которые содержат воздух и насыщенный пар. Кипение, как и испарение, является одним из способов парообразования. В отличие от испарения, кипение может происходить лишь при определённой

температуре и давлении. Температура, при которой происходит кипение жидкости, находящейся под постоянным давлением, называется температурой кипения. Как правило, температура кипения при нормальном атмосферном давлении приводится как одна из основных характеристик химически чистых веществ. Процессы кипения широко применяются в различных областях человеческой деятельности. Например, кипячение является одним из распространённых способов физической дезинфекции питьевой воды.



рис ► (а) Испарение происходит на поверхности жидкости

б) При кипении пузырьки образуются по всему объёму жидкости

Не менее велика роль испарения в жизнедеятельности человеческого организма: он борется с нагреванием посредством потоотделения. Испарение происходит обычно через кожу, а также через дыхательные пути. Это можно легко заметить во время болезни, когда температура тела поднимается или в период занятий спортом, когда повышается интенсивность испарения.

### Химическая посуда



#### Лабораторная посуда —

специальные и специализированные ёмкости различного конструктивного исполнения, объёма, и изготовляемые из разнообразных материалов, устойчивых в агрессивных средах. При необходимости,

лабораторная посуда обладает необходимой термостойкостью, прозрачностью и другими нужными физическими свойствами.

axborot-resurs marica

**В лабораторной практике наибольшее распространение получили следующие виды стеклянной посуды:**

*Пробирки простые и калиброванные (с делениями, указывающими объем) используются в химических лабораториях для проведения некоторых химических реакций в малых объемах, для отбора проб химических веществ рис 1.*



*Лабораторные стаканы выпускают различных размеров, с носиком и без носика, простые и калиброванные рис. 2. Стаканы предназначены для выполнения самых разнообразных процедур.*



*Колбы различного размера и формы (1- круглые, 2- конические). Например, в лабораторной практике широко применяют конические плоскодонные колбы. Колба Вюрца (3) представляет собой круглодонную колбу с отводной трубкой под углом 60-80°. Ее используют для получения газов и для отгонки жидкостей при атмосферном давлении. (рис. 5)*



Воронки химические служат для переливания жидкостей и фильтрования; *капельные воронки (1)* используют для введения в реакционную среду жидких реактивов небольшими порциями. *Воронки делительные (2)* применяют для разделения несмешивающихся жидкостей. Рис. 4



Рис. 4

Эксикаторы (рис. 5) применяют для медленного высушивания и хранения веществ, легко поглощающих влагу из воздуха. Нижнюю часть эксикатора заполняют водопоглощающими веществами (прокаленный хлорид кальция, концентрированная серная кислота, оксид фосфора (V) и др



Рис. 5

### Фарфоровая посуда

По сравнению со стеклянной обладает большей химической устойчивостью к кислотам и щелочам, большей термостойкостью. Фарфоровые изделия можно нагревать до температуры около  $1200^{\circ}\text{C}$ .

Недостатком ее является непрозрачность и сравнительно большая масса. Фарфоровая посуда также разнообразна по форме и назначению.



1. *Стаканы* бывают различной емкости, с ручкой и без ручки, с носиком и без носика.

2. *Фарфоровые кружки* так же бывают различной емкости (обычно от 250 мл до 2-х литров.)

3. *Выпарительные чашки* используют для выпаривания и нагревания жидкостей.

4. *Тигли* – сосуды, применяемые для прокаливания различных твердых веществ (осадков, минералов и т.п.), а также для сплавления и сжигания.

5. *Фарфоровые ступки с пестиком* применяют для измельчения твердых веществ.



*Фарфоровые ложки-шпатели* применяют для отбора веществ, для снятия осадков с фильтров и при многих других работах.

## Мерная посуда.

Для измерения объемов жидкостей используют разнообразную мерную посуду: мерные колбы, мерные цилиндры, мензурки, пипетки и др.

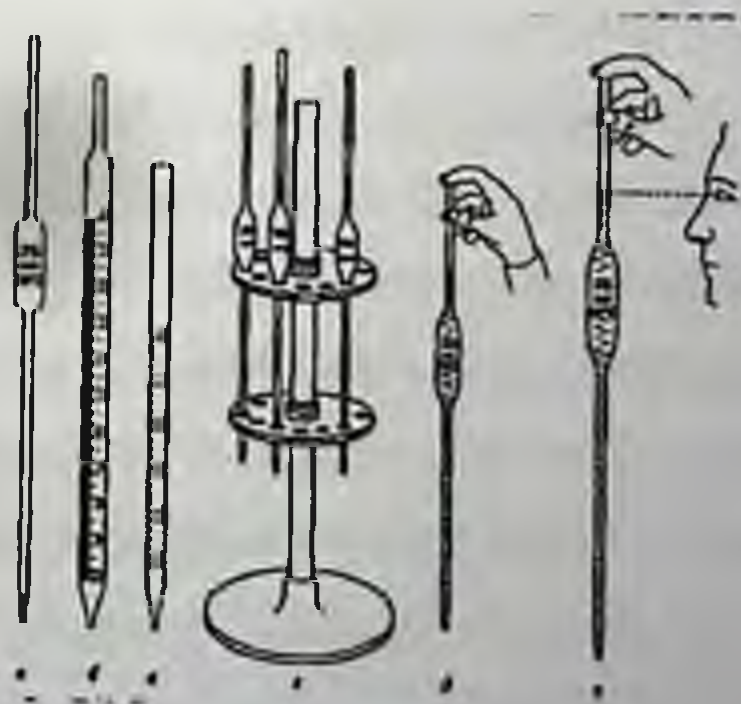
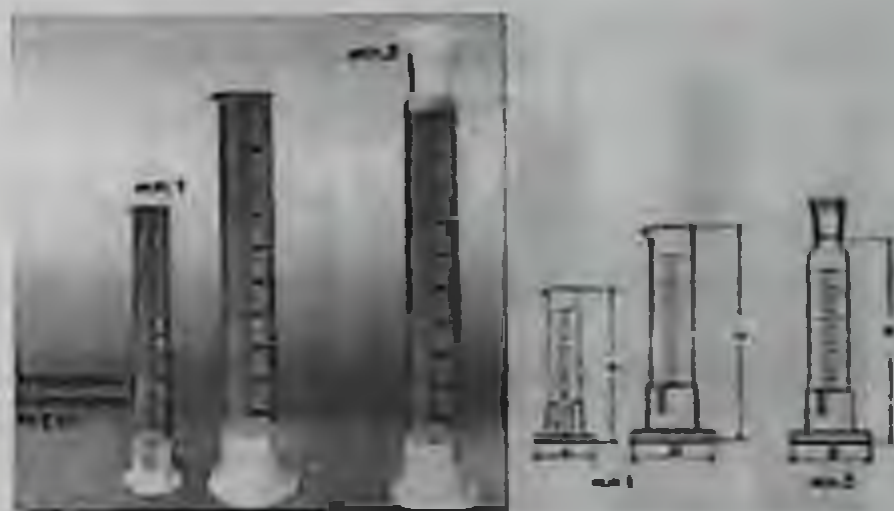
Мерные колбы (рис. 6) используют для приготовления растворов точной концентрации. Они представляют собой круглые плоскодонные колбы с узким горлом, на котором нанесена тонкая черта. Эта отметка показывает границу, до которой следует наливать жидкость. Вместимость мерных колб колеблется от 5 мл до 2 л. Цифры на колбе показывают объем жидкости (мл), на который она рассчитана.



Мерные цилиндры применяются для отмеривания определенных объемов растворов, когда точность не имеет большого значения.

Мерные цилиндры (рис. 7) представляют собой стеклянные сосуды, которые для большей

устойчивости имеют широкое основание (дно) или специальную подставку. По высоте цилиндра имеются деления указывающие объем (в мл). Мерные цилиндры бывают различной емкости: от 5 мл до 2 л.

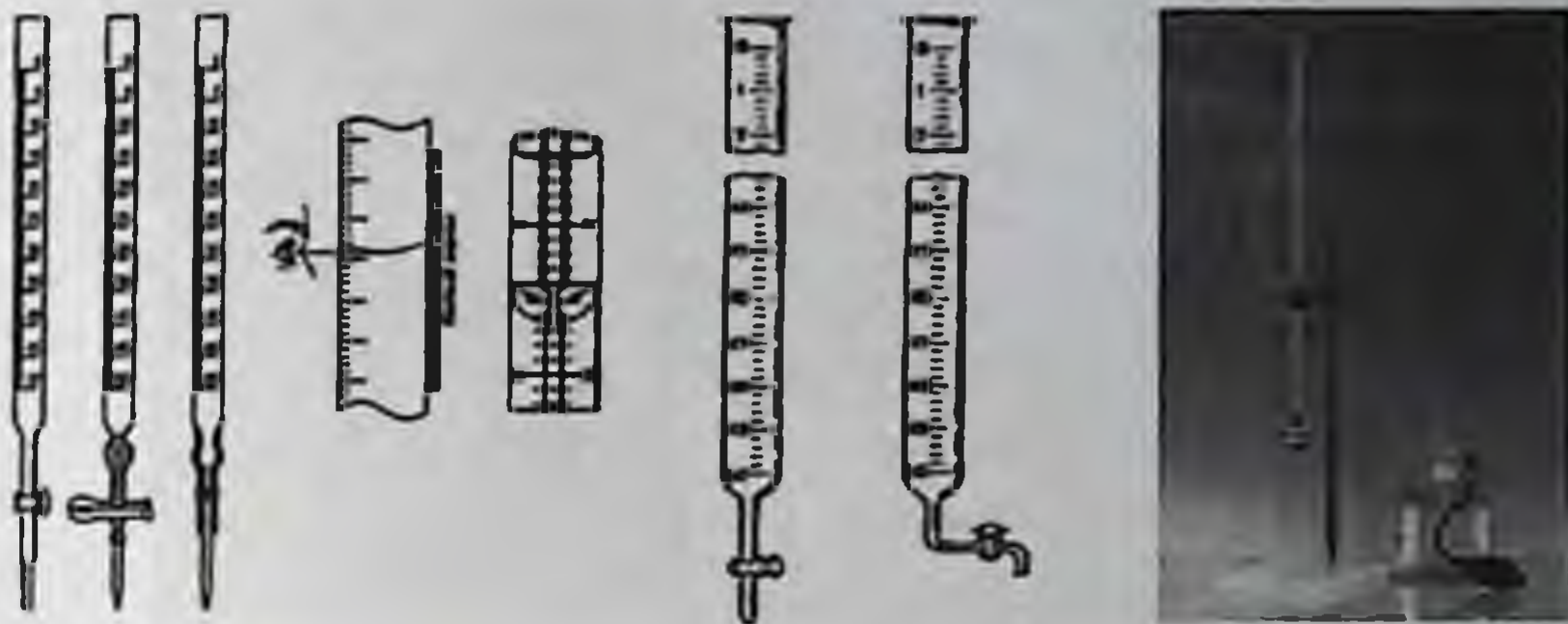


Пипетки представляют собой стеклянные трубки небольшого диаметра с делениями. Некоторые пипетки имеют расширение посередине (рис. 8) Пипетки применяются в тех случаях, когда нужно из приготовленного раствора отмерить некоторый точный объем жидкости и перенести его в другой сосуд. На

верхнем конце пипетки имеется метка, до которой набирают жидкость. Обычно пипетки имеют емкость от 1 до 100 мл.

На верхней части указана емкость пипетки. Градуированные пипетки имеют деления на 25, 10, 5, 2, 1 мл. Для измерения тысячной доли миллилитра применяют также микропипетки на 0,2 и 0,1 мл. Пипетки хранят в специальных штативах в вертикальном положении. Заполняют пипетку раствором с помощью резиновой груши. При заполнении пипетки раствором, его всасывают несколько выше метки. Затем быстро зажимают верхнее отверстие указательным пальцем, чтобы жидкость из пипетки не вылилась. Наполненную пипетку несколько приподнимают так, чтобы кончик вышел только из раствора, но не из сосуда, из которого берут раствор. Затем, держа глаз на уровне метки, осторожно ослабляют давление пальца, слегка приподнимая его конец, и жидкость вытекает по каплям. Как только нижняя часть мениска достигнет линии метки, отверстие пипетки плотно закрывают пальцем и отмеренную жидкость выливают в другой сосуд. Сливание раствора из пипетки производят, касаясь кончиком пипетки стенки сосуда, куда сливают раствор. Когда вся жидкость выльется, нужно подождать 20 – 30 секунд, после чего вынуть пипетку из сосуда. При работе с пипеткой перед заполнением последней раствором, необходимо несколько раз ополоснуть пипетку этим же раствором.

*Бюретки (рис. 9)* служат для отмеривания точных объемов жидкостей, преимущественно при химико-аналитических работах (титрование). Это градуированные стеклянные трубки, нижний конец которых сужен и снабжен либо пришлифованным стеклянным краном, либо резиновой трубкой с затвором шарикового типа, соединенной с пипеткой. Бюретки изготовляют емкостью от 10 до 100 мл. Наиболее часто применяют бюретки емкостью от 10 до 50 мл. Градуировка бюретки начинается сверху, от нее книзу идут большие деления по 1 мл до нижней метки. Целые миллилитры разделены на десятые доли.



### Пластмассовая посуда

В лабораторной практике используют посуду, изготовленную из полимерных материалов (полиэтилен, полипропилен, фторопласт и др.) При высокой химической устойчивости такая посуда обладает низкой термостойкостью, и поэтому ее обычно



используют в работах, не требующих нагревания. Из полиэтилена изготавливают *воронки* для жидких и сыпучих веществ, *промывалки*, *капельницы*, *флаконы* и *банки* для транспортировки и хранения химических реактивов, *пробирки* для *центрифугирования*, *пипет-дозаторы* и *наконечники* к ним и др.

### Металлическое оборудование

В химических лабораториях широко применяют разнообразное металлическое оборудование, преимущественно стальное.

*Штативы* (рис. 10) с набором *муфт*, *лапок* и *колец* используют для закрепления на них во время работы различных приборов, стеклянной посуды (холодильников, колб, делительных воронок и пр.). Кольца, закрепленные на штативе, используют также при нагревании химической посуды на металлических *асбестированных сетках* газовыми горелками.





*Держатели для пробирок (рис. 11)* – приспособления, которые используются при непродолжительном нагревании пробирок.

*Пинцеты (рис. 12)* – приспособления для захватывания мелких предметов, а также веществ, которые нельзя брать руками, например, металлический натрий.

*Тигельные щипцы (рис. 13)* применяют для захватывания горячих тиглей при извлечении их из муфельной печи, снятия раскаленных тиглей с фарфоровых треугольников и при всех работах, когда приходится иметь дело с раскаленными предметами.



### Лабораторные нагревательные приборы

В лаборатории применяют различные нагревательные приборы: газовые горелки, электрические плитки, бани, сушильные шкафы, муфельные печи и т. п.

*Газовые горелки. (рис. 13).* В газовых горелках предусмотрено регулирование поступления воздуха с помощью вращения диска или поворотом хомутика. Зажигать газовую горелку нужно только через 1-2 с после пуска газа и при небольшом доступе воздуха. Затем следует отрегулировать доступ воздуха так, чтобы пламя стало несветящимся.



*Спиртовки (рис.13).* Спиртовка лабораторная представляет собой часть лабораторного оборудования используется для получения открытого пламени. Спиртовка может быть изготовлена из латуни, стекла, нержавеющей стали или алюминия. Лабораторные спиртовые горелки являются предпочтительными в плане безопасности и в лабораториях где нет подвода природного газа. Их пламя ограничено примерно на 5 сантиметров в высоту со сравнительно более низкой температурой, по сравнению с газовым пламенем.



*Бани (рис.14).* Для продолжительного нагревания в пределах температуры  $100-300^{\circ}\text{C}$  применяют бани: водяную, песчаную и др. Они представляют собой, как правило, металлические чаши, заполненные водой (водяная баня 1). Нагревание бань проводят пламенем газовой горелки. Используются также водяные и песчаные бани с электрообогревом 2.



*Печи.* Для получения температуры  $600-1400^{\circ}\text{C}$  применяются электрические муфельные печи (рис.). С помощью особого

регулирующего устройства печь может нагреваться до определенной, заранее заданной температуры.



Сушильные шкафы (рис.) имеют электрический обогрев и терморегулятор, позволяющий поддерживать постоянную температуру. Для наблюдения за температурой шкаф снабжен термометром. Высушиваемое вещество помещается в сушильный шкаф, отрегулированный на требуемую температуру, и выдерживается в нем при заданной температуре определенное время. В работах количественного характера сушку проводят несколько раз до достижения высушиваемым веществом постоянной массы.



### **Работа с числами, попадающими в пределы точности в расчетах**

В области медицинской химии для исследования биологических жидкостей, приготовления растворов и проверки санитарно-гигиенических условий окружающей среды измеряют следующие



величины: объем подаваемого газа, температуру реакционной смеси и массу растворенного вещества или раствора. Для вычислений часто используют калькуляторы. Чтобы повысить точность вычисленных результатов, необходимо их округлять.

Для округления чисел, отображаемых калькулятором, используют следующие правила:

- Если первое число после запятой равняется 4 или менее, то цифры стоящие после запятой отбрасываются.
- Если первая цифра после запятой 5 или больше, то цифра, стоящая до запятой возрастает на одну единицу.

Таблица 2

**Пределы точности округляемых чисел**

Округляемое число	Количество цифр, попадающих в предел точности, равно трем	Количество цифр, попадающих в предел точности, равно двум
8.4234	8.42 (34 отбрасывается)	8.4 (234 отбрасывается)
14.780	14.8 (80 отбрасывается, первая цифра после запятой возрастает на единицу)	15 (780 отбрасывается, последняя цифра возрастает на единицу)
3256	3260* (6 отбрасывается), последняя цифра увеличивается на одну единицу, и добавляется один ноль ( $3.26 \cdot 10^3$ )	3300* (56 отбрасывается), последняя цифра увеличивается на одну единицу, и добавляются два нуля ( $3.3 \cdot 10^3$ )

\*Отбрасываемые числа заменяются нулями для получения крупных чисел.

**Измерение объема вещества**

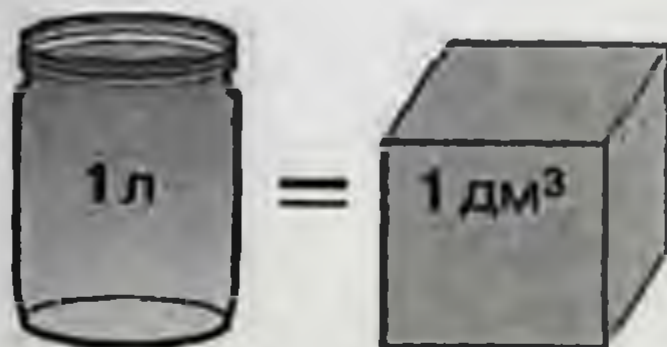
**Объем ( $V$ )** – количественная характеристика пространства, занимаемого телом или веществом. Объемом также обозначают вместимость, то есть объем внутреннего пространства сосуда.

Единицей объема в СИ считается кубический метр, его производные – кубический сантиметр, кубический дециметр и т. д. В быту распространена единица объема литр (л) – внесистемная метрическая единица объема, равная одному кубическому дециметру

(дм<sup>3</sup>), 1000 кубическим сантиметрам (см<sup>3</sup>) или 10<sup>-3</sup> кубического метра (м<sup>3</sup>). Для жидких и сыпучих веществ в разных странах используют различные внесистемные единицы –галлон, баррель.

$$1 \text{ л} = 1 \text{ дм}^3;$$

$$1 \text{ миллилитр (мл)} = 0,001 \text{ л} = 1 \text{ см}^3.$$



**Децилитр** – одна из единиц мер жидкости, часто употребляемая в медицине, равная 1/10 части литра (1л=10дл). В лаборатории большинство анализов, включая количество веществ содержащихся в крови, определяются по объему в децилитрах или миллилитрах.

$$1 \text{ л} = 10 \text{ дл} = 1 \times 10^1 \text{ дл}$$

$$1 \text{ л} = 1000 \text{ мл} = 1 \times 10^3 \text{ мл}$$

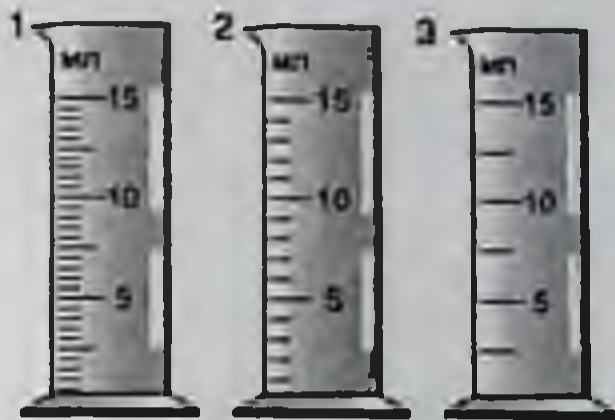
$$1 \text{ дл} = 100 \text{ мл} = 1 \times 10^2 \text{ мл}$$

*Таблица 3*

**Количество некоторых веществ крови.**

Вещества	В норме
Альбумин	3.5–5.0 г/дл
Аммиак	20–150 мг/дл
Кальций	8.5–10.5 мг/дл
Холестерин	105–250 мг/дл
Железо (у мужчин)	80–160 мкг/дл
Протеин(общий)	6.0–8.0 г/дл

Точность измерения объема зависит от цены деления шкалы измерительного прибора. Чем она меньше, тем точность измерения больше.



### Измерение массы вещества

В медицинской практике, для определения состояния человека, сравнивают соотношения веса тела к ее росту. Наблюдение прибавления в весе младенца по месяцам, даёт возможность судить о нормальном развитии организма.

В химической лаборатории масса вещества измеряется весами, так как многие лабораторные эксперименты требуют высокой точности. Процесс изготовления лекарственных препаратов представляет собой комплекс операций, неразрывно связанных с измерением массы лекарственных, а также вспомогательных веществ различного назначения. Высокие требования, предъявляемые к точности отпускаемых лекарственных форм, определяют значение операций измерения, проводимых в лабораториях.

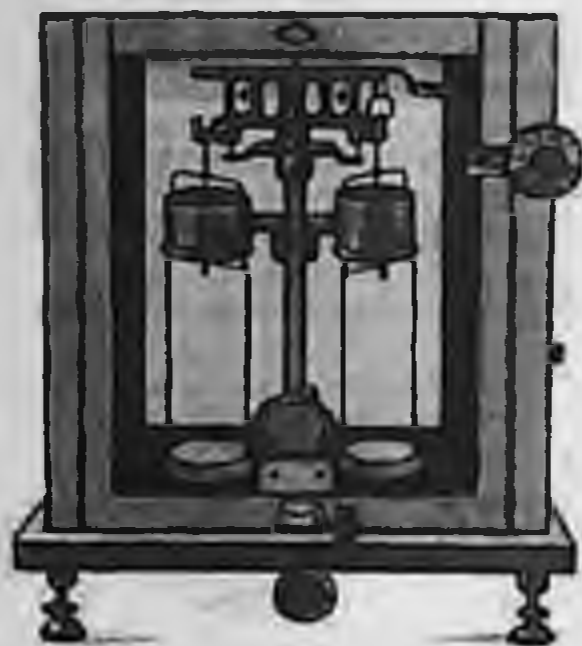
Для измерения массы вещества служат приборы, называемые весами. Существуют разные типы весов:

1. Технические химические и аптечные весы. Такие весы позволяют взвешивать с точностью до 0,01 г. Они часто используются для взвешивания массы веществ предназначенных для синтеза, а также массы веществ полученных в результате реакции



2. Обычные (с точностью  $\pm 0,1$ ) весы. Используются, когда точность массы веществ не имеют большого значения.

3. Аналитические макро- и микро- (с точностью  $\pm 0,00001$ ) весы. Весы аналитические применяют для проведения научных исследований, в т.ч. для микрохимических анализов и взвешиваний высшей и высокой точности.



Вес тела измеряется в килограммах (кг), а результаты лабораторных испытаний выражаются в граммах (г), миллиграммах (мг) или микрограммах ( $\mu\text{г}$ ). 1 килограмм равен 1000 грамм. Один грамм содержит 1000 мг и один миллиграмм содержит 1000 ( $\mu\text{г}$ ). Ниже приведены примеры уравнений между различными единицами массы:

$$1\text{кг}=1000\text{г}=1\times 10^3\text{г}$$

$$1\text{г}=1000\text{мг}=1\times 10^3\text{мг}$$

$$1\text{мг}=1000\mu\text{г}(\text{или } 1000\text{мкг})=1\times 10^3\mu\text{г}(\text{или } 1\times 10^3\text{мкг})$$

### Измерение давления газов (P)

Давление (P) вызвано ударением частиц газа на стенки сосуда. Частицы газа очень маленькие, и они быстро двигаются. Когда они ударяются о стенки сосуда, давление растет (смотрите рис. 12).



**Рисунок 12.** При ударе частиц газа об стенки сосуда возникает давление

При нагревании сосуда, движение молекул ускоряется и давление увеличивается. В воздухе кислород и азот создают атмосферное давление. С увеличением высоты над уровнем моря атмосферное

давление уменьшается, потому что количество молекул в воздухе также уменьшается.

Трубка Торричелли является простейшим барометром – прибором для измерения атмосферного давления Рисунок 13.



Рисунок 13. Ртутный барометр

Ртутный барометр был изобретён итальянским математиком и физиком Э. Торричелли в 1644 году, это была тарелка с налитой в неё ртутью и пробиркой, поставленной отверстием вниз (см. рис.). Когда атмосферное давление повышалось, ртуть поднималась в пробирке, когда же оно понижалось – ртуть опускалась. Из-за неудобства такая конструкция перестала применяться и уступила место барометру-анероиду. Обозначение единицы давления «торр» связано с именем Торричелли. Единицы давления в 1 атмосферу (атм) в перевернутой трубе составляет 760 мм рт. Единица измерения – торр и мм рт.ст. связаны следующим образом:  $1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт.ст.} = 760 \text{ торр}$ .

В Международной системе единиц (СИ) за единицу давления принят Паскаль (Па): 101,325 Па. В дополнение к Паскалю также используются килопаскаля.  $1 \text{ атм} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Па} = 101,325 \text{ кПа}$

Паскаль равен давлению, вызываемому силой, равной одному ньютону, равномерно распределённой по нормальной к ней поверхности площадью один квадратный метр  $P = F/S$

где  $F$  – сила, ньютон, Н;  $S$  – площадь,  $\text{м}^2$ .

В климатических показателях, давление выражается в килопаскалях, а в медицинской практике используется – «торр».



## Единицы измерения давления

Единица	Сокращения	1 атм эквивалентно 'b.
Атмосфера	атм	1 атм
Миллиметр ртут.	мм рт. ст	760 мм вод. ст.
Торр	торр	760 торр
Паскаль	Па	101 325 Па
Килопаскаль	кПа	101.325 кПа

## Измерение температуры

Температура - (Т). Температура газа зависит от кинетической энергии молекул газа. Например, если увеличить температуру сосуда с газом от 200 К до 400 К, то кинетическая энергия молекул удвоится. Температура измеряется в градусах Цельсия ( $^{\circ}\text{C}$ ) и Кельвинах (К).  $0^{\circ}\text{C} = 273\text{K}$ .

При расчетах с использованием газовых законов, температура выражается в Кельвинах (К). В медицинской практике, когда речь идет о температуре тела человека, она выражается в градусах Цельсия ( $^{\circ}\text{C}$ ). В нормальном физиологическом состоянии организма, температура тела составляет  $36,5^{\circ}\text{C}$  ( $\leq 37^{\circ}\text{C}$ ), которое является оптимальным для деятельности ферментов.

В научных исследованиях температура также выражается в градусах Цельсия ( $^{\circ}\text{C}$ ). Температура замерзания ( $0^{\circ}\text{C}$ ) и точка кипения ( $100^{\circ}\text{C}$ ) воды принимаются за основу по шкале Цельсия.

В Соединенных Штатах, ежедневную температуру тело измеряют по шкале Фаренгейта ( $^{\circ}\text{F}$ ). По шкале Фаренгейта ( $^{\circ}\text{F}$ ) вода замерзает при  $32^{\circ}\text{F}$  и кипит при  $212^{\circ}\text{F}$ . Комнатная температура составляет  $22^{\circ}\text{C}$ , что соответствует  $72^{\circ}\text{F}$ . Физиологическая температура тела человека составляет  $37,0^{\circ}\text{C}$  или  $98,6^{\circ}\text{F}$ .

Разница между значениями температуры кипения и замерзания варьируется в градусах Цельсия и Фаренгейта. Например, диапазон температуры кипения и замерзания воды составляет 100 градусов по Цельсию и 180 градусов по Фаренгейту. Это означает, что

температура в градусах Цельсия почти в два раза выше, чем в градусах Фаренгейта:

$$1^{\circ}\text{C} = 1,8^{\circ}\text{F}.$$

На рисунке 14. показано сравнение температуры замерзания и кипения воды в градусах Фаренгейта, Цельсия и Кельвина.

180 градусов по Фаренгейту = 100 градусов по Цельсию

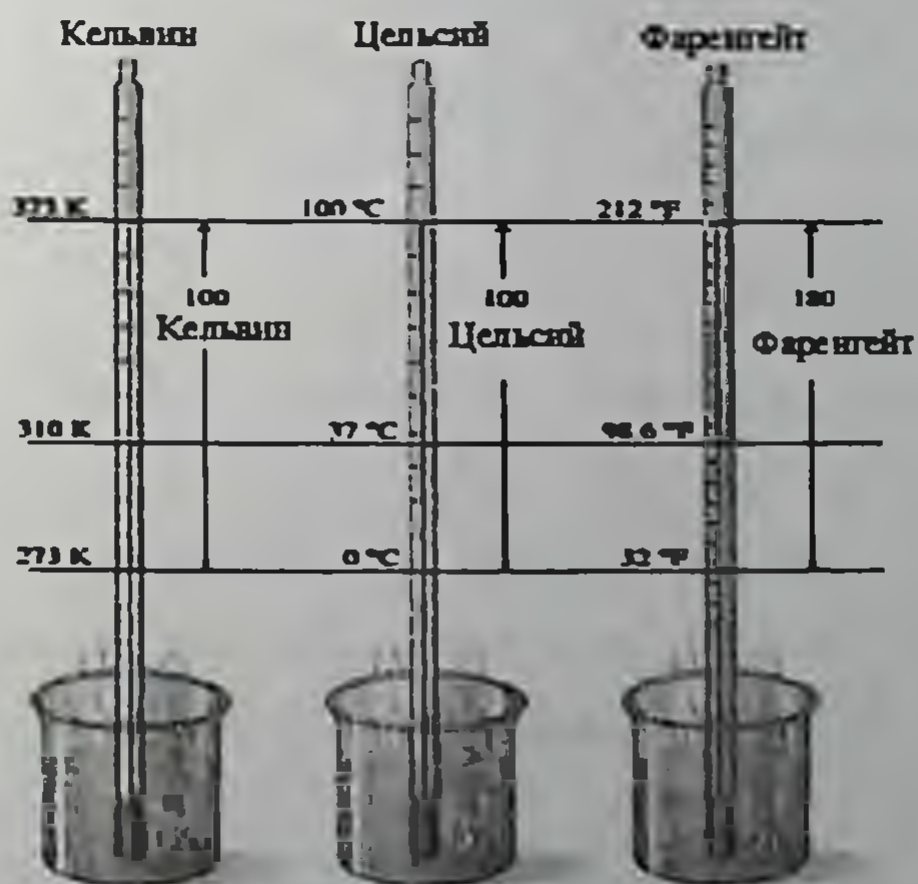
180 градусов по Фаренгейту =  $1.8^{\circ}\text{F}$

100 по Цельсию  $1^{\circ}\text{C}$

Значение температуры в градусах Фаренгейта и Цельсия выражается по следующей формуле:

$$T_{\text{F}} = 1,8 (T_{\text{C}}) + 32$$

В уравнении, значение температуры выраженной в градусах Цельсия умножается на 1,8, чтобы преобразовать ее в Фаренгейт.  $0^{\circ}\text{C}$  добавляется к  $32^{\circ}\text{F}$ , чтобы отрегулировать температуру замерзания. 1.8 и 32 являются точными числами, соответственно ответ определяется как двузначные числа. При преобразовании температуры из Фаренгейта в градусы Цельсия уравнение адаптируется для  $T_{\text{C}}$ . Во-первых, число 32 вычитается с обеих сторон, потому что одна и та же операция выполняется с обеих сторон уравнения.



Риснок 14. Сравнение температуры замерзания и кипения воды в градусах Фаренгейта, Цельсия и Кельвина

## Определение среды раствора

В современной жизни нам часто приходится сталкиваться с чисто химическим термином «рН». На этикетках шампуней, стиральных порошков, ополаскивателей для волос или приведены значения рН, или указаны, что препарат имеет регулируемый рН. Исключительно велика роль рН в самых различных явлениях и процессах: и в природе, и в технике, так как в зависимости от реакции среды эти процессы могут протекать с различными скоростями и в разных направлениях.

Значение рН или показатель кислотно-щелочного равновесия является одним из важнейших параметров биохимических процессов: белкового, углеводного, жирового обмена, которые постоянно происходят в биохимических жидкостях нашего организма: слюне, моче, крови и др.

Поэтому определение кислотности среды растворов очень важно в медицине, технике, сельском хозяйстве.

(рН) является водородным показателем среды растворов. Водородным показателем «рН» называется отрицательный десятичный логарифм концентрации водородных ионов, выраженной в молях на литр:  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ . рН не имеет никаких единиц, это просто число.

Растворы могут иметь нейтральную, кислую и щелочные среды:

Для нейтральных растворов:  $\text{pH} = 7$

Для кислых растворов:  $\text{pH} < 7$

Для щелочных растворов:  $\text{pH} > 7$

По этой шкале значения рН варьируются от 0 до 14, и представляют концентрацию  $\text{H}^+$  для всех случаев.

Среда растворов определяется с помощью индикаторов. Вещества, при добавлении которых в небольших количествах в растворы с разной средой, способны менять свою окраску, называются индикаторами. В зависимости от того, как эти цвета меняются, их можно использовать для определения рН раствора. Метиловый оранжевый, метиловый красный, фенофталеин, тимофталеин, лакмус и другие вещества относятся к кислотно-основным индикаторам.

Универсальные индикаторные бумаги также могут быть использованы для определения среды растворов. В этом случае

индикаторная бумага опускается в исследуемый раствор, и среда для раствора определяется путем сравнения ее цвета со стандартом.



В лаборатории рН раствора обычно измеряется с помощью рН-метра, индикаторов или путем титрования данного раствора. На рисунке 15 показаны рН-метр, индикаторы, используемые для измерения рН раствора.



(а)



(б)



(в)

**Рисунок 15.** рН-метр, индикаторы, используемые для измерения рН раствора

Сравнение концентрации ионов водорода с ( $H^+$ ) и концентрации гидроксильных ионов с ( $OH^-$ ) в растворах и соответствующих значений рН приведено в таблице 5.

Сравнение  $c(H^+)$ , рН и  $c(OH^-)$  в соответствующих значений рН

$c(H^+)$	рН	$c(OH^-)$	
$10^0$	0	$10^{-14}$	
$10^{-1}$	1	$10^{-13}$	
$10^{-2}$	2	$10^{-12}$	
$10^{-3}$	3	$10^{-11}$	
$10^{-4}$	4	$10^{-10}$	
$10^{-5}$	5	$10^{-9}$	
$10^{-6}$	6	$10^{-8}$	
$10^{-7}$	7	$10^{-7}$	
$10^{-8}$	8	$10^{-6}$	
$10^{-9}$	9	$10^{-5}$	
$10^{-10}$	10	$10^{-4}$	
$10^{-11}$	11	$10^{-3}$	
$10^{-12}$	12	$10^{-2}$	
$10^{-13}$	13	$10^{-1}$	
$10^{-14}$	14	$10^0$	

## Химия биогенных элементов

**Цель занятия:** Ознакомить студентов с основами качественного анализа. Помочь приобрести навыки выполнения качественных реакций на наличие биогенных элементов в биологических жидкостях.

Элементы, необходимые для нормальной жизнедеятельности организма и составляющие основу органических и неорганических соединений называются биогенными элементами.

Биологическая роль элементов определяется их физико-химическими свойствами. По степени важности для жизнедеятельности их можно разделить на три группы:

1. Биогенные элементы – элементы, составляющие основу живых организмов, и элементы, дефицит которых приводит к патологическим состояниям. К ним относятся: Н, О, N, С, Р, S, F, Cl, I, Se, Na, K, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Cr, V, Cu, Zn, Mo, Ti, B, Si.

2. Элементы, не являющиеся биогенными, но входящие в состав лекарственных препаратов: Ag, Au, Al, Pb, Sb, Bi, Pt.

3. Элементы, в настоящее время не входящие в состав лекарственных препаратов.

В организме человека различные органы удерживают и накапливают определенные элементы в определенных количествах, необходимых для нормальной жизнедеятельности данного органа. Отклонение от этих норм приводит к патологическим состояниям.

В настоящее время известно более 110 химических элементов, из них 92 элемента встречаются в природе. Более половины из них входят в состав биологических систем. 18 элементов выполняют наиболее важную функцию в организме. Из них 6 элементов (H, C, O, P, S, N) входят в состав белков, нуклеиновых кислот и составляют основу жизнедеятельности организма. Остальные 12 элементов (Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo, Cl, J) также участвуют в жизнедеятельности организма, из них 10 металлов называют биометаллами или металлами жизни.

На содержание химических элементов в организме влияют следующие факторы:

- Распространенность элементов в земной коре.
- Агрегатное состояние их природных соединений
- Растворимость природных соединений элементов в воде и др.

В организм человека химические элементы попадают из окружающей среды – воздуха, почвы, природных вод и т.д.

В состав живых организмов в больших количествах входят только те элементы, которые наиболее распространены в земной коре (кислород, углерод, водород, азот, кальций, магний, натрий, фосфор, сера, хлор).

Классификация биогенных элементов проводится по следующим признакам:

По электронному строению атома

- Биогенные s – элементы. К ним относятся H, Li, Na, K, Mg, Ca, и др.

- Биогенные p – элементы. К ним относятся O, C, S, Cl, P, B и др.
- Биогенные d – элементы. К ним относятся Mn, Fe, Zn, Co, Cu, Ni, Cr, Mo и др.

В зависимости от количества этих элементов в организме их разделяют на:

- Макробиогенные элементы – общее содержание в организме 0,01% и более. К ним относятся O, C, H, N, S, P, Ca, Na, K, Mg и др.
- Микробиогенные элементы – содержание в организме  $10^{-3}$ – $10^{-5}$ %. К ним относятся Mn, Co, Cu, Mo, Zn, F, J, Br и др.
- Ультрамикробиогенные элементы – содержание в организме менее  $10^{-5}$ %. Это Au, Se, Bi, Hg и др.

По значению выполняемой в организме функции различают:

- Элементы, необходимые для жизнедеятельности организма, недостаток которых в организме приводит к серьезным патологиям. Это все макробиогенные и некоторые микробиогенные элементы.
- Элементы, которые могут иметь жизненно важное значение. К ним относятся элементы, которые имеются в биологических системах, но их участие в биохимических процессах еще не изучены до конца. К ним относятся Cr, Ni, Cd и др.
- Элементы, биологическое значение которых еще не выявлено. Они встречаются в организме, но в каких органах и тканях пока не изучено. К ним относятся Tl, In, La, Te, W и др.

### **Основы качественного анализа**

Аналитическая химия - это наука о способах определении химического состава веществ и их структуры. Она является научной основой химического анализа. Как правило, сначала устанавливают качественный состав вещества, определяют, из каких атомов, групп атомов, катионов и анионов состоит данное вещество. Затем устанавливают количественный состав, т.е. определяют, в каком

количественном соотношении находятся, компоненты в данном веществе.

Количественный анализ позволяет установить количественные соотношения составных частей данного соединения или смеси веществ. В отличие от качественного анализа количественный анализ дает возможность определить содержание отдельных компонентов анализируемого вещества или общее содержание определяемого вещества в исследуемом объекте.

Качественный анализ имеет огромное значение в медицинской практике для анализа биологических объектов, а также лекарственных препаратов.

Для проведения качественного анализа можно работать с разным количеством веществ. В зависимости от количества вещества, используемого при проведении аналитических реакций, качественный анализ подразделяют на макро -, микро -, полу - и ультрамикро-методы :

1. Макроанализ – для анализа берется от 0,1 до 1г сухого вещества.

2. Полумикроанализ–количество анализируемого вещества приблизительно в 20 – 30 раз меньше, чем при макроанализе.

3. Микроанализ - количество анализируемого вещества приблизительно в 100 раз меньше, чем при макроанализе.

4. Ультрамикроанализ - количество анализируемого вещества приблизительно в 1000 раз меньше, чем при макроанализе

В качественном анализе для определения качественного состава вещества применяют различные методы: химические, физические и физико-химические. Эти методы постоянно развиваются и совершенствуются.

Физические методы анализа основаны на измерении какого-либо параметра системы, являющегося функцией состава.

Физико-химические методы качественного анализа основаны на наблюдении, какого – либо физического свойства, характерного для открываемого элемента или его соединения. Таким свойствам



относятся: спектры излучения или поглощения (спектральный анализ), формы и цвета кристаллов (кристаллохимический анализ), температура плавления (термический анализ), способность адсорбироваться на различного рода поглотителях (хроматографический адсорбционный анализ) и т.п.

В данном руководстве рассматриваются в основном химические методы анализа.

Химические методы основаны на использовании химических реакций, характерных для определяемого элемента или его соединения с различными веществами, которые в этом случае называются реактивами (реагентами) на определяемый элемент или соединение, а протекающие химические реакции – аналитическими реакциями. В качественном анализе в качестве реагентов применяют вещества, при взаимодействии которых с анализируемым веществом наблюдается появление или исчезновение окрашивания, выделение или растворение осадка, образование газа и др.

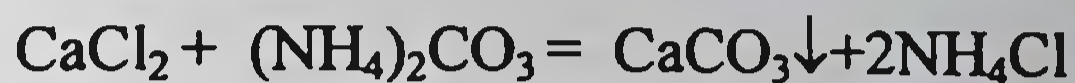
Аналитические реакции можно проводить «сухим» и «мокрым» путем. Примеры реакций, проводимых «сухим» путем: реакции окрашивания пламени ( $\text{Na}^+$  – желтый;  $\text{Sr}^{2+}$  – красный;  $\text{Ba}^{2+}$  – зеленый;  $\text{K}^+$  – фиолетовый;  $\text{Tl}^{3+}$  – зеленый,  $\text{In}^+$  – синий и др.)

Качественный анализ неорганических веществ в большинстве случаев сводится к анализу «мокрым» путем, т.е. водных растворов электролитов. Качественный анализ в водных растворах основан на ионных реакциях и позволяет обнаружить катионы или анионы. Каждый ион обладает определенными свойствами, которые он сохраняет независимо от присутствия в растворе других ионов.

Реакции, применяемые в качественном анализе должны быть чувствительными и протекать быстро и полно. Их важным условием является: среда, температура, концентрация обнаруживаемого иона в растворе и др.

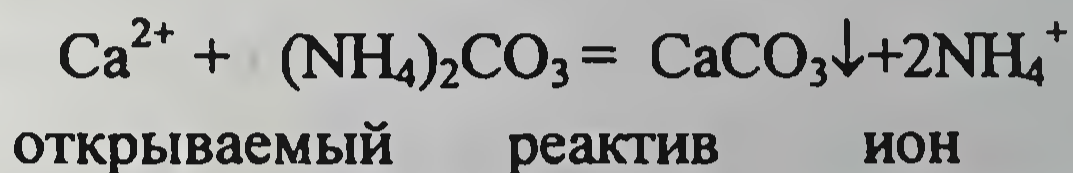
Для качественного обнаружения ионов применяют реакции, при которых образуется осадок, имеющий определенную окраску,

растворимость, или изменяется окраска раствора, выделяется газ с известными свойствами и т.д.



Ион	Реактив	Ионное уравнение	Признак реакции
$\text{NH}_4^+$	раствор щёлочи, нагревание	$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	выделение аммиака
$\text{Ag}^+$	соляная кислота, раствор хлорида	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$	белый творожистый осадок
$\text{Ba}^{2+}$	серная кислота, раствор сульфата	$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4 \downarrow$	белый осадок
$\text{Ca}^{2+}$	раствор оксалата	$\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$	белый осадок

Аналитические реакции, как правило, записывают в виде ионных уравнений, в которых реактив целесообразно указывать в молекулярной форме



Большое значение имеет специфичность реакции. Специфической называется реакция, которая позволяет обнаруживать ионы в присутствии других ионов. Реактивы, вызывающие эти реакции, также называются специфическими. Примером реакции с участием специфического реагента является выделение газообразного  $\text{NH}_3$  при действии сильных оснований ( $\text{KOH}$  или  $\text{NaOH}$ ) на вещество, содержащее ион  $\text{NH}_4^+$ . Ни один катион не мешает обнаружению

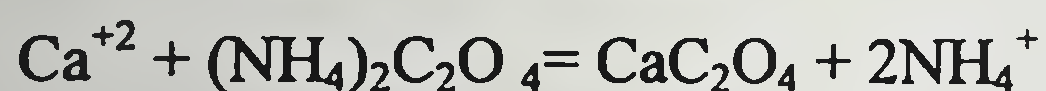
иона  $\text{NH}_4^+$ , потому что только он реагирует со щелочами с выделением  $\text{NH}_3$ .



Этой реакцией ионы аммония могут быть обнаружены в присутствии других ионов.

Реакции, дающие сходный эффект несколькими ионами, называются избирательными или селективными.

Например, оксалат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  образует белые кристаллические осадки с катионами,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , и др. Катион  $\text{Ca}^{2+}$  оксалатом аммония в присутствии  $\text{Ba}^{2+}$  обнаружить нельзя. Ион  $\text{Ba}^{2+}$  препятствует обнаружению  $\text{Ca}^{2+}$  в растворе. Прежде, чем открывать  $\text{Ca}^{2+}$ , из раствора необходимо удалить  $\text{Ba}^{2+}$ . Для этого используется реакция, характерная для иона  $\text{Ba}^{2+}$ , то есть образование желтого осадка с  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . В растворе, отделенном от осадка, можно обнаружить ион  $\text{Ca}^{2+}$  под действием  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ .



В связи с этим различают реакции обнаружения и реакции отделения. Реакции отделения ионов чаще всего основываются на разной растворимости соединений, которые образуются при взаимодействии ионов в растворе с прибавляемым реактивом. Можно проводить только в том случае, если из раствора удалены все мешающие определению ионы

### **Химические методы качественного анализа**

Открытие ионов, находящихся в смеси с другими ионами проводится дробным методом анализа или по систематическому ходу анализа.

Обнаружение ионов с помощью специфических реакций в отдельных порциях анализируемого раствора, выполняемое в любой последовательности, называется дробным анализом.

Систематический ход качественного анализа отличается от дробного анализа тем, что смесь ионов с помощью особых реактивов предварительно разделяют на отдельные группы. Каждый ион этих групп выделяют в определенной последовательности, а потом уже открывают характерной для него аналитической реакцией.

Следовательно, в систематическом ходе анализа применяют не только реакции открытия отдельных ионов, но также и реакции отделения их друг от друга. Другими словами, при выполнении систематического хода анализа к открытию ионов приступают после удаления из анализируемого раствора в результате последовательных операций всех других ионов, мешающих открытию исследуемых ионов.

Реагенты, позволяющие выделить из сложной смеси определенную группу ионов называются групповыми реагентами. Действия групповых реагентов основано, как правило, на различной растворимости соединений, образуемых ионами в растворе при прибавлении к ним определенного реактива. В результате одна группа ионов переходит в осадок, другая остается в растворе. Например, групповым реактивом на группу ионов: Ag, Pb, Hg, Cu является сероводород, образующий со всеми ионами этой группы осадки сульфидов, не растворимые в разбавленных кислотах.

Применение групповых реактивов дает возможность классифицировать катионы и анионы на отдельные аналитические группы. Наибольшее применение получили сульфидная, кислотно-основная и аммиачно-фосфорная классификации. В таблице 1. приведены аналитические группы важнейших катионов классифицированных по кислотно-щелочному методу.

Классификация катионов по группам основана на использовании в качестве групповых реагентов водных растворов кислот и оснований - хлороводородной кислоты, серной кислоты, гидроксидов натрия или калия и аммиака.

Таблица 6

## Кислотно-основная классификация катионов по группам

Аналитическая группа	Анионы, составляющие группу	Групповой реагент	Характеристики группы
I	$\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$	нет	-
II	$\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$	HCl	Хлориды не растворяются в воде и разбавленных кислотах
III	$\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Сульфаты не растворяются в воде и разбавленных кислотах
IV	$\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , As (III), As (V)		Гидроксиды растворяются в большом количестве щелочей
V	$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$	NaOH	Гидроксиды не растворяются в большом количестве щелочей и аммиака
VI	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$	$\text{NH}_4\text{OH}$	Гидроксиды не растворимы в большом количестве щелочей, но растворимы в аммиаке

Таблица 7

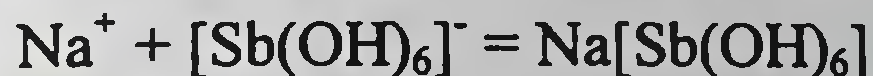
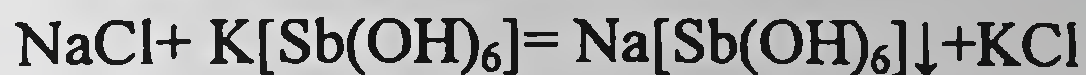
## Классификация анионов, основанная на образовании малорастворимых солей бария и серебра

Аналитическая группа	Анионы, составляющие группу	Групповой реагент	Характеристики группы
I	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ и др.	$\text{BaCl}_2$ в нейтральной или слабощелочной среде..	Соли бария не растворимы в воде, но растворяются в разбавленных кислотах, исключение составляет $\text{BaSO}_4$
II	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ и др.	$\text{AgNO}_3$ в присутствии $\text{HNO}_3$ .	Соли серебра не растворимы в воде и в $\text{HNO}_3$ .
III	$\text{NO}_3^-$ и др.	Группового реагента нет.	Соли бария и серебра растворимы в воде

## Изучение частных качественных реакций катионов биогенных элементов

### Реакция катионов натрия – $\text{Na}^+$

Гексагидроксостибат (V) калия  $\text{-K[Sb(OH)}_6\text{]}$  – в нейтральной или слабо-щелочной среде образует с солями натрия белый кристаллический осадок  $\text{-Na[Sb(OH)}_6\text{]}$



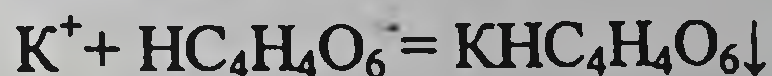
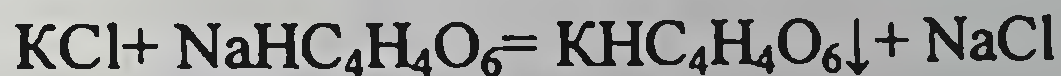
Образование осадка ускоряется охлаждением раствора, перемешиванием и трением стеклянной палочкой о стенки пробирки. Исследуемый раствор не должен быть кислым, так как в присутствии свободных кислот выпадает белый осадок метасурьмяной кислоты:



Осадок растворяется в воде при нагревании, а также в растворах едких щелочей.

### Реакция катионов калия – $\text{K}^+$

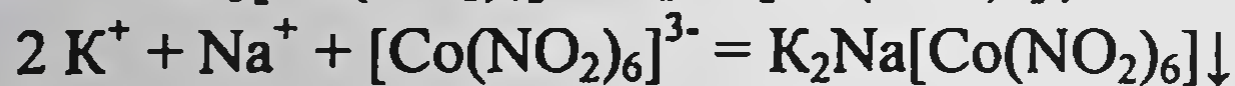
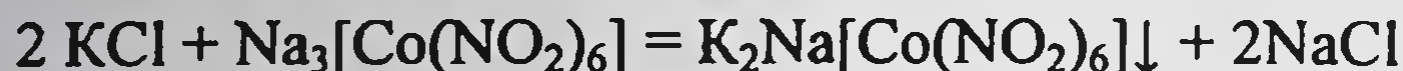
1. *Гидротартат натрия*  $\text{-NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  – в нейтральной среде образует с солями калия белый мелкокристаллический осадок, растворимый в  $\text{HCl}$ ,  $\text{KOH}$ , в воде при нагревании и нерастворимый в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Мешает ион  $\text{NH}_4^+$ , образующий белый осадок с аналогичными свойствами.



белый

Образование осадка ускоряется охлаждением, перемешиванием и трением стеклянной палочкой о стенки пробирки.

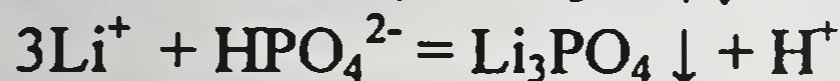
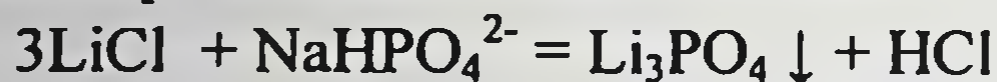
**2. Гексаниитрокобальт (III)натрия** -  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  в слабощелочной и нейтральной среде образует с солями калия желтый кристаллический осадок  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ .



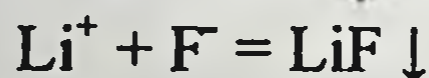
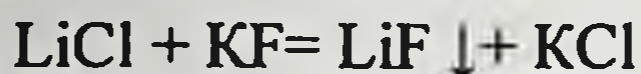
Образование осадка ускоряется при трении стеклянной палочкой о стенки пробирки и при стоянии.

### Реакции катионов - $\text{Li}^+$

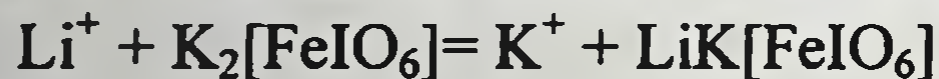
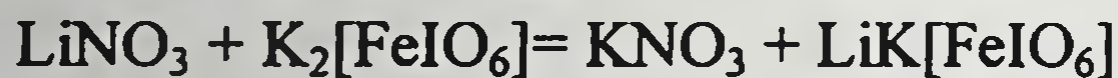
**1. Двухзамещенный гидрофосфатом натрия** в нейтральной или слабощелочной среде образует с солями лития белый осадок растворимый в растворах кислот и солей аммония.



**2. Фторид калия** образует с солями лития белый осадок  $\text{LiF}$ , растворимый в уксусной кислоте.

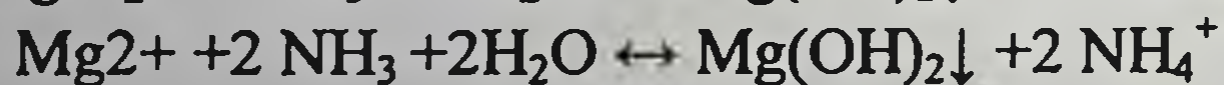
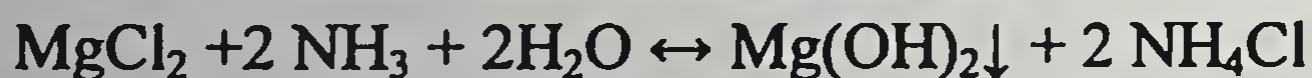
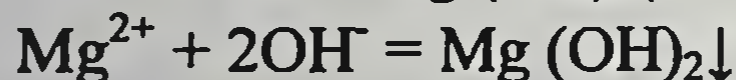
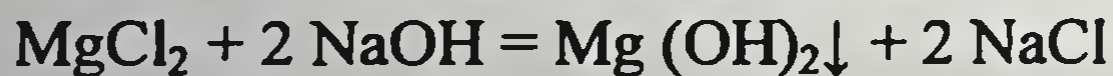


**3. Ферриперодат калия**  $\text{K}_2[\text{FeIO}_6]$  образует с солями лития бледно-желтый осадок  $\text{LiK}[\text{FeIO}_6]$ .



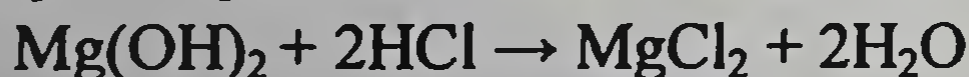
### Реакции катионов магния - $\text{Mg}^{2+}$

**1. Аммиак  $\text{NH}_3$ , и едкие щелочи (KOH, NaOH)** осаждают ион  $\text{Mg}^{2+}$  в виде белого аморфного осадка  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ :



белый

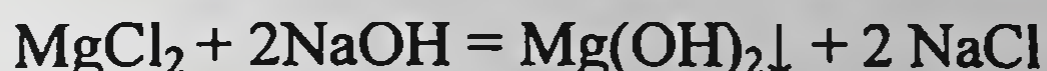
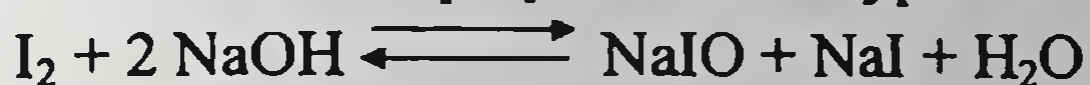
$\text{Mg}(\text{OH})_2$  растворяется в кислотах и избытке  $\text{NH}_4\text{Cl}$



## 2. Реакция Петрашеня.

Раствор йода (йодная вода) в присутствии щелочи дает с солями магния темно-бурый осадок.

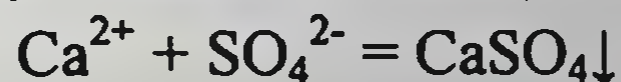
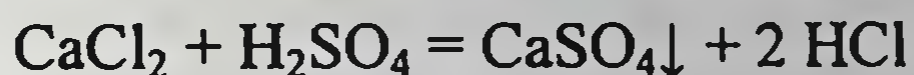
В пробирку помещают 2-3 капли йодной воды, помешивают стеклянной палочкой, смоченной в растворе щелочи до обесцвечивания раствора йода. При прибавлении к полученной смеси капли раствора соли магния образуют темно-бурый осадок.



Реакция взаимодействия йода со щелочью обратима, введение в смесь ионов магния смещает равновесие справа налево вследствие образования осадка  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , при этом выделяется молекулярный йод, который адсорбируется на белом осадке  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , давая темно-бурюю окраску. Реакцию нельзя проводить в избытке щелочи.

### Реакции катионов кальция – $\text{Ca}^{2+}$ .

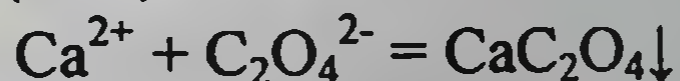
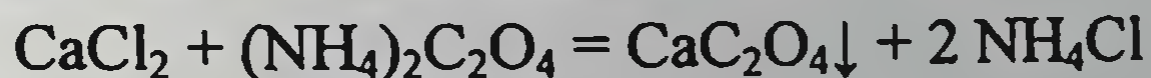
1. Серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и растворимые ее соли образуют с солями кальция белый кристаллический осадок  $\text{CaSO}_4$ :



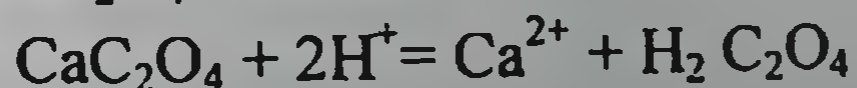
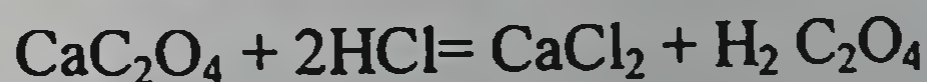
белый

Осадок растворяется в воде при нагревании и не растворяется в кислотах и едких щелочах.

2. Оксалат аммония –  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  – образует с солями кальция мелко-кристаллический белый осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4$



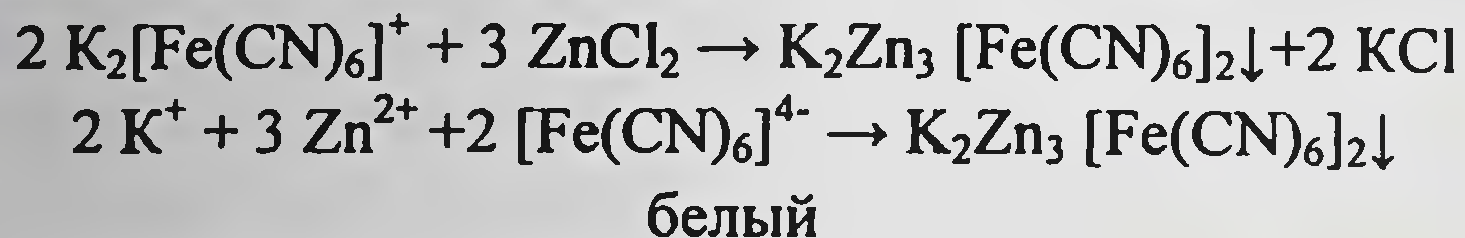
Нагревание способствует более быстрому осаждению осадка. Осадок растворяется в минеральных кислотах, но не растворяется в уксусной кислоте в отличие от  $\text{BaC}_2\text{O}_4$  и  $\text{SrC}_2\text{O}_4$





### Реакции катионов кальция – $Zn^{2+}$ .

1. Гексацианоферрат (II) калия образуют с солями цинка белый осадок  $K_2Zn_3 [Fe(CN)_6]_2$ . Реакцию проводят в нейтральной или слабокислой среде, а для ускорения – при нагревании.



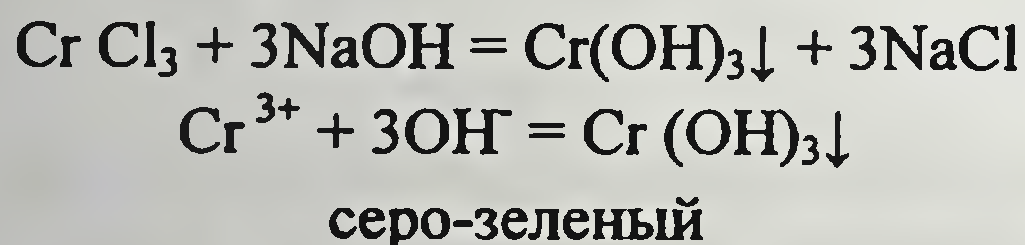
Осадок нерастворим в разбавленной  $HCl$ ; растворяется в щелочах, поэтому реакцию нельзя проводить в щелочной среде.

2. Нитрат кобальта  $Co(NO_3)_2$  образуют с солями цинка «Зелень Ринмана» - смешанный оксид кобальта и цинка  $CoZnO_2$  зеленого цвета



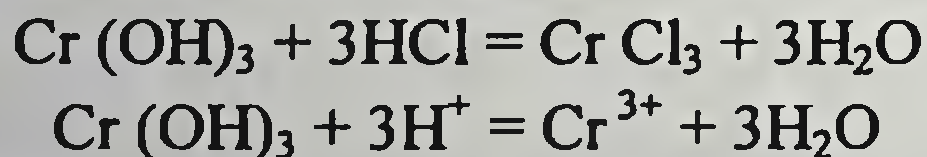
### Реакции катионов хрома – $Cr^{3+}$

1. Едкие щелочи  $NaOH$  и  $KOH$  при осторожном прибавлении выделяют из растворов солей хрома (III) серо-зеленый осадок гидроксида хрома  $Cr(OH)_3$ :

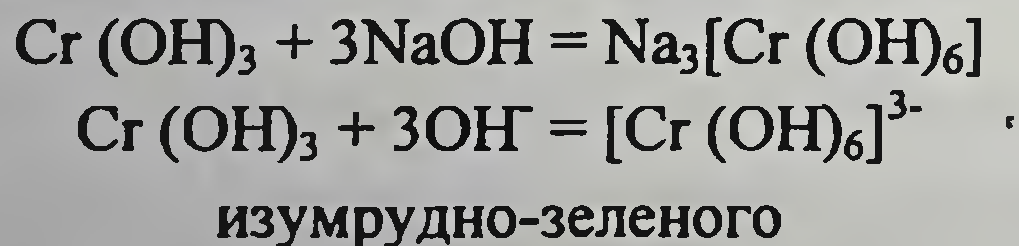


$Cr(OH)_3$  обладает амфотерными свойствами:

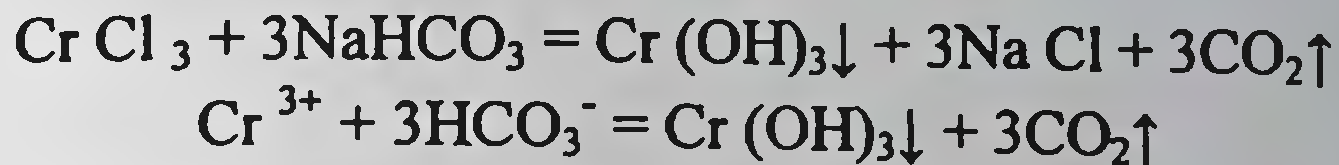
1. Осадок растворяется в минеральных кислотах



2. Осадок растворяется в избытке едких щелочей.



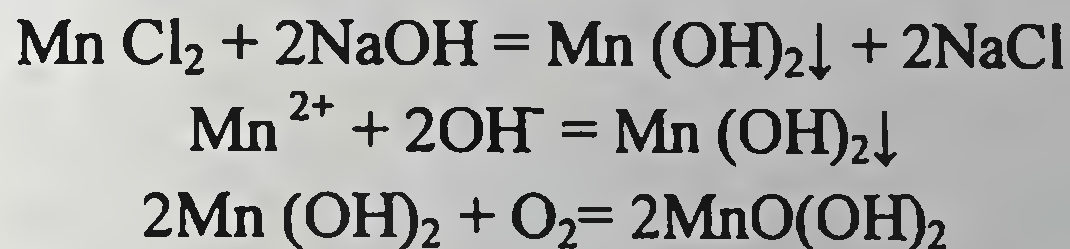
2. Реактив гидрокарбонат натрия –  $\text{NaHCO}_3$  выделяет из солей хрома зеленый осадок гидроксида хрома  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . В водных растворах  $\text{NaHCO}_3$  подвергается гидролизу. Поэтому в водном растворе этой соли есть ионы  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ .



Так как  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  менее растворим, чем  $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$ , то именно это соединение и выпадает в осадок.

### Реакции катионов марганца – $\text{Mn}^{2+}$

Едкие щелочи  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$  из растворов солей марганца выделяют белый осадок гидроксида марганца  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ . Осадок растворяется в кислотах, в солях аммония, но не растворяется в избытке едких щелочей. На воздухе осадок легко окисляется переходя из белого в темно-бурый:



2. Щавелевая кислота –  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  с  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  образует комплексный ион  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  ярко-розового цвета. К соли-марганца добавить 2-3 капли щелочи  $\text{KOH}$  или  $\text{NaOH}$ , перемешивать содержимое в пробирке стеклянной палочкой до перехода белой окраски осадка в темно-бурую по реакции:

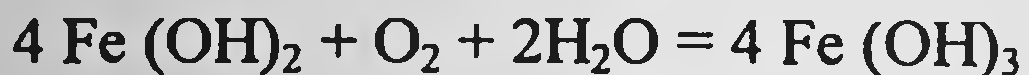
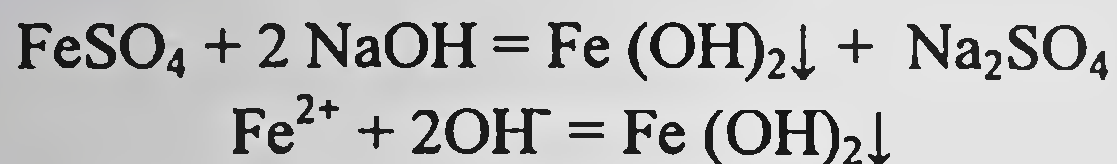


Затем прилить раствор щавелевой кислоты до растворения осадка, при этом раствор окрасится в ярко-розовый цвет:

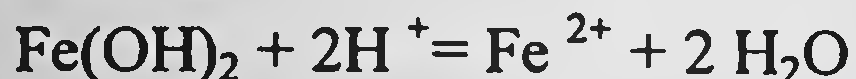
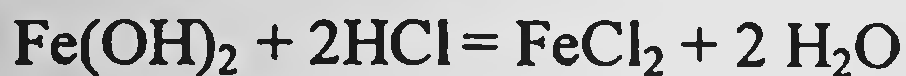


### Реакции катионов железа – $\text{Fe}^{2+}$ .

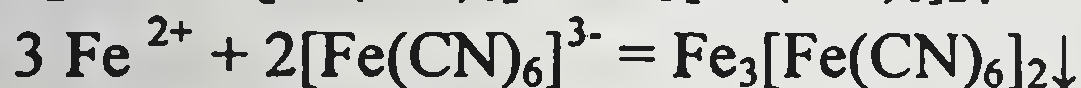
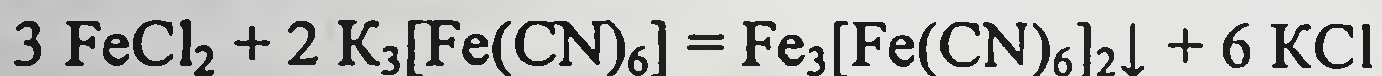
1. Гидроксиды натрия, калия –  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  при действии на растворы солей  $\text{Fe}^{2+}$  выделяют белый осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , который на воздухе быстро меняет свой цвет до темно-зеленого и красно-бурого:



Осадок растворяется в минеральных кислотах и в уксусной кислоте:

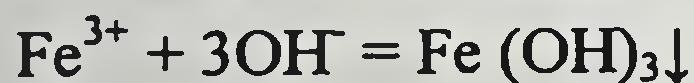


**2. Гексоцианоферрат (III) калия** –  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – образует с ионами  $\text{Fe}^{2+}$  в нейтральной или слабокислой среде темносиний осадок, так называемой «тунбулевой сини» –  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ . Осадок не растворяется в кислотах, разлагается едкими щелочами

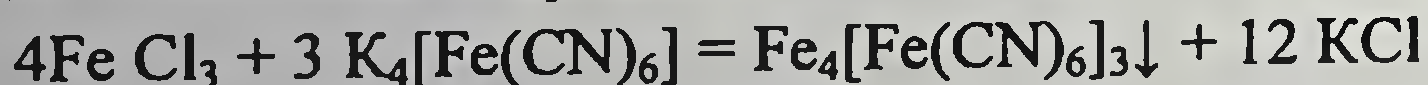


### Реакции катионов железа – $\text{Fe}^{3+}$ .

**1. Гидроксиды натрия, калия** –  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  при действии на растворы солей  $\text{Fe}^{3+}$  дают красно-бурый осадок гидроксида железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Осадок растворяется в минеральных кислотах, но не растворяется в избытке едких щелочей

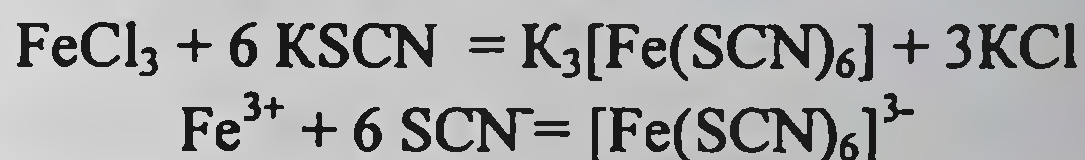


**2. Гексацианоферрат (II) калия** –  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  образует с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  темно-синий осадок, «берлинской лазури» –  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ . Реакцию следует проводить в умеренно кислом растворе для подавления гидролиза соли железа.

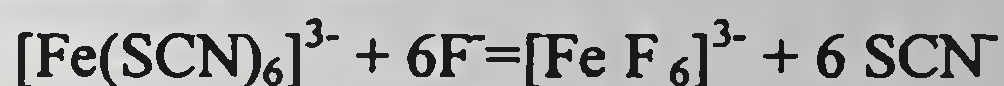


$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  не растворяется в кислотах, разлагается едкими щелочами.

3. Тиоцианаты калия и аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $\text{K SCN}$  – в избытке образуют с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  комплекс  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ , окрашивающий раствор в кроваво-красный цвет:

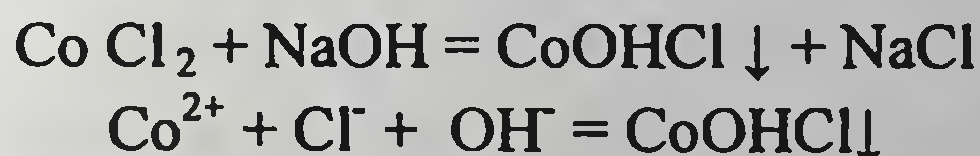


Щавелевая, винная, фосфорная кислоты, а также фториды обезцвечивают раствор вследствие образования более устойчивых комплексных соединений железа:

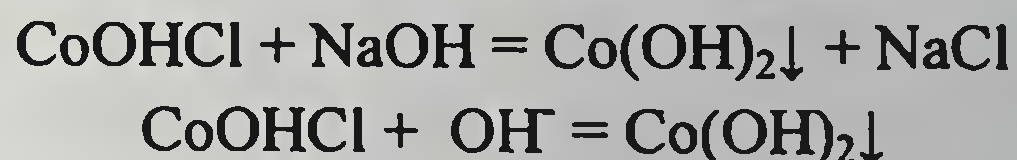


### Реакции катионов кобальта – $\text{Co}^{2+}$

1. Гидроксиды натрия, калия –  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  при осторожном добавлении выделяют из растворов солей  $\text{Co}^{2+}$  синий осадок основной соли  $\text{CoOHCl}$ :



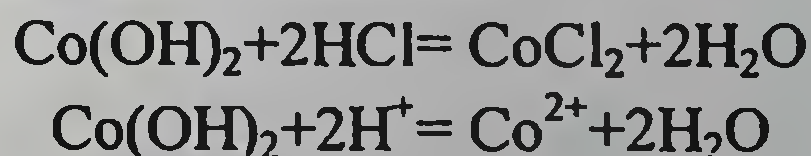
При дальнейшем добавлении щелочи основная соль переходит в гидроксид кобальта  $\text{Co}(\text{OH})_2$  – розового цвета:



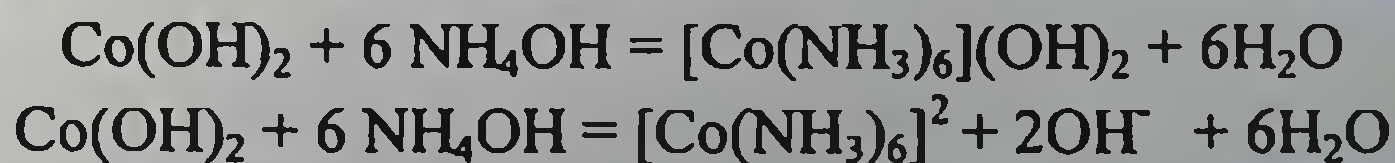
*На воздухе осадок постепенно буреет вследствие частичного окисления его кислородом воздуха до гидроксида кобальта (III) -*



1. Осадок растворяется в кислотах:

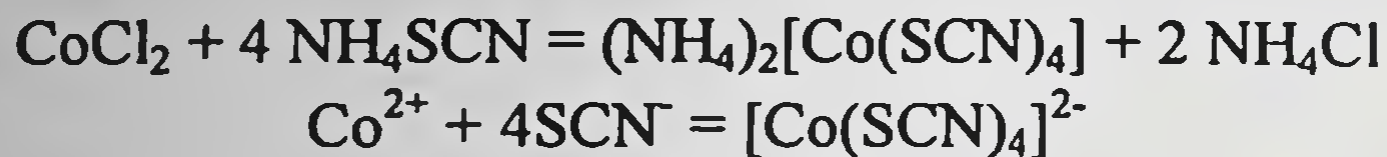


2. Осадок растворяется в избытке  $\text{NH}_4\text{OH}$  с образованием комплексного соединения грязно-желтого цвета:



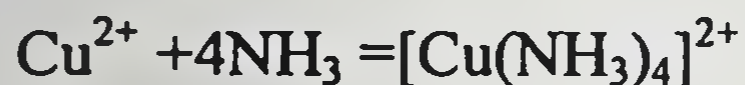
3. Осадок не растворяется в избытке едких щелочей.

2. **Тiocианат аммония**—  $\text{NH}_4\text{SCN}$  образует с ионами  $\text{Co}^{2+}$  комплексное соединение, которое в присутствии органических растворителей, например, ацетона, переходит в его слой (он сверху, так как легче воды), окрашивая в интенсивно-синий цвет. Поэтому для обнаруживания используют насыщенный раствор  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в ацетоне:



#### Реакции катионов меди - $\text{Cu}^{2+}$

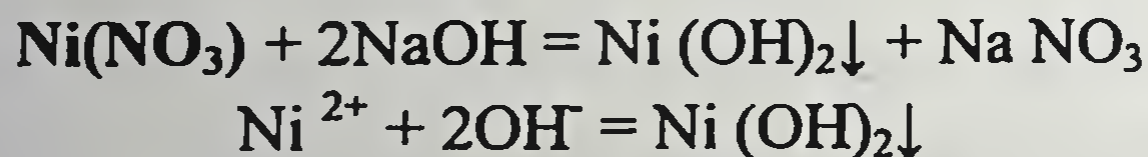
**Аммиак**  $\text{NH}_3$  образует с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  комплексную соль — аммиакат меди.



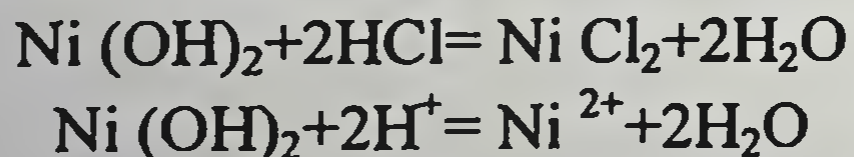
Аммиакаты окрашивают растворы в яркие цвета. Аммиакат меди окрашивает раствор в ярко-синий цвет.

#### Реакции ионов никеля – Ni

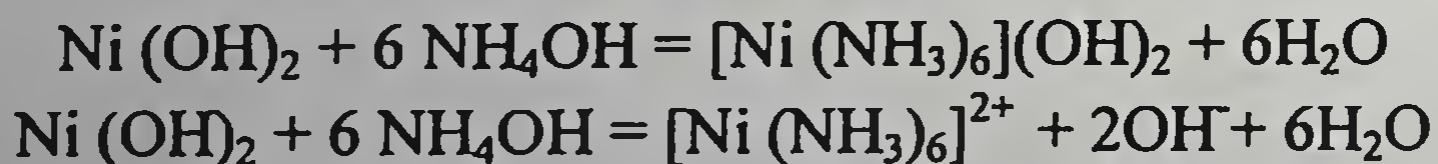
1. **Гидроксиды натрия, калия** –  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  осаждают из растворов солей  $\text{Ni}^{+2}$  осадок гидроксида никеля светло-зеленого цвета  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ :



Осадок растворяется в кислотах:

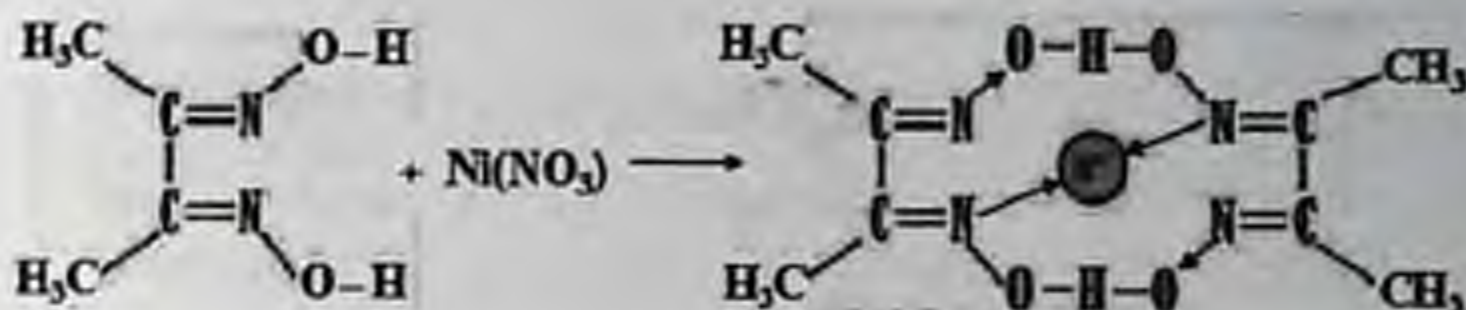


Осадок растворяется в избытке  $\text{NH}_4\text{OH}$  с образованием комплексного соединения ярко-синего цвета:



Осадок не растворяется в избытке едких щелочей.

2. Диметилглиоксим Реактив Чугаева образует с ионами  $\text{Ni}^{2+}$  в пределах pH 5-10 кристаллический осадок красно-розового цвета, который является внутрикомплексной солью:

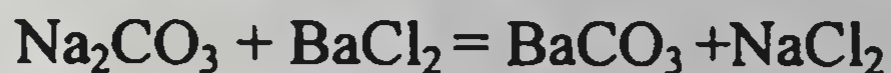


Реакцию проводят в присутствии ацетатной буферной смеси с pH=5, создаваемой добавлением 1 капли  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 5 капель  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Реакцию можно проводить и в присутствии  $\text{NH}_4\text{OH}$ , не допуская его избытка.

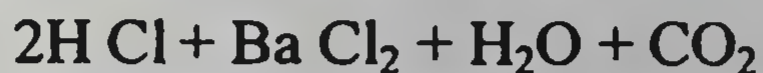
### Качественные реакции на анионы биогенных элементов.

#### Реакции карбонат анионов – $\text{CO}_3^{2-}$

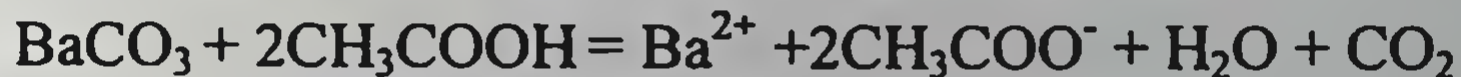
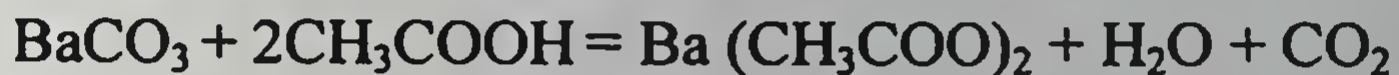
1. Хлорид бария  $\text{BaCl}_2$  – выделяет из растворов карбонатов белый кристаллический осадок карбоната бария  $\text{BaCO}_3$ .



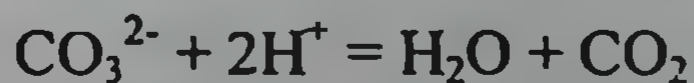
1. Осадок растворяется в минеральных кислотах:

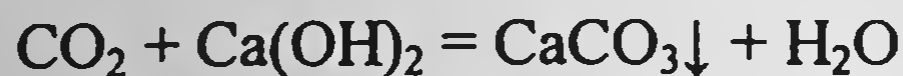


2. Осадок растворяется в уксусной кислоте:

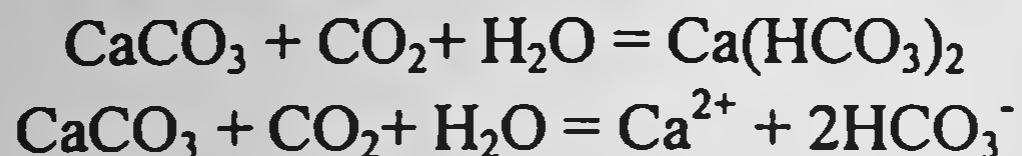


2. Разбавленная серная кислота –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – разлагает карбонаты с выделением углекислого газа  $\text{CO}_2$ . Газ при пропускании в известковую воду вызывает ее помутнение вследствие образования белого осадка карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$ .



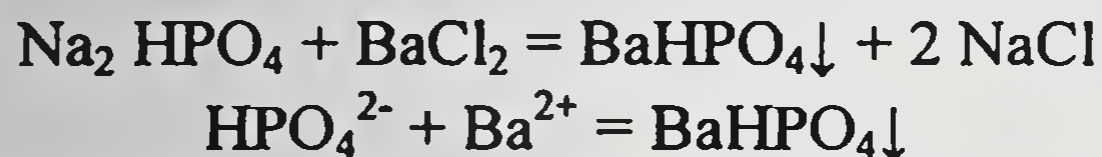


При длительном пропускании  $\text{CO}_2$  осадок растворяется:

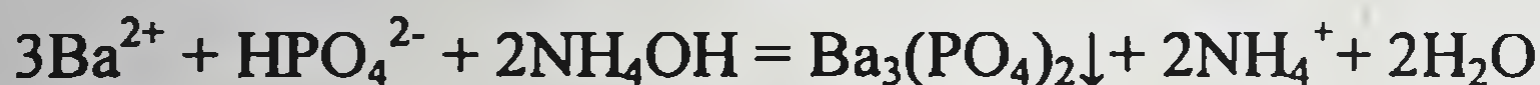
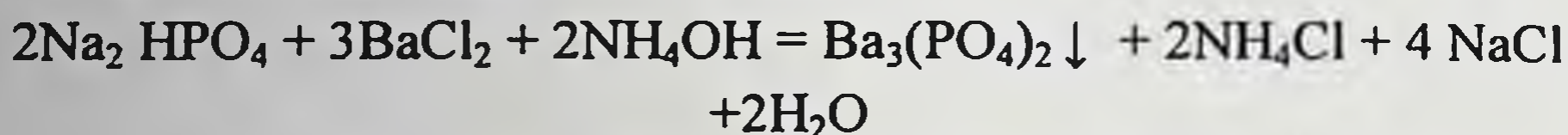


### Реакции ионов - $\text{PO}_4^{3-}$

Хлорид бария  $\text{BaCl}_2$  – выделяет из растворов гидрофосфатов белый аморфный осадок гидрофасфата бария  $\text{BaHPO}_4$

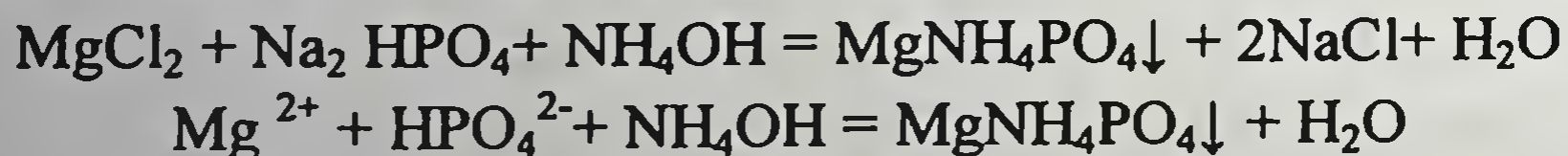


В присутствии гидроксида аммония получается фосфат бария:



Осадок растворяется в минеральных кислотах и в уксусной кислоте

2. Магнезиальная смесь -  $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$  выделяет из растворов фосфатов белый кристаллический осадок двойной соли  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ . Выполнение опыта: к 3 каплям раствора  $\text{MgCl}_2$  прибавить 2 капли раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  и несколько капель раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  до растворения выпадающего осадка  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , затем 2-3 капли раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , выпадает осадок  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ :



Осадок растворяется в минеральных кислотах и в уксусной кислоте

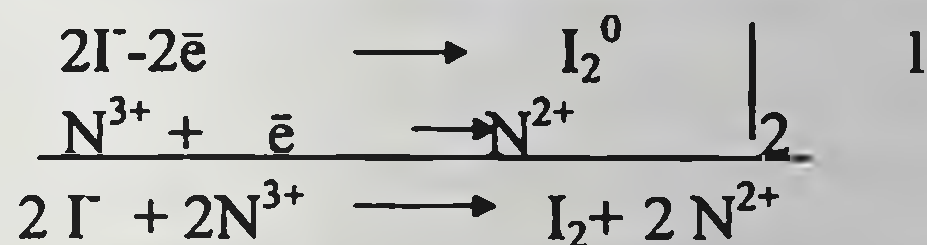
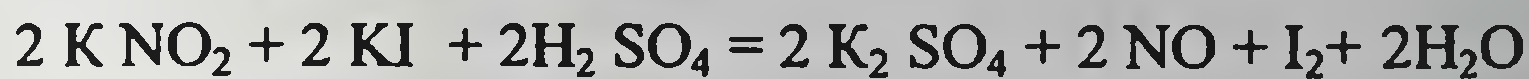
### Реакции ионов- $\text{NO}_2^-$

1. Разбавленная серная кислота -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – разлагает нитриты с выделением газа бурого цвета  $\text{NO}_2$ , хорошо видимого на белом фоне:



Разбавленная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на нитраты не действует, их разлагает только концентрированная  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

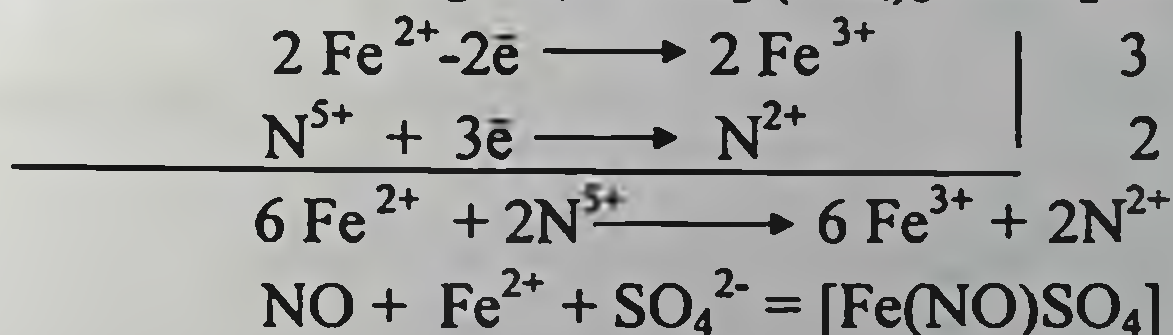
**2. Иодид калия – KI** – в кислой среде окисляется нитритами до свободного иода –  $\text{I}_2$ . Выполнение реакции: в пробирку налить 2-3 капли раствора  $\text{KNO}_2$ , добавить 2-3 капли раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2-3 капли раствора KI, несколько капель эфира. Выделившийся иод окрашивает эфирный слой в фиолетовый цвет:



### Реакции ионов - $\text{NO}_3^-$

**Сульфат железа -  $\text{FeSO}_4$**  – восстанавливает нитраты до оксида азота –  $\text{NO}$ , который с  $\text{FeSO}_4$  образует комплексное соединение  $[\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}]$  бурого цвета.

Выполнение реакции: в пробирку налить раствор  $\text{KNO}_3$ , внести несколько кристалликов твердого  $\text{FeSO}_4$  и осторожно по стенке пробирки капилляром спустить каплю концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



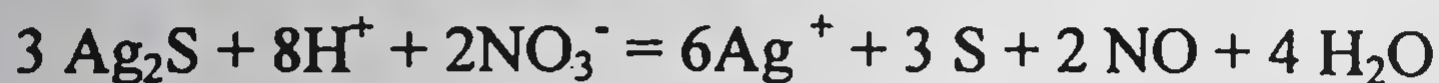
### Реакции ионов - $\text{S}^{2-}$

**1. Нитрат серебра -  $\text{AgNO}_3$**  – образует с растворами сульфидов серый осадок сульфида серебра –  $\text{Ag}_2\text{S}$

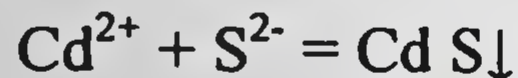
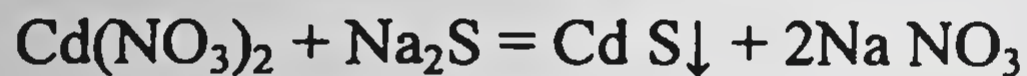




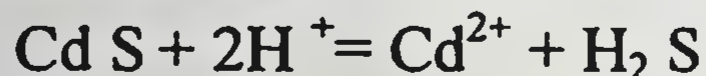
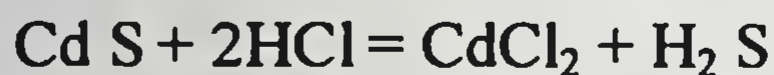
Осадок растворяется в разбавленной азотной кислоте



2. Нитрат кадмия –  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  с сульфидами образуют ярко-желтый осадок сульфида кадмия  $\text{CdS}$ :



1. Осадок растворяется в разбавленной соляной и серной кислотах.

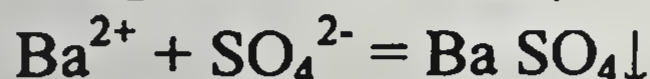
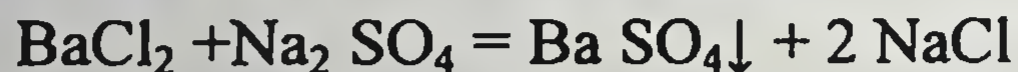


2. Осадок растворяется в разбавленной азотной кислоте



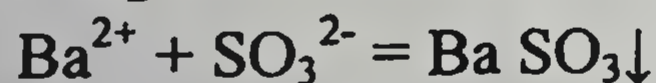
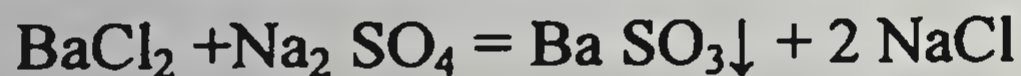
### Реакции ионов $\text{SO}_4^{2-}$

Хлорид бария  $\text{BaCl}_2$  выделяет из растворов сульфатов белый осадок сульфата бария  $\text{BaSO}_4$ . Осадок не растворяется в минеральных кислотах и избытке едких щелочей



### Реакции ионов $\text{SO}_3^{2-}$

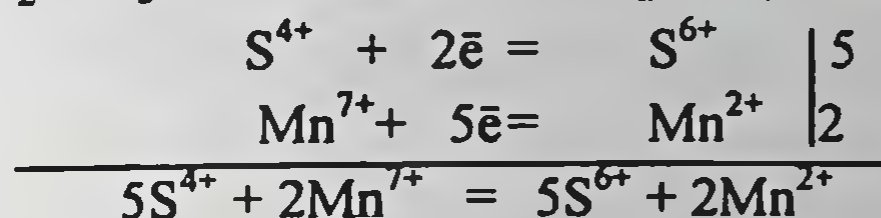
1. Хлорид бария  $\text{BaCl}_2$  выделяет из растворов сульфитов белый осадок сульфита бария  $\text{BaSO}_3$



Осадок растворяется в минеральных кислотах

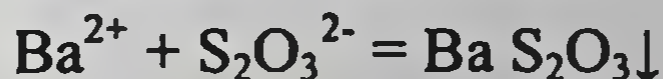
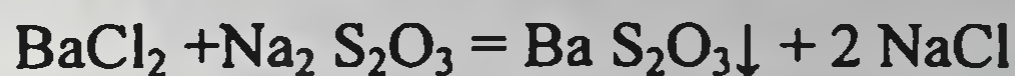


2. Перманганат калия  $\text{KMnO}_4$  при добавлении к раствору сульфитов, подкисленного серной кислотой, обесцвечивается

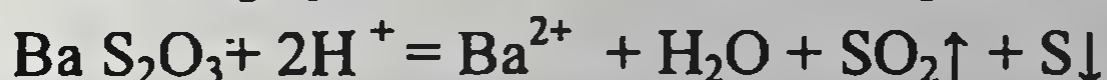
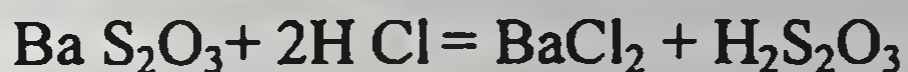


### Реакции ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

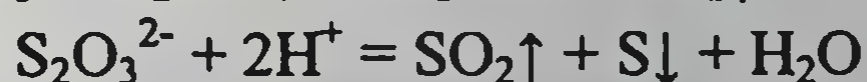
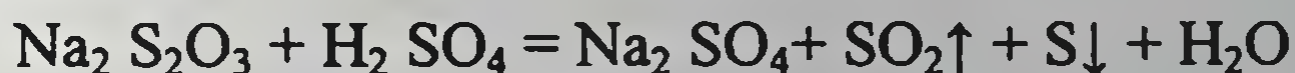
1. Хлорид бария  $\text{BaCl}_2$  выделяет из растворов тиосульфатов белый осадок тиосульфата бария -  $\text{Ba S}_2\text{O}_3$



Осадок растворяется в минеральных кислотах

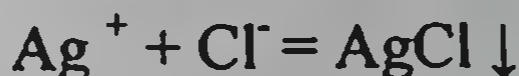
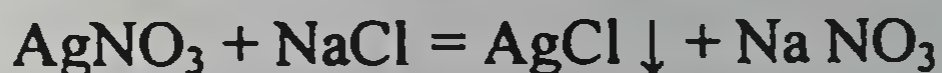


2. При действии разбавленной серной кислоты при кипячении на тиосульфаты раствор постепенно мутнеет вследствие выделения элементарной серы:



### Реакции ионов - $\text{Cl}^-$

1. Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$  выделяет из растворов хлоридов творожестый белый осадок хлорида серебра -  $\text{AgCl}$ .

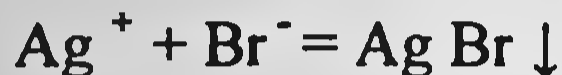
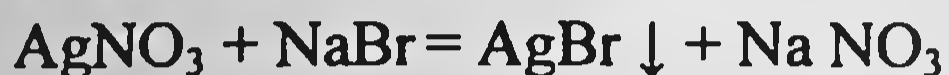


Осадок не растворяется в азотной кислоте. Осадок растворяется в избытке раствора аммиака.



## Реакции ионов Br<sup>-</sup>

1. Нитрат серебра AgNO<sub>3</sub> выделяет из растворов бромидов желтоватый осадок бромида серебра - AgBr.



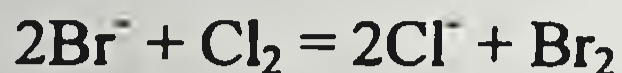
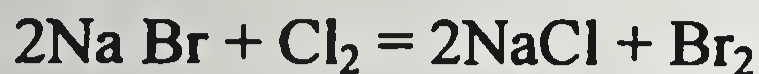
Осадок не растворяется в азотной кислоте. Он частично растворяется в избытке раствора аммиака.



2. Хлорная вода Cl<sub>2</sub> в кислой среде из бромидов выделяет свободный бром, имеющий характерную окраску.

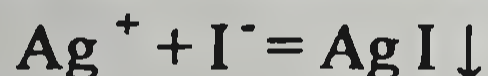
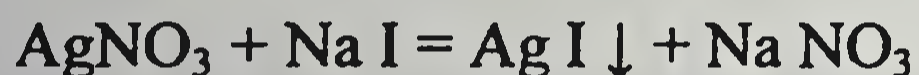
Выполнение реакции: к раствору бромида добавить 2-3 капли раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2-3 капли раствора хлорной воды, несколько капель эфира или бензола, встряхнуть содержимое пробирки.

Элементарный бром окрашивает слой эфира в желто-оранжевый цвет:



## Реакции ионов I<sup>-</sup>

1. Нитрат серебра AgNO<sub>3</sub> выделяет из растворов иодидов светло-желтый осадок иодида серебра - AgI. Осадок не растворяется в азотной кислоте.

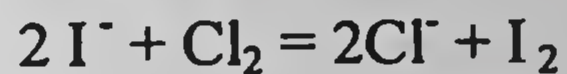
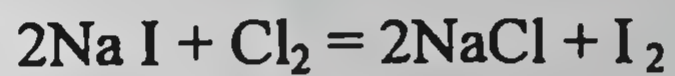


Осадок не растворяется в избытке раствора аммиака.

2. Хлорная вода Cl<sub>2</sub> в кислой среде из иодидов выделяет свободный йод, имеющий характерную окраску.

Выполнение реакции: к раствору йодида добавить 2-3 капли раствора,  $H_2SO_4$ , 2-3 капли раствора хлорной воды, несколько капель эфира или бензола, встряхнуть содержимое пробирки.

Элементарный йод окрашивает слой эфира в малиново-фиолетовый цвет:



## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

*Качественные реакции на катионы биогенных элементов.*

**1 опыт. Реакция на ионы -  $\text{Ca}^{2+}$**

Реакция с оксалатом натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . К 5-6 каплям раствора  $\text{CaCl}_2$  прилить 5-6 капель раствора реактива. Образуется белый осадок.

**2 опыт. Реакция на ионы -  $\text{Cr}^{3+}$**

Реакция с едкими щелочами  $\text{NaOH}$ . К 5-6 каплям раствора соли  $\text{Cr}^{3+}$  прилить по каплям раствор  $\text{NaOH}$  до образования осадка.

**3 опыт. Реакция на ион -  $\text{Fe}^{3+}$**

Реакция с роданидом аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .

а) К 4-5 каплям раствора  $\text{FeCl}_3$  добавить 4-5 капель раствора реактива, образуются кроваво-красный цвет.

б) Реакция с ферроцианидом калия (II)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

К 4-5 каплям раствора  $\text{FeCl}_3$  добавить 4-5 капель раствора реактива, образуется осадок берлинской лазури.

**4 опыт. Реакция на ион -  $\text{Fe}^{2+}$**

Реакция с ферроцианидом (III) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

К 4-5 каплям раствора  $\text{FeSO}_4$  добавить 4-5 капель раствора реактива, образуется осадок турнбулевой сини.

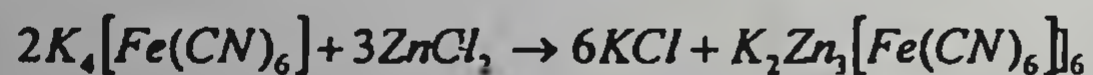
**5 опыт. Реакция на ион -  $\text{Mn}^{2+}$**

Реакция с едкими щелочами.

К 4-5 каплям раствора  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  добавить 4-5 капель раствора реактива, образуется белый осадок.

**6 опыт. Реакция на ион -  $\text{Zn}^{2+}$**

Реакция с ферроцианидом калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . К 4-5 каплям раствора  $\text{ZnCl}_2$  добавить 4-5 капель раствора реактива, образуется белый осадок.



**7 опыт на ион -  $\text{Co}^{2+}$**

Реакция с карбонатом натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . К 4-5 каплям раствора  $\text{CoCl}_2$  добавить 4-5 капель раствора реактива.

**Образуется осадок розового цвета**

Уравнения проведенных реакций, полученные результаты опытов записываются в тетрадах. Так как реакции протекают между растворами электролитов, уравнения реакций записываются в молекулярном и ионном виде. Для этого удобно их представить в виде таблицы. В таблице укажите название и формулу реагента, запишите уравнение реакции в молекулярной и ионной форме. В графе «Условия выполнения» можно указать способ выполнения реакции, условия (рН, температура). Пример записи результатов опытов приведен ниже.

Реагент	Уравнение реакции	Условия выполнения	Наблюдения
Реакции иона $\text{Ca}^{+2}$			
Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{CaCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{CaC}_2\text{O}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ $\text{Ca}^{+2} + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{CaC}_2\text{O}_4 + 2\text{NH}_4^+$	Пробирка, комнатная температура, отсутствие ионов $\text{Ba}^{2+}$	Белый осадок кристаллический

### **Неорганогенные элементы**

**Цель занятия:** Ознакомить студентов основами качественного анализа. Дать возможность приобретению навыков выполнения качественных реакций на ионы неорганогенных элементов. Делать заключение о токсическом действии ионов неорганогенных элементов на организм человека.

Неорганогенные элементы – это элементы, которые содержатся в организме в определенном количестве, но биологическая функция их не изучена, и увеличение их содержания в организме приводит к серьезным патологиям.

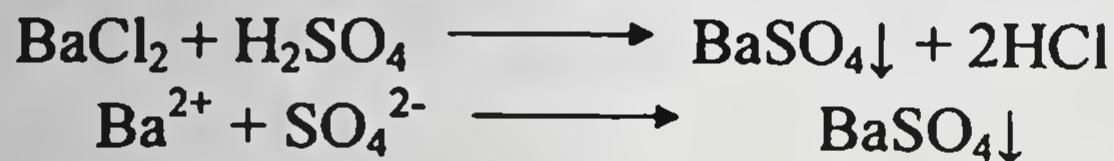
Данную формулировку неорганогенных элементов можно считать условной, так как выявление биологических функций и жизненно важных свойств неорганогенных элементов может их сблизить к классу биогенных элементов.

К неорганогенным элементам относятся барий, стронций, ртуть, алюминий, свинец, мышьяк, висмут, олово и др.

## КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА ИОНЫ НЕОРГАНОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: Ba, Sr, Hg, Cd, Al, Sb, Pb, As, Br, Sn.

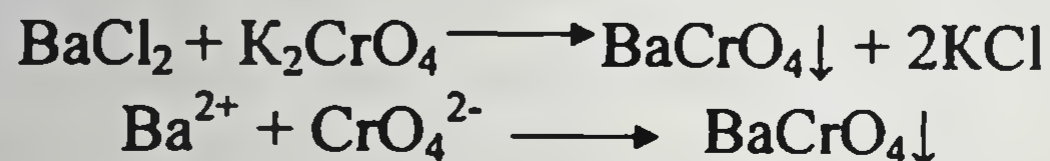
### Реакция катиона бария – $Ba^{2+}$

1. Серная кислота -  $H_2SO_4$  и растворимые сульфаты образуют с солями бария белый кристаллический осадок  $BaSO_4$ . Осадок не растворяется в кислотах и едких щелочах.

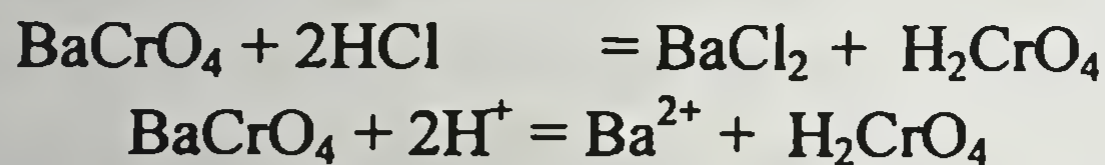


### 2. Реактив хромат калия $K_2CrO_4$ .

Хромат калия  $K_2CrO_4$  – образует с солями бария желтый осадок  $BaCrO_4$



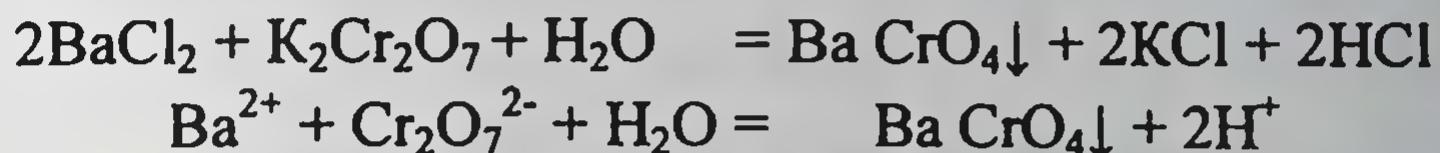
Осадок растворяется в сильных кислотах, но не растворим в уксусной кислоте:



3. Дихромат калия  $K_2Cr_2O_7$  – образует с солями бария желтый осадок хромата бария  $BaCrO_4$ . Причина этого заключается в следующем. В водном растворе ионы  $Cr_2O_7^{2-}$  находятся в равновесии с ионами  $CrO_4^{2-}$



**ТАК КАК ХРОМАТ БАРИЯ МАЛОРАСТВОРИМ, ЧЕМ ДИХРОМАТ, ТО В ОСАДОК ВЫПАДАЕТ  $\text{BaCrO}_4$ :**

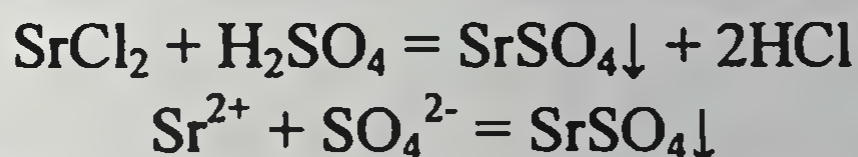


Для полного осаждения ионов  $\text{Ba}^{2+}$  реакцию следует вести в присутствии ацетата натрия. Реагируя с сильной кислотой  $\text{HCl}$ , выделяемой при реакции, в которой  $\text{BaCrO}_4$  растворяется, он заменит ее слабой  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , в которой  $\text{Ba CrO}_4$  не растворяется:

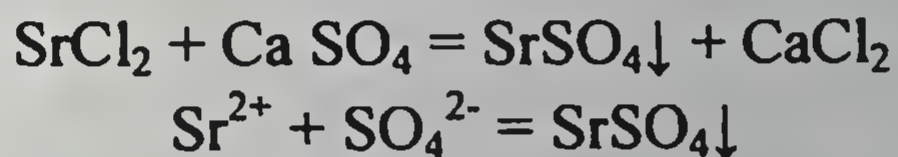


**Реакция катиона стронция –  $\text{Sr}^{2+}$ .**

1. Реактив серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и растворимые сульфаты образуют с солями стронция белый кристаллический осадок  $\text{SrSO}_4$ . Осадок не растворяется в кислотах и едких щелочах.

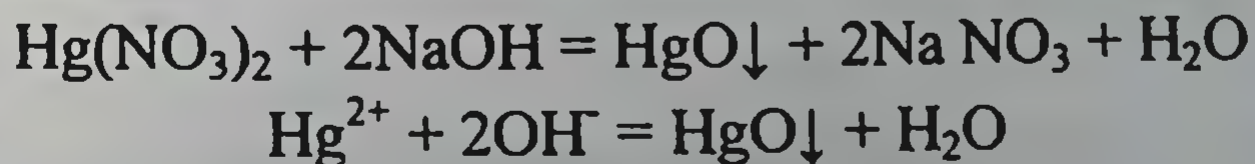


2. Насыщенный водный раствор гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  образует с солями стронция белую муть  $\text{Sr SO}_4$ . Нагревание раствора ускоряет образование мути. Данную реакцию можно применять для обнаружения  $\text{Sr}^{2+}$  только после отделения  $\text{Ba}^{2+}$ , дающей подобный эффект:



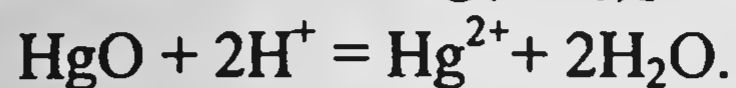
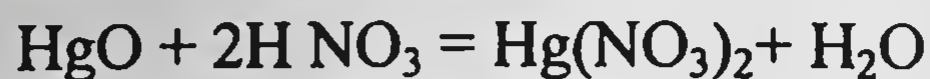
**Реакция ионов ртути –  $\text{Hg}^{2+}$ .**

1. Гидроксиды натрия и калия –  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  при действии на соли ртути выделяют из раствора желтый осадок оксида ртути  $\text{HgO}$ .



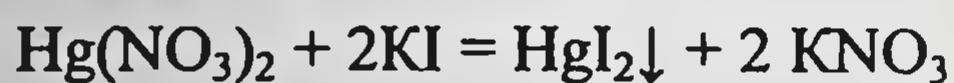


Осадок растворяется в минеральных кислотах:

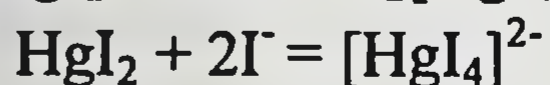
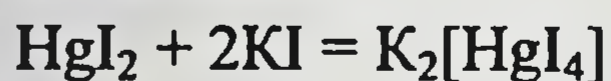


Осадок не растворяется в избытке едких щелочей.

**2. Йодид калия KI** осаждает катионы ртути в виде красно-оранжевого осадка йодида ртути  $\text{HgI}_2$ :

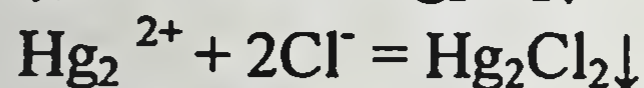
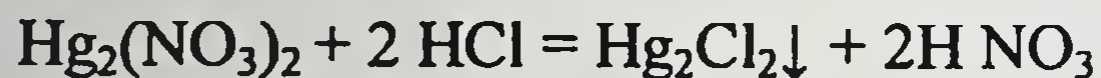


Осадок растворяется в избытке реактива с образованием комплексного соединения  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$



**Реакция ионов ртути –  $\text{Hg}_2^{2+}$ .**

**1. Соляная кислота HCl** с ионами  $\text{Hg}_2^{2+}$  образует осадок белого цвета  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ :

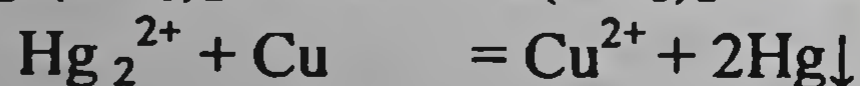
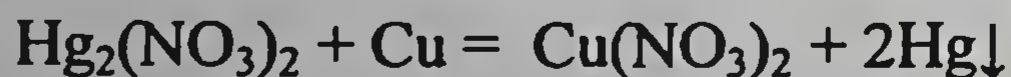


Осадок не растворяется в разбавленных кислотах и в избытке  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

При действии избытка  $\text{NH}_4\text{OH}$  чернеет, вследствие выделения металлической ртути.

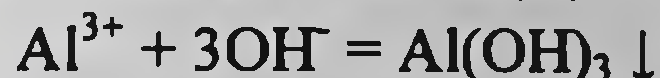
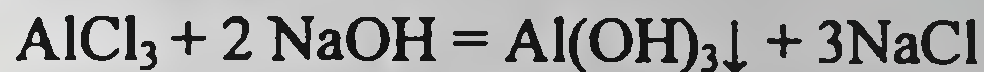


**2. Реактив металлическая медь – Cu.** На очищенную медную пластинку (медная монета) нанести 1-2 капли раствора  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ . Через некоторое время появляется блестящее металлическое пятно от выделившейся металлической ртути:

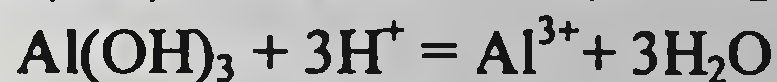
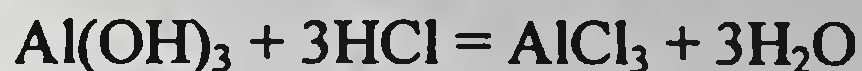


## Реакция катионов алюминия – $Al^{3+}$

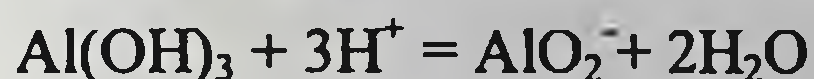
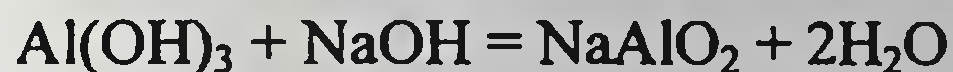
Гидроксиды натрия и калия NaOH, KOH при осторожном добавлении выделяют из раствора соли алюминий белый студенистый осадок гидроксида алюминия  $Al(OH)_3$ , обладающий амфотерными свойствами.



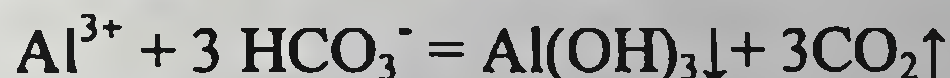
Осадок растворяется в минеральных кислотах:



Осадок растворяется в избытке едких щелочей



2. Гидрокарбонат натрия –  $NaHCO_3$  и карбонаты образуют с солями алюминия белый студенистый осадок гидроксида алюминия  $Al(OH)_3$ :

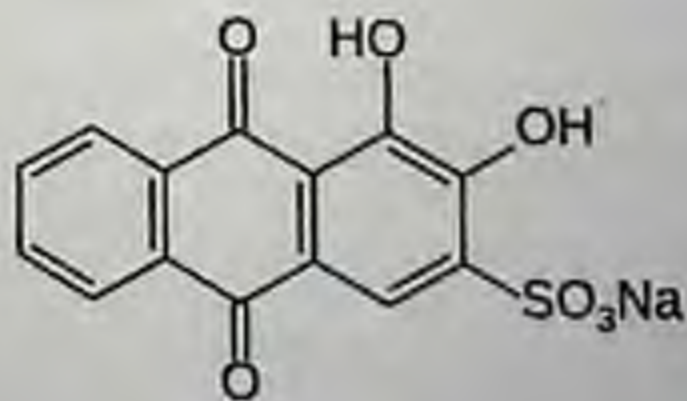


В водных растворах  $NaHCO_3$  подвергается гидролизу:



В растворе этой соли присутствуют ионы  $OH^-$  и  $CO_3^{2-}$ . Осадок  $Al(OH)_3$  менее растворим, чем  $Al(CO_3)_3$ , поэтому и выпадает осадок  $Al(OH)_3$

## 3. Реактив ализарин красный S- $C_{14}H_5O_2(OH)SO_3Na$ .

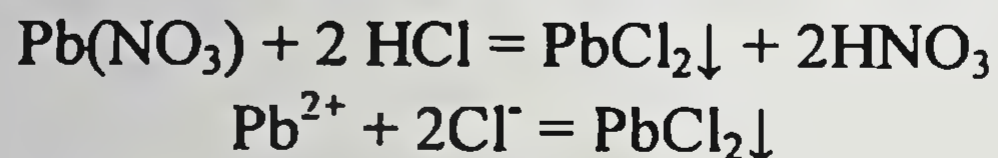


Ализарин красный образует с солями алюминия лак красно-розового цвета. Реакция проводится на полоске фильтровальной бумаги: на полоску фильтровальной бумаги поместить каплю раствора соли алюминия. Пятно обработать

газообразным аммиаком. Для этого фильтровальную бумагу поместить бумагу над отверстием склянки с концентрированным раствором аммиака. Пятно по периферии обвести капилляром с ализарином и опять обработать газообразным аммиаком. На фоне (окраска ализарина в аммиачной среде) появляется красно-розовое окрашивание. Ализарин красный (1,2 диоксиантрохинон – 3 - сульфонат натрия) образует с алюминием внутрикомплексную соль.

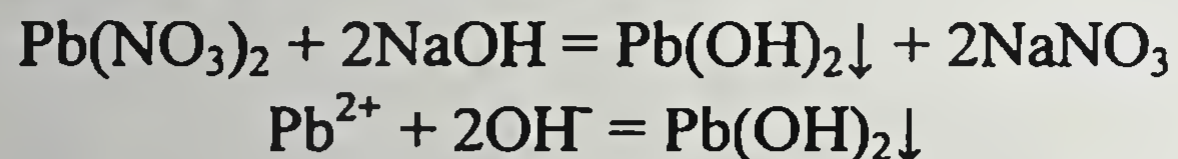
### Реакция иона свинца – $Pb^{2+}$

1. Разбавленная соляная кислота выделяет из раствора солей свинца белый хлопьевидный осадок хлорида свинца  $PbCl_2$

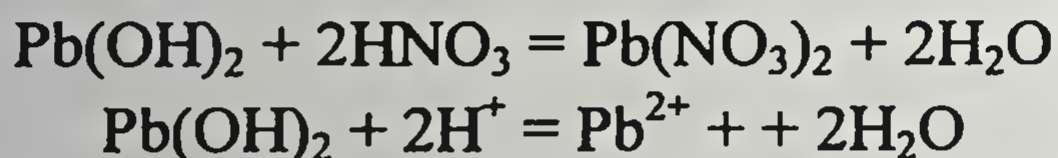


Осадок растворяется в кипящей воде. Осадок не растворяется в кислотах и в едких щелочах.

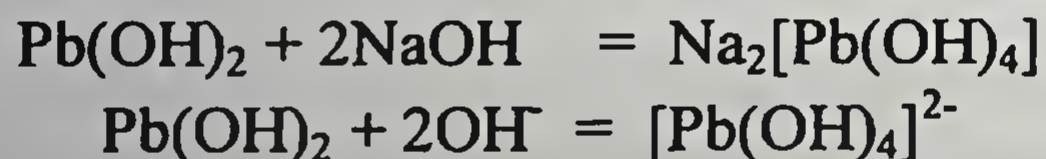
2. Едкие щелочи при осторожном прибавлении к солям свинца выделяют из раствора осадок гидроксида свинца  $Pb(OH)_2$  обладающий амфотерными свойствами:



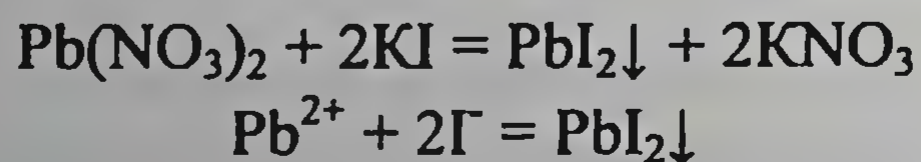
1. Осадок растворяется в минеральных кислотах



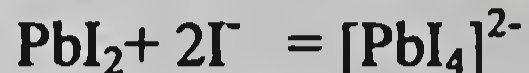
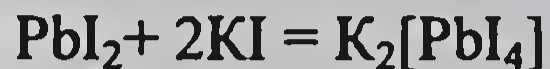
2. Осадок растворяется в избытке едких щелочей:



3. Йодид калия –  $KI$  – образует с растворимыми солями свинца желтый аморфный осадок иодида свинца –  $PbI_2$ :



1. Осадок частично растворяется в избытке реактива



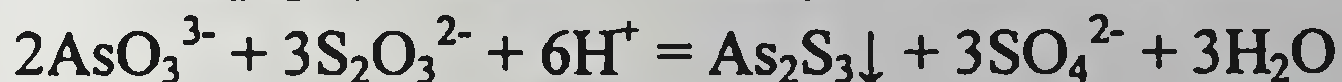
1. Осадок растворяется в кипящей воде

2. Осадок растворяется при кипячении в разбавленной уксусной кислоте. Если затем раствор медленно охлаждать, то осадок выделяется в виде блестящих золотисто-желтых кристаллов. Это одна из красивых реакций качественного анализа.

### Реакции иона мышьяка – $\text{As}^{3+}$

Тиосульфат натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в кислой среде (HCl) образует с солями мышьяка желтый осадок сульфида мышьяка  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

Выполнение реакции: в пробирку внести 2-3 капли раствора  $\text{Na}_2\text{AsO}_3$ , 1 каплю раствора HCl и 2-3 капли раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Смесь довести до кипения. Через 2-3 минуты образуется осадок:



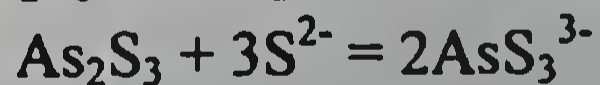
Осадок растворяется в растворах едких щелочей:



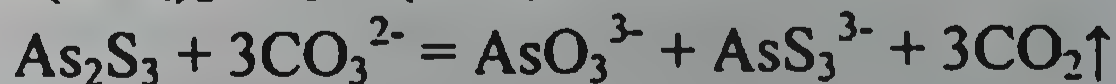
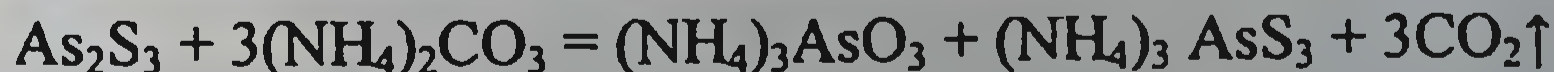
$\text{Na}_3\text{AsS}_3$  называется тиосолю. Это соли соответствующих тиокислот. Тиокислоты подобны кислородным кислотам тех же элементов с той лишь разницей, что в них атомы кислорода заменены атомами серы:

$\text{H}_3\text{AsO}_3$  – мышьяковистая кислота,  $\text{H}_3\text{AsS}_3$  – тиомышьяковистая кислота.

Осадок растворяется в сернистых щелочах  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$

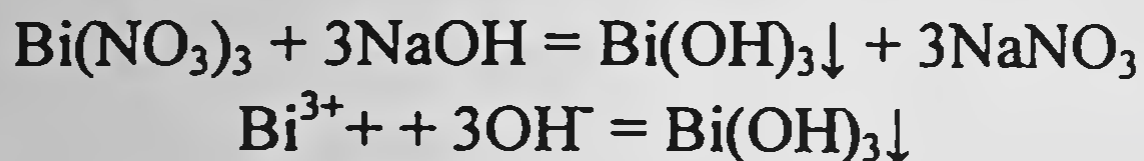


Осадок растворяется в карбонате аммония

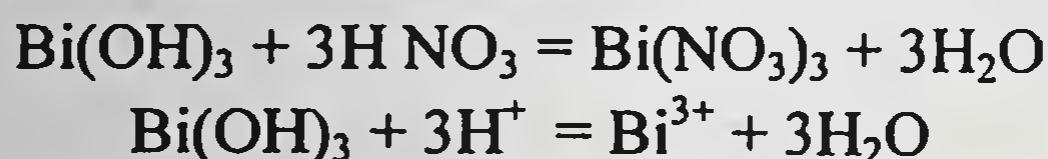


## Реакции иона висмута – $\text{Bi}^{3+}$

1. Едкие щелочи образуют с солями висмута белый осадок гидроксида висмута -  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ :

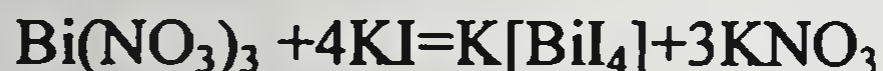


Осадок растворяется в минеральных кислотах:



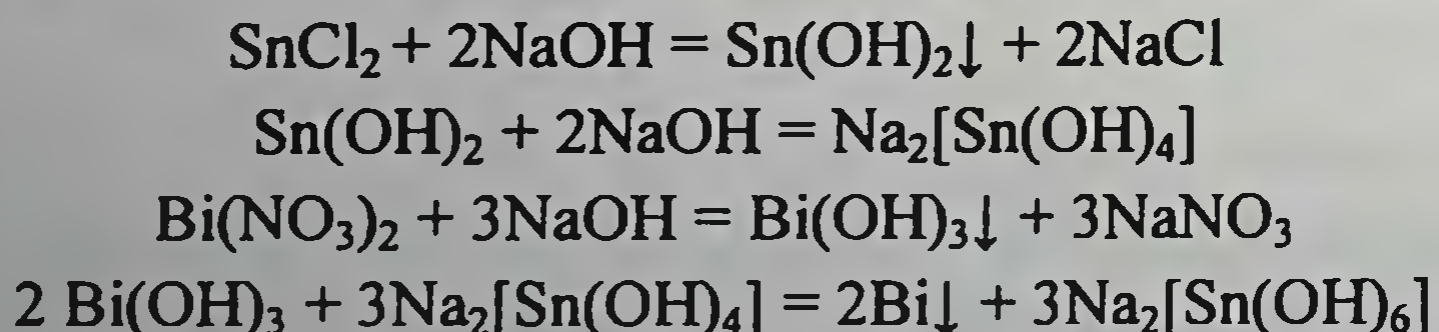
Осадок не растворяется в избытке едких щелочей.

2. Избытком  $\text{KI}$  образуют с солями висмута ярко-желтый раствор тетраиодовисмутата (III) калия  $\text{K}[\text{BiI}_4]$ :



Сначала образуется нерастворимый  $\text{BiI}_3$ , который затем связывается с помощью  $\text{I}^-$  в комплекс.

2. Хлорид олова (II)  $\text{SnCl}_2$  в сильно щелочной среде восстанавливает из солей  $\text{Bi}^{3+}$  до металлического висмута, который выделяется в виде черного осадка. Выполнение реакции: к раствору соли  $\text{SnCl}_2$  добавить раствор  $\text{NaOH}$ , образуется белый осадок  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , обладающий амфотерными свойствами. Растворить его в избытке  $\text{NaOH}$ . Затем добавить раствор соли висмута. При этом от действия  $\text{NaOH}$  выделяется белый аморфный осадок  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ , который мгновенно чернеет вследствие выделения мелко раздробленного восстановленного металлического висмута:



### **Реакции иона олова – $\text{Sn}^{2+}$**

**Реакция с сульфид – ионами.**



Осадок не растворяется в щелочах, в избытке раствора сульфида натрия.

### **Реакции иона кадмия – $\text{Cd}^{2+}$**

Сероводород  $\text{H}_2\text{S}$  в уксусной среде с катионами  $\text{Cd}^{2+}$  образует желтый осадок сульфида кадмия  $\text{CdS}$ :



Осадок не растворяется в разбавленной соляной кислоте.

Осадок растворяется в теплой разбавленной азотной кислоте.

Осадок растворяется в концентрированных кислотах.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

**Опыт 1.** Реакция на катион  $Ba^{2+}$ . Реактив – хромат калия  $K_2CrO_4$

В пробирку поместить 5 капель  $BaCl_2$ , 3-5 капель  $CH_3COONa$ , 3 капли раствора  $K_2CrO_4$ . Появляется осадок  $BaCrO_4$  желтого цвета. Осадок растворяется в сильных кислотах, а в  $CH_3COOH$  не растворяется. Напишите уравнение реакции напишите в молекулярном и ионном виде.

**Опыт 2.** Реакция на ионы  $Hg^{2+}$ . Реактив – калий йодид  $KI$ .

К 3-5 каплям  $Hg(NO_3)_2$  добавить 3-5 капель раствора  $KI$ . Появляется осадок  $HgI_2$  красно-бурого цвета. Осадок растворяется в большом количестве  $KI$ , образуются комплексное соединение. Напишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

**Опыт 3.** Реакция на катион алюминия. Реактив ализарин красный S в основной среде.

На фильтровальную бумагу нанести 1 каплю раствора  $AlCl_3$  и подержать 1-2 мин. над концентрированным раствором аммиака. Образуется  $Al(OH)_3$ . На пятно в фильтре нанести 1 каплю ализарина, и опять подержать над концентрированным раствором аммиака. Появляется «алюминиевый лак» красно-розового цвета.

**Опыт 4.** Реакция на катион  $Pb^{2+}$ . Реактив – калий йодид  $KJ$ .

В пробирку, где находится  $Pb(CH_3COO)_2$  добавить 3-5 капель  $KJ$ . Образуется желтый аморфный осадок  $PbJ_2$ . Осадок частично растворяется в большом количестве  $KJ$ , в горячей воде, уксусной кислоте. Напишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

**Опыт 5.** Реакция на ион  $Sn^{2+}$ . Реактив нитрат висмута  $Bi(NO_3)_3$ .

К раствору  $SnCl_2$  добавить раствор  $NaOH$ , появляется осадок  $Sn(OH)_2$ .  $Sn(OH)_2$  – амфотерен, поэтому, при добавлении избыточного количества  $NaOH$ , он растворяется. К бесцветному раствору добавить раствор  $Bi(NO_3)_3$  до появления черного осадка. Выделяется свободный висмут. Напишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

**Опыт 6.** Реакция на катион  $As^{3+}$ . Реактив – натрий тиосульфат  $Na_2S_2O_3$ .

В пробирку налить 2-3 капли раствора  $Na_3AsO_3$ , 3-5 капель  $HCl$  и 2-3 капли раствора  $Na_2S_2O_3$  и пробирку подержать над спиртовкой до кипения. Появляется осадок  $As_2S_3$  желтого цвета. Осадок растворяется в растворе  $Na_2S$ . Напишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

**Опыт 7.** Реакция на катион  $Bi^{3+}$ . Реактив  $SnCl_2$ .

На раствор соли  $SnCl_2$  добавить  $NaOH$ . Появляется белый осадок  $Sn(OH)_2$ . Он растворяется в большом количестве  $NaOH$ . К бесцветному раствору добавить  $Bi(NO_3)_3$  до появления черного осадка. Выделяется свободный висмут.

Уравнения проведенных реакций, полученные результаты опытов записываются в тетрадах. Уравнения реакций записываются в молекулярном и ионном виде. Записи можно представить в виде таблицы. Пример записи результатов опытов приведен ниже.

Реагент	Уравнение реакции	Условия выполнения	Наблюдения
Реакции иона $Pb^{2+}$			
Разбавленная соляная кислота $HCl$	$Pb(NO_3)_2 + 2HCl = PbCl_2\downarrow + 2HNO_3$ $Pb^{2+} + 2Cl^- = PbCl_2\downarrow$	Пробирка, комнатная температура	белый хлопьевидный осадок

### **Способы выражения концентрации растворов в системе СИ**

**Цель занятия.** Научиться проводить количественные расчеты для приготовления растворов различных концентраций, необходимых для анализа биологических объектов. Научиться экспериментально, готовить растворы заданной концентрации, используемые в медицинской практике.



## Основные термины и единицы измерения концентрации растворов в системе СИ

Растворами называют гомогенные системы, состоящие из частиц растворенного вещества, растворителя и продуктов их взаимодействия. Растворы бывают жидкие, твердые и газообразные.

Определенное количество растворенного вещества, содержащегося в определенном весовом количестве или определенном объеме раствора или растворителя, называют концентрацией раствора.

В связи с введением международной системы единиц (СИ) произошли некоторые изменения в способах выражения состава раствора. В этой системе основной единицей массы, как известно, является килограмм (кг), грамм(г), единицей объема – литр(л), миллилитр (мл), единицей количества вещества- моль.

**Массовая доля компонента** –  $w(X)$ ,  $w\%(X)$  – относительная величина, представляющая отношение массы данного компонента, содержащегося в системе (растворе), к общей массе этой системы (раствора) (вместо понятия процентная концентрация). Выражается в долях единицы и в процентах (%).

$$w(X) = \frac{m(x)}{m(p-p)}; \quad w(\%) = \frac{m(x)}{m(p-p)} \times 100\%;$$

Например:  $w\%(NaCl)=20\%$ ;  $w\%(HCl)=37\%$ .

**Молярная (мольная) доля компонента** –  $N(X)$  – относительная величина, равная отношению количества вещества компонента, содержащегося в данной системе (растворе), к общему количеству вещества системы (раствора).

$$N^{(X)} = \frac{n(X)}{n(p-p)};$$

Молярная доля часто обозначается буквой  $N(X)$ .

**Объемная доля компонента** –  $f(X)$  – относительная величина, равная отношению объема компонента, содержащегося в системе (растворе), к общему объему системы (раствора).

$$f(X) = \frac{V(X)}{V(p-p)};$$

**Молярная концентрация -  $c(X)$**  отношение количества вещества (X) в системе (растворе), к объему этой системы (раствора).

$$c(X) = \frac{n(X)}{m(p-ль)} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot m(p-ль)}, \text{ моль/л}$$

$$c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/л}; \quad c(\text{Cu}^{2+}) = 0,2378 \text{ моль/л}$$

**Моляльная концентрация -  $b(x)$**  - отношение количества вещества (X), содержащегося в системе (растворе), к массе растворителя.

$$b(x) = \frac{n(X)}{m(p-ль)} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot m(p-ль)}, \text{ моль/кг}$$

Например

$$b(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/кг.}$$

**Титр раствора- $t(x)$** -масса вещества (X), содержащегося в 1 мл раствора:

$$t(x) = \frac{m(x)}{V(p-p)}, \text{ г/мл}$$

$$t(\text{HCl}) = 0,003278 \text{ г/мл}$$

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

### Приготовление растворов заданной концентрации

Имеется три метода приготовления раствора заданной концентрации:

1. разбавление более концентрированного раствора
2. использование определенной навески твердого вещества.
3. метод использования фиксанала.

1. *Приготовление 0,1 молярного раствора серной кислоты разбавлением более концентрированного раствора:*

1) В мензурку налить раствор серной кислоты и ареометром определить плотность данного раствора. Затем по таблице определить массовую долю серной кислоты в этом растворе.

2) Рассчитать, какой объём раствора с данной концентрацией необходим для приготовления 100 мл 0,1 молярного раствора.

3) Измерить необходимый объём серной кислоты в маленькой мензурке и осторожно при помощи воронки налить её в 100 мл мерную колбу, наполовину заполненную дистиллированной водой. Смесь в мерной колбе охладить до комнатной температуры и осторожно долить воду до мерной метки. Мерную колбу плотно закрыть крышкой и после тщательного перемешивания сдать лаборанту.

1. *Приготовление раствора методом растворения определённой навески твердого вещества:*

1) Узнать у преподавателя раствор какой концентрации необходимо приготовить. Затем провести расчёт: сколько грамм соли нужно растворить для получения раствора с данной концентрацией и с точностью до 0,01г взвесить необходимое количество соли.

2) Рассчитать необходимый объём воды ( $m_{\text{воды}} = V_{\text{воды}}$ ), измерить этот объём при помощи мерной колбы или цилиндра, и залить её в колбу или стакан с солью.

3) Размешать раствор стеклянной палочкой с резиновым наконечником до полного растворения соли. Если в процессе

растворения наблюдается повышение или понижение температуры, подождать, пока температура раствора не достигнет комнатной.

4) Налить полученный раствор в сухой цилиндр и ареометром измерить плотность полученного раствора. По таблице определить массовую долю растворенного вещества, соответствующую плотности.

5) Рассчитать допущенную ошибку по формуле:

$$\% \text{ ошибка} = \frac{(\omega_{\text{теор}} - \omega_{\text{практич}}) \cdot 100}{\omega_{\text{теор}}}$$

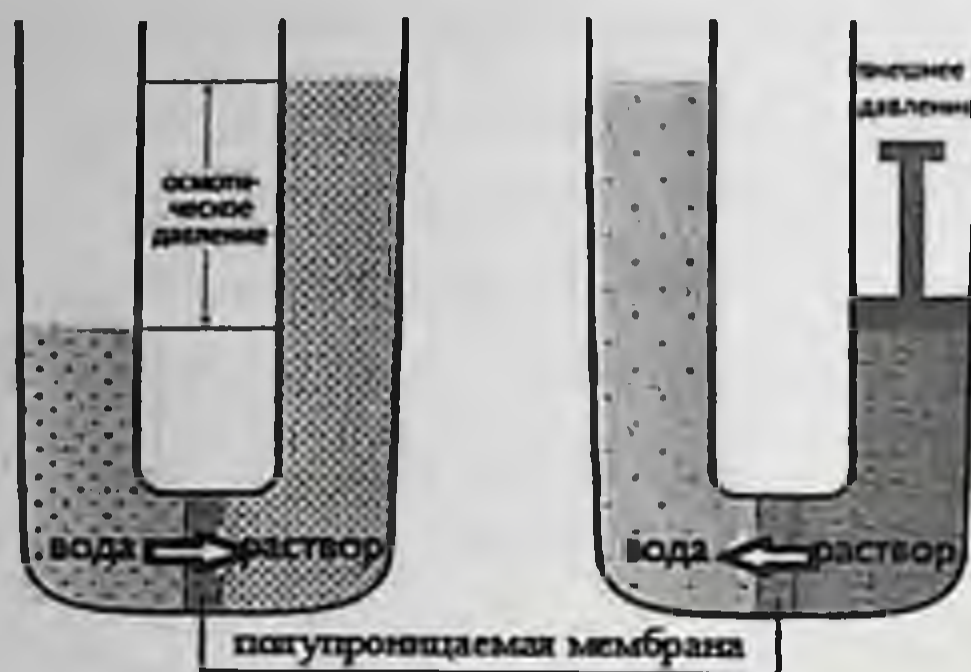
6) Рассчитать молярную концентрацию эквивалента и молярную концентрацию полученного раствора.

### *Коллигативные свойства растворов*

**Цель занятия.** Научить количественно рассчитывать осмотическое давление биологических жидкостей и растворов лекарственных препаратов, а также уметь практически определять влияния изотонических, гипертонических и гипотонических растворов на эритроциты.

Растворы имеют ряд свойств, которые не зависят от природы растворенного вещества, а зависят только от его молярной концентрации. Для бесконечно разбавленных растворов, состояние которых близко к состоянию идеальных, такими свойствами являются осмотическое давление, понижение давления насыщенного пара над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора.

Процесс самопроизвольного перехода (диффузии) растворителя через проницаемую перегородку из той части системы, где концентрация растворенного вещества ниже, в другую, где она выше называется осмосом.



Давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы прекратить осмос, т.е. проникновение в него через полупроницаемую перегородку чистого растворителя, называется осмотическим давлением. Прибор, измеряющий давление называют осмометром.

Вант – Гоффом был предложен объединенный закон для осмотического давления в растворах: осмотическое давление разбавленных растворов неэлектролитов прямо пропорционально молярной концентрации ( $c$ ), коэффициенту пропорциональности ( $R$ ) и абсолютной температуре ( $T$ ):

$$P_{\text{осм.}} = cRT$$

где  $R$  – газовая постоянная,  $R=8,31 \text{ л.кПа /мольК}$

Для разбавленных растворов электролитов его можно применять с введением поправочного множителя – изотонического коэффициента, который показывает, во сколько раз осмотическое давление электролита больше осмотического давления неэлектролита такой же концентрации:

$$i = \frac{P_{\text{осм.эл.}}}{P_{\text{осм.неэл.}}}$$

$$P_{\text{осм.}} = icRT$$

•  $i=1+\alpha (n-1)$ , где  $\alpha$ -степень диссоциации электролита,  $n$ -число ионов в растворе.

Растворы с осмотическим давлением, равным осмотическому давлению раствора, взятого за стандарт, называются *изотоническими*.

Растворы с осмотическим давлением более высоким, чем в стандарте называются *гипертоническими*, с меньшим давлением - *гипотоническими*. Кровь, лимфа, тканевые жидкости человека представляют собой водные растворы многих веществ. Их суммарное осмотическое давление при  $37^{\circ}\text{C}$  равно 7,7 атм.

Такое давление имеет 0,86%(масс.) раствор NaCl, который называется физиологическим раствором и является изотоничным плазме крови.

Если в дистиллированную воду поместить эритроциты, происходит перемещение воды, эритроциты набухают, это ведет к разрыву оболочки эритроцита. Этот процесс называют гемолизом. В крепких растворах солей отмечается, наоборот, сморщивание клеток - плазмолиз, обусловленный потерей воды.

Человеческий организм характеризуется большим постоянством ряда физико-химических показателей внутренней среды, в том числе и осмотического давления крови. Постоянство этого показателя называют *изоосмией*. Нарушение *изоосмии* оказывается губительным для организма гораздо раньше, чем наступает плазмолиз или гемолиз клеток.

В организме *изоосмию* поддерживают ткани печени, подкожной клетчатки, особенно почка. Регулируется нервной системой и железами внутренней секреции.

### ***Давление пара над раствором и закон Рауля***

Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называют насыщенным. Давление такого пара над чистым растворителем ( $p_0$ ) называют *давлением насыщенного пара чистого растворителя*. Давление насыщенного пара над жидким растворителем (над водой) выше, чем над раствором малолетучего вещества

Ф.М.Рауль (1886) установил закон:

Относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества, т.е.

отношению количества молей растворенного вещества к суммарному количеству молей растворенного вещества и растворителя:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{n + N}$$

$P_0$  – давление насыщенного пара над чистым растворителем;

$P$  – давление насыщенного пара над раствором;

$n$  и  $N$  – число молей растворенного вещества и растворителя в определенном объеме раствора;

Закон Рауля, как и закон Вант-Гоффа, справедлив только для идеальных растворов.

Для раствора электролитов формула будет следующей:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{i n}{i n + N}$$

Наибольшее практическое значение получили I, II следствие закона Рауля.

I следствие закона Рауля: Повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения растворителя прямо пропорциональна моляльности раствора

$$\Delta T_{\text{кип}} = E v(x)$$

где  $\Delta T_{\text{кип}} = (t_{\text{кип р-ра}} - t_{\text{кип н}_2\text{о}})$ ,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $E$  – эбулиоскопическая константа растворителя ( $E_{\text{н}_2\text{о}}$ );  $v(x)$  – моляльная концентрация растворенного вещества, моль/1000г растворителя.

II следствие закона Рауля: Понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания растворителя прямо пропорциональна моляльности раствора.

$$\Delta T_{\text{крис}} = K v(x)$$

где  $\Delta T_{\text{зам}} = (t_{\text{зам р-ра}} - t_{\text{зам н}_2\text{о}})$ ,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $K$  – криоскопическая константа растворителя ( $K_{\text{н}_2\text{о}}$ );  $v(x)$  – моляльная концентрация растворенного вещества, моль/1000г растворителя.

Закон Рауля лежит в основе экспериментальных методов определения молярных масс растворенных веществ путем наблюдения, вызываемого или повышением точки кипения, или понижением точки замерзания растворителя.

Методы эбуллиоскопии и криоскопии широко используются в физико-химическом изучении биологических объектов.

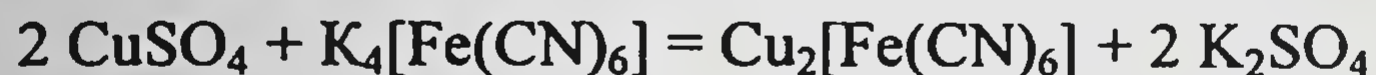
Зная повышение температуры кипения раствора определенной моляльности, можно заранее сказать, какими будут понижение температуры кристаллизации, относительное понижение давления насыщенного пара и осмотическое давление для полученного раствора.



## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

### *Рост искусственной клетки «Траубе» древесвидных образований.*

**Выполнение работы:** В сосуд ёмкостью 10,0 мл наливают почти доверху 5% - ный раствор  $\text{CuSO}_4$  и опустить несколько кристалликов желтой кровяной соли - гексациано - (II) феррата калия. Через некоторое время наблюдают причудливые образования, которые возникают в сосуде. Кристаллы  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , растворяясь в растворе, вступают во взаимодействие с  $\text{CuSO}_4$  по уравнению:



Получаемая в результате этой реакции плёнка гексациано - (II) феррата меди обволакивает кристаллы желтой кровяной соли с прилегающим к ним раствором, образуется «искусственная клетка», способная к дальнейшему росту, т.к. её стенки обладают полупроницаемостью. Концентрация желтой кровяной соли внутри клетки больше, чем концентрация сульфата меди снаружи. В результате вода проникает в клетку, тем самым увеличивая ее до тех пор, пока концентрации желтой кровяной соли и сульфата меди не уравниваются. За счет давления мембрана из гексацианоферрата(II) меди постоянно разрывается, и раствор желтой кровяной соли изливается наружу. Затем процесс вновь повторяется, «клетка» как бы растёт, образуя своеобразные отростки и разветвления. Поэтому клеточка Траубе растет неравномерно.



## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

### *Исследование осмотических свойств плазмы крови*

Выполнение работы: *Опыт 1.* Для опыта взять три пробирки: в первую добавить 10 капель изотонического раствора NaCl, во вторую - 10 капель гипертонического раствора NaCl, в третью - 10 капель гипотонического раствора NaCl. Затем в каждую внести по 1 капле крови. Наблюдать происходящие явления. Обосновать научные выводы. Объясните, какие растворы можно вводить в организм человека в больших количествах (объёмах)? Какие растворы недопустимо вводить в организм человека и к каким патологиям это может привести?

*Опыт 2.* К 10 каплям изотонического раствора NaCl в пробирке добавить 1 каплю крови 1 каплю 0,5 М раствора  $H_2SO_4$ . Научно обосновать выводы происходящего явления. К каким последствиям может привести необоснованно большое вливание кислот в живой организм.

*Опыт 3.* В три пробирки внести по 10 капель изотонического раствора и по 1 капле крови. В первую пробирку добавить 1 каплю 10 % ного раствора NaCl, во вторую - 1 каплю 10% ного раствора  $CuSO_4$ , третью пробирку оставить для сравнения. Научно обосновать происходящие явления. На основании выводов сделать предположения о действии ионов меди на кровь и организм человека при болезни Вильсона.

### *Свойства буферных растворов*

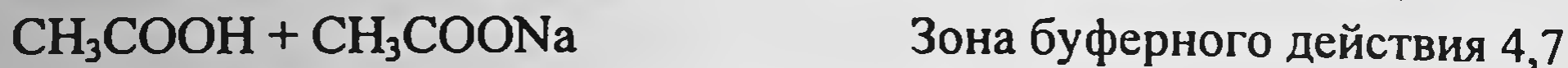
**Цель занятия:** Помочь студентам приобрести навыки умения приготовления буферных растворов, а также количественно рассчитывать и экспериментально определять рН буферных растворов.

Буферными называют растворы, обладающие свойством достаточно стойко сохранять постоянство концентрации водородных

ионов при добавлении к ним небольших количеств сильной кислоты или щелочи, а также при разбавлении и концентрировании.

### Классификация буферных растворов

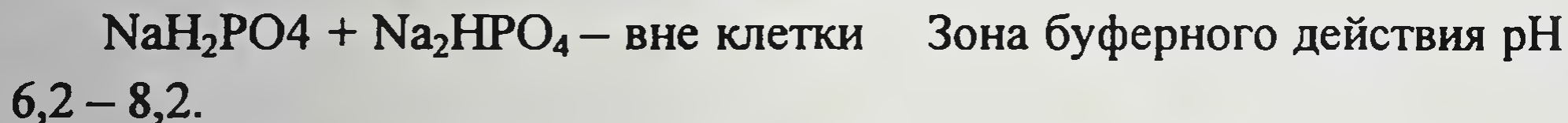
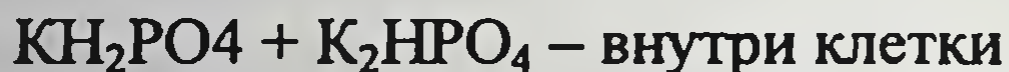
*Кислотные буферные системы.* Представляют собой смесь слабой кислоты (донор протона) и ее соли (акцептор протона):



*Основные буферные системы.* Представляют собой смесь слабого основания (акцептор протона) и его соли (донор протона).



*Солевые буферные системы.* Гидрофосфатная буферная система Представляет собой смесь слабой кислоты  $\text{H}_2\text{PO}_4$  (донор протона) и ее соли  $\text{HPO}_4^{2-}$  (акцептор протона)



рН буферных смесей можно рассчитать по уравнению Гендерсона – Гассельбаха.

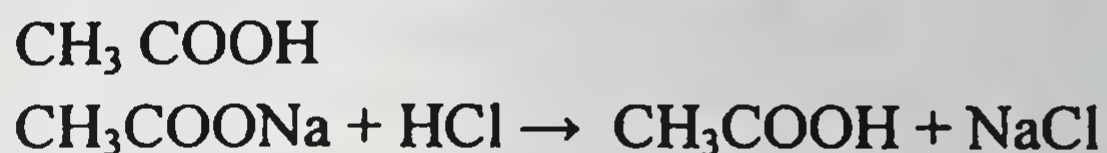
$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{к-ты}} - \lg \frac{C_{(\text{к-ты})}}{C_{(\text{соли})}} \quad \text{— для кислотного буфера}$$

Это основное уравнение, которое используется для описания кислотно-щелочного равновесия в биологических системах.

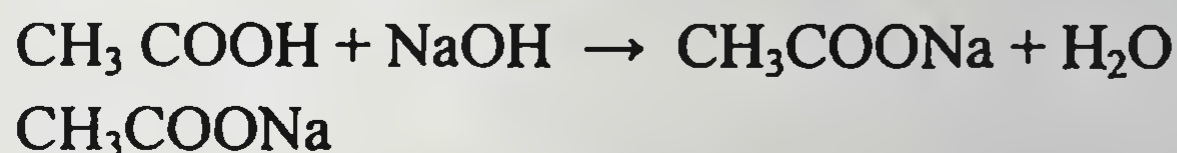
$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_{\text{осн}} + \lg \frac{C_{(\text{осн})}}{C_{(\text{соли})}} \quad \text{— уравнение для основных буферных систем}$$

### *Механизм действия буферных систем*

При добавлении к буферам небольших количеств сильных кислот или щелочей их рН практически не изменяется, так как сильная кислота (щелочь) заменяется эквивалентным количеством слабой кислоты, добавляемая щелочь заменяется эквивалентным количеством соли по уравнению:



При этом часть  $\text{CH}_3\text{COONa}$  переходит в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Вследствие этого ионы водорода полностью связываются в слабую уксусную кислоту и не происходит увеличения  $c(\text{H}^+)$  и рН. А при добавлении щелочи к этой системе:



Гидроксильные ионы связываются с протоном уксусной кислоты. Поэтому концентрация  $c(\text{OH}^-)$  не увеличивается, вследствие этого рН остается почти неизменным.

При разбавлении водой концентрации кислоты и соли уменьшаются в одно и то же число раз, но соотношение  $\lg \frac{C(\text{соли})}{C(\text{кислоты})}$  не меняется, поэтому рН буферного раствора практически не изменяется. Кроме того, рКкислоты или рКоснования не зависит от разбавления.

Способность буферных систем удерживать рН является, в конечном счете, ограниченной способностью и определяется количеством добавляемых к ним кислот или щелочей. Она зависит от концентрации буфера. Способность буферной системы противодействовать смещению реакции среды измеряется буферной емкостью. Это миллиграммовая масса эквивалента сильной кислоты или щелочи, которую следует добавить к 1 литру буферного раствора, чтобы сместить его рН на единицу. С ростом концентрации составляющих буфер кислоты (щелочи) и соли увеличивается

буферная емкость системы. Таким образом, рН буферной смеси зависит только от соотношения компонентов и  $K_{дисс}$  слабой кислоты или основания, а буферная емкость зависит от соотношения компонентов и их концентрации.

Буферные системы важны для нормальной жизнедеятельности живого организма. В организме человека большую роль играет белковый буфер, состоящий из протеина (Pt) и его соли, образованной сильным основанием:



В моче и соке пищеварительных желез большую роль играет фосфатный буфер-  $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$

При поддержании рН крови важную роль выполняют гемоглобиновый, оксигемоглобиновый и бикарбонатный буфер-  $H_2CO_3 + NaHCO_3$

Буферные системы крови представлены буферными системами плазмы и буферными системами эритроцитов.

Буферные системы	плазмы	крови	рН=7,4
Гидрокарбонатная.....	35%		
Белковая.....	7 %		
Фосфатная .....	2 %		
На их долю приходится $\approx 44\%$ буферной емкости крови.			
Буферные системы эритроцитов рН=7,25			
гемоглобиновая.....	35 %		
гидрокарбонатная.....	18 %		
Система органических фосфатов...	3 %		
На их долю приходится $\approx 56\%$ буферной емкости крови.			

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

### Приготовление буферных растворов и исследование их свойств

#### Приготовление буферных растворов

Выполнение работы: *Опыт №1.* Буферные смеси готовятся в пробирках. Для опытов использовать 0,1 моль/л растворы  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$

В таблице указаны значения объемов реагентов для каждой смеси. Необходимые объемы растворов  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$  отбираются в пробирку из 2-х бюреток (с соответствующими растворами). После добавления двух растворов, пробирку необходимо плотно закрыть пробкой и несколько раз встряхнуть для лучшего перемешивания полученной буферной смеси. В процессе работы, пробирки с приготовленными растворами необходимо расставлять строго по порядку, указанному в таблице.

№ пробирки	Состав буферной смеси, мл		Расчетный рН смеси	Окраска после прибавления индикатора.
1.	9,0	1,0		
2.	7,0	3,0		
3.	5,0	5,0		
4.	3,0	7,0		
5.	1,0	9,0		
6.	0,5	9,5		

Произведите расчет теоретического значения рН для каждого из приготовленных растворов, исходя из соотношения объемов и концентраций составляющих их растворов  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$

*Колориметрическое определение рН буферного раствора.*

1. Прибавить в каждую пробирку по три капли индикатора метилоранжа, перемешать, отметить в таблице окраску буферных смесей.

2. Определяют рН приготовленного буферного раствора с помощью универсального индикатора. На полоску бумаги

универсального индикатора стеклянной палочкой наносят 1 каплю исследуемого раствора. Полоску индикаторной бумаги сравнивают со стандартной шкалой pH.

Приготовленные буферные растворы оставьте для проведения экспериментальных исследований.

К первому выбранному раствору добавьте из бюретки 2 мл дистиллированной воды, закройте пробирку пробкой и хорошо встряхните, измерьте pH полученного нового раствора и запишите его в рабочую тетрадь. Сопоставьте полученное в этом опыте значение со значением, полученным в данной пробирке в опыте №1; 2. Ко второму и третьему выбранным растворам добавьте по 1 капле 0,1N растворов HCl и NaOH 12 соответственно, перемешайте растворы, измерьте, запишите и сравните полученные результаты с полученными в опыте №1;

*Опыт №2. Влияние разбавления на pH буферного раствора.*

Для проведения опыта выберите выше приготовленный раствор, состоящий из 5,0 мл уксусной кислоты и такого же объема раствора ее соли. Перенести в другую пробирку 3,0 мл этой смеси и разбавить водой до 6,0 мл, закройте пробирку пробкой и хорошо встряхните. В каждую пробирку добавить по 2 капли индикатора метилового красного. Какова окраска раствора? Сопоставьте полученное в этом опыте значение со значением, полученным в данной пробирке в опыте №1. Сделайте выводы о влиянии разбавления на pH буферного раствора.

*Опыт №3. Влияние кислоты и щелочи на pH буферного раствора.*

Оставшийся буферный раствор с опыта №2, разделить на две пробирки в одинаковых объемах. Добавить в первую пробирку 3 капель раствора HCl, во вторую – 5 капель раствора NaOH (0,1 моль/л), и в каждую по 2 капли индикатора метилоранжа. Отметьте окраску растворов. Запишите и сравните полученные результаты с полученными в опыте №1. Сделайте выводы о влиянии небольших количеств кислот и щелочей на pH буферного раствора.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

### Определение буферной емкости сыворотки крови

Выполнение работы: Отмерить в стакан 10,00 мл сыворотки крови и с помощью стеклянного электрода рН - метра определить ее рН ( $pH_0$ ). Пипеткой отмерить 3,0 мл раствора HCl  $C(HCl) = 0,025$  моль/л и вылить в стакан. Определить рН сыворотки крови после добавления раствора HCl ( $pH_1$ ). Данные измерений внести в таблицу и вычислить буферную емкость сыворотки крови по следующей формуле:

$$\beta = \frac{V(HCl) \cdot C(HCl)}{V(буф.с - мы) \cdot (pH_1 - pH_0)}$$

№№ п/п	V (сыворотка крови)	$pH_0$	$pH_1$	V(сыв.кр)

### Аналитическая химия.

#### введение в титриметрический анализ

**Цель занятия:** Ознакомить студентов с основами титриметрического анализа, как одного из методов количественного исследования. Помочь приобрести навыки владения техникой работы с измерительной посудой и приборами используемые, а титриметрическом анализе.

Количественный анализ предназначен для определения количества вещества (ионов, атомов, молекул), находящегося в составе анализируемого объекта.

Количественный анализ, как и качественный, проводят химическими, физико-химическими, физическими методами. Во всех методах количественного анализа прибегают к точному измерению определенной физической величины, например, массы, объема, интенсивности окраски, электрической проводимости и т.д.



Широко распространены химические методы, которые основаны на измерении массы осадка, образовавшегося в результате химической реакции, или объема реагента, затраченного на химический процесс. Среди химических методов различают весовые (гравиметрические), объемные (титриметрические и газовольметрические) и колориметрический.

В весовом методе, определяемую составную часть анализируемого вещества выделяют в виде осадка, который отфильтровывают, промывают от посторонних примесей, высушивают или прокаливают и взвешивают. Зная массу выделившегося вещества и его формулу, можно вычислить содержание определяемого вещества.

Титриметрический метод основан на измерении объема раствора точно известной концентрации, израсходованного на реакцию с исследуемым веществом. Зная объем и концентрацию прибавленного раствора, можно вычислить содержание определяемого вещества в растворе.

Колориметрический метод анализа основан на сравнении интенсивности окраски исследуемого раствора с окраской раствора, концентрация которого точно известна.

В клиническом анализе наиболее широко применяются методы титриметрического анализа, так как они не требуют больших затрат времени, просты в выполнении. С их помощью можно получить довольно точные результаты.

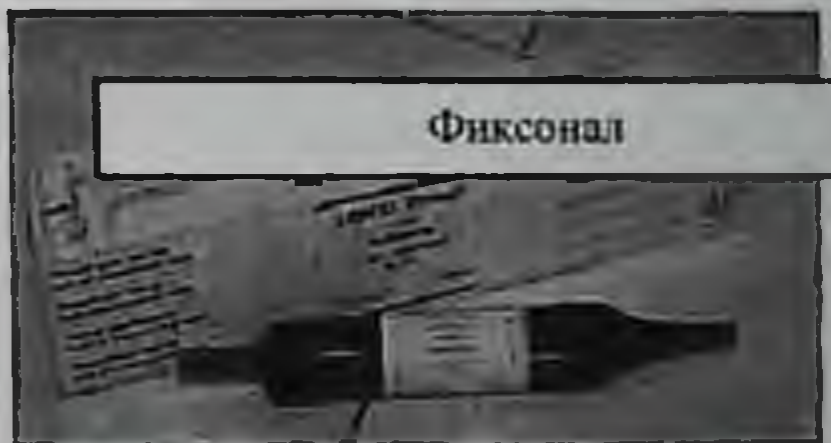
Метод титриметрического анализа основан на точном измерении объема реагента, израсходованного на реакцию с определяемым веществом X. Процесс приливания одного раствора, находящегося в бюретке, к другому раствору для определения концентрации одного из них (при известной концентрации другого) называется титрованием. Термин титрование образован от слова титр, что означает содержание реагента в граммах в 1 мл раствора.

Раствор реактива точно известной концентрации называется рабочим, титрованным или стандартным раствором. Раствор с точно

известной концентрацией может быть получен растворением точной навески вещества в известном объеме раствора или установлением концентрации по другому раствору, концентрация которого заранее известна.

Тщательно приготовленные и проверенные рабочие растворы хранятся в условиях, исключающих изменение концентрации раствора за счет испарения, разложения вещества или попадания загрязнений из окружающей среды. Концентрацию рабочих растворов периодически проверяют по стандартным растворам.

Для приготовления титрованных растворов можно также пользоваться имеющимися в продаже фиксанами. Это стеклянные ампулы, содержащие точно отвешенные количества различных твердых веществ или точно отмеренные объемы жидкостей, необходимые для приготовления 1 л раствора с точной молярной концентрацией эквивалента. Для приготовления раствора из фиксана содержимое ампулы переносят в мерную колбу на 1 л, после чего растворяют вещество и доводят объем до метки.



В ходе титрования необходимо установить момент окончания реакции, т.е. точку эквивалентности, когда количества реагирующих веществ в смеси становятся эквивалентными. Для этой цели в титриметрическом анализе используются индикаторы. Индикаторами называются вещества, добавляемые в малом количестве в растворы при титровании и меняющие окраску в точке эквивалентности. Для точного измерения объемов используется измерительная посуда: бюретки, пипетки, мерные колбы и мерные цилиндры.

Титрование проводят следующим образом:

- 1) Чистую бюретку ополаскивают 2-3 раза небольшим количеством рабочего раствора для удаления остатков воды.

2) Бюретка закрепляется вертикально в лапке штатива и заполняется раствором до уровня немного выше нуля, с помощью стеклянной воронки.

3) Часть раствора спускают в поставленный стакан для вытеснения воздуха из резиновой трубочки и пипетки.

4) Доводят уровень жидкости до нулевой черты. На кончике бюретки не должно оставаться ни капли раствора (её снимают прикосновением стакана).

5) В колбу для титрования отмеривают пипеткой исследуемый раствор.

6) Постепенно (каплями) выливают жидкость из бюретки в колбу до установления точки эквивалентности.

7) Объем вылитой из бюретки жидкости определяется по разности уровней до и после титрования. Глаза при отсчете должны находиться на уровне мениска. В окрашенных растворах отсчет производят по верхнему мениску, у неокрашенных - по нижнему.



8) По окончании работы бюретку заполняют водой выше нулевого деления и закрывают сверху пробиркой.

9) При химических анализах могут допускаться ошибки, поэтому проводится несколько параллельных измерений. Систематические ошибки в титриметрическом анализе могут возникнуть из-за неправильного определения концентрации рабочих растворов, изменения концентрации при хранении, неточности мерной посуды, неправильного выбора индикатора и т.д.

10) Источником случайных ошибок являются: неточность заполнения бюретки до нулевого деления, неточность отсчета объёма по шкале бюретки, неопределенность избытка регента после добавления последней капли рабочего раствора при титровании.

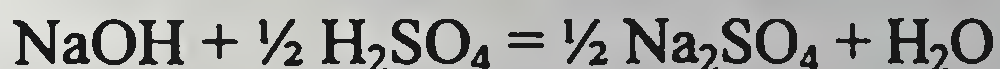
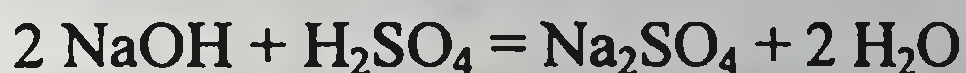
Расчеты результатов титриметрического анализа проводят согласно закону эквивалентов: при одинаковых молярных концентрациях эквивалента растворы взаимодействуют между собой в равных объемах. При различных концентрациях объемы растворов взаимодействующих веществ обратно пропорциональны их концентрациям:

$$V_1 \cdot c(1/Z X_1) = V_2 \cdot c(1/Z X_2) \quad (1)$$

По данной формуле можно рассчитать неизвестную концентрацию определяемого вещества  $C_1$ , если известна концентрация другого вещества, а также определены объемы реагирующих веществ:

$$C_2 = C_1 \cdot V_1 / V_2 \quad (2)$$

Например: На нейтрализацию 20,00 мл раствора серной кислоты израсходовано 12,00 мл раствора щелочи с молярной концентрацией эквивалента 0,2000 моль/л. Вычислить молярную концентрацию эквивалента и титр серной кислоты в этом растворе.



Из уравнения видно, что фактор эквивалентности  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равен  $\frac{1}{2}$ , а фактор эквивалентности  $\text{NaOH}$  равен 1. Подставляя значения в формулу (1) получим:

$$c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2000 \text{ моль/л} \cdot 12,00 \text{ мл} / 20,00 \text{ мл} = 0,1200 \text{ моль/л}$$

$$t(\text{H}_2\text{SO}_4) = c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) / 1000, \text{ г/мл}$$

$$\text{Отсюда } t(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1200 \text{ моль/л} \cdot 49 \text{ г/м} / 1000 = 0,005880 \text{ г/моль}$$

Расчеты в титриметрическом анализе следует проводить с высокой степенью точности.

Объемы растворов измеряют с точностью до сотых долей миллилитра, например:  $V(\text{HCl})=10,27$  мл или  $V(\text{NaOH})=22,82$  мл. Концентрацию растворов рассчитывают до четвертой значащей цифры, например:

$$c(\text{HCl})=0,1025 \text{ моль/л}$$

$$c(\text{NaOH})=0,09328 \text{ моль/л}$$

$$t(\text{HCl}) = 0,003600 \text{ г/мл}$$

В зависимости от реакции, которая лежит в основе определения, методы объёмного анализа можно разделить на следующие группы:

1) Методы кислотно-основного титрования или метод нейтрализации

2) Методы окисления – восстановления или оксидиметрии

3) Метод комплексонометрии

4) Методы осаждения

**Титриметрические методы по принципу выполнения операций разделяют на три группы: прямое, обратное и заместительное титрование.**

- При **прямом титровании** к раствору определяемого вещества (титруемому веществу) добавляют небольшими порциями раствор титранта (рабочий раствор).

- При **обратном титровании** к раствору определяемого вещества добавляют сначала заведомый избыток специального реагента и затем титруют его остаток, не вступивший в реакцию.

- При **заместительном титровании** к раствору определяемого вещества добавляют сначала заведомый избыток специального реагента и затем титруют один из продуктов реакции между анализируемым веществом и добавленным реагентом.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

### Техника работы лабораторной мерной посудой, используемой в титриметрическом анализе (на воде)

Для точного измерения объема растворов в титриметрическом анализе применяется различная измерительная посуда: бюретки, пипетки, мерные колбы и цилиндры. В опытах с водой необходимо научиться правильно работать с ней, так как основные погрешности при проведении анализов титриметрическим методом возникают при неправильном отсчете объема растворов.

### *Теоретические основы метода кислотно-основного титрования* **Кислотно-основные индикаторы**

В методе кислотно-основного титрования конец химической реакции определяется при помощи индикаторов. Индикаторы изменяют окраску раствора в зависимости от кислотности и основности среды. Индикаторы могут быть одноцветными или двухцветными. У одноцветных индикаторов недиссоциированные молекулы бесцветны, а ионы окрашены. Двухцветные индикаторы характеризуются тем, что недиссоциированные молекулы их окрашены в один цвет, например, в красный, а ионы – в другой цвет, например, в желтый. Примером одноцветных индикаторов является фенолфталеин, тимолфталеин, двухцветных – метилоранжевый, метилкрасный, нейтральный красный, лакмус и др. Согласно ионной теории кислотно-основные индикаторы представляют собой слабые органические кислоты или основания, у которых окраска неионизированной молекулы резко отличается от окраски его иона. В титриметрическом анализе наиболее часто применяются индикаторы, являющиеся слабыми органическими кислотами.

Важнейшие индикаторы метода кислотно-основного титрования имеют следующие интервалы перехода окраски и показатели титрования:

Область перехода	Показатель титрования $pT$
------------------	----------------------------

Метилоранж	3,1 – 4,4	4,0
Метиловый красный	4,4 – 6,2	5,5
Фенолфталеин	8,0 – 10,0	9,0
Лакмус	5,0 – 8,0	7,0

Цвет индикатора в растворах:			
Название индикатора:	в кислых	в нейтральных	в щелочных
Лакмус	красный	синий	красный
Фенолфталеин	бесцветный	бледно-розовый	розовый
Метилоранж	красный	оранжевый	желтый

### Кривые титрования. Выбор индикатора

Известно, что в методе кислотно-основного титрования точка эквивалентности определяется по изменению окраски добавляемого индикатора. Для правильного подбора индикатора необходимо проследить, как изменяется кислотность или щелочность раствора по мере течения процесса нейтрализации. Эти изменения рН раствора принято изображать графически.

Ход процесса титрования удобно выразить с помощью кривых титрования, которые показывают графическое изображение зависимости изменения рН среды от количества добавленного рабочего раствора. Для получения кривой титрования строят график в прямолинейных осях координат. По оси абсцисс откладывают количество миллилитров прибавляемого раствора титранта, по оси ординат – значение рН среды.

### Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием

Рассмотрим случай ацидиметрического титрования 100,00 мл раствора NaOH с молярной концентрацией эквивалента 0,1000

моль/л, рабочим раствором HCl с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л.

Если к 100,00 мл раствора NaOH с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л не добавлен раствор титранта, то рН этого раствора = 13, рОН = 1. При добавлении 90,00 мл раствора HCl с молярной концентрацией 0,1000 моль/л концентрация уменьшается в 10 раз, и рН = 12, рОН = 2 (без учета разбавления). При добавлении еще 9,00 мл (всего 99,00 мл) раствора HCl с молярной концентрацией 0,1000 моль/л, концентрация NaOH уменьшается еще в 10 раз и рН = 11, рОН = 3. При дальнейшем добавлении раствора HCl с молярной концентрацией 0,1000 моль/л получаем цифры, которые заносим в таблицу. Отметив полученные значения рН и число миллилитров титранта на графике, получим кривую титрования.

Анализ кривой титрования сильного основания сильной кислотой показывает, что изменение рН среды сначала происходит плавно, среда остается щелочной, затем наступает резкое изменение величины рН и среда из щелочной становится кислой, дальнейшее изменение рН происходит плавно в кислой среде. Зона резкого изменения величины рН называется скачком титрования. На кривые



Рис. 1. Кривая титрования раствора HCl раствором NaOH

титрования скачок титрования наблюдается при добавлении раствора с молярной концентрацией 0,1000 моль/л от 99,90 мл до 100,10 мл, в этом интервале происходит изменение рН среды от 10 до 4.

Точка эквивалентности находится посередине скачка титрования, при рН = 7. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием имеет

обратный вид. Она начинается в кислой среде (титруется кислота), скачок титрования находится в интервале от рН=4 до рН = 10, точка



эквивалентности также находится посередине скачка титрования, при  $pH=7$ .

Величина скачка титрования зависит от концентрации титруемой кислоты и раствора титранта. Так, при титровании раствора кислоты с молярной концентрацией эквивалента  $0,0100$  моль/л, раствором щелочи такой же концентрации, скачок титрования уменьшается и находится в интервале от  $pH=5$  до  $pH=9$ . Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием приведена на рис. 1. Пользуясь кривой титрования, выбирают подходящий индикатор. Для каждого случая титрования пригодны только те индикаторы, показатели титрования которых входят в пределы скачка  $pH$  на кривой.

Для титрования сильной кислоты сильным основанием можно применять любой из четырех важнейших индикаторов (лакмус, метилоранж, метиловый красный, фенолфталеин).

### Кривая титрования слабой кислоты сильным основанием

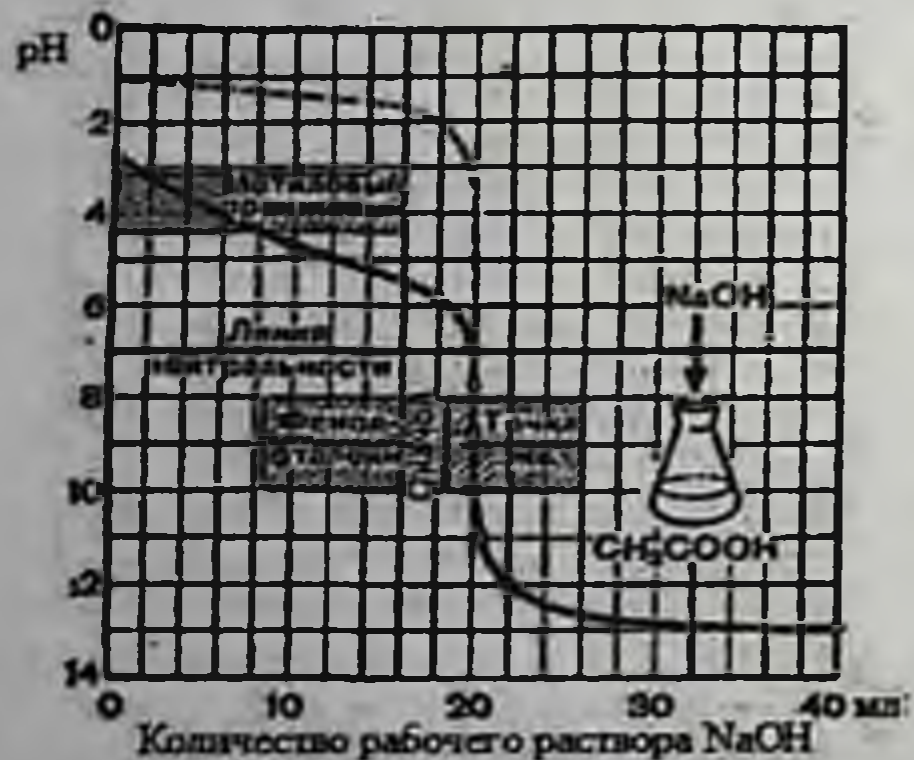


Рис 2. Кривая титрования раствора  $CH_3COOH$  раствором  $NaOH$

Изменяется характер кривой титрования при титровании слабых кислот сильным основанием. Так, кривая титрования раствора слабой кислоты  $CH_3COOH$  с молярной концентрацией  $0,1000$  моль/л раствором сильного основания  $NaOH$  с молярной концентрацией  $0,1000$  моль/л приведена на рис.2. Образующийся в результате титрования ацетат натрия

$CH_3COONa$  гидролизует с образованием щелочной среды. Поэтому интервал скачка  $pH$  на кривой сдвинут в щелочную сторону от  $pH 7,8$  до  $pH 10$

Для титрования слабой кислоты сильным основанием пригоден индикатор фенолфталеин. Его показатель титрования  $pT = 9$  входит в пределы скачка титрования. Другие индикаторы (метилоранж,

метиловый красный, лакмус) в этом случае не могут быть использованы, так как их показатели титрования не входят в интервал скачка.

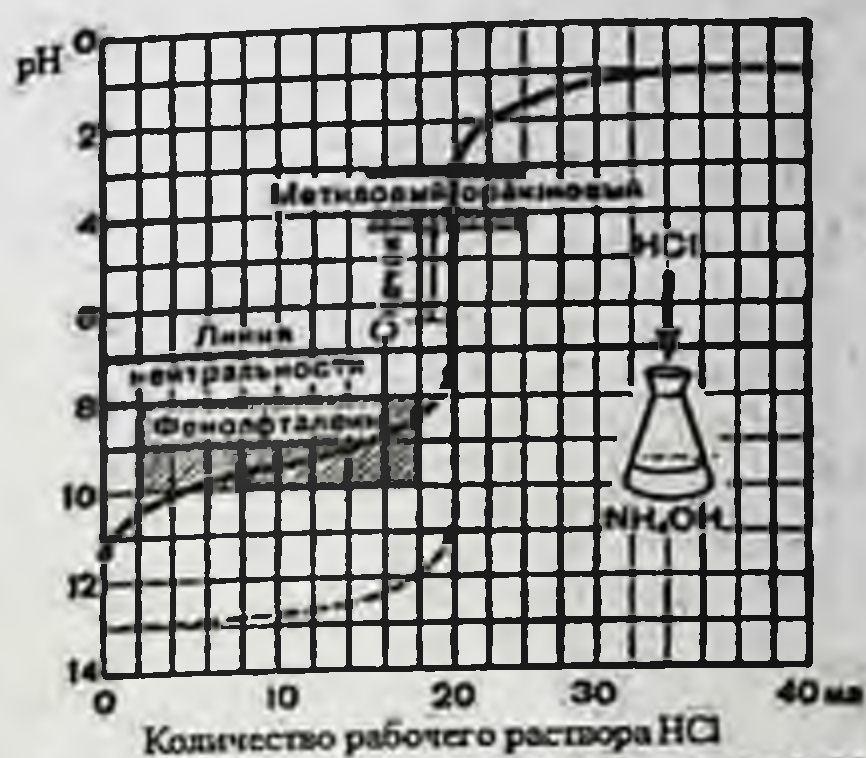


Рис. 3. Кривая титрования раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  раствором  $\text{HCl}$

### Титрование слабого основания сильной кислотой

Кривая титрования раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л раствором  $\text{HCl}$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л. приведена на рис.3.

Образующийся при этом хлорид аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$  гидролизуеться с образованием кислой среды.

Поэтому в данном случае точка эквивалентности должна находиться в кислотной области pH, т.е. при  $\text{pH} < 7$ . Рассмотрение кривой подтверждает эти предположения. Действительно, при титровании слабого основания сильной кислотой пределы скачка простираются от pH 4 до pH 6,2. Точка эквивалентности лежит при pH 5,1.

В этом случае для титрования пригодны индикаторы метиловый оранжевый ( $\text{pT}=4$ ) и метиловый красный ( $\text{pT}=5$ ), показатели титрования, которых входят в область скачка. Применение лакмуса или фенолфталеина невозможно, так как их показатели титрования далеко выходят за пределы скачка.

Титрование слабой кислоты слабым основанием невозможно, так как кривая титрования не имеет скачка титрования

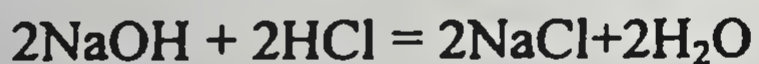
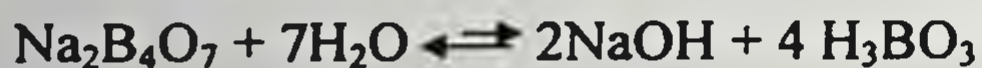
## МЕТОД КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ АЛКАЛИМЕТРИЯ

**Цель занятия:** Научить студентов на основе знания закономерностей протекания кислотно-основных реакций количественно определять содержание соляной кислоты в биологических объектах и лекарственных препаратах, делать соответствующие выводы на основании результатов.

В основе метода кислотно-основного титрования лежит реакция нейтрализации.

По этому методу можно, пользуясь титрованным раствором какой-либо кислоты, проводить количественное определение щелочей (ацидиметрия) или, пользуясь титрованным раствором щелочи, количественно определять концентрацию кислоты (алкалиметрия). Точка эквивалентности в методе определяется с помощью кислотно-основных индикаторов, так как в процессе кислотно-основного титрования происходит изменение рН раствора, и точка эквивалентности лежит при определенном значении рН, что зависит от силы взаимодействующих кислот и оснований.

Выбор индикатора проводят по кривой титрования. В методе рабочими растворами являются растворы сильных кислот и щелочей. Часто используют раствор соляной кислоты, стандартизацию которого производят по стандартному раствору тетрабората натрия. Водный раствор этой соли вследствие гидролиза имеет щелочную реакцию, поэтому его можно титровать кислотами:



Из суммарного уравнения:



или



видно, что в результате реакции накапливается слабая ортоборная кислота, рН раствора которой равен 4,6. Следовательно, точку эквивалентности можно установить по изменению окраски индикатора метилового оранжевого, у которого интервал перехода лежит в пределах рН 3,0-4,4.

Растворы, применяемые в методе, имеют большое значение в клиническом анализе и в медицине. Так, стандартизированный раствор соляной кислоты применяется для анализа лекарственных препаратов оснований, гидролизующихся солей и т.д.

В медицинской практике раствор  $\text{HCl}$  8,2-8,4% (масс.) применяется внутрь при недостаточной кислотности желудочного сока. Его количественный анализ можно установить, используя стандартный раствор щелочи, например,  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$ .

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

### Определение общей кислотности желудочного сока

Изменение концентрации соляной кислоты в желудочном соке приводит к заболеваниям желудочно-кишечного тракта. В норме  $pH = 0,9 - 1,8$ . Повышение кислотности - гиперхлоргидрия приводит к язве желудка, понижение кислотности - гипохлоргидрия и полное отсутствие соляной кислоты в желудочном соке - ахлоргидрия приводят к онкологическим заболеваниям. Кислая реакция желудочного сока обусловлена присутствием соляной кислоты и кислореагирующих фосфатов, а при патологических процессах - молочной кислотой и летучими жирными кислотами.

Совокупность всех кислореагирующих веществ желудочного сока обычно называют общей кислотностью. Соляную кислоту, связанную с белками и продуктами их переваривания, называют связанной соляной кислотой, а оставшуюся в избытке соляную кислоту называют свободной соляной кислотой. При различных заболеваниях может меняться содержание в желудочном соке соляной кислоты, что влияет на его ферментативную активность. Поэтому в клинической практике широко используются методы анализа кислотности желудочного сока, играющие важную роль в диагностике и лечении многих заболеваний желудочно-кишечного тракта.

**Выполнение работы:** Прежде чем заполнить бюретку раствором тетрабората натрия, ее промывают дистиллированной водой, а затем ополаскивают 2 раза небольшим количеством приготовленного раствора  $Na_2B_4O_7$ . Наполняют бюретку раствором тетрабората натрия и устанавливают уровень жидкости на нуле по нижнему краю мениска. Необходимо следить за тем, чтобы в нижней части трубки бюретки не осталось пузырьков воздуха. Далее в чистую коническую колбу переносят пипеткой заданный педагогом объем раствора  $HCl$ . К раствору  $HCl$  добавляют 1-2 капли метилового оранжевого. Колбу с раствором  $HCl$  ставят под бюретку и

по каплям приливают из бюретки раствор HCl, непрерывно перемешивая жидкость плавными круговыми движениями колбы. Нужно уловить момент, когда от одной капли тетрабората натрия первоначально розовый раствор приобретает желтый оттенок. Расход тетрабората натрия по бюретке отмечают с точностью 0,05-0,1 мл. Титрование повторить еще 2 раза, из сходящихся результатов взять среднее арифметическое и вычислить концентрацию раствора соляной кислоты. Экспериментальные данные внести в таблицу:

№	V(Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ), мл	c(1/2Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ), моль/л	V(HCl) мл	C(HCl), моль/л	T(HCl) г/мл	Индикатор
1.						M-о
2.						M-о
3.						M-о

Расчеты произвести по формуле:

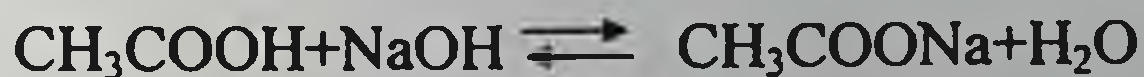
$$c(\text{HCl}) = \frac{V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot c(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{V(\text{HCl})}, \text{ моль/л}$$

$$t(\text{HCl}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl})}{1000}, \text{ г/мл}$$

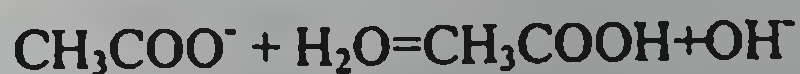
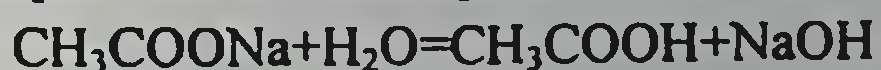
M(HCl) – молярная масса HCl; M(HCl) = 36,5 г/моль

### Количественное определение уксусной кислоты методом алкалиметрии

Уксусная кислота является слабой кислотой, она титруется щелочью



В результате реакции образуется соль слабой кислоты и сильного основания, которая легко подвергается гидролизу:



Как видно, после гидролиза уксуснокислого натрия среда будет щелочной. В связи с этим, в качестве индикатора можно выбрать фенолфталеин (ф-ф).

**Выполнение работы:** Для проведения опыта бюретку наполнить рабочим раствором NaOH и установить нулевую отметку. В коническую колбу отобрать пипеткой 10,0 мл исследуемого раствора, добавить 2 капли индикатора фенолфталеина. Затем полученную в колбе смесь титровать рабочим раствором NaOH до появления слабой розовой окраски. Титрование повторить 3 раза. Для расчета навески  $m$ , нормальности и титра  $T$  использовать среднее арифметическое значение объема раствора NaOH. Данные занести в таблицу.

№	$V_{\text{СНЗСООН}}$ , мл	Индикатор, капли ф-ф	$V_{\text{NaOH}}$ , мл	$M_{\text{СНЗСООН}}$ , г	$C_{(\text{э})\text{СНЗСООН}}$ , моль/л	$T_{\text{СНЗСООН}}$ г/мл
1	10,0	2				
2	10,0	2				
3	10,0	2				
Среднее значение						

Расчеты ведутся по формулам:

$$C_{(\text{э})\text{СНЗСООН}} = \frac{C_{(\text{э})\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{СНЗСООН}}}, \text{ г} \cdot \text{моль/л}$$

$$T_{\text{СНЗСООН}} = \frac{C_{(\text{э})\text{СНЗСООН}} \cdot M_{\text{СНЗСООН}} \cdot F_{\text{СНЗСООН}}}{1000}, \text{ г/мл}$$

$$m = T_{\text{СНЗСООН}} \cdot V_{\text{СНЗСООН}} \text{ г}$$

## **Метод кислотно-основного титрования ацидиметрия**

**Цель занятия:** Научить на основе знания закономерностей протекания кислотно-основных реакций количественно определять содержание оснований в биологических объектах и лекарственных препаратах.

### **Методы кислотно-основного титрования**

Стандартизированный раствор соляной кислоты можно использовать для количественного определения оснований и гидролизующих солей. В качестве примера рассмотрим определение  $\text{NH}_3$  в водных растворах. Взаимодействие соляной кислоты с аммиаком (в водном растворе) протекает по уравнению реакции:



$$f \text{ экв}(\text{NH}_3) = 1, f \text{ экв}(\text{HCl}) = 1$$

Точка эквивалентности будет достигнута, когда количества реагирующих веществ будут эквиваленты, т.е.

$$n(\text{NH}_3) = n(\text{HCl})$$

Эти величины можно выразить следующим образом:

$$n(\text{NH}_3) = \frac{m(\text{NH}_3)}{M(\text{NH}_3)}; \quad c(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl})}{V(p-p)}$$

$m(\text{NH}_3)$  – масса  $\text{NH}_3$ , г

$M(\text{NH}_3)$  – молярная масса  $\text{NH}_3$ , г/моль

$c(\text{HCl})$  – молярная концентрация раствора моль/л

$V(p-p)$  – объем раствора  $\text{HCl}$ , мл.

$$\text{Таким образом: } c(\text{HCl}) = \frac{m(\text{NH}_3)}{M(\text{NH}_3)} \cdot \frac{1}{V(p-p)}$$

Преобразуем данное равенство:

$$\frac{m(\text{NH}_3)}{V(p-p)} = c(\text{HCl}) \cdot M(\text{NH}_3)$$

и отнесем выражение к 1 мл:  $\frac{c(\text{HCl}) \cdot M(\text{NH}_3)}{1000}$ , г/мл



$c(\text{HCl})$  – молярная концентрация раствора соляной кислоты, моль/л, величина, известная для данного определения.

$M(\text{NH}_3)$  – молярная масса  $\text{NH}_3$ , равная 17г/моль. Подставив эти известные величины, можно рассчитать  $t(\text{HCl}/\text{NH}_3)$ , который также будет иметь постоянное значение.

$t(\text{HCl}/\text{NH}_3)$  – Титр по определяемому веществу используется при расчете массы определяемого компонента по результатам титриметрического анализа лекарственных препаратов и других веществ.

Если при определении аммиака в каком-либо объекте на титрование его раствора израсходовано  $V(\text{HCl})$  мл, то в титруемом растворе масса аммиака:

$$m(\text{NH}_3) = T(\text{HCl}/\text{NH}_3) \cdot V(\text{HCl}), \text{ г}$$

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

### *Контрольно-аналитическое определение массы аммиака в растворах*

**Выполнение работы:** В колбу для титрования отмерить определенный объем аммиака (преподаватель дает в виде контрольной задачи). Добавить 1-2 капли раствора метилоранжа и титровать стандартизированным раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски в бледно-розовую от 1 капли раствора соляной кислоты. Определение повторить еще 2 раза, из полученных результатов взять среднее арифметическое и рассчитать массу аммиака. Экспериментальные данные внести в таблицу:

№	V(NH <sub>3</sub> ), мл	V(HCl),мл	c(HCl), моль/л	t(HCl/NH <sub>3</sub> ) г/мл	m(NH <sub>3</sub> ), г	Индикатор
1.						М-о
2.						М-о
3.						М-о

Расчеты произвести по формуле:

$$m(\text{NH}_3) = t(\text{HCl} / \text{NH}_3) \cdot V(\text{HCl})$$

$t(\text{HCl} / \text{NH}_3)$  – титр раствора HCl по аммиаку:

$$t(\text{HCl} / \text{NH}_3) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot M(\text{NH}_3)}{1000}, \text{ г/мл}$$

$V(\text{HCl})$  – объем раствора HCl, затраченный на титрование раствора NH<sub>3</sub>.

### *Методы окислительно-восстановительного титрования.*

#### *Перманганатометрия*

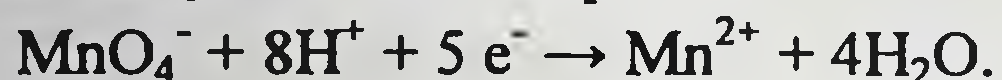
**Цель занятия.** Научить на основе знания закономерностей протекания окислительно-восстановительных реакций проводить количественные определения методом перманганатометрии биологических объектов и лекарственных препаратов, а также объектов санитарно гигиенического характера.

## Метод перманганатометрического титрования

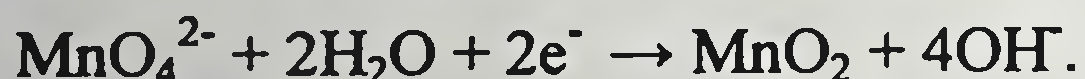
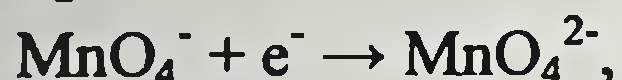
Перманганатометрия – один из наиболее часто применяемых методов окислительно-восстановительного титрования. В качестве титранта используют раствор перманганата калия, окислительные свойства которого можно регулировать в зависимости от кислотности раствора.

### Особенности и возможности метода

Наибольшее распространение в аналитической практике получил перманганатометрический метод определения в кислых средах: восстановление  $\text{MnO}_4^-$  до  $\text{Mn}^{2+}$  проходит быстро и стехиометрично:



Особенностью метода является сильное влияние pH на  $E^\circ$  системы  $(\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+)/\text{Mn}^{2+}$ . При титровании в сильно кислых средах чаще всего используют серную кислоту. Хлороводородную и азотную кислоты применять не следует, так как в их присутствии могут идти конкурирующие окислительно-восстановительные реакции. Восстановление перманганат-иона в щелочной среде протекает последовательно: сначала до манганат-иона  $\text{MnO}_4^{2-}$ , а затем до диоксида марганца  $\text{MnO}_2$ :



Количественно восстановление перманганата в щелочной среде до манганата протекает в присутствии соли бария.  $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$  растворим в воде, в то время как  $\text{BaMnO}_4$  – нерастворим ( $\text{ПР}_{\text{BaMnO}_4} = 2,46 \cdot 10^{-10}$ ), поэтому дальнейшего восстановления до  $\text{MnO}_2$  из осадка не происходит.

Перманганатометрически в щелочной среде, как правило, определяют органические соединения: формиаты, формальдегид, муравьиную, коричную, винную, лимонную кислоты, гидразин, ацетон и др.

Признаком окончания титрования служит бледно-розовая окраска избытка титранта  $\text{KMnO}_4$  (одна капля 0,004 моль/л раствора

титранта придает заметную окраску 100 мл раствора). Поэтому, если титруемый раствор бесцветен, о достижении точки эквивалентности можно судить по появлению бледно-розовой окраски избытка титранта  $\text{KMnO}_4$  при титровании прямым способом или по исчезновению окраски при обратном титровании. При анализе окрашенных растворов рекомендуется использовать индикатор ферроин.

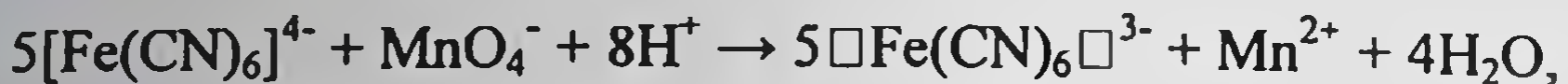
К достоинствам перманганатометрического метода относят: 1) возможность титрования раствором  $\text{KMnO}_4$  в любой среде (кислой, нейтральной, щелочной); 2) применимость растворов перманганата калия в кислой среде для определения многих веществ, которые не взаимодействуют с более слабыми окислителями; 3) стехиометричность и достаточно высокую скорость большинства окислительно-восстановительных реакций с участием  $\text{MnO}_4^-$  при оптимально выбранных условиях; 4) возможность титрования без индикатора; 5) доступность перманганата калия.

Наряду с перечисленными достоинствами, метод перманганатометрии имеет ряд недостатков: 1) титрант  $\text{KMnO}_4$  готовят как вторичный стандарт, поскольку исходный реагент — перманганат калия — трудно получить в химически чистом состоянии; 2) реакции с участием  $\text{MnO}_4^-$  возможны в определенных условиях (рН, температура и т.д.); 3) титрование раствором  $\text{KMnO}_4$  не рекомендуется проводить в присутствии  $\text{Cl}^-$ , что затрудняет определение некоторых веществ, поскольку  $\text{HCl}$  часто применяют для растворения минеральных объектов.

Перманганатометрию используют в следующих целях:

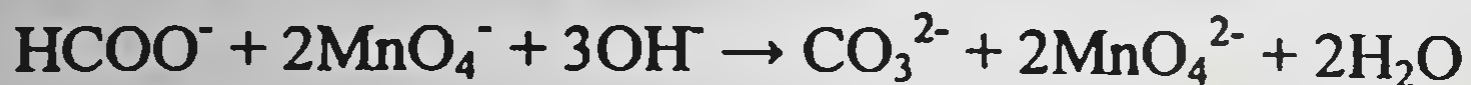
1. Определение восстановителей. Если окислительно-восстановительная реакция между определяемым восстановителем и  $\text{MnO}_4^-$  протекает быстро, то титрование проводят прямым способом. Так определяют оксалаты, нитриты, пероксид водорода, железо (II), ферроцианиды, мышьяковистую кислоту и др., например:



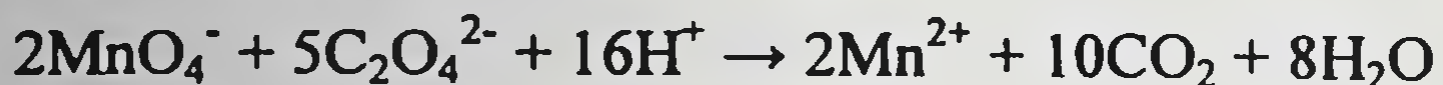


В случае замедленных реакций определение проводят способом обратного титрования избытка перманганата.

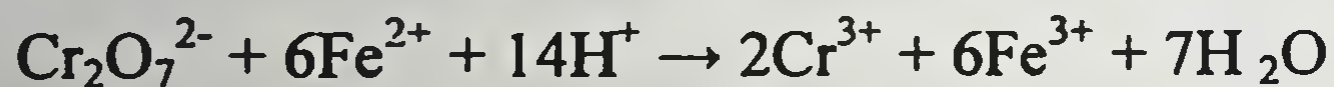
Так определяют муравьиную, поли- и оксикарбоновые кислоты, альдегиды и другие органические соединения, например:



Затем избыток перманганата оттитровывают щавелевой кислотой или оксалатами:



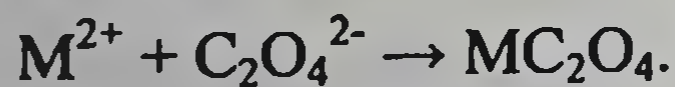
2. Определение окислителей. Добавляют избыток стандартного раствора восстановителя и затем титруют его остаток раствором  $\text{KMnO}_4$  (способ обратного титрования). Например, дихроматы, персульфаты, хлориты и другие окислители можно определять перманганатометрическим методом, подействовав сначала избытком стандартного раствора  $\text{Fe}^{2+}$ , а затем оттитровав непрореагировавшее количество  $\text{Fe}^{2+}$  раствором  $\text{KMnO}_4$ :



Титрование избытка ионов  $\text{Fe}^{2+}$  проводят перманганатом (вспомогательным рабочим раствором):



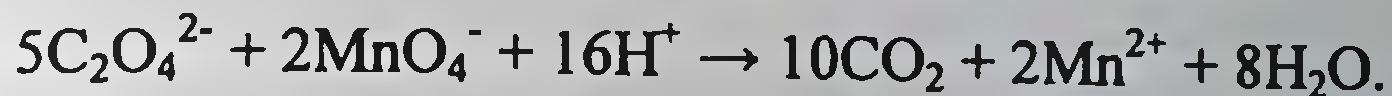
3. Определение веществ, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами, проводят косвенным способом, например титрованием по замещению. Для этого определяемый компонент переводят в форму соединения, обладающего восстановительными или окислительными свойствами, а затем проводят титрование. Например, ионы кальция, цинка, кадмия, кобальта осаждают в виде малорастворимых оксалатов



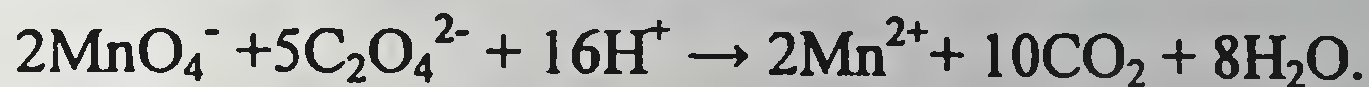
Осадок отделяют от раствора, промывают и растворяют в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



Затем  $H_2C_2O_4$  (заместитель) титруют раствором  $KMnO_4$ :



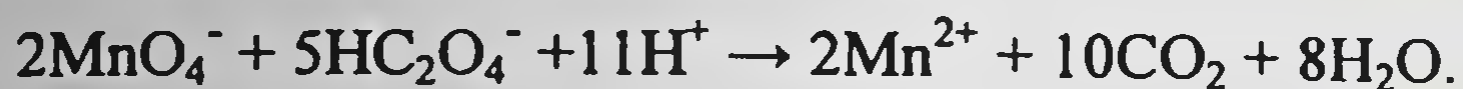
4. Определение органических соединений. Отличительной особенностью реакций органических соединений с  $MnO_4^-$  является их малая скорость. Определение возможно, если использовать обратное титрование: анализируемое соединение предварительно обрабатывают избытком сильнощелочного раствора перманганата и дают возможность реакции протекать необходимый период времени. Остаток перманганата титруют раствором оксалата натрия. Например, при определении глицерина протекают реакции:



#### **Приготовление и стандартизация раствора перманганата калия**

Титрованный раствор перманганата калия по точной навеске кристаллического препарата приготовить невозможно, так как в нем всегда содержится некоторое количество  $MnO_2$  и другие продукты разложения. Перед установлением точной концентрации раствор  $KMnO_4$  выдерживают в темной склянке в течение 7...10 дней. За это время происходит окисление восстановителей, присутствие которых в дистиллированной воде полностью исключить не удастся (пыль, следы органических соединений и т.д.). Для ускорения этих процессов раствор перманганата калия иногда кипятят. Необходимо учитывать, что вода обладает окислительно-восстановительными свойствами и может восстанавливать перманганат. Эта реакция идет медленно, но  $MnO_2$  и прямой солнечный свет катализируют процесс разложения  $KMnO_4$ , поэтому через 7...10 дней осадок  $MnO_2$  необходимо удалить. Раствор  $KMnO_4$  обычно осторожно сливают с осадка или фильтруют через стеклянный фильтр. Приготовленный таким образом

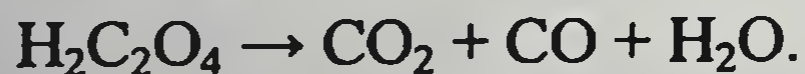
раствор  $\text{KMnO}_4$  не слишком низкой концентрации (0,05 н. и выше,  $f = 1/5$ ) не изменяет титр продолжительное время. Титр раствора перманганата калия устанавливают по безводному оксалату натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  или дигидрату щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Реакция взаимодействия перманганата калия со щавелевой кислотой относится к типу автокаталитических



Она катализируется ионами  $\text{Mn}^{2+}$ . Первые капли перманганата даже в горячем растворе обесцвечиваются очень медленно. В ходе титрования концентрация ионов  $\text{Mn}^{2+}$  возрастает, и скорость реакции увеличивается: реакция сама себе поставяет катализатор.

Титр перманганата калия можно установить также по оксиду мышьяка (III) или металлическому железу. Использование для установки титра металлического железа особенно целесообразно, если в дальнейшем предполагается перманганатометрическое определение этого элемента.

В перманганатометрии применяют также растворы восстановителей — соли  $\text{Fe(II)}$ , щавелевую кислоту и некоторые другие — для определения окислителей методом обратного титрования. Соединения  $\text{Fe(II)}$  на воздухе медленно окисляются, особенно в нейтральном растворе. Подкисление замедляет процесс окисления, однако обычно рекомендуется перед применением раствора  $\text{Fe(II)}$  в анализе проверить его титр. Оксалаты и щавелевая кислота в растворе медленно разлагаются:

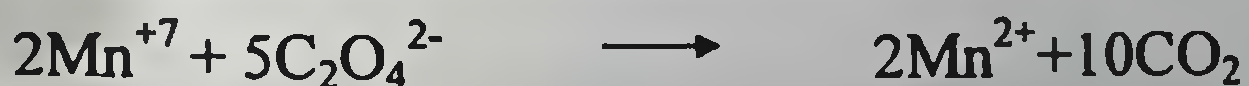
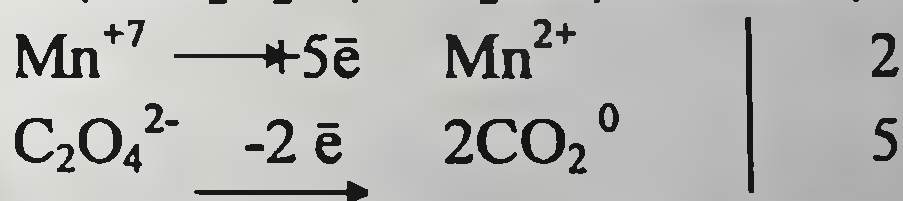
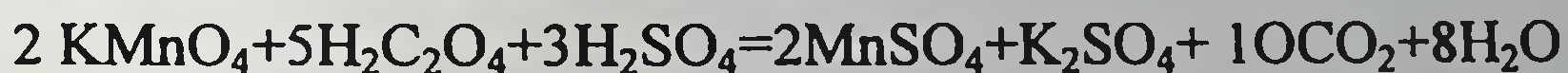


Этот процесс ускоряется на свету, поэтому растворы оксалатов рекомендуется хранить в темных склянках. Подкисленные растворы оксалатов более устойчивы, чем нейтральные или щелочные.

Метод перманганатометрии основан на реакции окисления восстановителей перманганатом калия. Перманганат калия проявляет окислительные свойства в кислой, нейтральной и щелочной средах. В

титриметрическом анализе окисление проводят в кислой среде, в которой наиболее проявляются окислительные свойства этого вещества. При титровании  $Mn^{+7}$ , входящий в его состав и имеющий малиновую окраску ион, восстанавливается до почти бесцветного  $Mn^{2+}$ . После достижения точки эквивалентности первая же избыточная капля  $KMnO_4$  окрасит титруемую жидкость в бледно-розовый цвет, что дает возможность проводить титрование без индикаторов. В щелочной среде или нейтральной в процессе восстановления  $Mn^{+7}$  выпадает темно-бурый осадок  $MnO_2$  или  $K_2MnO_4$ , присутствие которого в растворе затрудняет установление точки эквивалентности. Так как в окислительно-восстановительной реакции эквивалентом называют количество вещества, эквивалентное одному электрону, вычисление молярной массы эквивалента окислителей и восстановителей исходят из числа электронов, приобретаемых или теряемых одной молекулой вещества. Таким образом, для нахождения эквивалентной массы окислителя (восстановителя) необходимо его молярную массу разделить на число электронов, приобретаемых (теряемых) одной молекулой вещества в рассматриваемой реакции, в которой участвует вещество.

Установление концентрации раствора  $KMnO_4$  проводят стандартным раствором щавелевой кислоты, взаимодействие с которым протекает по уравнению:



Поскольку в результате реакции  $Mn^{+7}$  присоединяет 5 электронов, его молярная масса эквивалентна равна  $1/5$  молярной массы:

$$M(1/5 KMnO_4) = \frac{158,03}{5} = 31,61 \text{ г/моль}$$



Щавелевая кислота в реакции отдает два электрона, поэтому молярная масса эквивалента равна  $\frac{1}{2}$  молярной массы:  $M(\frac{1}{2}H_2C_2O_4) = \frac{126,07}{2} = 63,03 \text{ г/моль}$

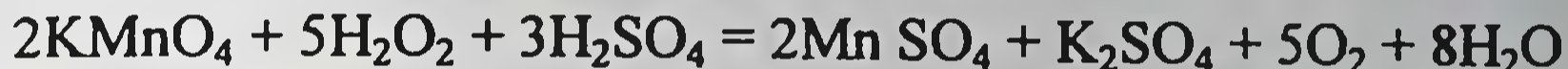
В случае, когда при проведении определений методом перманганатометрии возникают побочные процессы, применяют методы обратного титрования.

Например, определение молярной концентрации эквивалента и титра раствора нитрита натрия проводят методом обратного титрования. Сущность метода обратного титрования заключается в том, что к подкисленному раствору, взятому в избытке, добавляют точный объем раствора нитрита натрия, и избыток перманганата калия оттитровывают стандартным раствором щавелевой кислоты.

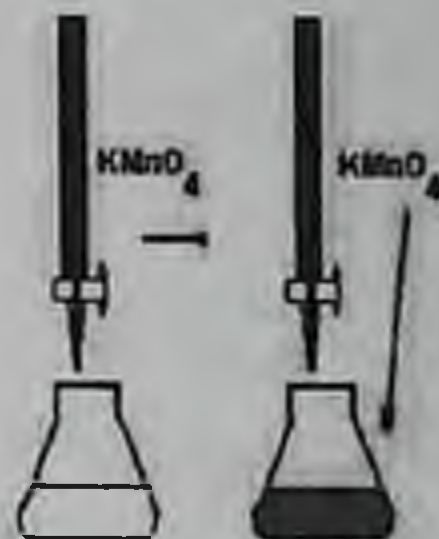
## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

### Контрольно-аналитическое определение массы пероксида водорода в растворе

Пероксид водорода в реакциях окисления-восстановления с  $\text{KMnO}_4$  проявляет свойства восстановителя, и процесс протекает по следующему уравнению реакции:



Выполнение работы: Колбу для титрования наполнить определенным объемом раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  (преподаватель дает в виде контрольной работы), добавить 3,0 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4), добавить 2 мл  $\text{MnSO}_4$  и титровать раствором  $\text{KMnO}_4$  до появления не исчезающей розовой окраски. Титрование повторить еще два раза.



Экспериментальные данные внести в таблицу. Из сходящихся результатов взять среднее арифметическое значение и произвести расчет:

№	$V(\text{H}_2\text{O}_2)$ , мл	$c(1/5\text{KMnO}_4)$ , моль/л	$V(\text{KMnO}_4)$ , мл	$m(\text{H}_2\text{O}_2)$ , г
1				
2				
3				

Расчеты произвести по формуле:

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{M(1/2\text{H}_2\text{O}_2) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot c(1/5\text{KMnO}_4)}{1000}$$

$c(1/5\text{KMnO}_4)$  – молярная концентрация эквивалента раствора  $\text{KMnO}_4$

$M(1/2\text{H}_2\text{O}_2)$  – молярная масса эквивалента  $\text{H}_2\text{O}_2$

$M(1/2\text{H}_2\text{O}_2)$  – 17г/моль

## 2. Установление концентрации раствора перманганата калия

Выполнение работы: в колбу для титрования внести 10,00 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4), добавить 2,00мл насыщенного раствора  $\text{MnSO}_4$  (катализатор), отмерить пипеткой 20,00мл стандартного раствора

щавелевой кислоты нагреть до 70-80°C и титровать раствором  $\text{KMnO}_4$  до появления от одной капли бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 30 сек. Титрование повторить еще 2 раза. Экспериментальные данные внести в таблицу. Из сходящихся результатов взять среднее арифметическое значение и вычислить молярную концентрацию эквивалента и титр раствора перманганата калия.

№	$V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ , мл	$c(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ , моль/л	$V(\text{KMnO}_4)$ , мл	$c(1/5\text{KMnO}_4)$ , моль/л	$t(\text{KMnO}_4)$ г/моль
1					
2					
3					

Расчеты произвести по формуле:

$$c(1/5\text{KMnO}_4) = \frac{c(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V(\text{KMnO}_4)}, \text{ моль/л}$$

$$t(\text{KMnO}_4) = \frac{c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot M(1/5\text{KMnO}_4)}{1000}, \text{ г/мл}$$

$M(1/5\text{KMnO}_4)$  – молярная масса эквивалента  $\text{KMnO}_4$ ;

$$M(1/5\text{KMnO}_4) = 31,61 \text{ г/моль}$$

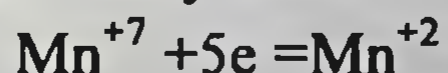
### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

#### *Определение окисляемости воды (обратное титрование)*

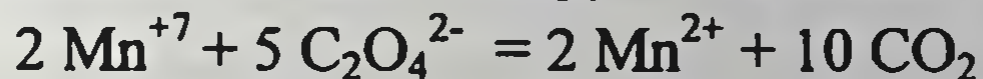
В питьевой воде содержатся в незначительном количестве восстановители (закисное железо, соли сернистой, азотистой кислот, органические кислоты).

Качество водопроводной воды для питья контролируется органами санитарного надзора. Одна из проб – проба на окисляемость. Окисляемость выражается числом миллиграммов перманганата калия, израсходованного на окисление веществ в одном литре воды.

Сущность метода заключается в том, что перманганат калия, являясь сильным окислителем, реагирует с восстановителями, присутствующими в воде по следующей схеме:



Избыток внесенного  $\text{KMnO}_4$  титруется щавелевой кислотой:



Не вступившая в реакцию щавелевая кислота титруется перманганатом калия по приведенному выше уравнению.

**Выполнение работы:** В колбу для титрования помещают 100,00мл водопроводной воды, добавляют 5,00 мл раствора разбавленной (1:3) серной кислоты, точно 10,00 мл раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента 0.0100 моль/л и взбалтывают в течении 10 мин. Затем в колбу вносят точно 10,00 мл раствора щавелевой кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,0100 моль/л и перемешивают кругообразным взбалтыванием.

Обесцвеченный раствор титруют раствором перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,0100 моль/л до появления слабо-розового окрашивания. Определение повторить еще два раза, экспериментальные данные внести в таблицу. Из сходящихся результатов взять среднее арифметическое значение и определить окисляемость воды по следующей формуле:

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,32 \cdot 1000}{V_3}$$

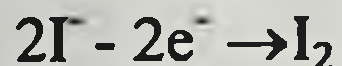
№	V(H <sub>2</sub> O), мл	c(1/5 KMnO <sub>4</sub> ), моль/л	V(KMnO <sub>4</sub> ), мл	c(1/2H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ), моль/л	x(H <sub>2</sub> O)
1					
2					
3					

**Методы окислительно-восстановительного титрования.  
йодометрия**

*Цель занятия: Научить на основе знания закономерностей протекания окислительно-восстановительных реакций проводить количественные определения лекарственных препаратов методом йодометрии.*

**Метод йодометрического титрования**

Метод основан на окислительно-восстановительных процессах, связанных с восстановлением I<sub>2</sub> до ионов I<sup>-</sup> или окислением I<sup>-</sup> ионов до I<sub>2</sub>.



Свободный йод является относительно слабым окислителем, а анион I<sup>-</sup> - сильным восстановителем. В титриметрическом анализе раствором йода пользуются для определения восстановителей - прямое титрование, и раствором KI - для определения окислителей методом замещения. Раствор йода в присутствии крахмала приобретает синюю окраску. Следовательно, в первом случае при титровании раствора восстановителя раствором йода в точке эквивалентности раствор в присутствии крахмала от одной лишней капли раствора йода приобретает синюю окраску.

При определении окислителей методом замещения к раствору окислителей добавляют KI. При этом выделится молекулярный йод в эквивалентном количестве окислителю. Его затем определяют стандартизированным раствором тиосульфата натрия. Таким

образом, количество окислителя вычисляют по объему  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , который эквивалентен количеству выделившегося  $\text{I}_2$ . Индикатором метода замещения также является крахмал, образующий с йодом смешанное комплексно-адсорбционное соединение интенсивно синего цвета.

Определение восстановителей методом йодометрического титрования можно проводить по методу обратного титрования. При этом к исследуемому раствору добавляют в избытке титрованный раствор йода. С определяемым веществом реагирует эквивалентное его количество. Избыток йода оттитровывают рабочим раствором тиосульфата натрия. Таким образом, зная общее количество йода и непрореагировавшего избытка, рассчитывают количество йода, эквивалентное исследуемому веществу.

## ЛАБОРАТОРАЯ РАБОТА

### *Определение молярной концентрации эквивалента и титра раствора йода*

**Выполнение работы:** В колбу для титрования поместить 20,00 мл стандартного раствора тиосульфата натрия и титровать его раствором йода в присутствии 1,0 мл крахмала до появления бледно-синей окраски. Повторить титрование еще 2 раза. Данные внести в таблицу. Взять среднее арифметическое значение и произвести расчет.

№	V ( Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) мл	V(I <sub>2</sub> ) мл	c(1/2I <sub>2</sub> )	t(I <sub>2</sub> )	Индикатор
1					
2					
3					

Расчеты произвести по формуле:

$$c\left(\frac{1}{2}I_2\right) = \frac{c(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)}{V(I_2)}$$

$$t = \frac{c\left(\frac{1}{2}I_2\right) \cdot M\left(\frac{1}{2}I_2\right)}{1000}$$

Водно-спиртовой раствор йода используется в медицине в качестве антисептического средства.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

### Определение массы аскорбиновой кислоты в водных растворах.

**Выполнение работы:** В колбу для титрования взять определенный объем раствора аскорбиновой кислоты (преподаватель дает в виде контрольной работы), добавить 1,00 мл раствора крахмала и титровать раствором йода до появления синего окрашивания от одной капли раствора йода. Титрование повторить еще два раза. Экспериментальные данные внести в таблицу. Из сходящихся результатов взять среднее арифметическое значение и произвести расчеты. Данные внести в таблицу:

№	V(C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> ) мл	V(крахмал) мл	V(I <sub>2</sub> ) мл	m(C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> )	Индикатор
1					Крахмал
2					
3					

Расчеты произвести по уравнению:

$$m = (C_6H_8O_6) = \frac{c(1/2I_2) \cdot V(I_2) \cdot M(1/2C_6H_8O_6)}{1000}$$

Количественное определение аскорбиновой кислоты основано на проявлении ею восстановительных свойств. Йод от действия аскорбиновой кислоты обесцвечивается. Определение проводится на основании следующей реакции:



Аскорбиновая кислота регулирует окислительно-восстановительные процессы в организме. Ее недостаток вызывает тяжелое заболевание - цингу. Аскорбиновая кислота-витамин С - широко распространена в природе. Особенно ею богат растительный мир.

### Методы косвенного титрования

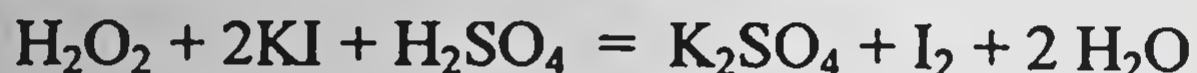
Иногда в объемном анализе невозможно получить точные данные непосредственным титрованием анализируемого вещества. В таких случаях применяют один из следующих косвенных методов: обратное титрование и титрование методом замещения.



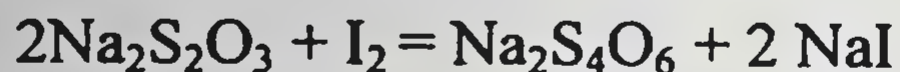
## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3

### *Контрольно-аналитическое определение массы пероксида водорода в растворе (метод замещения).*

Определение массы пероксида водорода методом замещения основано на реакции:



Выделившийся в реакции иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия:



**Выполнение работы:** В колбу для титрования поместить определенный объем пероксида водорода (преподаватель дает в виде контрольной работы). Добавить серную кислоту ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 3,0 мл, прилить 5,0 мл 5% (масс.) раствора к 1-3 каплям 30% (масс.) раствора молибдата аммония (катализатор). Для полного завершения реакции раствор оставить на 5 минут в темном месте. После чего выделившийся йод оттитровать стандартизированным раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. Когда раствор приобретет соломенно-желтую окраску добавить крахмал и продолжать титрование тиосульфатом натрия. Появившееся синее окрашивание раствора должно обесцветиться от одной капли тиосульфата натрия. Титрование повторить еще два раза. Экспериментальные данные внести в таблицу. Из сходящихся результатов взять среднее арифметическое значение и вычислить массу пероксида водорода в анализируемом растворе.

№	V( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) мл	V( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) мл	c ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) моль/л	m( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) г	Индикатор
1					крахмал
2					
3					

Расчеты произвести по формуле:

$$m(H_2O_2) = \frac{c(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) \cdot M(1/2H_2O_2)}{1000}$$

$c(Na_2S_2O_3)$  - молярная концентрация раствора  $Na_2S_2O_3$

$M(1/2H_2O_2)$  - молярная масса эквивалента  $H_2O_2$

$M(1/2H_2O_2) = 17,0$  г/моль

Пероксид водорода широко применяется в медицинской практике в виде раствора для полоскания и смазывания при воспалительных заболеваниях слизистых оболочек (стоматитах, ангине), для лечения гнойных ран. При кожных заболеваниях пероксид водорода применяют в качестве депигментирующего средства.

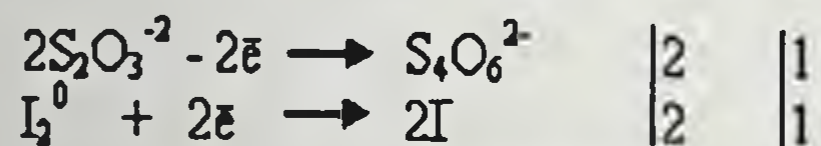
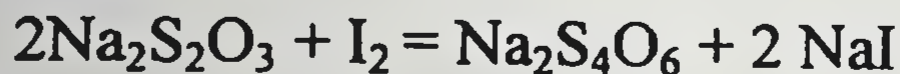
## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

### *Определение молярной концентрации эквивалента и титра формальдегида в растворе (обратное титрование)*

Определение содержания формальдегида в растворе методом иодометрии основано на реакции:



К раствору анализируемого вещества добавляют в заведомом избытке точный объем титрованного раствора иода, а затем этот избыток оттитровывают стандартизированным раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



Из уравнения видно, что молярная масса эквивалента  $\text{I}_2$  равна.

$$M(1/2\text{I}_2) = \frac{M(\text{I}_2)}{2} = 127 \text{ г/моль}$$

**Выполнение работы:** В колбу для титрования отмерить 5,00 мл раствора формальдегида. Добавить 20,00 мл титрованного раствора йода, а затем прибавить по каплям раствор  $\text{NaOH}$  с молярной концентрацией 2,0 моль/л до соломенно-желтого цвета. Колбу закрыть стеклом и выдержать в темноте 4-5 минут. Добавить к раствору 3 мл  $\text{HCl}$  с концентрацией 2 моль/л и смесь титровать стандартизированным раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски раствора. Добавить 2 капли крахмала, раствор окрасится в синий цвет и продолжать титровать до исчезновения синей окраски от одной капли. Отмерить точный объем раствора тиосульфата натрия, затраченный на титрование. Титрование повторить еще два раза. Данные внести в таблицу. Из сходящихся

результатов взять среднее арифметическое значение и произвести расчеты.

№	V(CH <sub>2</sub> O) мл	c(1/2I <sub>2</sub> ) моль/л	C (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) моль/л	C(CH <sub>2</sub> O) ) моль/л	ϕ(CH <sub>2</sub> O) г/мл
1					Крахмал
2					
3					

Молярная концентрация эквивалента раствора формальдегида рассчитывается по формуле:

$$c(\text{CH}_2\text{O}) = \frac{V(I_2) \cdot c(1/2I_2) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{CH}_2\text{O})}, \text{ моль/л}$$

$$\rho(\text{CH}_2\text{O}) = \frac{c(\text{CH}_2\text{O}) \cdot M(\frac{1}{2}\text{CH}_2\text{O})}{1000}, \text{ г/мл}$$

Формальдегид широко применяется в медицине в качестве исходного сырья для получения многих лекарственных веществ. Его 40% (масс) раствор называется формалином. Действуя на белок, формалин делает его плотным, нерастворимым, и, главное, предохраняет от гниения. Поэтому его применяют для консервирования анатомических препаратов.

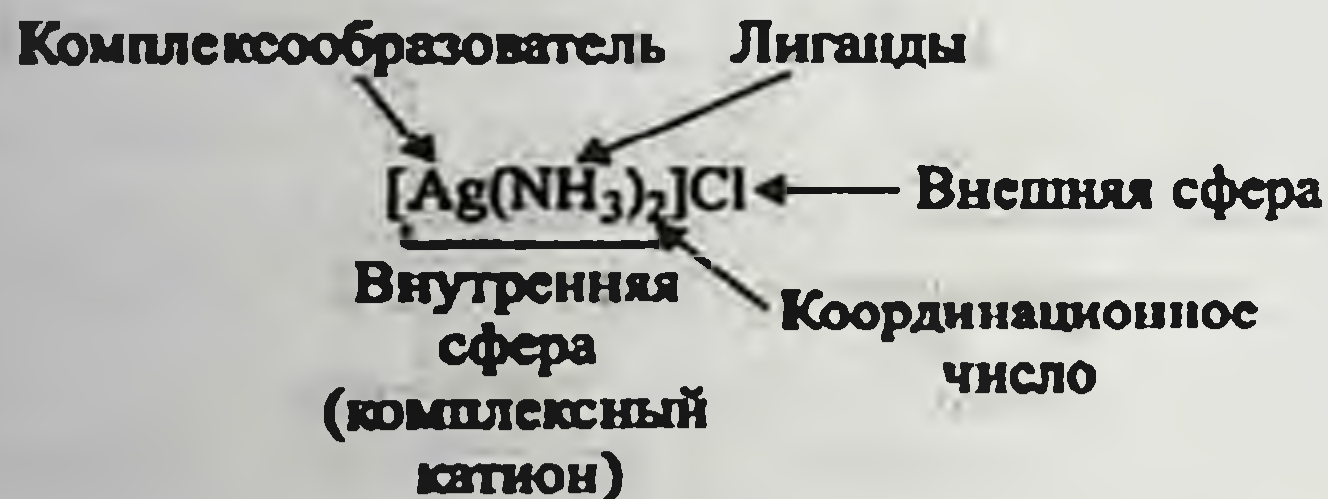
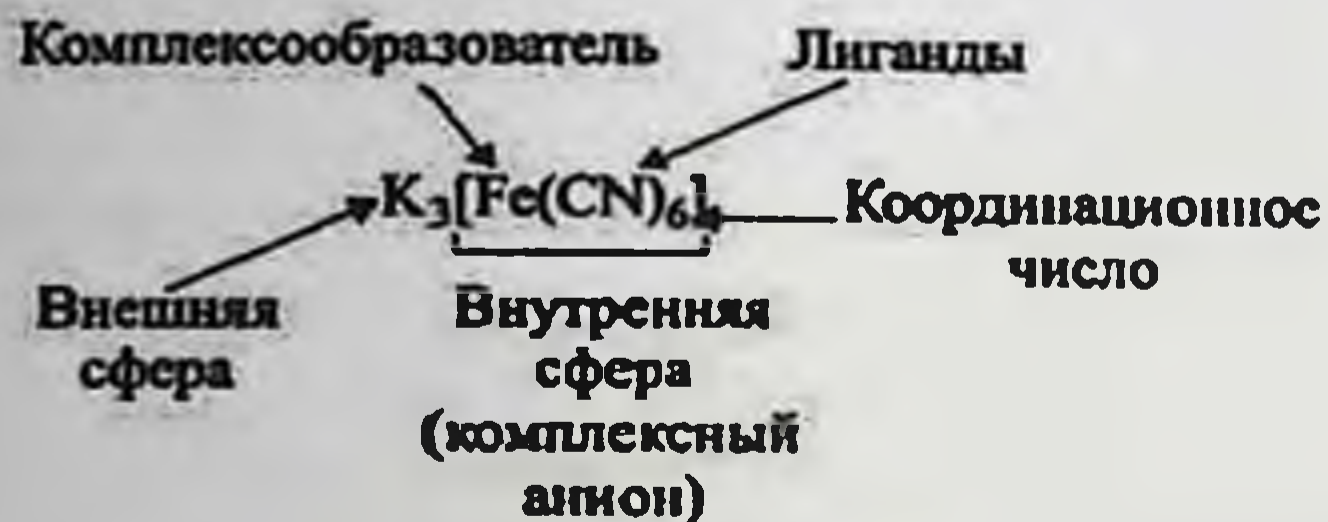
Формалин также применяется как дезинфицирующее средство для мытья рук, обмывания кожи, при повышенной потливости (0,5-1%), для дезинфекции инструментов (0,5%), для спринцеваний (1:2000-1:3000).

### **Комплексные соединения**

Цель занятия. Научить системному подходу к определению возможностей применения и характеру образования продуктов реакции комплексообразования. Синтезировать новые комплексные соединения.

Комплексными называются соединения, в узлах кристаллической решетки которых находятся сложные частицы (комплексные ионы), состоящие из центрального атома и окружающих его молекул или ионов-лигандов.

Строение комплексных соединений определяет координационная теория, созданная в 1893 году шведским учёным Альфредом Вернером.



## РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### ПРИЗНАКИ ОБРАЗОВАНИЯ КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ:

#### 1) ИЗМЕНЕНИЕ ОКРАСКИ

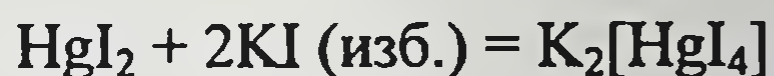
2) растворение осадка

Комплексные соединения можно получить различными способами:

#### 1. По типу внедрения:



#### 2. В результате реакций соединения:



#### 3. С помощью окислительно-восстановительных реакций:



Процессы образования комплексных соединений влияют на свойства всех частиц, образующих комплекс.

### *Химические свойства комплексных соединений*

Для комплексных соединений проявление химической и биологической активности заключается в наличии свободных орбиталей комплексообразователя и наличии свободных электронных пар лигандов. Чем выше прочность связей лиганда и комплексообразователя, тем в меньшей степени в растворе

проявляются свойства центрального атома и лигандов и тем заметнее сказываются особенности комплекса.

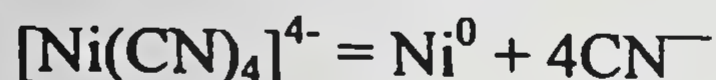
В целом, комплексным соединениям присущи свойства, аналогичные другим классам соединений:

**1. Диссоциация:**

**Первичная (как сильные электролиты):**

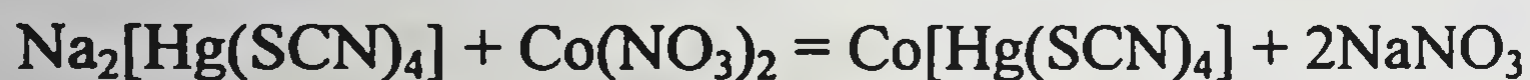


**Вторичная (как слабые электролиты):**

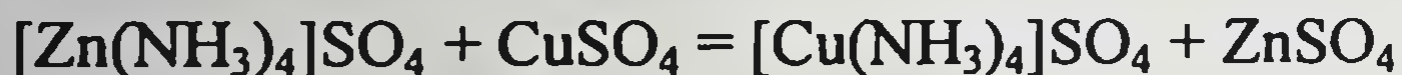


**2. Реакции обмена**

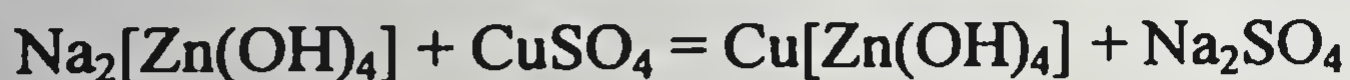
**Обмен ионами внешней сферы:**



**Обмен ионов внутренней сферы:**

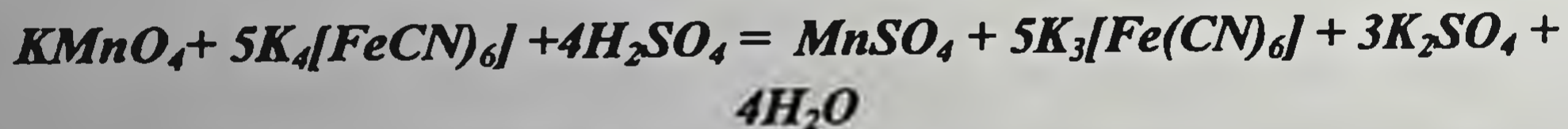


**3. Образование более прочного комплексного соединения:**

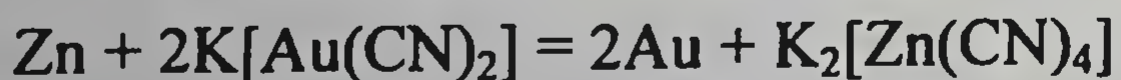


**4. Окислительно-восстановительные реакции:**

**Без разрушения комплекса:**



**С разрушением комплекса:**



### 5. Разрушение комплексного соединения:

Разрушение комплексных соединений происходит в тех случаях, когда компоненты внутренней сферы, вступая во взаимодействие с добавленным реагентом связываются с образованием:

- 1) более устойчивого комплекса
- 2) малодиссоциирующего соединения
- 3) малорастворимого соединения

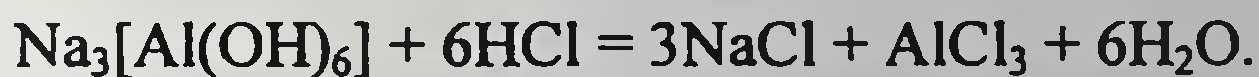


При действии сильных кислот происходит разрушение гидроксокомплексов, например:

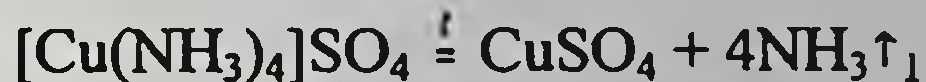
- а) при недостатке кислоты



- б) при избытке кислоты

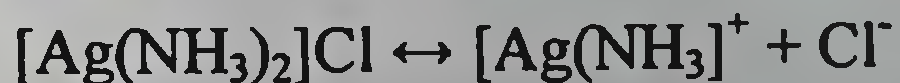


Нагревание (термолиз) всех аммиакатов приводит к их разложению, например:



### Равновесие в растворах комплексных соединений.

При растворении в воде комплексных соединений обычно они распадаются на ионы внешней и внутренней сфер, подобно сильным электролитам, так как эти ионы связаны ионогенно, в основном электростатическими силами. Это оценивается как первичная диссоциация комплексных соединений.



Вторичная диссоциация комплексного соединения - это распад внутренней сферы на составляющие ее компоненты. Этот процесс



протекает по типу слабых электролитов, так как частицы внутренней сферы связаны неионогенно (ковалентной связью). Диссоциация носит ступенчатый характер:



Для качественной характеристики устойчивости внутренней сферы комплексного соединения используют константу равновесия, описывающую полную ее диссоциацию, называемую *константой нестойкости комплекса* ( $K_{\text{н}}$ ). Для комплексного аниона  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  выражение константы нестойкости имеет вид:

$$K_{\text{неуст.}} = \frac{c(\text{Ag}) \cdot c^2(\text{NH}_3)}{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2])} = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

$K_{\text{неуст.}}$  служит мерой устойчивости комплекса. Чем устойчивее комплекс, тем меньше значение его константы неустойчивости. В настоящее время часто используют для оценки устойчивости комплексов константу устойчивости, величину, обратную  $K_{\text{неуст.}}$ :

$$\beta = \frac{1}{K_{\text{неуст.}}}$$

Логарифм этой величины весьма удобен для сравнения устойчивости ряда комплексных соединений, так как представляет целые числа:

$$\lg \beta = \frac{1}{\lg K_{\text{неуст.}}}$$

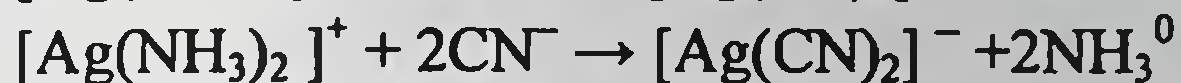
Значения  $K_{\text{неуст.}}$ ,  $\beta$ ,  $\lg \beta$  приводятся в справочниках. Пользуясь значением  $K_{\text{неуст.}}$  координационных соединений, можно предсказать направление реакций, протекающих с образованием и разрушением комплексных соединений. Реакция направляется всегда в сторону образования соединений с наименьшим значением  $K_{\text{неуст.}}$ . Например:

$$K_{[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-} = 1,5 \cdot 10^{-3}$$

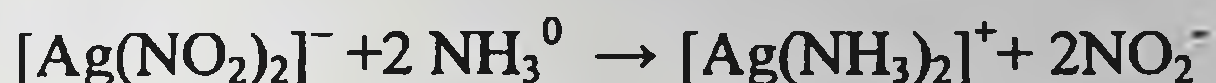
$$K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 1 \cdot 10^{-21}$$

Поскольку  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  имеет наименьшую  $K_{\text{неуст}}$ , первые два комплекса взаимодействуют с KCN с образованием цианидного соединения по уравнению:



Также может иметь место реакция:



А с аммиаком это соединение не взаимодействует, так как  $K_{\text{н}} [\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$  меньше, чем  $K_{\text{н}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

### Биологическая роль комплексных соединений

Комплексные соединения	центральный атом
хлорофилл	$\text{Mg}^{+2}$ – синтез $\text{O}_2$
миоглобин	$\text{Fe}^{+2}$ – запас $\text{O}_2$ в мышцах
гемоглобин	$\text{Fe}^{+2}$ – перенос $\text{O}_2$
витамин $\text{B}_{12}$	$\text{Co}^{+2}$ – влияет на синтез Hb созревание эритроцитов → при недостатке анемия
в этих комплексных соединениях лиганд → порфирин (тетраденатный, 4 донорных атома азота)	
металлоферменты	

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

### *Образование комплексных соединений и исследование их свойств.*

**Выполнение работы:** Опыт №1. Образование комплексного иона

К растворам солей  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  добавить по каплям раствор  $\text{NaOH}$ . Полученные осадки гидроксидов растворить в избытке реактива  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Образуются комплексные соединения – аммиакаты соответствующих катионов. К полученным растворам комплексов добавить раствор щелочи. Выпадают ли осадки гидроксидов металлов? Написать уравнения реакций образования аммиакатов.

*Опыт №2.* Образование комплексного аниона

А) В пробирку внести 5 капель раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , добавить 2 капли раствора добавить  $\text{KJ}$ . Наблюдать образование осадка.  $\text{KJ}$  до его полного растворения. Написать уравнения реакций.

Б) К растворам солей  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  добавить раствор  $\text{NaOH}$ . Образующиеся осадки гидроксидов растворить в избытке реактива. Написать уравнения реакций образования гидроксокомплексов.

### **Опыт №3. Смещение равновесия реакций комплексообразования**

А) В пробирку поместить 5 капель раствора  $\text{AgNO}_3$  и 3 капли раствора  $\text{NaCl}$ . Написать уравнение реакции.

Б) К полученному осадку  $\text{AgCl}$  добавить 10 капель раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Написать уравнение реакции растворения.

В) к полученному раствору добавить 10 капель раствора  $\text{HNO}_3$ . Написать уравнение реакции образования осадка  $\text{AgCl}$ .

### **Опыт №4. Устойчивость комплексных соединений**

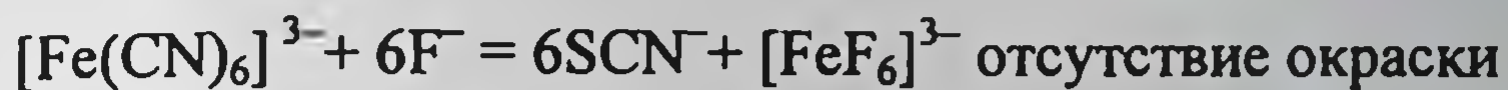
К раствору соли  $\text{FeCl}_3$  добавить раствор  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Отметить окраску образовавшегося раствора. Добавить раствор  $\text{NaF}$ . Объяснить происходящее явление.  $K_{\text{неуст.}} [\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-} = 5,9 \cdot 10^{-4}$ ;

$$K_{\text{неуст.}} [\text{FeF}_6]^{3-} = 3,6 \cdot 10^{-7}.$$

Наблюдаемые

изменения: \_\_\_\_\_





Вывод: \_\_\_\_\_

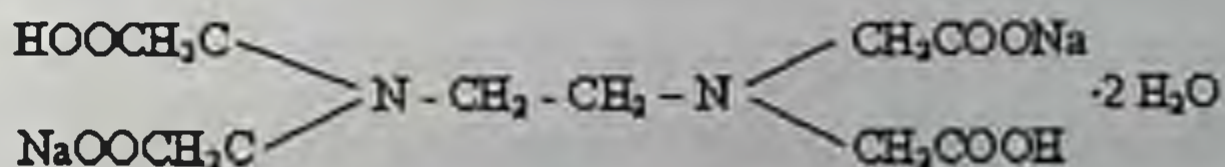
### **Опыт №5. Обменные реакции в растворах комплексных соединений**

К раствору соли  $\text{FeCl}_3$  добавить раствор  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Отметить цвета образовавшихся осадков, написать уравнение реакций их образования. В отдельной пробирке смешать по несколько капель растворов  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Почему в этом случае осадок не образуется?

### **Метод комплексонометрического титрования**

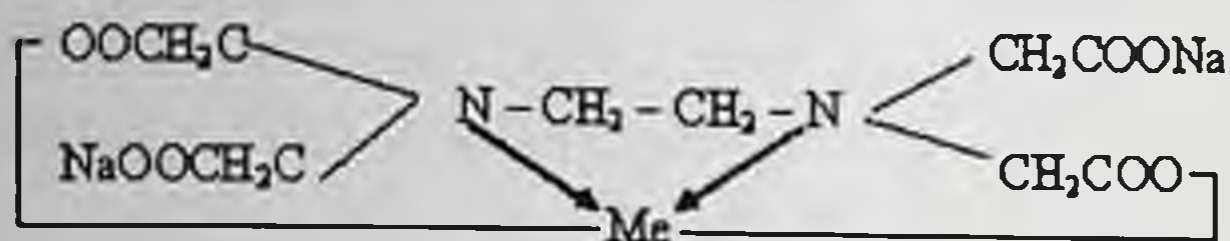
**Цель занятия:** Научиться на основе знания закономерностей протекания реакций комплексообразования количественно определять содержание ионов металлов в биожидкостях, в частности определять общую жесткость воды.

Комплексометрия – титриметрический метод анализа, основанный на образовании хорошо растворимых в воде и слабо диссоциированных внутрикомплексных соединений при реакции большинства катионов с аминополикарбоновыми кислотами (комплексонами). Для большинства комплексонометрических титрований применяют комплексон III – ЭДТА – динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты:

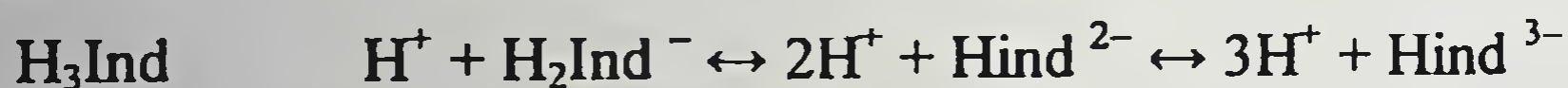


Комплексон III образует со многими катионами достаточно прочные и растворимые в воде внутрикомплексные соединения (соли), что позволяет его использовать для количественного их определения.

Внутрикомплексные соединения комплексона III с ионами металлов образуются за счет замещения ионов водорода карбоксильных групп и образования координационной связи с атомами азота. Комплексные соединения, как правило, отвечают соотношению металл: лиганд = 1:1.



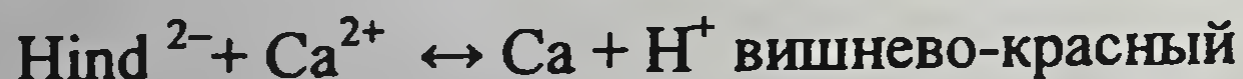
Точку эквивалентности в методе определяют с помощью металл-индикаторов, которые являются органическими красителями, образующими с катионами металлов окрашенные комплексные соединения, менее прочные, чем комплексы тех же катионов с комплексом III. Например, индикатором при определении ионов кальция и магния является слабая органическая кислота эриохром черный Т:



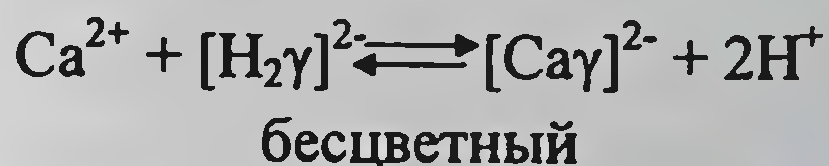
pH < 3 – красный; pH 7-11 – синий; pH > 12 – желто-оранжевый.

При титровании солей комплексом III в присутствии эриохрома черного Т протекают следующие реакции:

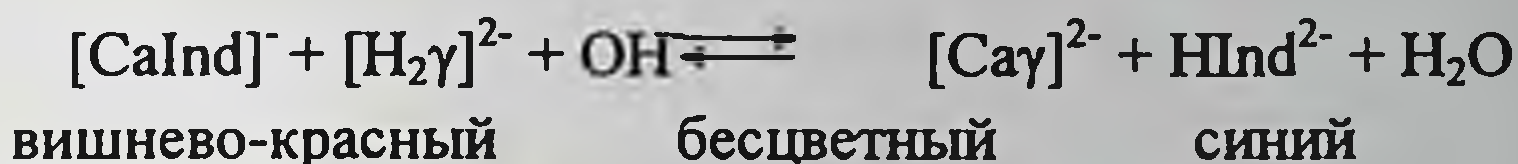
1. При pH = 10 эриохром черный Т образует с ионами Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> окрашенный вишнево-красный комплекс:



2. При титровании солей кальция и магния комплексом III ионы металлов в последующем образуют бесцветные прочные комплексы:



3. Когда все свободные ионы кальция и магния будут связаны комплексоном III в прочные комплексы, последний будет связывать эти катионы из малопрочных комплексов  $\text{CaInd}^-$ ,  $\text{Mg Ind}^-$  в очень прочные комплексы  $[\text{Ca}\gamma]^{2-}$ ,  $[\text{Mg}\gamma]^{2-}$ :



В эквивалентной точке раствор изменит вишнево-красную окраску на синюю с зеленоватым оттенком.

### *Жесткость воды и способы ее устранения*

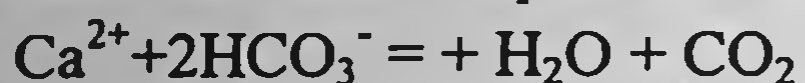
В природе чистая вода не встречается: она всегда содержит большое количество солей кальция и магния. Жесткость воды – определенные свойства воды, обусловленные содержанием в воде катионов кальция  $\text{Ca}^{2+}$  и катионов  $\text{Mg}^{2+}$ .

Если концентрация этих катионов велика, то воду называют жесткой, если мала – мягкой. Именно они придают специфические свойства природным водам. При стирке белья жесткая вода ухудшает качество тканей и требует повышенной затраты мыла которое расходуется на связывание катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$

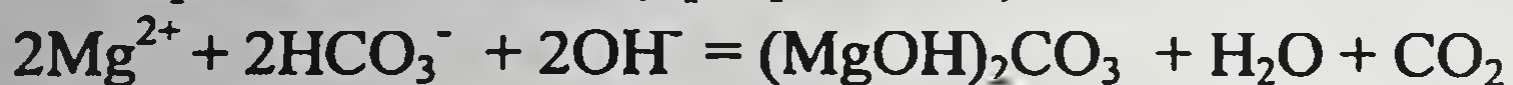
В жесткой воде с трудом развариваются пищевые продукты, а сваренные в ней овощи невкусны. Очень плохо заваривается чай и вкус его теряется. В то же время в санитарно – гигиеническом отношении эти катионы не представляют опасности, хотя при большом содержании катионов магния  $\text{Mg}^{2+}$  вода горьковата на вкус и оказывает послабляющее действие на кишечник человека.

Катионы кальция  $\text{Ca}^{2+}$  обуславливают кальциевую жесткость, а катионы магния  $\text{Mg}^{2+}$  - магниевую жесткость воды. Общая жесткость складывается из кальциевой и магниевой, т.е. из суммарной концентрации в воде катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

Различают жесткость карбонатную и некарбонатную. Карбонатной называется жесткость вызванная присутствием гидрокарбонатов кальция и магния. При кипячении гидрокарбонаты разрушаются, а образующиеся малорастворимые карбонаты выпадают в осадок, и общая жесткость уменьшается на значение карбонатной жесткости. Поэтому карбонатную жесткость называют также временной жесткостью. При кипячении катионы кальция  $\text{Ca}^{2+}$  осаждаются в виде карбоната кальция:



а катионы магния  $\text{Mg}^{2+}$  - в виде основного карбоната или в виде гидроксида магния (при  $\text{pH} > 10,3$ ):



(гидроксид-ионы  $\text{OH}^-$  образуются за счет взаимодействия ионов  $\text{HCO}_3^-$  с водой:  $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ ).

Остальная часть жесткости, сохраняющаяся после кипячения воды, называется некарбонатной. Она определяется содержанием в воде сульфатов и хлоридов кальция и магния. При кипячении эти соли не удаляются, а поэтому некарбонатную жесткость называют также постоянной жесткостью.

Количественно жесткость воды характеризуется степенью жесткости.

Рассмотрим количественную характеристику жесткости воды. Степень жесткости воды выражается по-разному. В нашей стране её выражают числом миллиэквивалентов (мэкв) катионов  $\text{Ca}^{2+}$  или 12,16 мг/л катионов  $\text{Mg}^{2+}$ , содержащихся в 1 л воды. Так как 1 мэкв жесткости отвечает содержанию 20,04 мг/л катионов  $\text{Ca}^{2+}$  или 12,16 мг/л катионов  $\text{Mg}^{2+}$ , то согласно определению, общую жесткость воды  $\text{Ж}$  (в мэкв/л) можно вычислить по формуле

$$\text{Ж} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{20,04} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{12,16}$$

где  $[\text{Ca}^{2+}]$   $[\text{Mg}^{2+}]$  – концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , мг/л.

В России в основном применяется единица моль на кубический метр ( $\text{моль}/\text{м}^3$ ), которая идентична значению мг-экв/л. По новому ГОСТу в России жесткость выражается в градусах жесткости ( $^{\circ}\text{Ж}$ ) ( $1^{\circ}\text{Ж} = 1 \text{ мг-экв/л}$ ). Также в мировой практике получили распространение такие единицы измерения жесткости: американский градус  $\text{ppm CaCO}_3$ , французский градус ( $^{\circ}\text{F}$ ), немецкий градус ( $^{\circ}\text{DH}$ ), Британский  $^{\circ}\text{Clark}$

За рубежом приняты другие единицы измерения жесткости воды,

$1^{\circ}\text{Ж}$	=	20,04 мг $\text{Ca}^{2+}$ или 12,15 $\text{Mg}^{2+}$	в	1	дм <sup>3</sup> воды;
$1^{\circ}\text{DH}$	=	10 мг $\text{CaO}$	в	1	дм <sup>3</sup> воды;
$1^{\circ}\text{Clark}$	=	10 мг $\text{CaCO}_3$	в	0,7	дм <sup>3</sup> воды;
$1^{\circ}\text{F}$	=	10 мг $\text{CaCO}_3$	в	1	дм <sup>3</sup> воды;

$1 \text{ ppm} = 1 \text{ мг CaCO}_3 \text{ в } 1 \text{ дм}^3 \text{ воды.}$

Численные значения жесткости, измеренные в мг-экв/л, моль/м<sup>3</sup>, и  $^{\circ}\text{Ж}$ , несмотря на различия в обозначении, равны между собой.

По значению общей жесткости природные воды делят на группы:

- очень мягкая вода (0–1,5 мг-экв/л)
- мягкая вода (1,5–4 мг-экв/л)
- вода средней жесткости (4–8 мг-экв/л)
- жесткая вода (8–12 мг-экв/л)
- очень жесткая вода (более 12 мг-экв/л).



## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Контрольно-аналитическое определение общей жесткости воды

**Выполнение работы:** В колбу для титрования отмерить бюреткой 100,00 мл водопроводной воды, прибавить 5,0 мл аммонийной буферной смеси (pH=10), на кончике шпателя - индикатор эриохром черный Т (в смеси с сухим NaCl) и титровать стандартным раствором комплексона III до перехода винно-красной окраски в синюю (с зеленым оттенком). В конце титрования раствор комплексона III добавлять медленно, по каплям, до тех пор, пока красноватый оттенок совершенно не исчезнет. Титрование повторить еще 2 раза, из сходящихся результатов взять среднее арифметическое и вычислить общую жесткость водопроводной воды. Экспериментальные данные внести в таблицу:



№ опр.	V (H <sub>2</sub> O), мл	V (компл. III), мл	c(компл. III), моль/л	индикатор
1.				
2.				
3.				

Общую жесткость воды (Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> на 1 л.) вычислить по следующей формуле в тысячных долях массы эквивалента:

$$X = \frac{c(\text{компл. III}) \cdot V(\text{компл. III}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}, \text{ мг/л}$$

### *Определение теплового эффекта реакции*

**Цель занятия:** Научить студентов экспериментально определять тепловой эффект химических реакций.

Совокупность тел, выделенная из пространства, называется системой. Если в ней возможен массо - и теплообмен, то такая система называется термодинамической.

Состояние системы определяется совокупностью ее свойств и характеризуется термодинамическими параметрами и термодинамическими функциями.

ТД параметры:	ТД функции:
1) P – давление;	1) U - внутренняя энергия;
2) m – масса;	2) H – энтальпия;
3) t – температура;	3) S – энтропия;
4) V – объем.	4) G – энергия Гиббса.

Термодинамические процессы:

Изотермический – при постоянной температуре ( $T = \text{const}$ )

Изохорный – при постоянном объеме ( $V = \text{const}$ )

Изобарный – при постоянном давлении ( $P = \text{const}$ )

### Первый закон термодинамики

В соответствии с законом сохранения энергии, выражающим *первое начало термодинамики*, общий запас внутренней энергии остается постоянным, если отсутствует тепловой обмен с окружающей средой.

Сообщенное системе теплота ( $Q$ ) расходуется на приращение внутренней энергии ( $\Delta U$ ) и на совершение работы ( $A$ ) против внешних сил.

$$Q = \Delta U + A$$

Работа расширения(сжатия) в этом случае может быть записана в виде:  $A = P\Delta V$

где  $P$  – внешнее давление;  $\Delta V$  – изменение объема системы.

Для изохорного процесса:  $Q_v = \Delta U$

Химические реакции чаще всего проходят в условиях постоянного давления (в избранных условиях)  $P = \text{const}$ . Прирост или потеря тепла системой в изобарных условиях носит название “изменение энтальпии системы”.

$$Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V = \Delta H \text{ - энтальпия}$$

Теплота и энтальпия связаны:  $\Delta H = -Q/n$

Количество выделившейся или поглотившейся теплоты при протекании химической реакции называется тепловым эффектом.

Химические реакции сопровождаются выделением или поглощением теплоты. Реакции, в которых теплота выделяется, называются *экзотермическими*. Условия экзотермической реакции ( $Q > 0$ ,  $\Delta H < 0$ )

Реакции, сопровождающиеся поглощением тепла, *эндотермическими*. Условия эндотермической реакции ( $Q < 0$ ,  $\Delta H > 0$ )

Уравнение химической реакции, включающее величину теплового эффекта (энтальпии), называется *термохимическим уравнением*.

Энтальпия  $\Delta H$  (кДж/моль) – количество теплоты, которое выделяется.

Стандартная энтальпия ( $\Delta H^\circ$ ) – изменение энтальпии реакции в стандартных условиях. ( $P = 1,013 \cdot 10^5$  Па,  $T = 298$  К,  $n = 1$  моль)

### Закон Гесса

Теплотой образования соединения называется количество выделяемой или поглощаемой теплоты при образовании 1 моля соединения из простых веществ.

Вычисление теплоты реакции по теплотам образования участвующих в ней веществ проводится на основании закона Гесса: Тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояния системы, но не зависит от пути процесса.

Следствия из закона Гесса:

1. Тепловой эффект реакции равен сумме энтальпий образования продуктов реакции минус сумма энтальпий образования исходных веществ (реагентов).

$$\Delta H = \sum n \cdot \Delta H_{\text{о}}(\text{прод.}) - \sum n \cdot \Delta H_{\text{о}}(\text{исх.})$$

Где:  $n$  – количество вещества (коэффициент перед веществом);

2. Для реакций горения тепловой эффект сгорания равен сумме энтальпий сгорания реагентов минус сумма энтальпий сгорания продуктов.

$$\Delta H_{\text{о.р.}} = \sum n \cdot \Delta H_{\text{осг.}}(\text{исх.}) - \sum n \cdot \Delta H_{\text{осг.}}(\text{прод.})$$

Первое начало не указывает направление химической реакции, ее возможность и полноту протекания. Уменьшение энергии системы может быть связано как с уменьшением энтальпии процесса, так и с увеличением «беспорядка» в системе.

Мера неупорядоченности или «беспорядка» системы - энтропия  $S$ .

Под беспорядком в системе понимают количество возможных перемещений (конфигураций) ее частей, не изменяющих состояние системы в целом.

Уравнение Больцмана

$$S = K \cdot \ln W$$

Где,  $S$  - энтропия Дж/(моль·К),

$K$  - постоянная Больцмана ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К)

В отличие от других т/д функций энтропия может быть определена по абсолютной величине.

Энтропия зависит от:

1) Агрегатного состояния веществ:  $\text{H}_2\text{O}(\text{г.}) > \text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) > \text{H}_2\text{O}(\text{к.})$   
 $S$ , Дж/моль·К    188,7    70,1    39,3

Т.е. наибольшую энтропию имеют газы, меньшую жидкости, еще меньшую твердые вещества.

2) Сложности молекулы (чем больше атомов в молекуле, тем больше энтропия):  $S_2 < S_8$ ;     $\text{SO}_3 > \text{SO}_2$

3) Прочности:  $S_{\text{алмаза}} < S_{\text{графита}}$

Изменение энтропии реакции можно находить как разность суммы продуктов и реагентов по следствию из закона Гесса.

$$\Delta S = \sum n \cdot S_{\text{о}}(\text{прод.}) - \sum n \cdot S_{\text{о}}(\text{исх.}),$$

## Второй закон термодинамики

В изолированной системе самопроизвольно идут только те процессы, которые сопровождаются возрастанием энтропии ( $\Delta S > 0$ )

**Направление протекания химических реакций.**

Энергия Гиббса  $\Delta G$  – Функция состояния, которая указывает на направление протекания химических процессов, и учитывает энтропийный ( $T \cdot \Delta S$ ) и энтальпийный факторы ( $\Delta H$ )

$$\Delta H_0 = T \cdot \Delta S$$

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T \cdot \Delta S$$

Критерии самопроизвольного протекания химических реакций:

$\Delta G < 0$  – процесс протекает самопроизвольно;

$\Delta G > 0$  – процесс самопроизвольно не протекает;

$\Delta G = 0$  – система в равновесии

Определение тепловых эффектов реакций проводят в приборах – калориметрах. Количество теплоты определяют по общей теплоемкости всех частей калориметра и изменению температуры в процессе химической реакции. Массу реагирующих веществ и воды подбирают так, чтобы изменение температуры было невелико, и процесс мог считаться изотермическим. Пересчитав количество теплоты, приходящееся на 1 моль реагирующего вещества или продукты реакции, определяют ее тепловой эффект.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

### *Опыт 1. Определение теплоты нейтрализации, выделяемой при взаимодействии одноосновной сильной кислоты щелочью*

Опыты по определению тепловых эффектов химических реакций проводятся в специальных приборах, называемых калориметрами. Простейший калориметр состоит из двух стаканов, вставленных один в другой и имеющих теплоизоляционную прокладку для уменьшения теплообмена со внешней средой. Сверху прибор закрывается крышкой с тремя отверстиями для химической воронки, мешалки и термометра.



**Выполнение работы:** Для выполнения работы используют калориметр. В сухой и чистый внутренний стакан калориметра помещают с помощью пипетки 25,00 мл 1 М раствора NaOH и записывают показания термометра ( $t^{\circ}\text{C}$ ), в другой стакан отмеривают 25,00 мл 1 М раствора HCl и измеряют его температуру. Затем при работающей мешалке через воронку вливают раствор щелочи в раствор кислоты и для снятия показаний помещают в калориметр. По термометру отметьте самое высокое значение температуры в реакционном стакане. Определение проводят по два раза и данные записывают в таблицу.

Плотность растворов принимают равным  $1\text{ г/см}^3$  удельная теплоемкость растворов принимают равным теплоемкости воды.

Количество выделяемой теплоты вычисляют по формуле:

$$q = (m_{\text{осн}} + m_{\text{к-та}}) \cdot (t_2 - t_1) \cdot 4,184 \text{ кДж}$$

$m_{\text{осн}}$  - масса основания

$m_{\text{к-та}}$  - масса кислоты

$t_1$  - начальная температура

$t_2$  - конечная температура

Опыты	Температура, $t^{\circ}\text{C}$		q, кДж	Q, кДж/моль
1				
2				
Средний				

Тепловой эффект реакции нейтрализации вычисляется по формуле:

$$Q = qm / 1000M, \text{ кДж/моль}$$

q - количество теплоты

Q - количество теплоты, выделяемой при нейтрализации одной моли кислоты, одной молью щелочи

m - масса кислоты, содержащаяся в 25,00 мл 1 М раствора HCl

M - молярная масса HCl

### **Опыт 2. Определение теплоты гидратации $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .**

Во взвешенный калориметрический стакан наливают 50,00 мл (50 г) воды и через 5 минут отмеряют и записывают температуру ( $t_1$ ). Затем отвешивают 4 г размельченного  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и добавляют в стакан с водой при постоянном перемешивании мешалкой до полного растворения. Отмечают максимальную температуру раствора ( $t_2$ ). Опыт повторяют два раза и записывают результаты.

Теплота гидратации соли рассчитывается по формуле:

$$Q_{(г)} = C (m (\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot m (\text{H}_2\text{O})) \Delta t M / m (\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 1000$$

$m (\text{H}_2\text{O})$  - масса воды в калориметре, г

$m (\text{Na}_2\text{CO}_3)$  - масса  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , г

$M (\text{Na}_2\text{CO}_3)$  - относительная молярная масса  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

## **Методы получения и устойчивость коллоидных растворов**

**Цель занятия.** Научить студентов получать коллоидный раствор, объяснять образование заряда на коллоидной частице, писать коллоидно-химические формулы мицелл полученных золей, исследовать некоторые свойства золей.

Системы, содержащие в себе мельчайшие взвешенные частицы, называются дисперсными. Дисперсные системы состоят как минимум из двух фаз. Одна из них является сплошной и называется дисперсионной средой. Другая фаза раздроблена и распределена в первой; ее называют дисперсной фазой.

В зависимости от размера частиц дисперсной фазы, дисперсные системы делятся на 3 группы:

1) Грубодисперсные системы - размер частиц от 0,1 мк и выше ( $10^{-4}$ - $10^{-7}$  м) (суспензии, эмульсии, порошки и др.)

2) Коллоидные системы - размер частиц от 0,1 до 1 мкм ( $10^{-7}$ - $10^{-9}$  м).

3) Истинные или молекулярно-ионные системы, размером частиц не более 1 мкм (не более  $10^{-9}$  м).

Среди дисперсных систем в медицине имеют коллоидные растворы.

### **Методы получения коллоидных растворов**

Коллоидные растворы занимают по размерам своих частиц промежуточное положение между грубодисперсными и молекулярно-дисперсными системами. Для их получения используется два метода: *раздробление* – диспергирование более крупных частиц до желаемой степени дисперсности, отвечающей величине коллоидных частиц, и *укрупнение* – объединение в агрегаты молекул или ионов до частиц, приближающихся по размерам к частицам коллоидных систем.

**Дисперсионные методы. Механические методы.** Для дробления веществ применяются машины, работающие по принципу ударного размельчения и растирания.

**Ультразвуковой метод.** Для диспергирования веществ в последнее время чаще используется ультразвуковой метод, который

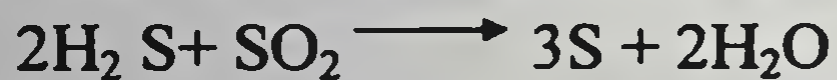


сопровождается появлением разрывающих сил, ведущих к измельчению веществ.

*Метод пептизации.* Формирование коллоидных частиц в результате добавления электролитов, которые адсорбируются на поверхности коллоидных ядер и переводят частицы в растворенное состояние. *Метод растворения, или метод самопроизвольного диспергирования.* Этот метод может быть использован для получения растворов высокомолекулярных веществ из твердых полимеров диспергированием их в соответствующих растворителях.

**Конденсационные методы.** В основе большинства получения коллоидных растворов лежат разнообразные химические реакции: окисления, восстановления, реакция обменного разложения, гидролиза и др.

*Метод окисления.* В результате реакции окисления могут быть получены коллоидные растворы, например:



Образующиеся атомы нейтральной серы затем самопроизвольно конденсируются в коллоидные частицы серы.

*Метод восстановления.* Восстановление — это реакция присоединения электронов ионами, которые, превращаясь затем в атомы, конденсируются в коллоидные частицы. В качестве восстановителей обычно используются вещества, обладающие слабыми восстанавливающими свойствами (формалин, газообразный водород и др.).



*Метод обменного разложения.* Этот метод основан на реакции, в результате которой образуется новое труднорастворимое вещество, способное сохраниться в высокодисперсном состоянии при наличии ряда соответствующих благоприятных условий. Примером является реакция получения золя хлорида серебра



*Метод гидролиза.* Этот метод используется при получении зелей из солей, когда в результате реакции гидролиза образуются плохо растворимые вещества, например:



Частично образующая в реакции хлорокись железа диссоциирует на ионы



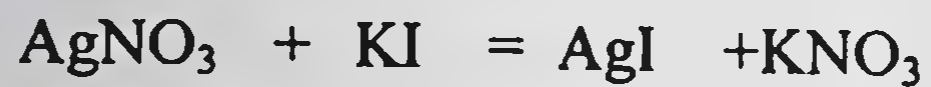
которые обеспечивают ионогенный слой вокруг частиц  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и удерживают их во взвешенном состоянии.

*Метод замены растворителя.* Молекулы растворенного вещества, находящегося в состоянии молекулярной дисперсности в одном растворителе, попадая в условия плохой растворимости при замене растворителя, начинают конденсироваться в более крупные коллоидные частицы.

В истинных или молекулярно-ионных системах молекулы вещества равномерно распределяются по всему растворителю, однако они постоянно совершают броуновское (колебательное) движение. Вследствие этого происходит полное перемешивание компонентов системы. Свойства коллоидных растворов в данном процессе немного другие. Частицы такой системы называются мицеллами. Они диффундируют из одного слоя жидкости в другой медленнее. Причиной низкой скорости является большой объем мицелл по сравнению с молекулами истинных растворов.

### **Строение мицеллы коллоидных частиц**

Получение коллоидных растворов основано на образовании мицелл, которые должны пребывать для сохранения свойств системы в стабильном состоянии. Например, при взаимодействии йодида калия и нитрата серебра образуются мицеллы. Ядром таких частиц является иодид серебра ( $\text{AgI}$ ). Реакция образования коллоидной частицы  $\text{AgI}$  протекает по следующей схеме:



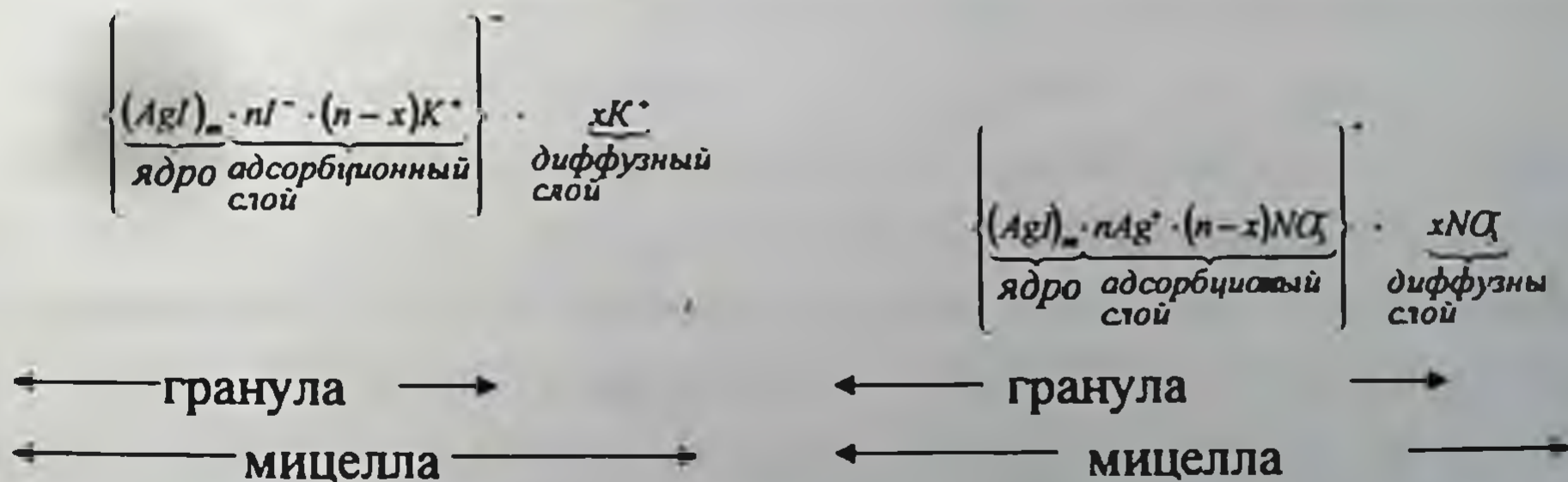
Новообразованные частицы AgI вначале имеют аморфное строение, затем постепенно кристаллизуются. Если исходные вещества (AgNO<sub>3</sub> и KI) взяты в реакцию в эквивалентном количестве, то частицы – кристаллы растут, достигая значительной величины, превосходящей размеры коллоидной частицы и быстро выпадают в осадок. В случае, когда одно из исходных реагентов взято в избытке, размер образующихся частиц AgI будет соответствовать размерам коллоидных частиц, так как реагент, взятый в избыточном количестве будет служить стабилизатором, сообщая устойчивость коллоидной частице AgI. При избытке KI в растворе увеличится концентрация ионов K<sup>+</sup> и I<sup>-</sup>. Согласно правилу Панета – Фаянса, построение кристаллической решетки может идти только за счет ионов, входящих в состав этой кристаллической решетки. Поэтому, ионы I<sup>-</sup> будут продолжать достраивать кристаллическую решетку ядра, сообщая ему заряд, определяющий так называемый электротермодинамический потенциал или E-потенциала. Эти ионы также называют потенциалопределяющими ионами. Величина электротермодинамического потенциала для большинства коллоидных частиц равна 1 в. Частицы с таким относительно высоким зарядом притягивают оставшиеся в растворе противоположно заряженные ионы K<sup>+</sup> (противоионы). Начнется процесс адсорбции противоионов. Основная часть противоионов, адсорбированная на ядре коллоидной частицы, вместе с потенциалопределяющими ионами образует адсорбционный слой. Ядро и адсорбционный слой образуют гранулу.

## Строение коллоидной частицы



Гранула имеет электрический потенциал того же знака, что и  $\zeta$ -потенциал, но величина его меньше и зависит от количества противоионов в адсорбционном слое. Потенциал гранулы называется электрокинетическим или дзета-потенциалом ( $\zeta$ -потенциал). Кинетическим его называют потому, что он может быть обнаружен и измерен при движении частиц в электрическими силами притяжения вблизи гранулы, образуя диффузный слой. Гранула вместе с диффузным слоем образует мицеллу.

Строение мицелл AgI в избытке KI и AgI можно изобразить схемой следующим образом:



## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

### **Опыт 1. Получение золя гидроксида железа методом гидролиза**

**Выполнение работы:** Поместите в пробирку 1 мл 2% раствора  $FeCl_3$ , добавьте 10,0 мл дистиллированной воды. Смесь взболтайте и нагрейте до кипения. Объясните происходящие явления. Написать уравнения гидролиза хлорида железа (III) в ионно-молекулярном и молекулярном виде. Почему не наблюдается осадка гидроксида железа (III). Написать химическую формулу мицеллы золя гидроксида железа (III), учитывая, что потенциалобразующие ионы дает хлор окись железа. Возьмите в другую пробирку 2,0 мл полученного раствора золя и добавьте несколько капель 0,1 моль/л  $Na_2SO_4$ . Объясните наблюдаемые явления. Раствор золя гидроксида железа сохраните для следующих опытов.

### **Опыт 2. Получение золь берлинской лазури**

2.1. К 2,0 мл 0,1% раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$  добавьте 4 капель 2% раствора  $FeCl_3$ . Смесь взболтайте. Обратите внимание на окраску полученного продукта. Напишите формулу мицеллы образовавшегося золя берлинской лазури.

2.2. К 2,0 мл раствора  $FeCl_3$  добавьте 5 капель 0,1% раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Смесь взболтайте. Обратите внимание на окраску полученного продукта. Напишите формулу мицеллы образовавшегося золя берлинской лазури. В чем отличие формул полученных золь? Укажите знаки заряда коллоидных частиц. Растворы сохраните для следующего опыта.

### **Опыт 3. Определение знака заряда коллоидных частиц методом капилляризации**

Возьмите 3 листочка фильтровальной бумаги. На первый листочек нанесите 1 каплю золя гидроксида железа, на второй -- 1 каплю золя берлинской лазури (1), на третий - 1 каплю золя берлинской лазури (2). После всасывания капель будут получаться определенные пятна. Чтобы сделать верные выводы из происходящих

явлений, учтите следующие положения: положительно заряженные золи дают окрашенные в центре и бесцветные по краям пятна; отрицательно заряженные золи дают равномерно до краев окрашенные пятна. Это явление объясняется тем, что отрицательно заряженная по отношению к воде бумага адсорбирует положительные частицы и не адсорбирует отрицательные. На основании данного положения определите знаки заряда частиц исследуемых золь и сделайте выводы.

#### ***Опыт 4. Очистка золь диализом***

В коллоидный мешочек налить горячий золь  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Подвесить мешочек на стеклянной палочке и погрузить в стакан с горячей дистиллированной водой. Повышенная температура способствует ускорению процесса. Через 10-15 мин определить присутствие ионов  $\text{Cl}^-$  с помощью раствора  $\text{AgNO}_3$  и отсутствия окрашивания в воде омывающей мешочек. Отметить по окраске, прошли ли мицеллы  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  через мембрану.

#### ***Потенциометрическое Определение pH биожидкостей***

**Цель занятия.** Научить студентов определять pH мутных и окрашенных биологических жидкостей потенциометрическим методом.

На основании полученных данных делать заключение о состоянии больного.

Человеческий организм в значительной степени состоит из биологических жидкостей. Эти растворы содержат большое количество ионов, которые участвуют в различных обменных процессах.

Биологические жидкости являются электролитами, электропроводимость которых имеет сходство с электропроводимостью металлов. В этих средах под воздействием

электрического поля возникает упорядоченное движение свободных электрических зарядов (электронов, ионов) — *электрический ток*.

Биологические ткани и органы обладают различными электрическими сопротивлениями, которые могут изменяться при действии электрического тока. Это обуславливает трудности измерения электрического сопротивления живых биологических систем.

Электропроводимость отдельных участков организма, находящихся между электродами, наложенными непосредственно на поверхность тела, существенно зависит от сопротивления кожи и подкожных слоев. Внутри организма ток распространяется в основном по кровеносным и лимфатическим сосудам, мышцам, оболочкам нервных стволов. Сопротивление кожи, в свою очередь, определяется ее состоянием: толщиной, возрастом, влажностью и др.

Электропроводимость тканей и органов зависит от их функционального состояния, следовательно, может быть использована как диагностический показатель. Например, при воспалении, когда клетки набухают, уменьшается сечение межклеточных соединений и увеличивается электрическое сопротивление; физиологические явления, вызывающие потливость, сопровождаются возрастанием электропроводимости кожи и т. д.

### **Физические процессы в тканях при воздействии током и электромагнитными полями**

Все вещества состоят из молекул, которые являются системой зарядов.

Поэтому состояние тел существенно зависит от протекающих через них токов и от воздействующего электромагнитного поля. Организм - это совокупность ионов с переменной концентрацией, поэтому электрические свойства биологических тел более сложны, чем свойства неживых объектов. Первичный механизм воздействия токов и электромагнитных полей на организм — является физическим.

Первичное действие постоянного тока на ткани организма.  
Гальванизация. Электрофорез лекарственных веществ

Под влиянием электрического поля ионы в биологической жидкости двигаются с разной скоростью. Они скапливаются около клеточных мембран, образуя встречное электрическое поле, называемое *поляризационным*. Таким образом, первичное действие постоянного тока связано с движением ионов и изменением их концентрации в разных элементах тканей.

Воздействие постоянного тока на организм зависит от силы тока, которая существенно зависит от электрического сопротивления тканей и прежде всего кожи. Влага, пот значительно уменьшают сопротивление, что даже при небольшом напряжении может вызвать значительный ток через организм.

Непрерывный постоянный ток напряжением 60—80В используют как лечебный метод физиотерапии (*гальванизация*).

Источником тока обычно служит двухполупериодный выпрямитель — аппарат для гальванизации. Применяют для этого электроды из листового свинца или станиоля толщиной 0,3—0,5 мм. Так как продукты электролиза раствора поваренной соли, содержащегося в тканях, вызывают прижигание, то между электродами и кожей помещают гидрофильные прокладки, смоченные, например, теплой водой.

Постоянный ток используют в лечебной практике также и для введения лекарственных веществ через кожу или слизистые оболочки. Этот метод получил название *электрофореза лекарственных веществ*.

Для этой цели поступают так же, как и при гальванизации, но прокладку активного электрода смачивают раствором соответствующего лекарственного вещества. Лекарство вводят с того полюса, зарядом которого оно обладает: анионы вводят с катода, катионы — с анода.



## Потенциометрическое определение рН растворов

В некоторых случаях, особенно при титровании мутных или сильно окрашенных растворов, используют безиндикаторные (инструментальные) методы — потенциометрию, кулонометрию, кондуктометрию, фотометрический анализ и др.

Этот метод основан на определении ЭДС гальванического элемента. Этим методом пользуются для определения рН различных систем, а также в диагностических целях.

Определение рН раствора сводится к установлению потенциала электрода определения, погруженного в исследуемый раствор и основано на зависимости величины потенциала от рН. Величину потенциала определяют по ЭДС цепи, составленной из электрода с известным потенциалом (нормальный водородный, хлорсеребряный, каломельный) и электрода определения.

ЭДС цепи измеряют компенсационным методом, т.е. сравнением с ЭДС нормального элемента Вестона, имеющего постоянную ЭДС, равную при  $20^{\circ}\text{C}$  1,0183 в.

Потенциометрическое определение рН растворов имеет важное значение при исследовании мутных и окрашенных биологических жидкостей.

В химических и биохимических лабораториях в настоящее время рН определяют с помощью полуавтоматических и автоматических рН-метров, работающих на принципе компенсационного метода определения ЭДС.



Удобство, точность, воспроизводимость результата, возможность контроля рН без влияния электрода на раствор, возможность автоматизации процесса измерения, все это обусловило широкое применение рН-метрии в микробиологических исследованиях, химико-фармацевтической промышленности, в микроаналитических исследованиях и т.д.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

### *Определение рН биожидкостей потенциометрическим методом*

Выполнение работы: **Опыт 1:** В стакан для определения наливают анализируемую мочу, опускают электрод и определяют примерное значение рН. Для этого нажимают клавишу рН-метра, где значение рН = 1-19. Затем для точного определения рН нажимают клавишу нужного диапазона. После окончания работы прибор выключают, электроды оставляют в дистиллированной воде. На основании данных определяют диагноз.

**Опыт 2:** Для определения в 3 стакана набирают три разных желудочных сока. Определяют рН по вышеуказанному способу. На основании значения рН желудочного сока устанавливают диагноз; нормальная концентрация HCl, гиперхлоргидрия или гипохлоргидрия.

Известно, что при повышении кислотности желудочного сока применяют раствор NaHCO<sub>3</sub>, а при понижении - аскорбиновую кислоту.

Не снимая электроды со стакана, к раствору, где повышается кислотность добавляют NaHCO<sub>3</sub>, где пониженная кислотность аскорбиновую кислоту до достижения рН нормы желудочного сока.

**Опыт 3:** К сыворотке крови в стакане добавляют кровь и определяют рН. Затем добавляют раствор HCl. При каком значении рН начинается химический гемолиз? Сделать вывод. Такой же опыт сделайте с раствором NaOH.

### *Качественные опыты по адсорбции.*

#### *Хроматография*

**Цель занятия:** Познакомиться с адсорбционной способностью активированного угля. Проведение количественного определения адсорбции на активированном угле.

Сорбционные процессы – это физико-химические процессы поглощения газов и жидкостей или растворенных в жидкости веществ, твердыми телами или другими жидкостями. Десорбция – обратный процесс выделения поглощенных газообразных или жидких веществ.

Различают два основных типа сорбционных процессов: адсорбцию и абсорбцию. Адсорбцией называют явление накопления какого-либо вещества (адсорбата) из газообразной среды или раствора поверхностным слоем жидкости или твердого тела (адсорбентом). Накопление же его внутри другого вещества называют абсорбцией.

Различают два вида адсорбции: физическую и химическую (хемосорбцию). Менее прочная физическая адсорбция не сопровождается существенными изменениями молекул адсорбата. Она обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия, которые связывают молекулы в жидкостях и некоторых кристаллах и проявляются в поведении сильно сжатых газов. Существенное отличие физической адсорбции – ее обратимость. При хемосорбции между атомами (молекулами) адсорбента и адсорбата образуется химическая связь, т.е. хемосорбцию можно рассматривать как химическую реакцию, область протекания которой ограничена поверхностным слоем. Часто адсорбция обусловлена и физическими и химическими силами, поэтому не существует четкой границы между физической адсорбцией и хемосорбцией.

### Адсорбенты

Адсорбенты – это искусственные или природные вещества, обладающие способностью поглощения, всасывания какого-либо другого вещества из раствора или из газа только своей поверхностью, в отличие от абсорбентов, которые поглощают, всасывают всей своей массой.

Они бывают жидкими и твердыми (чаще твердыми). Адсорбционные свойства адсорбентов зависят от химического

состава и физического состояния поверхности, от характера пористости и удельной поверхности (поверхности, приходящейся на 1 г вещества). Непористые адсорбенты (молотые кристаллы, мелкокристаллические осадки, частицы дымов, сажи) имеют удельные поверхности приблизительно от 1 м<sup>2</sup>/г до 500 м<sup>2</sup>/г. Удельная поверхность пористых адсорбентов (силикагелей, активированного оксида (окиси) алюминия (алюмогелей), алюмосиликатных катализаторов, активированных углей) достигает 1000 м<sup>2</sup>/г. Пористые адсорбенты получают, создавая сети пор в грубодисперсных твёрдых телах химическим воздействием. Природные и синтетические адсорбенты широко используют в начальных исследованиях, в медицине, в хроматографии, при получении твердых катализаторов и т.д.

### **Применение адсорбции**

Адсорбция играет важную роль во многих природных процессах, таких, как обогащение почв и образование вторичных рудных месторождений. Именно благодаря адсорбции осуществляется первая стадия поглощения различных веществ из окружающей среды клетками и тканями биологических систем, функционирование биологических мембран, первые этапы взаимодействия ферментов с субстратом, защитные реакции против токсичных веществ. Многие адсорбенты (активный уголь, каолин, иониты) служат противоядиями, поглощая и удаляя из организма вредные вещества.

Бытовые фильтры для очистки воды - это тоже применение адсорбции.

### **Хроматография**

Хроматография - физико-химический метод разделения и анализа смесей, основан на различном распределении их компонентов между двумя фазами – неподвижной и подвижной (элюентом).

Хроматография может быть основана различной способности компонентов к адсорбции (адсорбционная хроматография),

абсорбции (распределительная хроматография), ионному обмену (ионообменная хроматография). В зависимости от агрегатного состояния элюента различают газовую и жидкостную хроматографию. Хроматографический метод исследования широко используется в лабораториях для установления аминокислотного состава гидролизатов и первичной структуры белков; в изучении аминокислотного состава плазмы и других биологических сред, при количественном определении витаминов, гормонов и иных биологически активных соединений.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

### *Опыт 1. Адсорбция на твердом адсорбенте*

Выполнение работы: Поместите в каждую из пяти пробирок по 2,0 мл сильно разбавленных растворов фуксина, сульфата меди, дихромата калия, гидроксида железа (III), берлинской лазури. В каждую пробирку внести по 0,2 г измельченного активированного угля. Тщательно взболтайте содержимое в течение 5 мин. Растворы из каждой колбы отфильтруйте через сухие фильтры в отдельные пронумерованные колбы. Объясните наблюдаемые явления. Можно ли по окраске фильтратов установить, раствор какого соединения находился в пробирке?

### *Опыт 2. Влияние растворителя на адсорбцию*

Имеются 2 раствора фуксина (1 и 2), отличающиеся природой растворителя. В одну пробирку поместите 2,0 мл раствора №1, в другую - 2,0 мл раствора №2. Внесите в каждую пробирку по 0,2 г активированного угля, 5 мин взболтайте содержимое, затем отфильтруйте. Объясните наблюдаемые явления. Установите водный и спиртовой растворы фуксина. Есть ли различия в их адсорбции? Если ответ утвердительный, объясните по какой причине.

### *Опыт 3. Хемосорбция тяжелых металлов*

3.1. Внесите в 2 пробирки по 2.0 мл сыворотки крови, добавьте по 2 капли крови. В первую пробирку добавьте 1.0 мл раствора №3, во вторую 1,0 мл раствора №4. Объясните наблюдаемые явления. Установите который из добавленных растворов является раствором соли  $Na^+$ , а который - раствором соли  $Pb^{2+}$ . Ионы тяжелых металлов, взаимодействуя с форменными элементами крови путем хемосорбции, влияют на физико - химические свойства их мембран, т.к. эти ионы комплексуются с фосфолипидами биомембран.

Поместите в пробирку 2.0 мл сыворотки крови, добавьте 2 капли крови, 1.0 мл 0,1 моль/л раствора комплексона - Ш и 1,0 мл раствора соли  $Pb^{2+}$  (вы установили данный раствор в предыдущем опыте).

Объясните наблюдаемые явления. Почему в данном случае хемосорбция не осуществляется? Может ли комплексон - III вводиться в живой организм в качестве реагента предотвращающего хемосорбцию крови тяжелыми металлами?

### ***Кинетика химических процессов***

**Цель работы:** Изучение скорости химической реакции и ее зависимости от различных факторов: природы реагирующих веществ, температуры, концентрации.

Скорость химической реакции - это величина, показывающая, как изменяются концентрации исходных веществ или продуктов реакции за единицу времени.

Для оценки скорости необходимо изменение концентрации одного из веществ.

Под скоростью химической реакции понимают изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени при неизменном объёме.

$$V = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

$\Delta c$  - изменение концентрации, моль/л

$\Delta t$  - изменение времени, с

Наибольший интерес представляют реакции, протекающие в однородной (гомогенной) среде.

Гомогенные системы (однородные) - газ/газ, жидкость/жидкость - реакции идут во всём объёме.

### ***Факторы, влияющие на скорость химической реакции.***

Скорость химической реакции определяется следующими основными факторами:

- 1) природой реагирующих веществ (энергия активации);
- 2) концентрацией реагирующих веществ (закон действующих масс);

- 3) температурой (правило Вант-Гоффа);
- 4) наличием катализаторов (энергия активации);
- 5) давлением (реакции с участием газов);
- 6) степенью измельчения (реакции, протекающие с участием твердых веществ);
- 7) видом излучения (видимое, УФ, ИК, рентгеновское).

**Природа реагирующих веществ:** их состав, строение, реакционная активность. Реакционная активность веществ определяется характером химической связи в соединениях и их строением. Наиболее активны вещества с ионными и полярными ковалентными связями. Примеры:

- Тип химических связей ( $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{Na}_2\text{S} + \text{Zn}^{2+}$ )
- Прочность химических связей ( $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{S} + \text{Ca}$ )
- Прочность кристаллической решетки (разложение  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{BaCO}_3$ )
- Строение электронной оболочки ( $\text{Na}$  и  $\text{P} + \text{S}$ )
- Прочность связывания внешних электронов ( $\text{Mg}$  и  $\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ )

**Скорость и концентрация:** чем больше концентрация реагирующих веществ, тем чаще сталкиваются частицы веществ, а значит скорость реакции увеличивается.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации выражается основным законом химической кинетики - законом действующих масс:

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных их коэффициентам в уравнении реакции.

Для реакции:  $m\text{A} + n\text{B} = \text{A}_m\text{B}_n$  по закону действующих масс:

$$v = k \cdot C_A^m \cdot C_B^n$$

где  $k$  – константа скорости (определяется экспериментально);

$C$  – концентрация (моль/л)



**Скорость и температура:** при повышении температуры, увеличивается скорость движения частиц, поэтому они чаще сталкиваются, а значит скорость реакции возрастает.

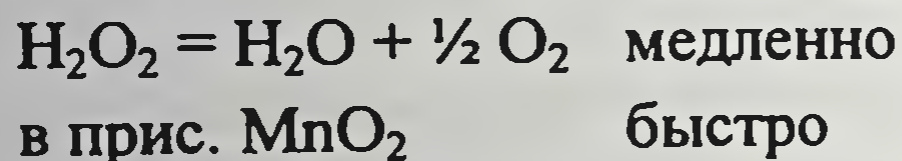
**Правило Вант-Гоффа:** при изменении температуры на каждые  $10^{\circ}\text{C}$  скорость большинства реакций изменяется в 2 – 4 раза.

$$V_2 = V_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

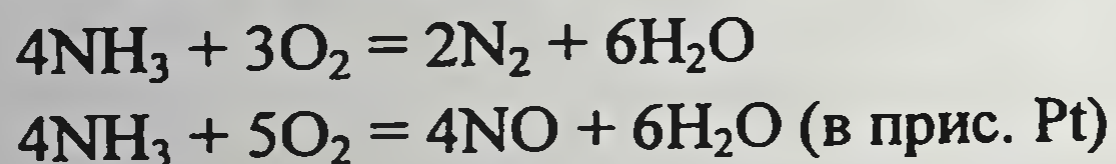
$\gamma$  – температурный коэффициент, который показывает, во сколько раз изменяется скорость реакции при изменении  $t$  на  $10^{\circ}\text{C}$

**Катализаторы** – вещества, которые изменяют скорость химической реакции (или ее направление), но не входят в стехиометрическое уравнение реакции.

Изменение скорости:



Изменение направления:



## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

### Опыт 1. Влияние температуры на скорость реакции.

Выполнение работы: В две пробирки по 15 капель наносят раствор  $HCl$ . Одну пробирку нагрейте. В обе пробирки добавьте металлический цинк. Сравните и объясните разницу выделения водорода.

В две пробирки вносите по 5 капель  $CrCl_3$  комплексон (Ш) и  $CH_3COONa$ . Одну пробирку нагрейте до кипения. Объясните и сравните скорость изменения цвета раствора в пробирках.

### Опыт 2. Зависимость скорости реакции от катализатора.

В 2 пробирки вносят по 10 капель  $H_2C_2O_4$  и 8 капель раствора  $H_2SO_4$ . В одну пробирку добавьте несколько кристаллов  $MnSO_4$ . В две пробирки добавьте по 5 капель раствора  $KMnO_4$ . Сравните в обеих пробирках скорость исчезновения цвета раствора и определите роль  $MnSO_4$ .

### Опыт 3. Влияние на скорость реакции природы вещества.

В пробирку №1 налейте 2 мл  $CH_3COOH$ , №2 – 2 мл  $HCl$ . К ним добавьте металлический цинк. Определите интенсивность выделения водорода. Напишите уравнение реакции. Объясните причину разной скорости процесса.

## Биоорганическая химия

### Пространственное строение органических соединений

**Цель занятия:** Сформировать знания о единстве строения, конфигурации и конформации органических молекул как основы для понимания связи пространственного строения с биологической активностью. Научить студентов пользоваться моделями (шари и стержни) для формирования конфигурационных и конформационных изомеров органических молекул.

Сtereoизомеры – соединения с одинаковым строением, т. е. с одним и тем же порядком соединения атомов, но отличающиеся расположением тех же атомов в пространстве. С позиции их относительной устойчивости стереоизомеры разделяют на конфигурационные и конформационные.

Конфигурационные изомеры обладают определенной конфигурационной устойчивостью, т. е. могут существовать и быть выделенными в индивидуальной форме. Каждый конфигурационный изомер имеет определенные физико-химические характеристики и свойства, отличные от других стереоизомеров.

Изображение химического строения с помощью структурных формул допустимо только для веществ, состоящих из молекул. Структурная формула показывает последовательность соединения атомов друг с другом в молекуле. Однако структурные формулы не отражают пространственного расположения атомов. Для этой цели используют пространственные модели молекул шаростержневые и масштабные модели Стюарта — Бриглеба рисунок 1.

Недостаток шаростержневых моделей состоит в том, что они не создают картину заполнения межъядерного пространства электронной плотностью

### **Полусферические модели:**

Полусферические модели точно передают соотношение длин связей, валентных углов и заполненность межъядерного пространства в молекулах. Однако, эта заполненность не всегда позволяет получить наглядное представление о взаимном расположении ядер атомов в молекуле.

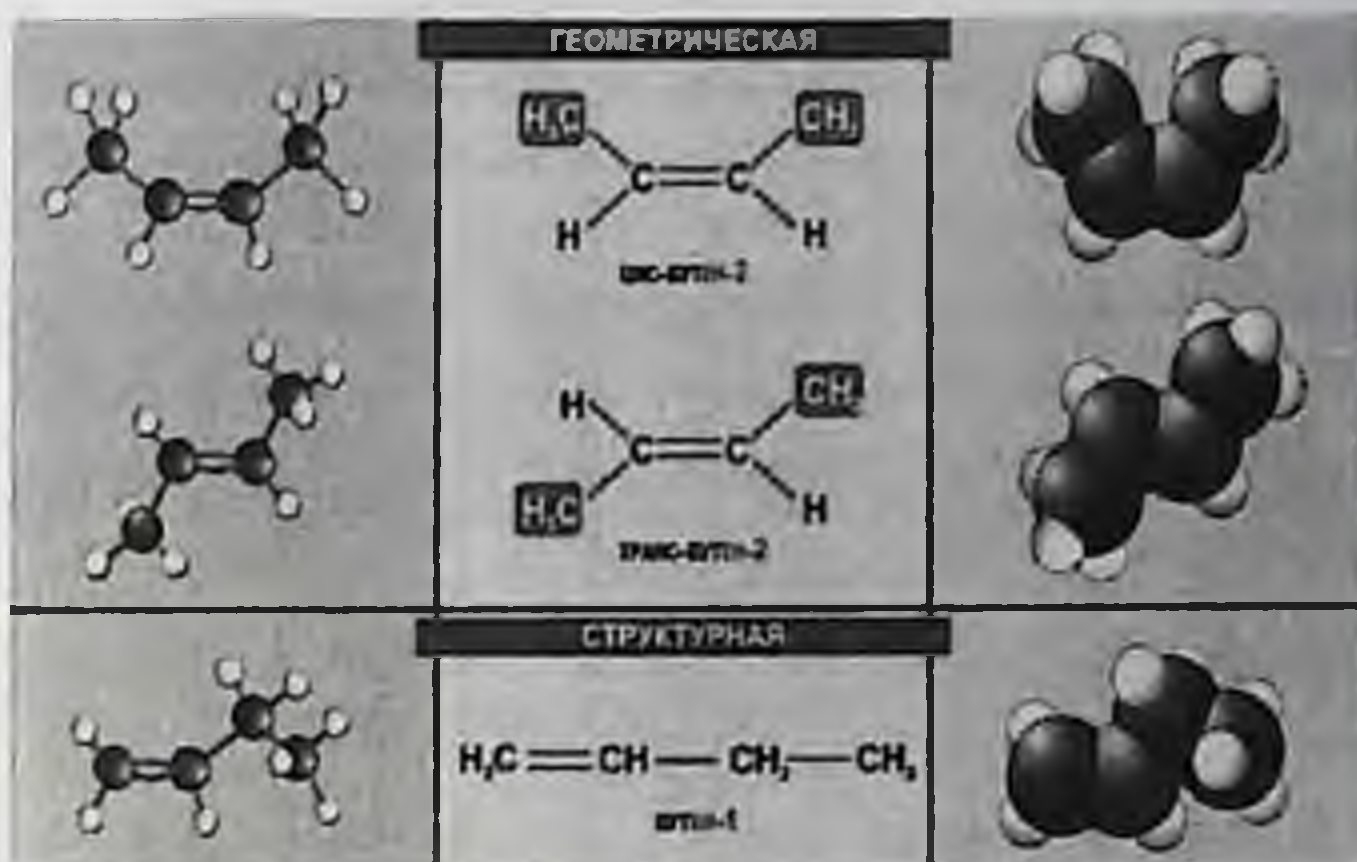


рисунок 11. Шаростержневые модели:

### Модели Дрейдинга:

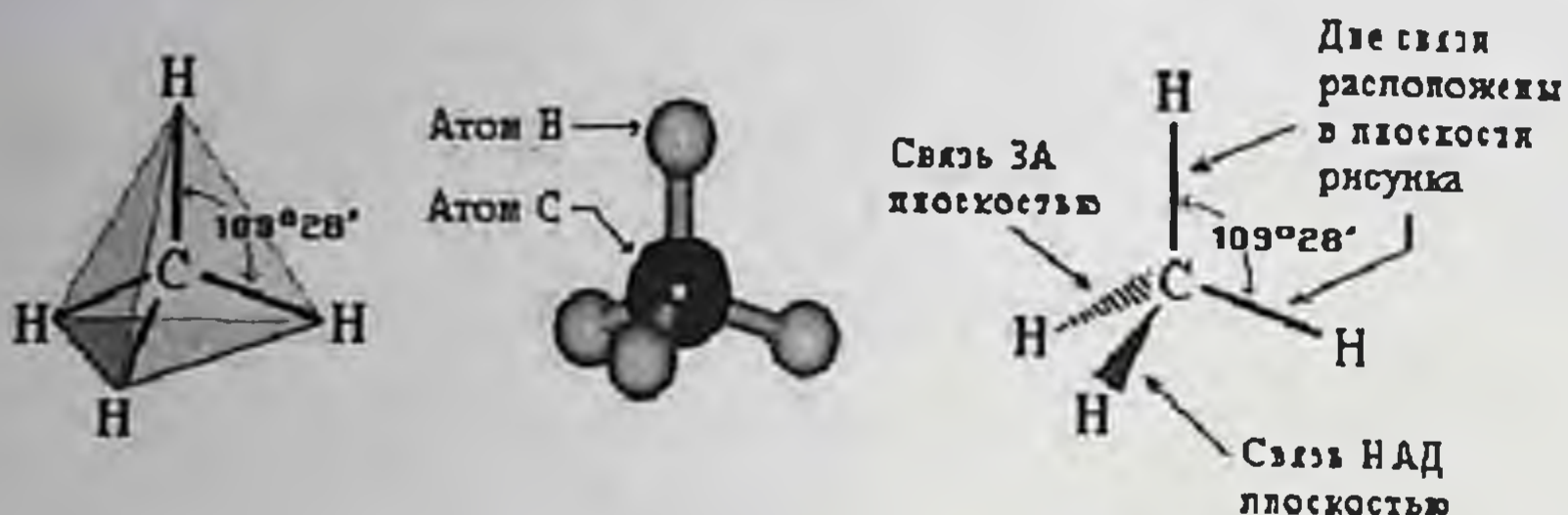
Модели Дрейдинга точно передают валентные углы и межъядерные расстояния. Ядра атомов в них обозначаются не шариками, а точками соединения стержней, расположенных по линии связи.



### Сtereoхимические формулы:

Трехмерные клиновидные проекции успешно применяют также для изображения молекул с двумя и более асимметрическими атомами углерода. Молекула изображается в виде заслоненной

конформации, при этом главная углеродная цепь располагается в плоскости чертежа. Для 2,3-дибромбутана трехмерные клиновидные проекции четырех стереоизомеров имеют вид:

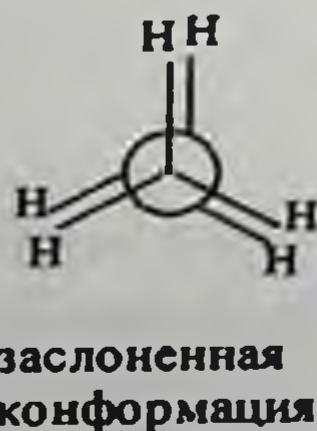
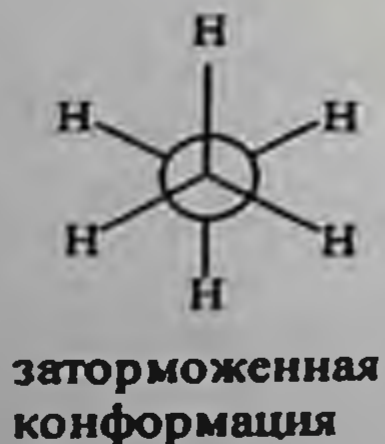


Конформационные стереоизомеры (конформации) возникают в результате вращения отдельных фрагментов молекул вокруг простых связей. Конформации существуют все вместе в виде множества поворотных форм молекулы с различным взаимным расположением атомов и групп в пространстве.

### Проекционные формулы Ньюмена:

Применяют для изображения двухуглеродных фрагментов молекул. Формулы Ньюмена строят, рассматривая изображение молекулы вдоль любой С—С-связи: ближний атом обозначают точкой, а удаленный — окружностью. Остальные связи изображают сплошными линиями под углом  $120^\circ$ . Проекционные формулы Ньюмена наглядно отражают двугранный угол между различными заместителями. 12

### Этан



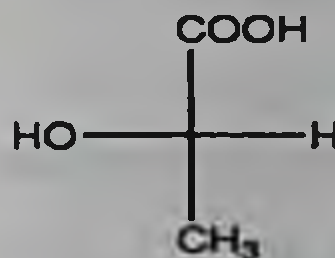
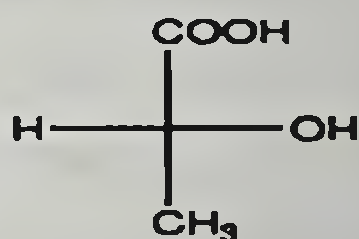
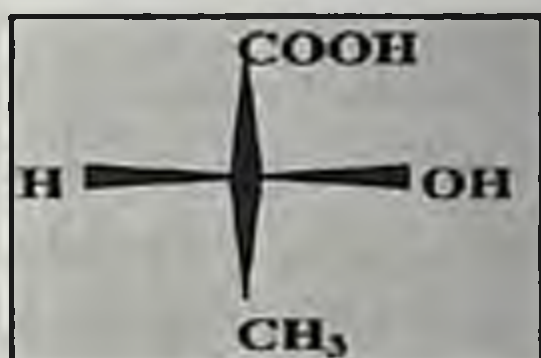
С точки зрения симметрии все стереоизомеры разделяют на энантиомеры и диастереомеры.

- Энантиомеры – стереоизомеры, молекулы которых относятся друг к другу как предмет и несовместимое зеркальное изображение.

- Диастереомеры – стереоизомеры, молекулы которых не относятся друг к другу как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение.

### Проекционные формулы Фишера:

ПРОЕКЦИОННЫЕ ФОРМУЛЫ ФИШЕРА



## ЛАБОРАТОРАЯ РАБОТА

### *Составление конфигурационных и конформационных стереоизомеров из шаростержневых моделей*

1. Изобразите на плоскости с помощью стереохимических формул конфигурации молекул метана, этана, пропана.

Соберите шаростержневые модели этих молекул.

2. Напишите проекционные формулы цис- и транс-изомеров бутена-2. Изготовьте шаростержневые модели этих изомеров.

3. Изготовьте шаростержневую модель молекулы бензола  $C_6H_6$ .

4. Напишите всевозможные конформации молекулы этана. Для изображения конформации используйте проекционные формулы Ньюмена.

Изготовьте шаростержневые модели молекулы этана в различных конформациях (заслоненной и заторможенной). Сравните расстояния между водородными атомами, стоящими у разных углеродных атомов, в той и другой конформации. Объясните предпочтительность заторможенной конформации.

5. Напишите всевозможные конформации молекулы 1,2-дихлор-этана. Изготовьте шаростержневые модели заслоненной и заторможенной конформаций молекулы 1,2-дихлор-этана. Сравните их устойчивость с молекулой этана в заслоненной конформации. Какие факторы влияют на устойчивость конформеров.

### *Реакционная способность углеводов*

**Цель занятия:** Сформировать знания о реакционной способности органических соединений как основу для понимания реакций, протекающих в организме.

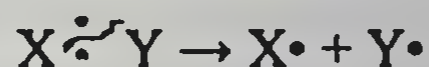
На основании знаний об электронном строении атома углерода и электронном влиянии заместителей и гетероатома предсказать реакционную способность углеводов.

Способность веществ вступать в химические реакции с большей или меньшей скоростью называется его реакционной способностью. При этом вещество, вступающее в химическую реакцию, называется *субстратом*, а добавляемое соединение – *реагентом*.

Механизм реакции в целом определяется способом разрыва ковалентной связи и характером образующихся промежуточных частиц на самой медленной скорости лимитирующей стадии химического процесса.

В молекулах органических соединений разрыв химических связей зависит от строения органических соединений и условий проведения реакций. По характеру разрыва ковалентной связи реагента различают следующие виды разрыва связи:

В результате *гомолитического* (радикального) разрыва ковалентной связи (гомолиз) каждый атом оставляет у себя по одному электрону и образуются свободные атомы или частицы с неспаренным электроном, т.е. свободные радикалы.



Гомолиз обычно протекает при облучении или высокой температуре, а также при проведении реакции в газовой фазе.

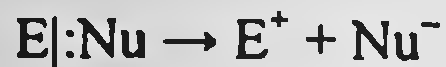
Образовавшиеся радикалы взаимодействуют со следующей молекулой и образуют новую молекулу и новый радикал.



Такой механизм реакции называется реакцией *радикального замещения* и обозначается ( $S_R$ ).

При *гетеролитическом* разрыве (ионном) ковалентной связи (гетеролиз) электронная пара остается у атома, у которого больше значение электроотрицательности. В ходе гетеролиза, образуются частицы с положительным и отрицательным зарядом, т.е. электрофильные и нуклеофильные частицы.





$E^+$  – электрофильная частица, имеющая незаполненный валентный уровень, часто заряжена положительно и за счет электронной пары партнера образует новую ковалентную связь;

$Nu^-$  – нуклеофильная частица, имеющая электронную пару, за счет которой образует новую ковалентную связь, часто заряжена отрицательно.

*Ионные или гетеролитические* реакции сопровождаются гетеролизом связи в субстрате.

В зависимости от природы атакующего реагента реакции могут быть электрофильными (E) и нуклеофильными (N).

*Электрофильные реагенты* – положительно заряженные ионы:  $H^+$ ,  $NO_2^+$ ,  $Bg^+$ ,  $AlCl_3$  ( $FeCl_3$ ),  $C sp^2$ ,  $H_3O^+$ ,  $R_3C^+$ ,  $R-C=O^+$  и др.

*Нуклеофильные реагенты* – отрицательно заряженные ионы:  $OH^-$ ,  $RO^-$ ,  $RS^-$ ,  $RCOO^-$ ,  $Hal^-$ ,  $CN^-$  и др.

Многие реакции, протекают по нуклеофильному механизму.

Типы органических реакций обозначаются символами. Символы, которыми обозначают реакции, происходят от английского: addition – прибавление, увеличение, обозначается (A); substitution – замещение (S); elimination – исключение (E).

Реакции нуклеофильного замещения обозначаются символом ( $S_N$ ), нуклеофильного присоединения - ( $A_N$ ).

Реакции, протекающие по механизму электрофильного замещения обозначаются символом ( $S_E$ ), электрофильного присоединения - ( $A_E$ ).

Некоторые реакции протекают под действием кванта лучей и при этом образуются свободные радикалы. Реакции, протекающие по механизму радикального замещения обозначаются символом ( $S_R$ ), радикального присоединения - ( $A_R$ ).

Имеются реакции, которые протекают с отщеплением воды из спирта или галогеноводорода от алкилгалогенидов. Такие реакции

называются реакцией элиминирования или отщепления и обозначаются (E).

Механизмы органических реакций изображены в таблице 5.

Таблица 5

### Механизмы органических реакций

Реакция	Радикальные	Нуклеофильные	Электрофильные
Замещения (S)	$S_R$	$S_N$	$S_E$
Присоединения (A)	$A_R$	$A_N$	$A_E$
Отщепления (E)	$E_R$	$E_N$	$E_E$

В зависимости от электронного строения атома углерода и природы химической связи углеводороды могут вступать в различные реакции.

Для насыщенных углеводородов (алканы, циклоалканы) — характерны реакции радикального замещения ( $S_R$ ), для ненасыщенных углеводородов, (алкены, алкадиены, алкины) характерны реакции электрофильного присоединения ( $A_E$ ), для ароматических углеводородов характерны реакции электрофильного замещения ( $S_E$ ).

Насыщенные углеводороды алифатического ряда (алканы) и алициклического ряда (циклоалканы) содержат неполярные C—C и C—H  $\sigma$ -связи. Они вступают только в реакции радикального замещения, в которых участвуют весьма реакционноспособные, обладающие высокой энергией частицы — радикалы. Эти реакции протекают при высокой температуре, или в присутствии катализаторов, или при помощи лучистой энергии.

### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

*Опыт 1: Определение предельности и непредельности углеводородов.*

**Выполнение работы:** Непредельные углеводороды проявляют высокую реакционную способность, поэтому для их выделения и количественного определения наряду с физическими используют химические методы. Наиболее широко в аналитической практике для количественного определения алкенов используется их реакция с галогенами (бромом).

Поместите в одну пробирку 2-3 капли вещества А, в другую 2-3 капли Б, добавьте в каждую пробирку по 3 капли бромной воды. Объясните наблюдаемые явления и напишите уравнение, соответствующей реакции.

**Опыт 2: Различия в окислении ароматического ядра и боковой цепи.** Поместите в одну пробирку 2-3- капли вещества В, в другую 2-3 капли вещества Г, добавьте в каждую пробирку по 2 капли 2н  $H_2SO_4$  и по 2 капли раствора  $KMnO_4$ . Встряхните содержимое пробирок. Определите, в какой пробирке находится бензол, а в какой – стирол. Напишите уравнение соответствующей реакции.

**Выполнение работы:** Опыт №1. В две пробирки налить 4-5 капель воды. Добавить 3-4 капли 2% раствора  $KMnO_4$  и 1-2 капли 10% раствора  $H_2SO_4$ . В первую пробирку налить 2-3 капли раствора А. Во вторую пробирку налить 2-3 капли раствора Б. Смесь растворов перемешать. По обесцвечиванию раствора  $KMnO_4$  определить в какой пробирке находится непредельное органическое соединение. Написать уравнение реакции.

Нитрование толуола В пробирку поместите 5 капель толуола\*, добавьте 10 капель нитрующей смеси\* и осторожно встряхивайте в течение 2–3 мин. Затем смесь вылейте в стакан с водой, отметьте запах.

Наблюдаемые изменения: \_\_\_\_\_

Напишите схему реакции нитрования толуола. Назовите продукты реакции. Вывод: \_\_\_\_\_

## Карбонильные соединения. альдегиды и кетоны

**Цель занятия:** Сформировать знания о химических свойствах карбонилсодержащих соединений для понимания их реакционной способности, обуславливающей протекание ряда реакций в биологических системах.

Соединения, содержащие в молекуле карбонильную группу  $>C=O$  называются *карбонильными* соединениями. В зависимости от характера связанных с карбонильной группой заместителей карбонильные соединения делятся на альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и их функциональные производные.

В молекулах *альдегидов* наряду с углеводородным радикалом карбонильная группа связана с атомом водорода  $R-CHO$ .

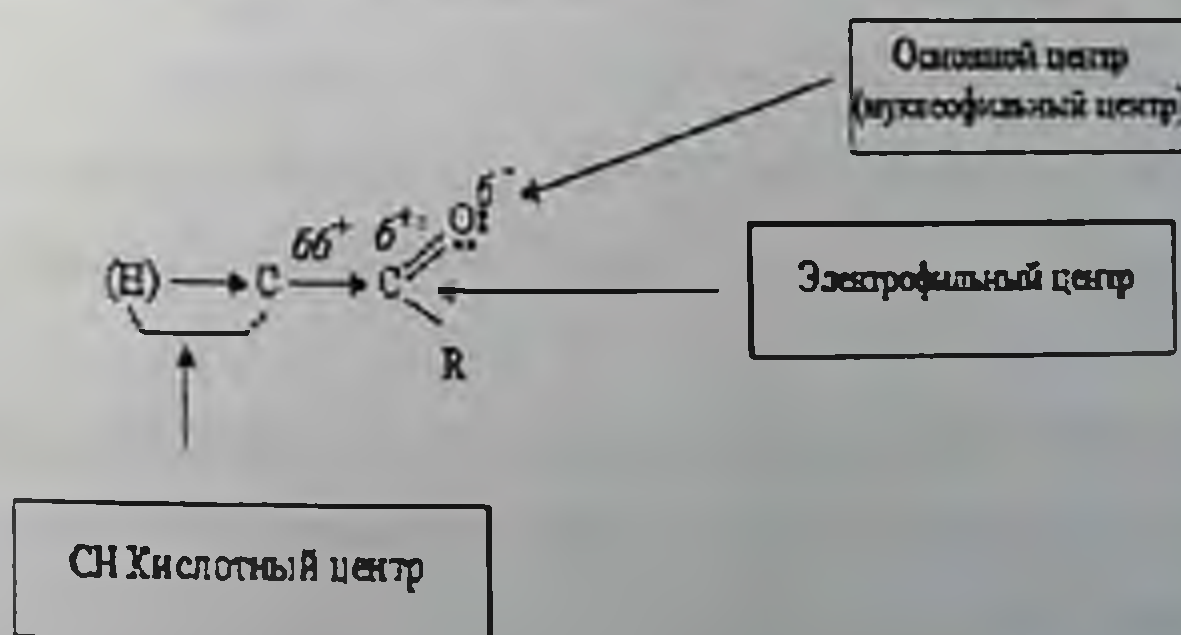
В *кетонах* карбонильная группа связана с двумя радикалами  $R-CO-R'$

Общая формула альдегидов и кетонов  $C_nH_{2n}O$ . Наличие в молекуле альдегидов и кетонов карбонильной группы определяет их физические и химические свойства.

В молекуле оксосоединений содержится полярная  $\pi$ -связь и основные химические реакции протекают в этой части молекулы. Для выявления механизма этих реакций необходимо рассмотреть электронное строение карбонильной группы. В молекуле альдегидов и кетонов содержится три реакционных центра:

Схема 3

### Распределение электронной плотности и реакционные центры в молекуле альдегидов и кетонов



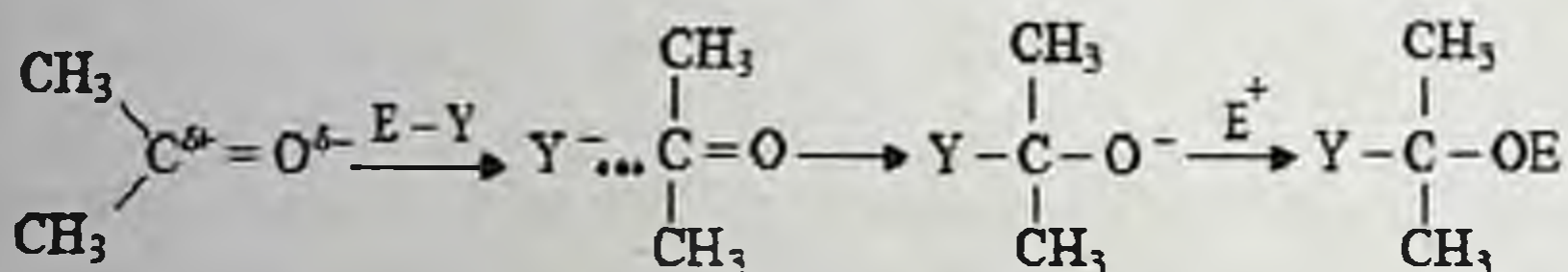
Чем больше частичный заряд (+) на атоме углерода этой группы, тем выше активность соединения.

### Химические свойства

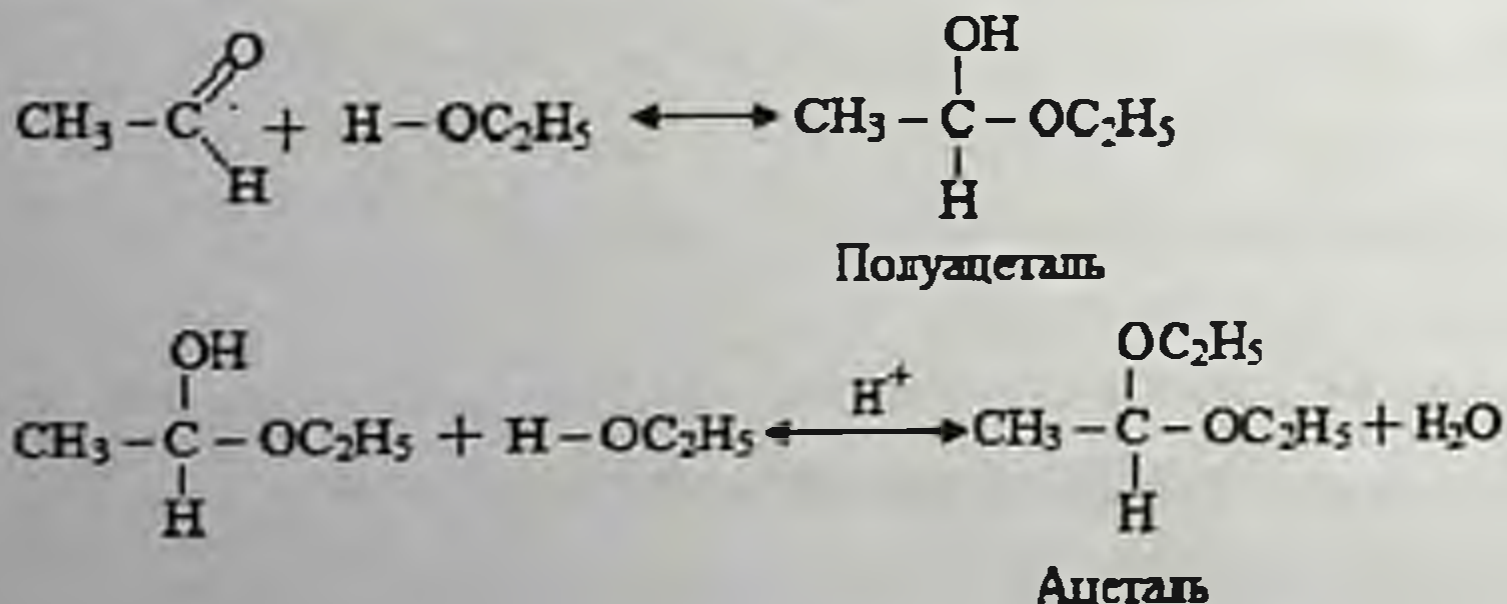
Альдегиды более реакционноспособны, чем кетоны.

Типичные реакции альдегидов и кетонов – реакции нуклеофильного присоединения ( $A_N$ ).

Реакции нуклеофильного присоединения протекают за счет разрыва  $\pi$ -связи карбонильной группы  $C=O$ . Процесс начинается с атаки нуклеофила по карбонильному атому углерода. Затем образующийся на первой стадии тетраэдрический интермедиат присоединяет протон и образуется продукт реакции.

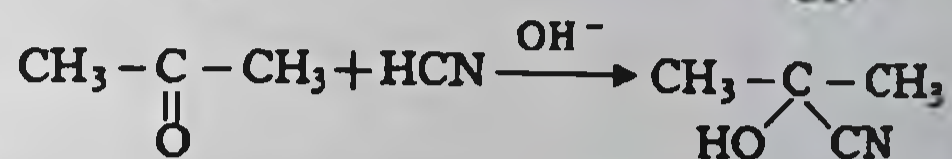
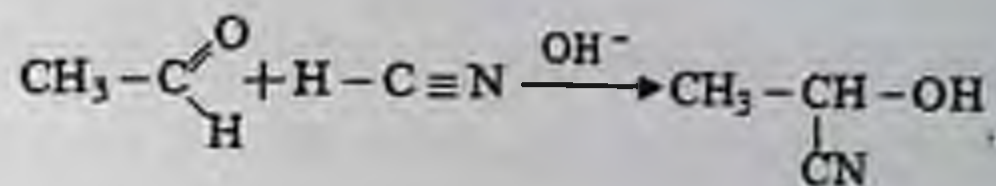


Альдегиды присоединяют спирты с образованием *полуацеталей*. При избытке спирта и в присутствии кислотного катализатора реакция идет дальше – до образования *ацеталей*.



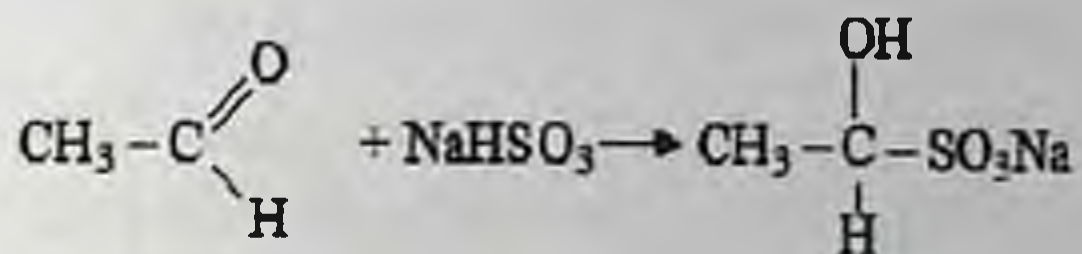
Реакции образования и гидролиза ацеталей играют важную роль в химии углеводов. Кетоны в аналогичных условиях кеталей не образуют.

Синильная кислота присоединяется к карбонильным соединениям в условиях основного катализа с образованием циангидринов ( $\alpha$ -гидроксинитрилов).

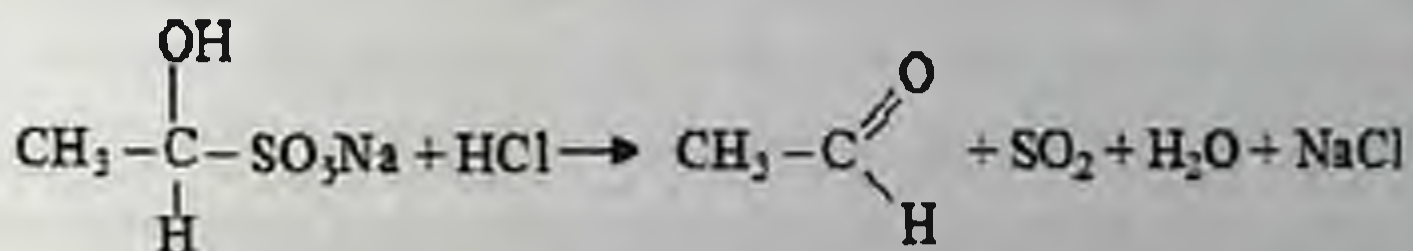


Реакция имеет препаративное значение и используется в синтезе  $\alpha$ -гидрокси- и  $\alpha$ -аминокислот.

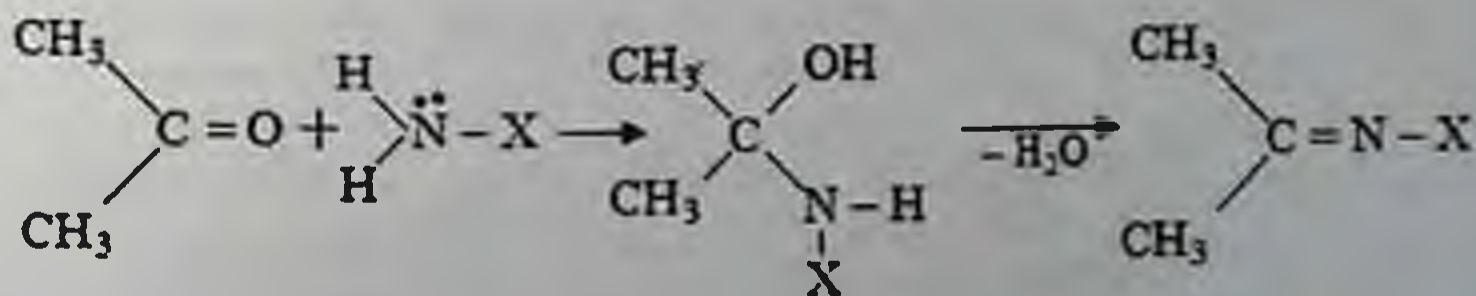
Альдегиды и метилкетоны присоединяют бисульфит натрия  $\text{NaHSO}_3$  с образованием бисульфитных производных.



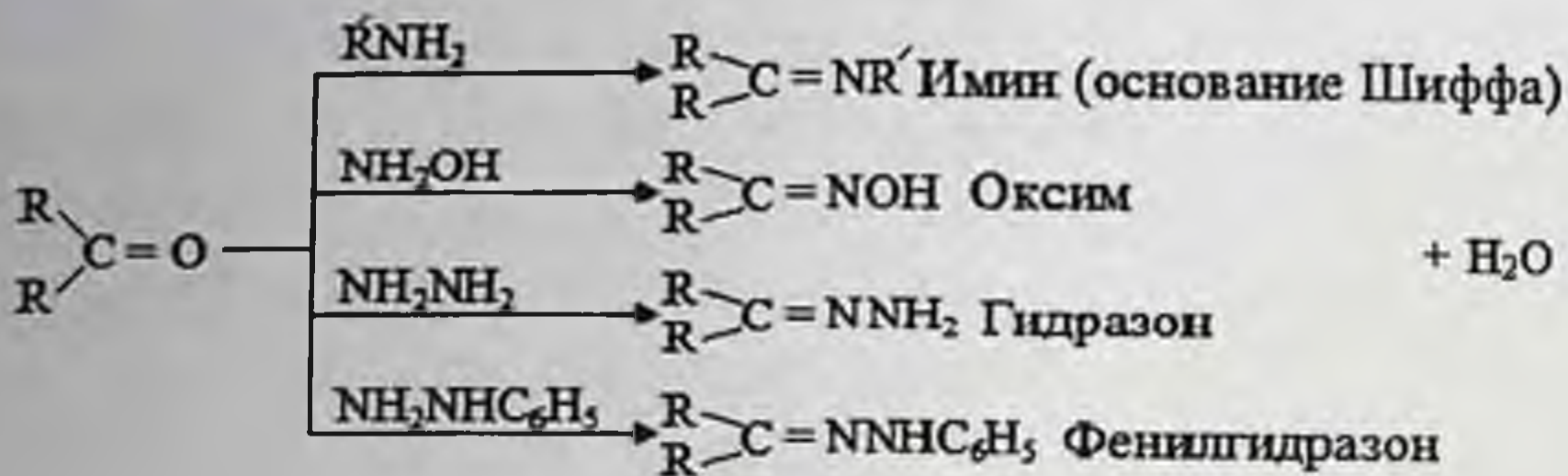
Бисульфитные производные карбонильных соединений – кристаллические вещества, не растворимые в избытке раствора бисульфита натрия. Реакция используется для выделения карбонильных соединений из смесей. Карбонильное соединение может быть легко регенерировано обработкой бисульфитного производного кислотой или щелочью.



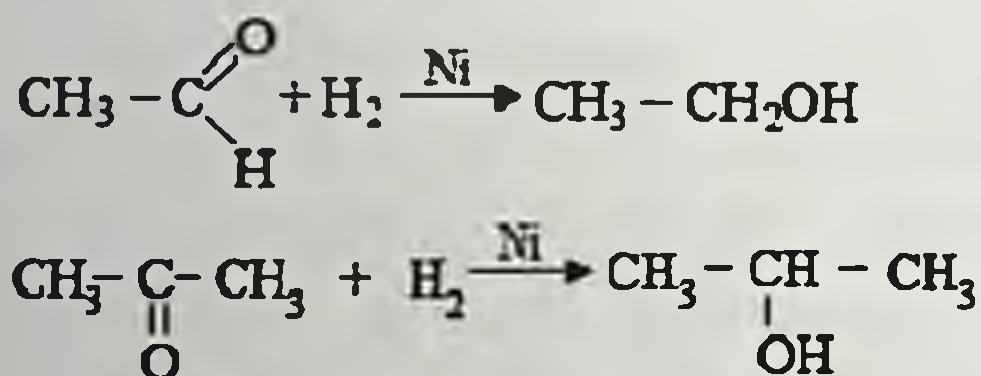
Реакции присоединения аминов и их производных протекают по общей схеме как процесс *присоединения-отщепления*. Образующийся на первой стадии продукт присоединения не устойчив и легко отщепляет воду.



Образующиеся производные используют для выделения и идентификации карбонильных соединений.

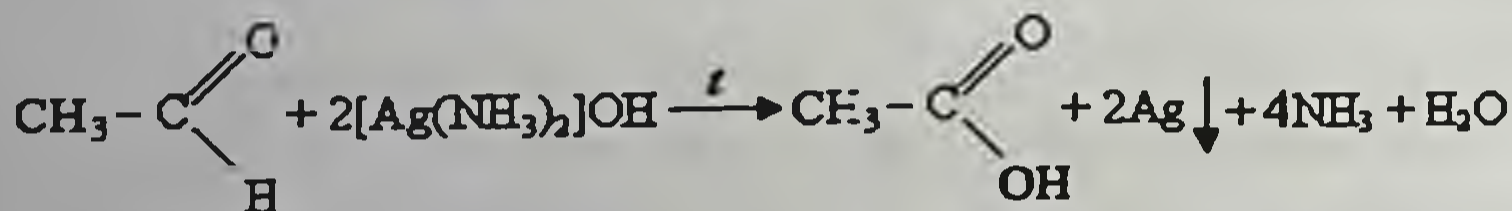


При гидрировании альдегидов образуются первичные спирты, при гидрировании кетонов образуются вторичные спирты.

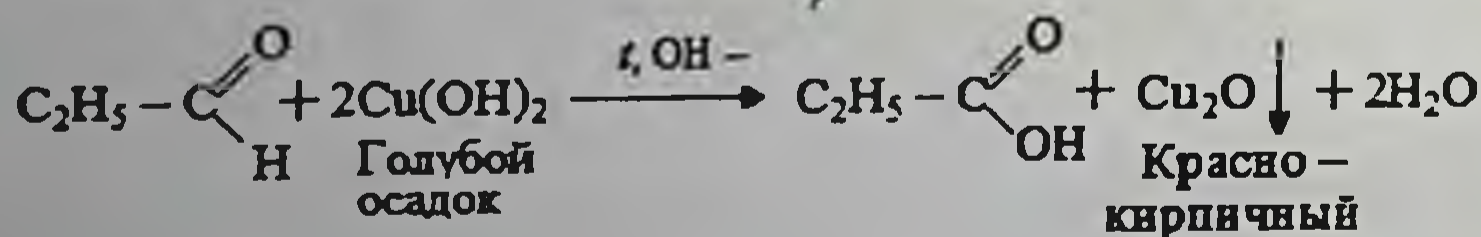


Реакции окисления альдегидов протекают с расщеплением связи C-H в альдегидной группе и связи C<sub>α</sub>-C в кетонах.

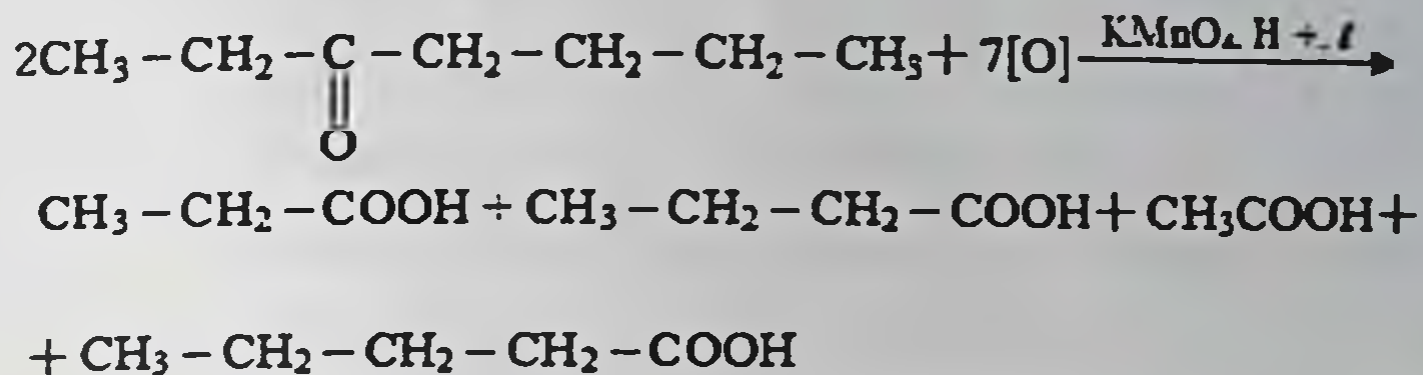
Альдегиды вступают в реакцию “серебряного зеркала”. Эта реакция является качественной реакцией на альдегиды.



При нагревании в щелочном растворе гидроксида меди (II) альдегиды окисляются, восстанавливая соединения меди (II) до Cu<sub>2</sub>O.

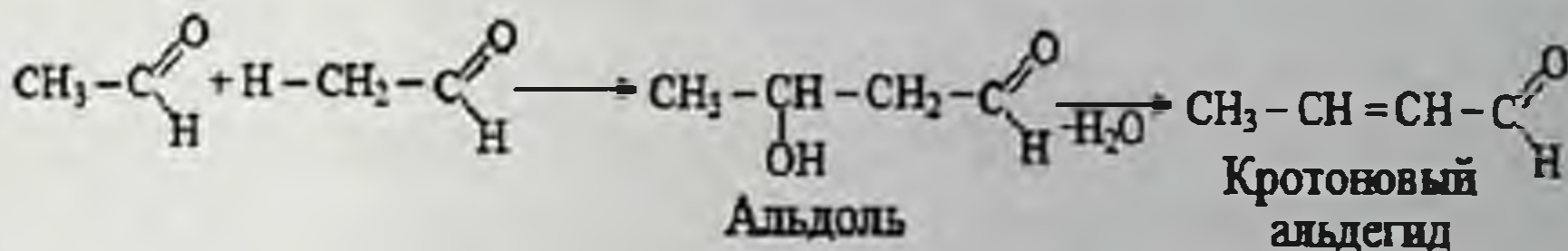


Кетоны окисляются в более жестких условиях, чем альдегиды. При этом происходит расщепление углеродной цепи перед и после карбонильной группы с образованием смесей кислот.



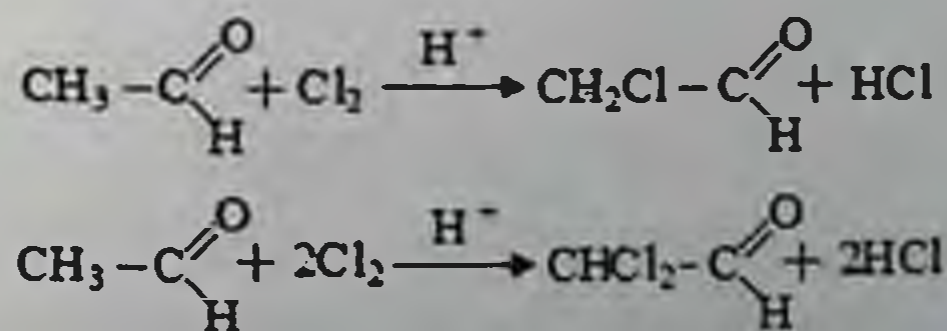
Альдегиды, за счет  $\text{C}_\alpha\text{-H}$  кислотного центра, подвергаются реакции конденсации.

Реакции конденсации альдегидов и кетонов проходят в присутствии каталитических количеств кислот или щелочей.



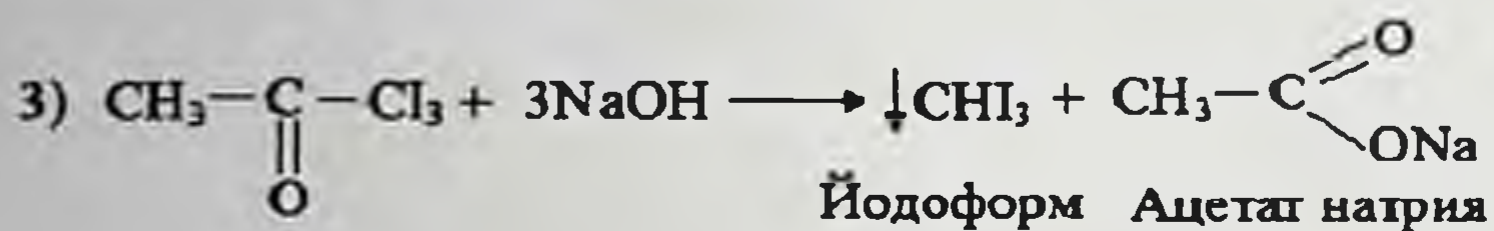
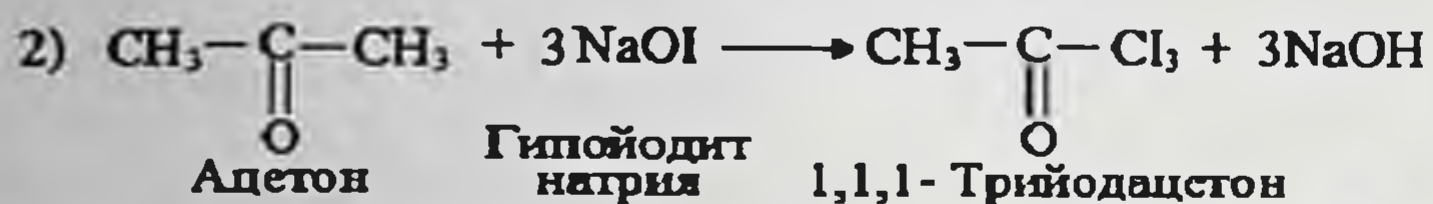
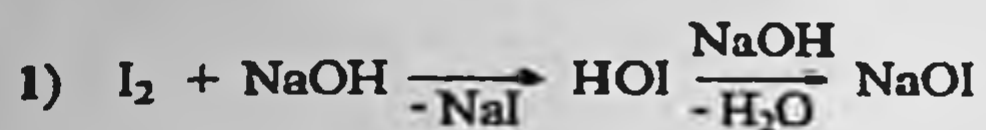
В организме реакции альдольной конденсации протекают в присутствии тиоэфиров карбоновых кислот – производных кофермента А. Например, лимонная кислота в организме образуется в результате конденсации щавелевоуксусной кислоты и ацетилкофермента А.

Реакции бромирования, хлорирования, йодирования альдегидов катализируются как кислотами, так и основаниями, и протекают за счет расщепления связи  $\text{C-H}$ .





За счет С-Н кислотности альдегидов и кетонов осуществляется галоформная реакция. Эта реакция имеет очень важное значение в клиническом анализе. При сахарном диабете в моче больного увеличивается количество ацетона. С помощью галоформной реакции определяется содержание сахара в моче.



Образовавшийся йодоформ применяется в медицине в качестве антисептического средства.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

**Опыт № 1: Качественное изучение реакционной способности альдегидов и кетонов.** Поместите в каждую из 2-х пробирок по 5 капель 10% раствора NaOH и H<sub>2</sub>O. Добавьте по 2-3 капли 2% раствора CuSO<sub>4</sub>. К выпавшему осадку Cu(OH)<sub>2</sub> в 1-ю пробирку добавьте 3 капли вещества А (формалин). Во вторую – 3 капли вещества Б (ацетон). Пробирки осторожно нагрейте до кипения. Укажите, в какой пробирке находится формалин, а в какой пробирке ацетон. Напишите уравнения реакций.

**Опыт № 1: Открытие ацетона в биообъектах.** Поместите в каждую из двух пробирок по 2 капли раствора I<sub>2</sub> в KI. Добавьте почти до обесцвечивания по каплям 10% раствор NaOH. К обесцвеченным растворам добавьте в 1-ю пробирку 2-3 капли вещества В (ацетон). А в другую 2-3 капли вещества Г. Нагрейте поочередно каждую пробирку. Объясните наблюдаемые явления. Укажите, в какой пробирке находится ацетон. Напишите уравнение реакции образования йодоформа с ацетоном.

### *Биологически важные карбоновые кислоты и их функциональные производные*

**Цель занятия:** Сформировать знания о закономерностях и особенностях в химическом поведении карбоновых кислот и их функциональных производных, являющихся участниками ряда биохимических процессов

*Карбоновыми кислотами* называются органические соединения, молекулы которых содержат одну или несколько карбоксильных групп –COOH, соединенных с углеводородным радикалом.

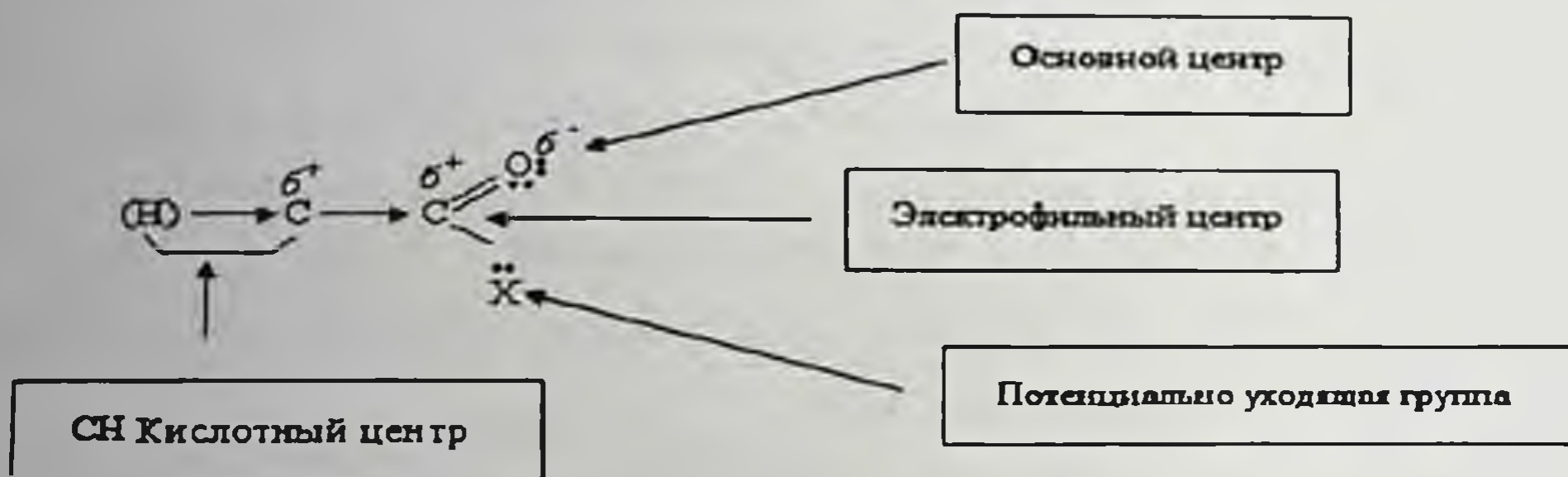
*Функциональными производными* карбоновых кислот называются соединения, образованные замещением гидроксильной группы карбоновых кислот на различные заместители. Важнейшими

функциональными производными карбоновых кислот являются сложные эфиры, тиоэфиры, амиды, гидразиды, галогенангидриды, ангидриды и другие. При гидролизе этих соединений образуются карбоновые кислоты.

Распределение электронной плотности в карбоновых кислотах с учетом передачи электронного влияния электронодефицитного атома углерода карбонильной группы по  $\sigma$ -связям представлена в схеме.

Схема

**Распределение электронной плотности и реакционные центры в молекулах карбоновых кислот**



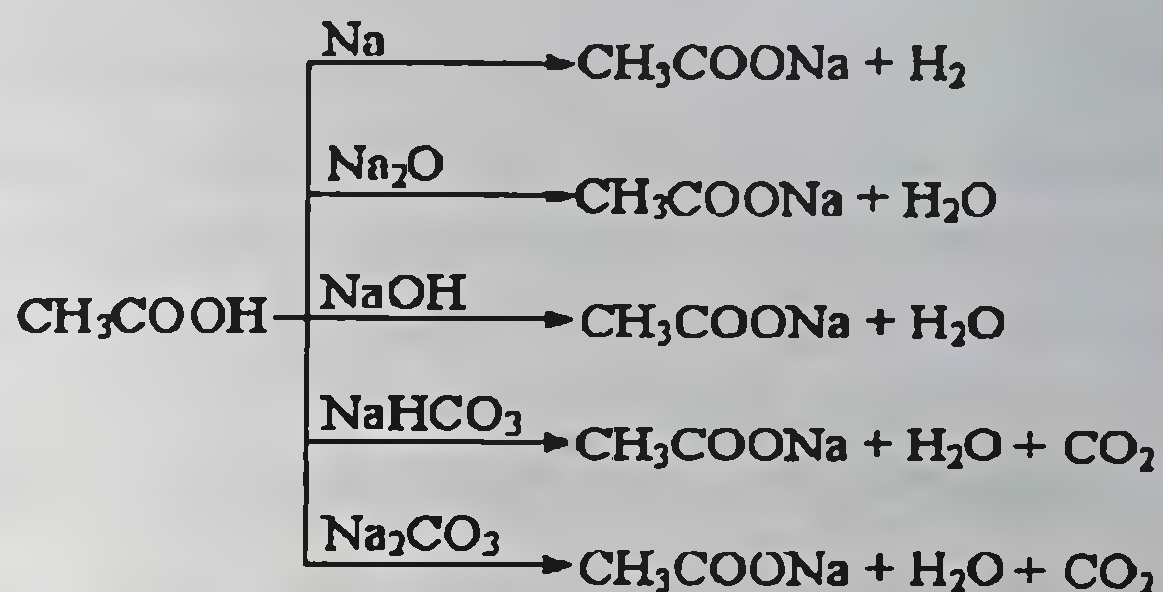
Все химические превращения карбоновых кислот протекают с расщеплением связей:

- O—H Связи гидроксильной группы;
- C—OH Связи карбоксильной группы;
- C<sub>α</sub>—H Связи.

### Реакции, протекающие с расщеплением O—H связи.

Карбоновые кислоты как неорганические кислоты взаимодействуют с металлами, оксидами металлов, основаниями, карбонатами, гидрокарбонатами и замещая водород O—H группы на металлы, образуют соли.

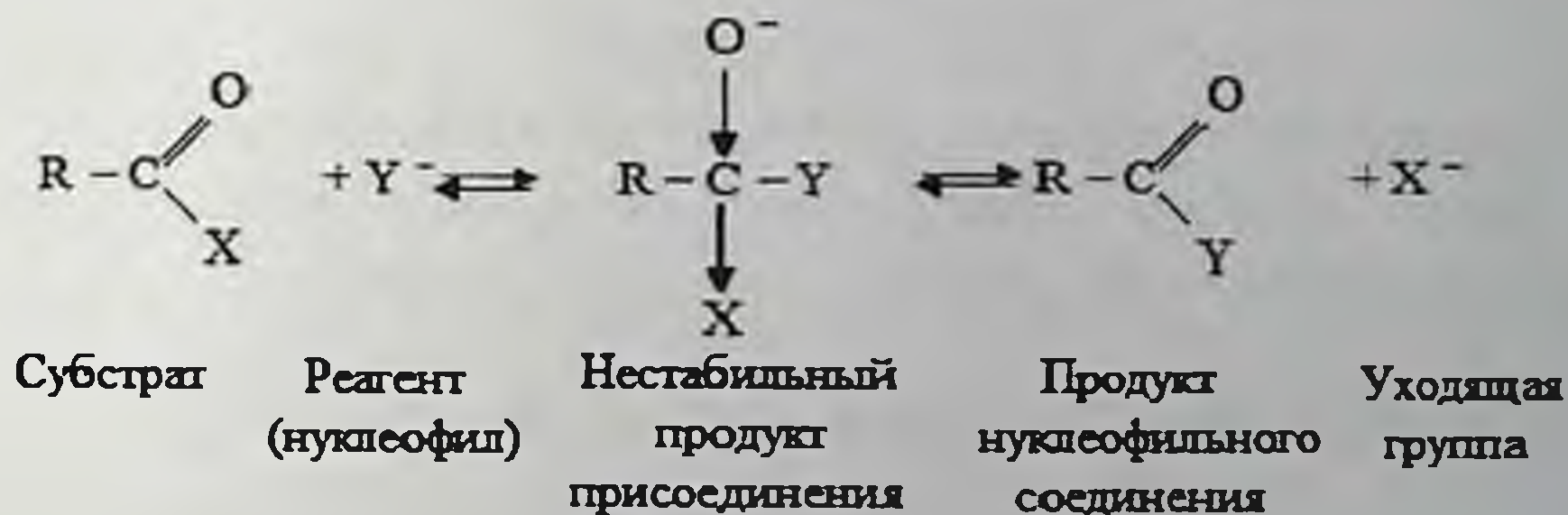
Соли карбоновых кислот легко гидролизуются и образуют щелочную среду.



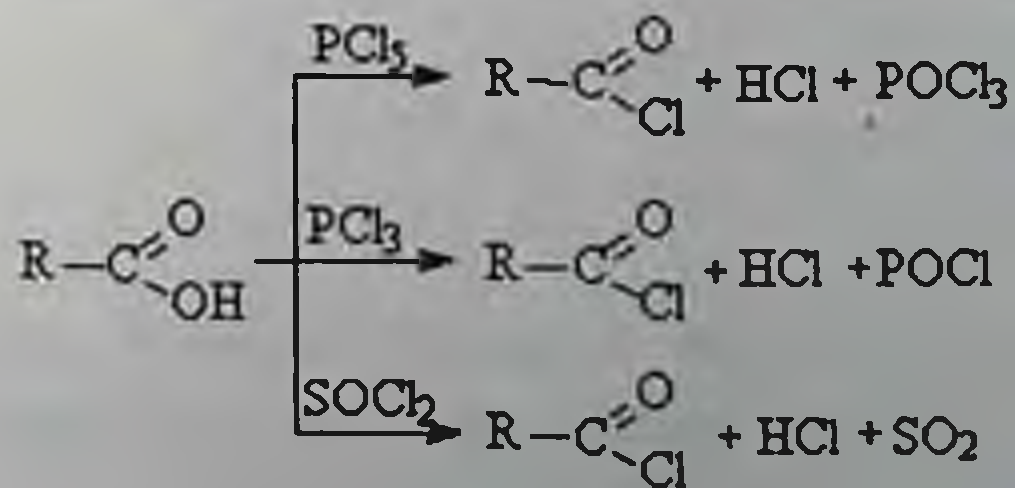
Реакции, протекающие с расщеплением С–ОН связи протекают по механизму *нуклеофильного замещения*  $S_N$ .

Механизм реакций  $S_N$  включает образование нестабильного продукта присоединения нуклеофила к атому углерода карбонильной группы.

За счет +I – эффекта отрицательно заряженного атома кислорода на атоме углерода в продукте присоединения возникает частичный отрицательный заряд  $\delta^-$ , что облегчает отщепление уходящей группы X.

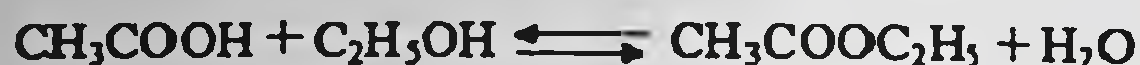


По механизму *нуклеофильного замещения* протекает реакция образования галогенангидридов карбоновых кислот, реакция образования сложных эфиров, сложных тиоэфиров, амидов.



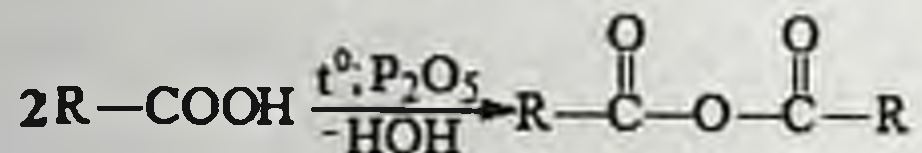
Галогенангидриды широко используются в органическом синтезе благодаря их высокой реакционной способности.

Реакция взаимодействия карбоновых кислот со спиртами с образованием сложного эфира называется реакцией *этерификации*.

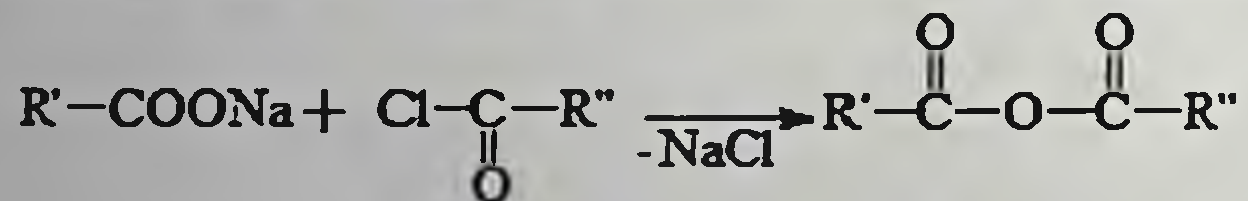


Реакция этерификации протекает только в присутствии катализатора (серной, хлороводородной кислот).

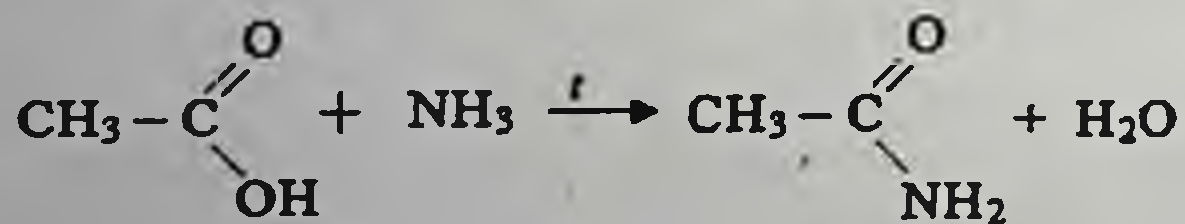
*Простые ангидриды* ( $\text{R}-\text{CO}-\text{OCOR}$ ) – содержат остатки одинаковых кислот. Для их получения реакцию проводят в присутствии водоотнимающих средств, например,  $\text{P}_2\text{O}_5$  (межмолекулярная дегидратация).



*Смешанные ангидриды* ( $\text{R}'-\text{CO}-\text{OCOR}''$ ) – содержат остатки различных кислот. Их получают при взаимодействии галогенангидрида одной кислоты с солью другой кислоты.

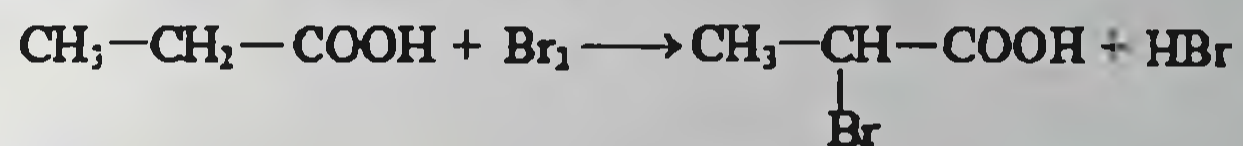
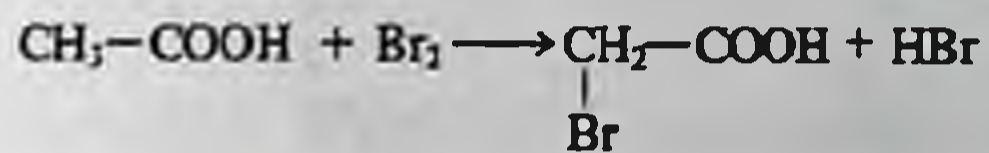


Карбоновые кислоты взаимодействуют с аммиаком и его производными по механизму *нуклеофильного замещения*. При этом образуются амиды кислот.



Реакции, протекающие с расщеплением связи  $\text{C}_\alpha-\text{H}$ . Под влиянием карбоксильной группы в молекуле карбоновых кислот

увеличивается подвижность атомов водорода, находящихся при атоме углерода, соседнем с карбоксильной группой т.е. в  $\alpha$ -положении. Поэтому они могут быть замещены на атомы галогенов.



## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

**Опыт №1: Диссоциация уксусной кислоты.** Налить в пробирку 5-6 капель  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , прибавить 5-6 капель  $\text{H}_2\text{O}$ , испытать реакцию раствора по универсальной индикаторной бумаге. Написать схему диссоциации.

**Опыт №2: Устойчивость  $\text{CH}_3\text{COOH}$  к окислителям.** К раствору  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , полученному в опыте №1 добавить 5-6 капель раствора  $\text{KMnO}_4$  и 2 капли  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , перемешать. Сделать выводы из опыта об отношении  $\text{CH}_3\text{COOH}$  к окислителям.

**Опыт № 3: Открытие уксусной кислоты.** Поместить в пробирку 3 капли  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 3 капли  $\text{H}_2\text{O}$ , прибавить 5-6 капель 10% раствора  $\text{NaOH}$  до полной нейтрализации  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Добавить 5-6 капель 10% раствора  $\text{FeCl}_3$ . Появляется желто-красное окрашивание ацетата железа. Подогреть раствор до кипения, выделяется красно-бурый осадок гидроксиацетата железа(III). Раствор над осадком становится бесцветным. Напишите уравнение реакции. Напишите структурную формулу гидроксиацетата железа (III).

### *Гетерофункциональные соединения алифатического ряда, участвующие в процессах метаболизма*

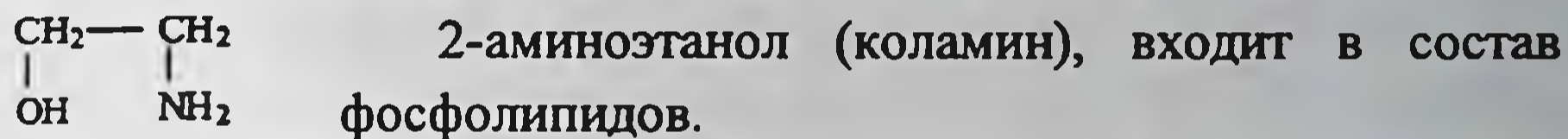
**Цель занятия.** Дать понятие о реакционной способности гетерофункциональных соединений алифатического и ароматического ряда, которые участвуют во многих метаболических превращениях в организме, а также показать строение и свойства основных представителей лекарственных препаратов, относящихся к этим соединениям.

Гетерофункциональные соединения содержат в молекуле две и более различных функциональных групп. Эти соединения являются биологически важными соединениями, участниками многих

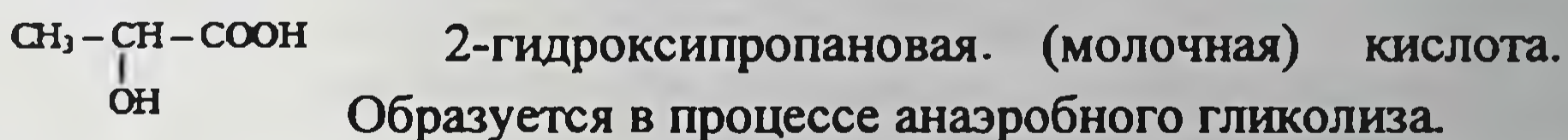
процессов, происходящих в живых организмах, а также лекарственными препаратами.

Среди гетерофункциональных соединений в природных объектах наиболее распространены:

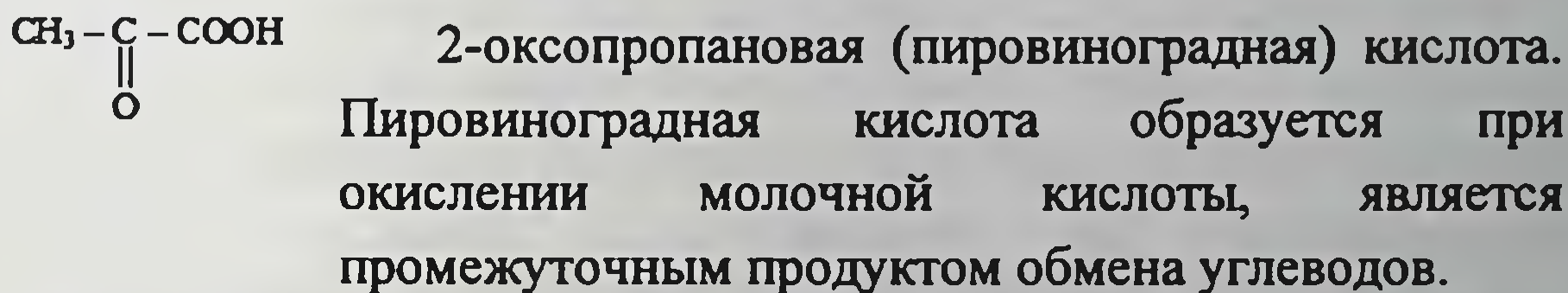
**Аминоспирты** содержат OH и NH<sub>2</sub> группы, например,



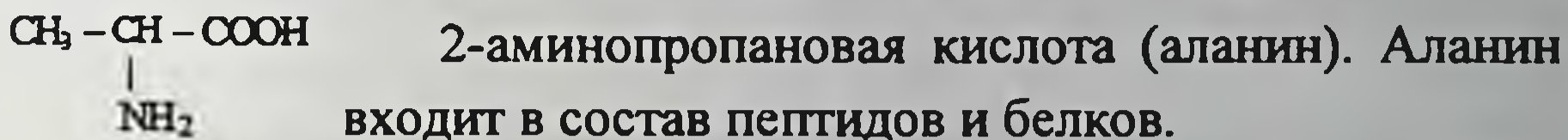
**Гидроксикислоты (оксикислоты)** содержат OH и COOH группы, например,



**Оксокислоты (кетокислоты)** содержат C=O и COOH группы, например



**Аминокислоты** содержат NH<sub>2</sub> и COOH группы. Например,



Соединения, содержащие разные две и более функциональные группы называются *полигетерофункциональными*.

Гетерофункциональные соединения вступают в химические реакции, присущие монофункциональным соединениям, т.е. вступают в реакции по каждой функциональной группе.

В алифатическом ряду все приведенные функциональные группы обладают электроноакцепторным характером. Они сдвигая электронную плотность на себя, способствуют повышению реакционной способности каждой из функциональных групп. Кроме того, у гетерофункциональных соединений могут появляться специфические химические свойства. Например:



### Комплексы меди с α-аминоспиртами и α-аминокислотами



Аминоспирты проявляют химические свойства и аминов, и спиртов. Из-за электроноакцепторного действия ОН-группы основность аминоспиртов и нуклеофильность их атома азота ниже, чем у алифатических аминов.

Как амины аминоспирты взаимодействует с сильными кислотами и образует устойчивые соли. Проявляя свойства спиртов взаимодействуют с карбоновыми кислотами и образуют сложные эфиры.

Гидроксикислоты играют важную роль в биологических процессах и часто представляют собой действующее начало лекарственных средств. Эти функциональные группы могут быть присоединены к алифатической цепи (алифатические гидроксикислоты) или к ароматическому кольцу, в последнем случае используют иногда родовое название фенолоксикислоты

### Некоторые биогенные гидроксикарбоновые кислоты

Формула	Тривиальное название кислоты	Название солей и сложных эфиров
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	Молочная	Лактаты
$\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH} - \text{COOH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	Яблочная	Малаты
$\text{HOOC} - \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	Винная	Тартраты
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	Лимонная	Цитраты
	Салициловая	Салицилаты

Аминокислоты содержат в молекуле одновременно амино- и карбоксильную группы.

В зависимости от расположения гидроксигруппы или аминогруппы по отношению к карбоксильной группе различают  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, и т.д. гидроксикислоты и аминокислоты.

Так как в молекуле гидроксигруппы и аминокислот содержатся карбоксильная, амино- и гидроксильная группы они вступают в химические реакции, характерные для карбоновых кислот, спиртов и аминов.

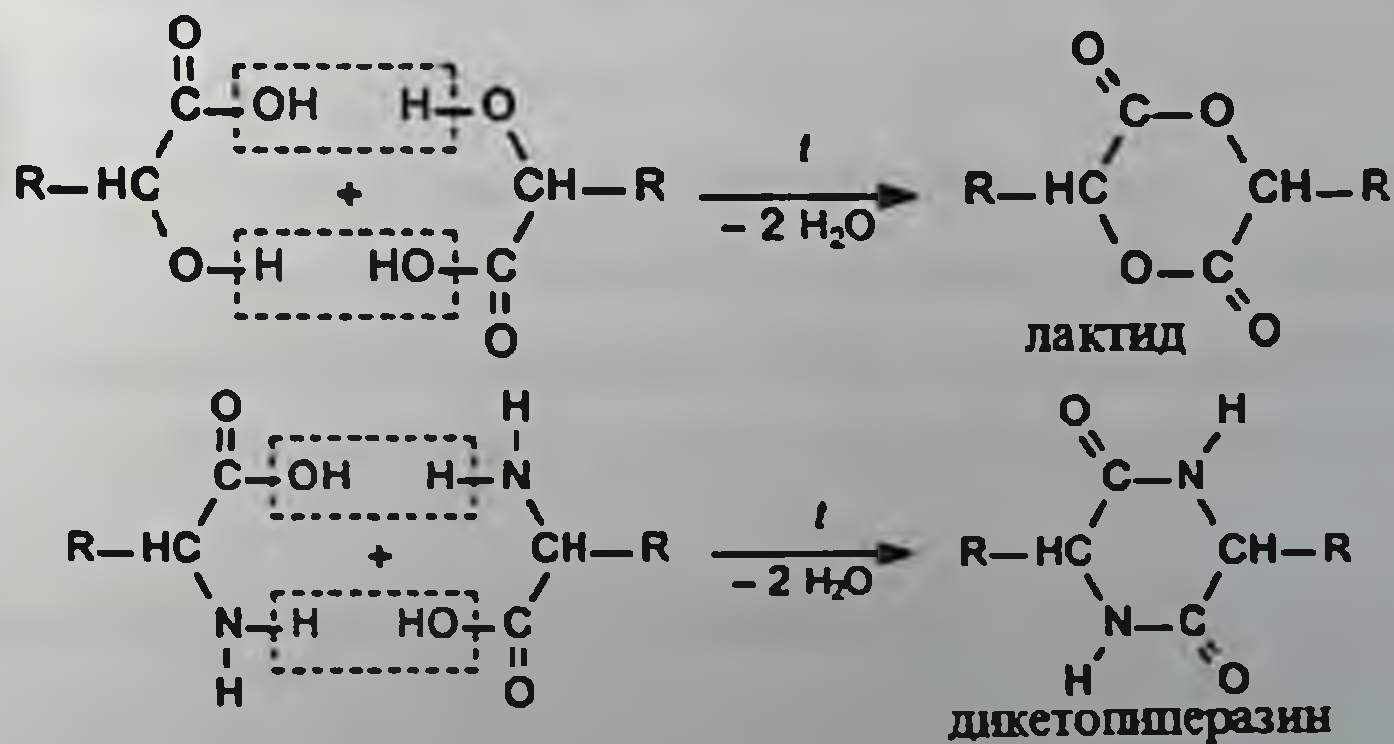
За счет карбонильной группы  $-\text{COOH}$  они образуют соли, галогенангидриды, сложные эфиры и т.д..

Благодаря наличию гидроксильной группы гидроксикислоты окисляются, взаимодействуют с галогенводородами, спиртами, карбоновыми кислотами.

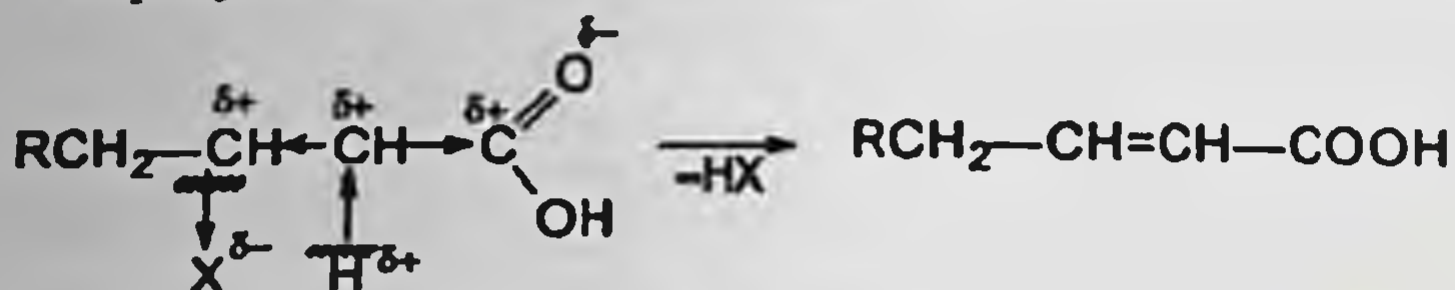
Аминокислоты за счет аминогруппы вступают в реакции алкилирования, ацилирования, дезаминирования, образуют соли и т.д..

Одновременное наличие разных функциональных групп в молекуле гидроксигруппы и аминокислот ведет к появлению специфических свойств, характерных для этих соединений.

При нагревании  $\alpha$ -гидроксигруппы и  $\alpha$ -аминокислоты претерпевают межмолекулярную дегидратацию. При этом образуются шестичленные кислородсодержащие гетероциклы – лактиды и азотсодержащие гетероциклы – дикетопиперазины.

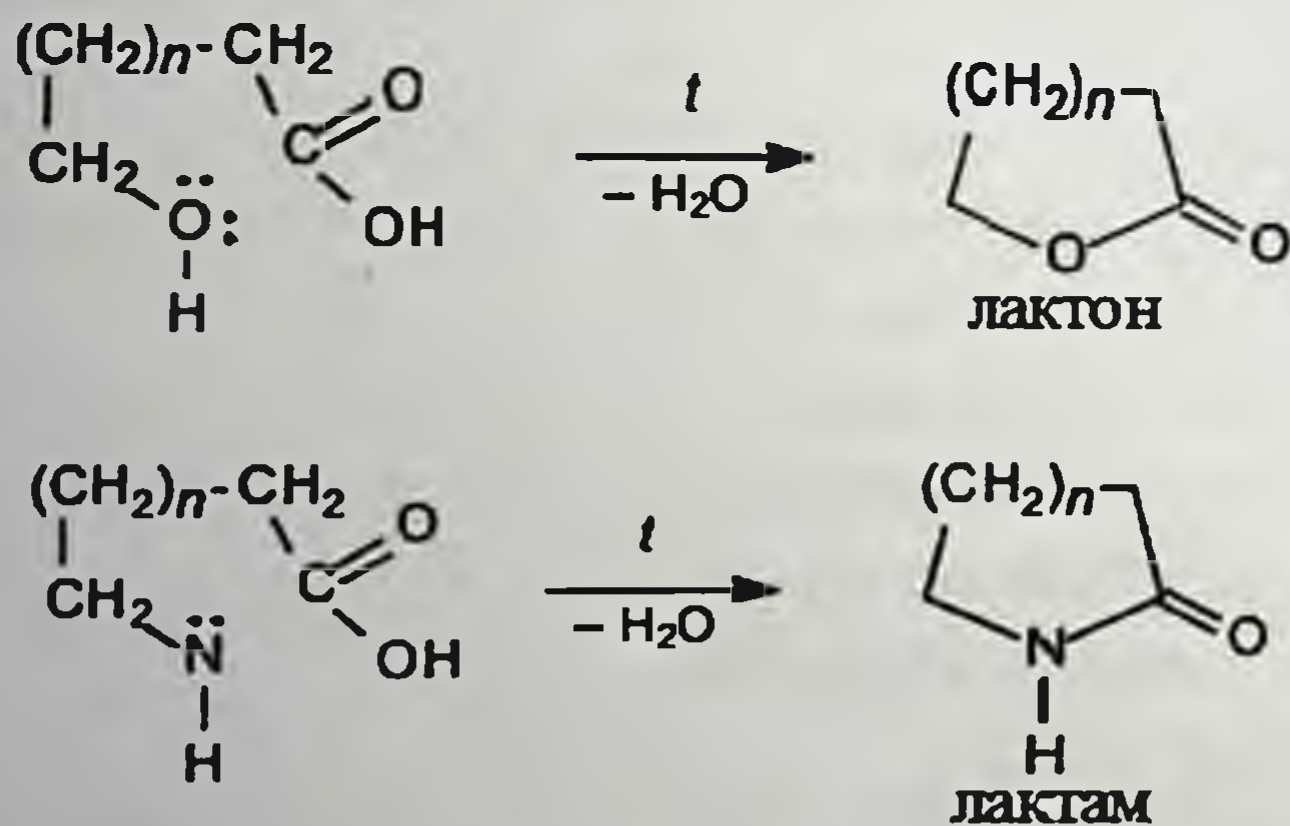


При нагревании  $\beta$ -гидрокси- и  $\beta$ -аминокислоты претерпевают внутримолекулярное элиминирование с выделением воды или аммиака и образуют  $\alpha$ -,  $\beta$ - ненасыщенные карбоновые кислоты.



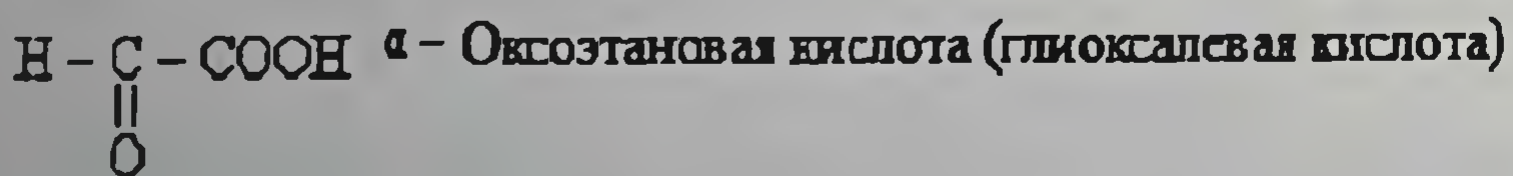
В молекуле  $\gamma$ -гидрокси и  $\gamma$ -аминокислот функциональные группы находятся в более удаленном расположении, вследствие этого при нагревании они претерпевают внутримолекулярную дегидратацию. При нагревании из  $\gamma$ -гидрокси кислот образуются внутренние циклические лактоны, из  $\gamma$ -аминокислот – внутренние циклические амиды – лактамы.

Ряд  $\gamma$ -окси- и  $\gamma$ -аминокислот проявляют высокую биологическую активность в *in vivo* условиях и их применяют в качестве лекарственных препаратов.



Соединения, в составе которых содержится и карбонильная и карбоксильная группа называются оксокислотами.

Оксокислоты в зависимости от природы функциональных групп подразделяются на *альдегидокислоты* и *кетонкислоты*.



### Некоторые биогенные оксокарбоновые кислоты

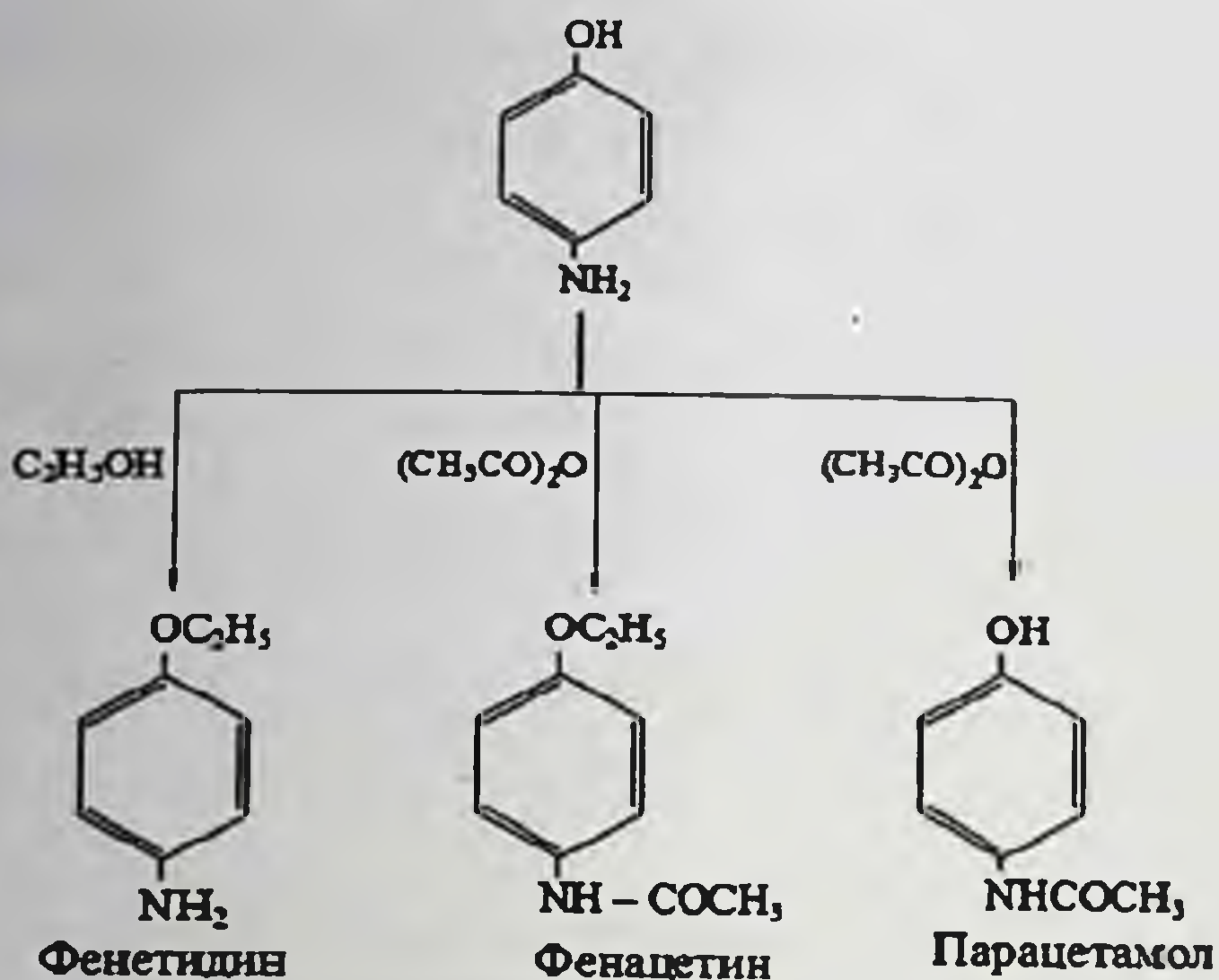
Формула	Название кислоты	Название солей и сложных эфиров
$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{COOH}$	Пировиноградная кислота	<i>Пируваты</i>
$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	Ацетоуксусная кислота	<i>Ацетоацетаты</i>
$\text{HOOC} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	Щавелевоуксусная кислота	<i>Оксалоацетаты</i>
$\text{HOOC} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	$\alpha$ -Оксоглутаровая кислота	<i><math>\alpha</math>-Оксоглутараты</i>

Структурную основу многочисленных лекарственных препаратов составляет бензольное ядро. Гетерофункциональные производные бензола, такие как аминофенол, аминобензойная кислота, салициловая кислота и их производные в медицинской практике широко применяются в качестве лекарственных препаратов.

*Аминофенол* – это гетероциклическое соединение ароматического ряда, содержащее в молекуле амино- и гидроксильную группы.

Среди изомеров наиболее важное значение имеет пара-изомер, так как его производные широко применяются в медицинской практике в качестве лекарственных препаратов.

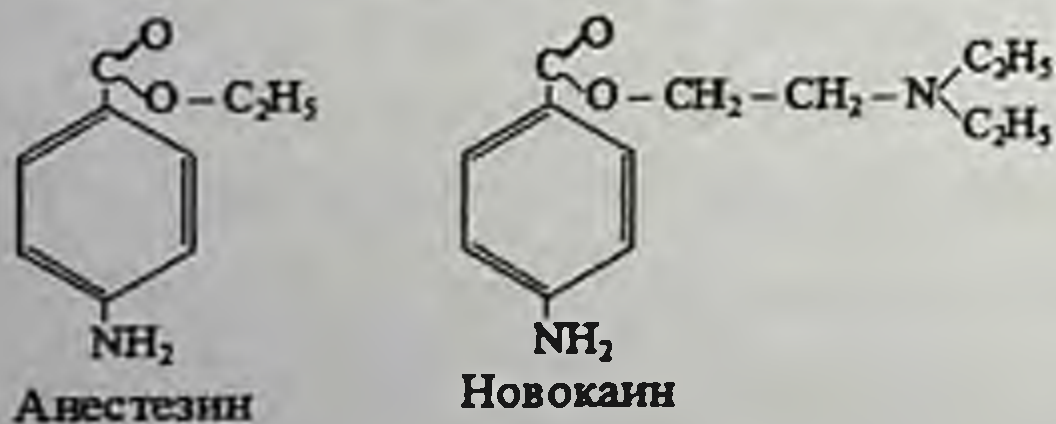
В молекуле *p*-аминофенола гидроксильная группа благодаря положительному мезомерному эффекту (+M) проявляет слабо кислотные свойства. Аминогруппа проявляет основные свойства. Поэтому *p*-аминофенол является амфотерным соединением.



В молекуле аминокислоты содержится амино- и карбоксильная группы. Среди изомеров важное значение имеет *p*-аминобензойная кислота.



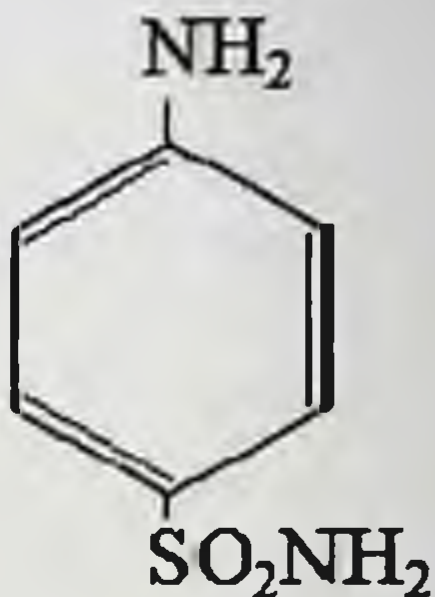
В медицине широко используется этиловый эфир ПАБК – анестезин и  $\beta$ -диэтиламиноэтиловый эфир ПАБК – новокаин.



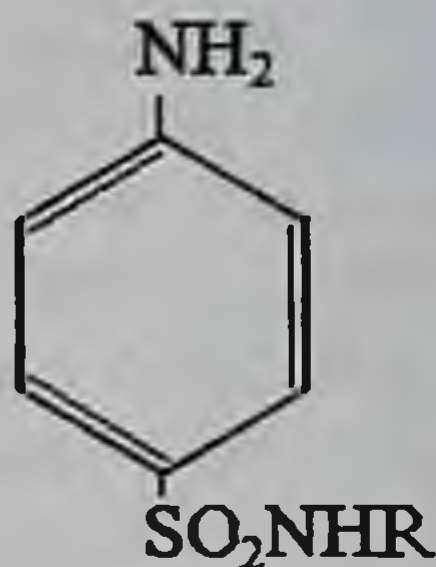
*p*-Аминобензойная кислота участвует в синтезе фолиевой кислоты и является фактором роста микроорганизмов. При недостатке или отсутствии *p*-аминобензойной кислоты микроорганизмы погибают.

В молекуле сульфаниловой кислоты или п-аминобензолсульфо- кислоты имеется аминогруппа, проявляющая основные свойства и сульфогруппа, проявляющая кислотные свойства.

Амид сульфаниловой кислоты (сульфаниламид) широко применяется в медицинской практике под названием стрептоцид.



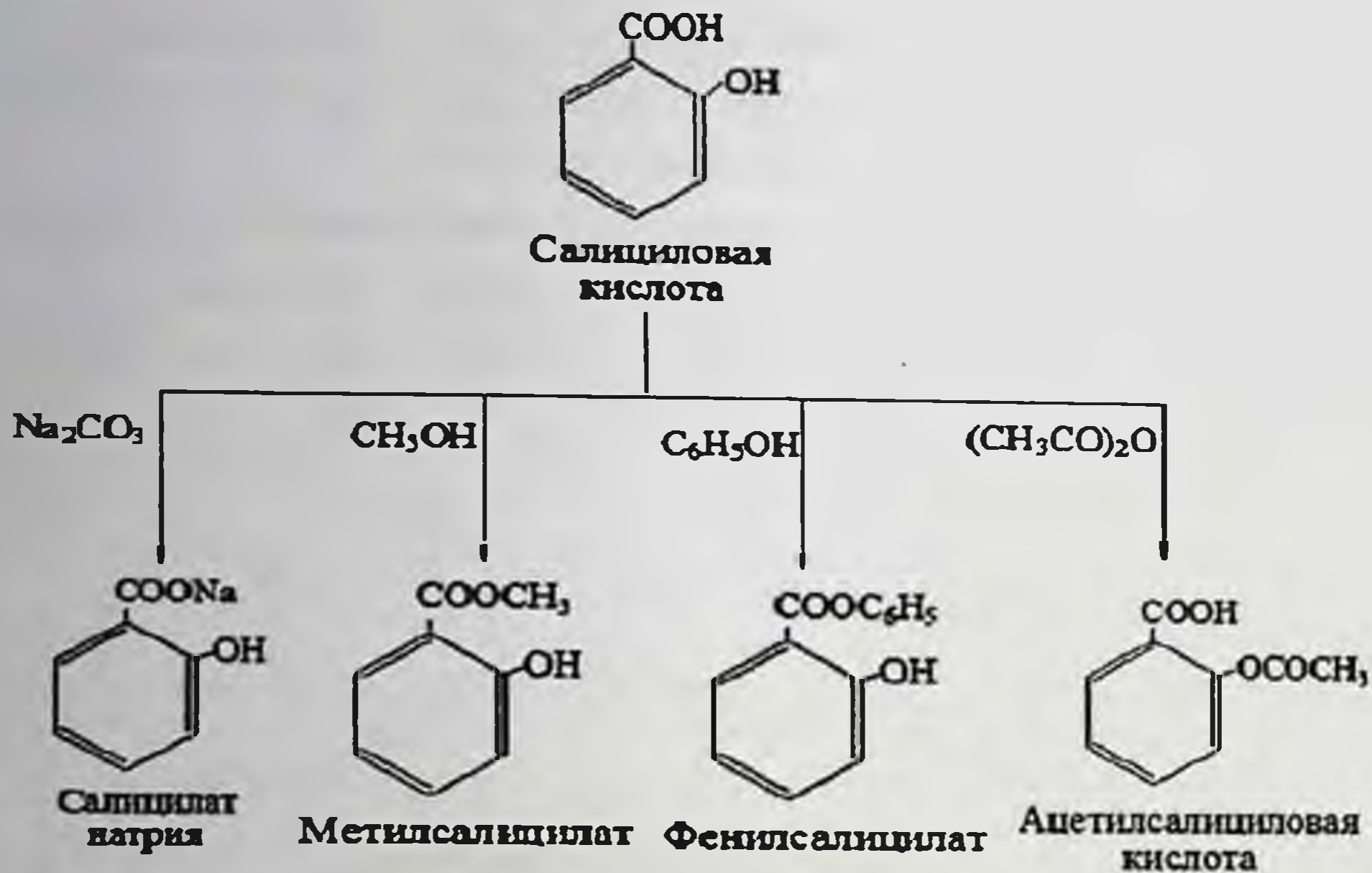
Сульфаниламид  
стрептоцид



Замещенный  
сульфаниламид

Стрептоцид является родоначальником группы лекарственных веществ, называемых сульфаниламидными препаратами и обладающими антибактериальной активностью.

*Оксибензойные кислоты* (гидроксибензойные кислоты) также являются гетерофункциональными производными бензола и содержат гидроксильную и карбоксильную группы. Орто-гидроксибензойная кислота (1-карбоксил, 2-оксибензол) называется салициловой кислотой. Салициловая кислота способна образовывать производные по каждой функциональной группе.



Практическое значение имеют салицилат натрия, сложные эфиры по карбоксильной группе-метилсалицилат, фенилсалицилат(салол), а также гидроксильной группе- ацетилсалициловая кислота(аспирин)

Большое значение в медицине имеет производное салициловой кислоты – пара-аминосалициловая кислота (ПАСК). Его получают взаимодействием мета- аминофенола с диоксидом углерода.

ПАСК широко применяется в медицине как противотуберкулезное средство.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

**Опыт 1:** Доказать наличие 2-х карбоксильных групп в винной кислоте. В пробирку поместить 1 каплю 15% винной кислоты, 2 капли 2% раствора КОН, встряхнуть. Выделяется белый осадок гидротартрата калия. Быстроту выделения осадка можно ускорить охлаждением пробирки и натиранием внутренней стенки пробирки стеклянной палочкой. Добавить к осадку 4-5 капель раствора КОН. Осадок растворяется т.к. образуется растворимая в воде соль – гидротартрат калия. Раствор сохраните для следующего опыта. Напишите схемы образования гидротартрата и тартрата калия.

**Опыт 2:** Доказать наличие гидроксильных групп в винной кислоте. Поместите в каждую из 2-х пробирок по 2 капли 2% раствора  $\text{CuSO}_4$  и 10% раствора  $\text{NaOH}$ . Выпадает голубой осадок  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Добавить в первую пробирку 2-3 капли раствора вещества А, в другую 2-3 капли вещества Б. Что будет происходить с осадком  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ? Объясните наблюдаемые явления. Нагрейте жидкости в обеих пробирках до кипения. Будут ли происходить внешние изменения в пробирках или нет? Объясните наблюдаемые явления. В каком из данных опытов образовался реактив Феллинга, используемый для обнаружения глюкозы в моче? Напишите уравнения протекающих реакций.

**Опыт 1.** Различия в качественных реакциях ПАСКа и аспирина. Поместите в одну пробирку несколько кристалликов вещества А, в другую, несколько кристалликов вещества Б. Добавьте в каждую пробирку 5-6 капель воды, до растворения, кристаллов. Внести в каждую пробирку по 1 капле 0,1 М раствора  $\text{FeCl}_3$ . Объясните наблюдаемые явления. Установите, в какой пробирке находится ПАСК, в какой аспирин? Объясните наблюдаемые явления. Напишите уравнение реакции.



## Физиологически активные гетероциклические соединения

**Цель занятия.** Расширить круг знаний о строении и химических свойствах гетероциклических соединений, содержащих один или несколько гетероатомов, которые обладают биологической активностью и широко применяются в синтезе лекарственных препаратов.

Циклические органические соединения, в состав цикла которых, помимо атомов углерода, входят один или несколько атомов других элементов (гетероатомов N, O, S) называются *гетероциклическими соединениями*.

Биологическая активность гетероциклических соединений определяется природой гетероатома, взаимным влиянием атомов в молекуле и т.д.

В медицине, фармацевтике широко распространены пяти- и шестичленные азотсодержащие гетероциклические соединения.

Пиррол, фуран и тиофен – главные представители пятичленных гетероциклических соединений.



Пиррол

Фуран

Тиофен

Наибольшее распространение в растительном и животном мире имеют производные пиррола, являющиеся структурными фрагментами гема и хлорофиллов, пигментов желчи, ряда антибиотиков и алкалоидов.

Ароматический секстет  $\pi$ -электронов в этих молекулах образуется за счет  $\pi$ -электронов атомов углерода и неподеленных электронов гетероатомов, находящихся на негибридизированных  $p_z$ -орбиталях.

Пиррол, фуран и тиофен относятся к  $\pi$ -избыточным гетероциклам, так как в них число электронов, образующих ароматическую систему, превышает общее число атомов в цикле (соотношение равно 6:5).

В приведенных пятичленных гетероциклах  $\pi$ -избыточными являются все атомы углерода. Общая  $\pi$ -избыточность пиррола, фурана и тиофена составляет соответственно -0,280, -0,30 и -0,292.

Поскольку пиррол, фуран и тиофен имеют сходное электронное строение, в их химическом поведении имеется много общего.

Химические превращения гетероциклов можно классифицировать следующим образом:

- кислотно-основные превращения с участием гетероатома;
- реакции присоединения;
- реакции замещения;
- реакции расширения цикла;
- реакции замены гетероатома.

Основу химии пиррола, тиофена и фурана определяет способность этих соединений с легкостью вступать в реакции электрофильного замещения, преимущественно по  $\alpha$ -положению. Электрофильное замещение по  $\beta$ -положению протекает менее легко и обычно в том случае, если  $\alpha$ -положения заняты заместителями.

Относительная активность пятичленных гетероагентов в реакциях  $S_E$  снижается в ряду:

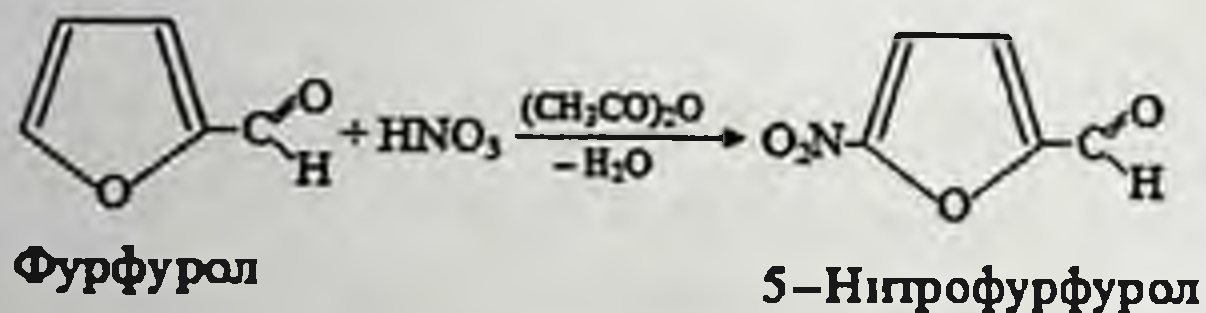
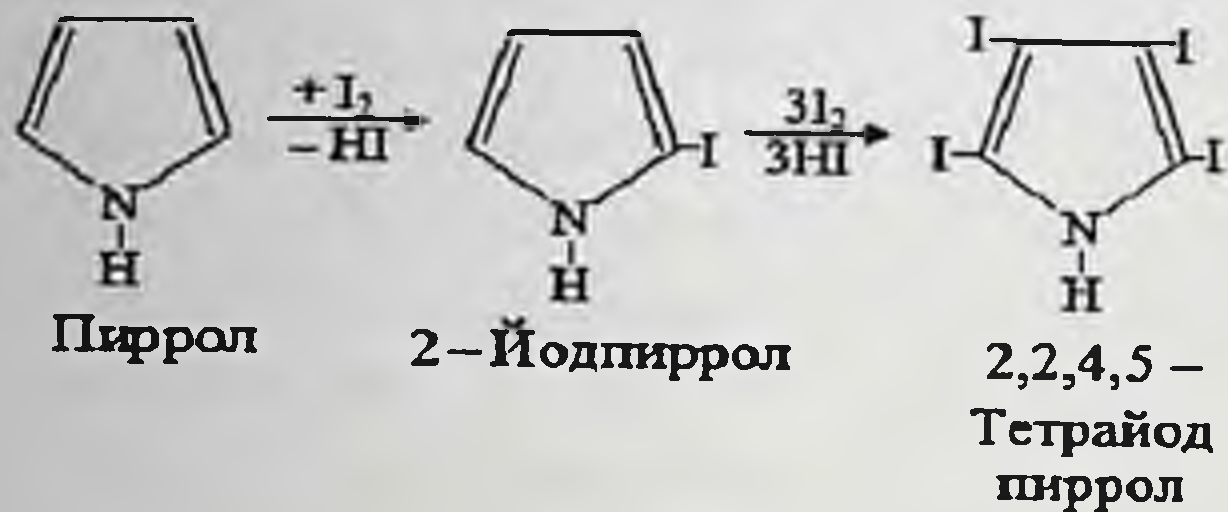


### **Реакции электрофильного замещения.**

Как  $\pi$ -избыточные соединения, эти гетероциклы легко вступают в реакции с электрофильными реагентами. В реакциях электрофильного замещения пиррол, фуран и тиофен значительно активнее бензола и пиридина. В незамещенных гетероциклах электрофильная атака осуществляется преимущественно по атому С-

2 (α-положение), так как в промежуточно образующемся катионе (σ-комплексе) резонансная стабилизация эффективнее, чем в катионе при атаке β-положения.

При галогенировании пиррола, например йодировании в начале образуется 2-йодпиррол, затем 2,3,4,5-тетрайодпиррол (йодол).



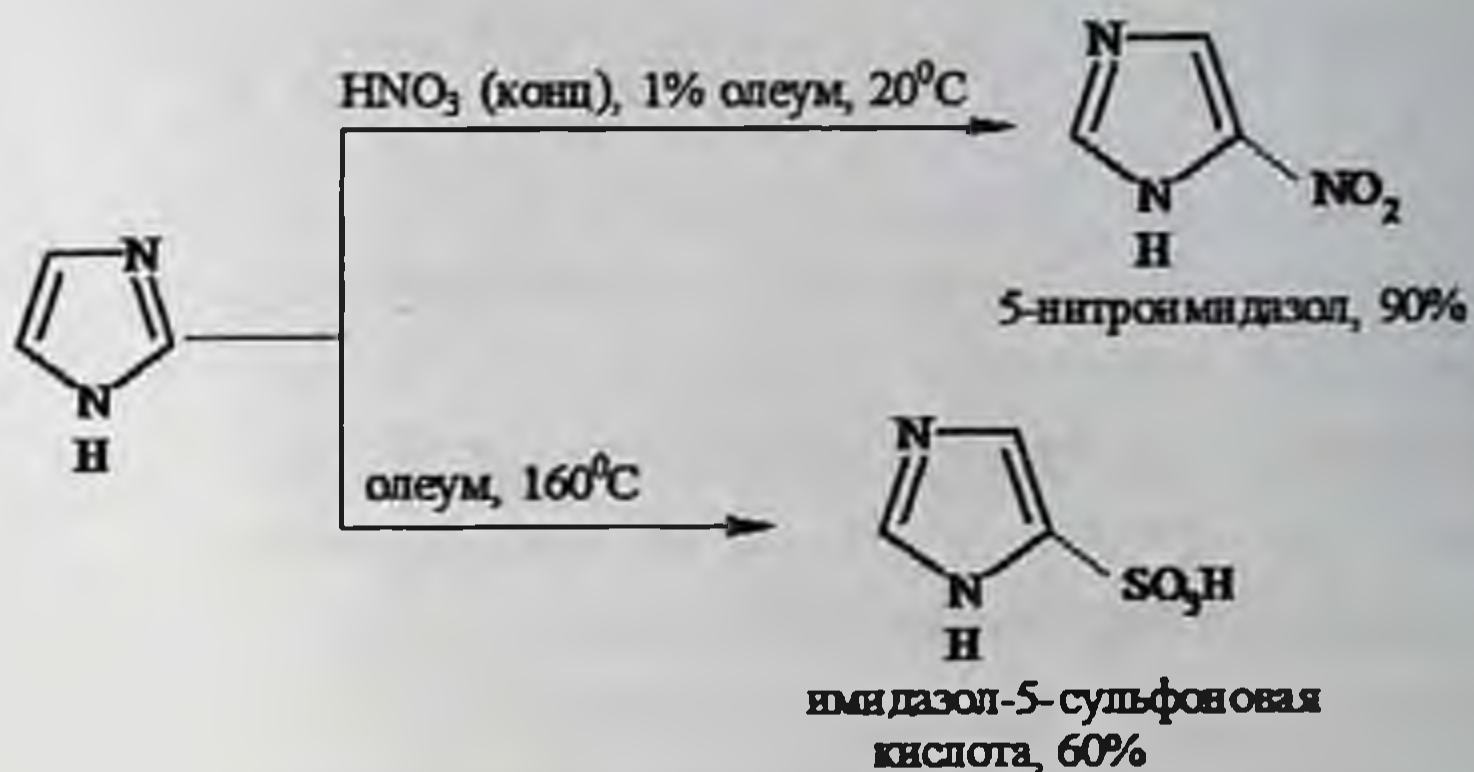
### Пятичленные гетероциклы с двумя и больше гетероатомами.

При присутствии нескольких гетероатомов в пятичленном цикле с сопряженными двойными связями электронная плотность в кольце распределена неравномерно, это отображается на химических свойствах этих соединений.

Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами более стабильны; для них характерна меньшая активность в реакциях электрофильного замещения сравнительно с пятичленными гетероциклами и одним гетероатомом.

Имидазол.

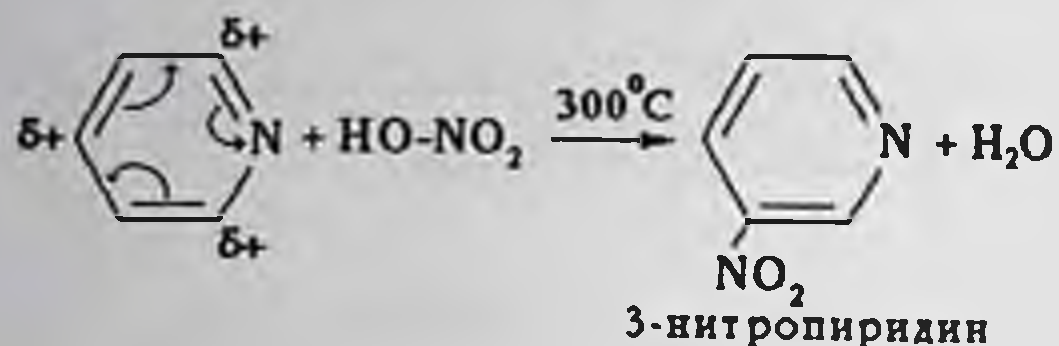
Замещение по атомам углерода.



По отношению к электрофильным реагентам имидазол занимает промежуточное положение между пиридином и реакционноспособными пятичленными гетероциклами с одним гетероатомом (пирролом, фураном и тиофеном). По легкости вступать в реакции нитрования и сульфирования имидазол уступает и бензолу, так как в сильноокислых средах электрофилом атакуется не нейтральная молекула, а катион имидазолия.

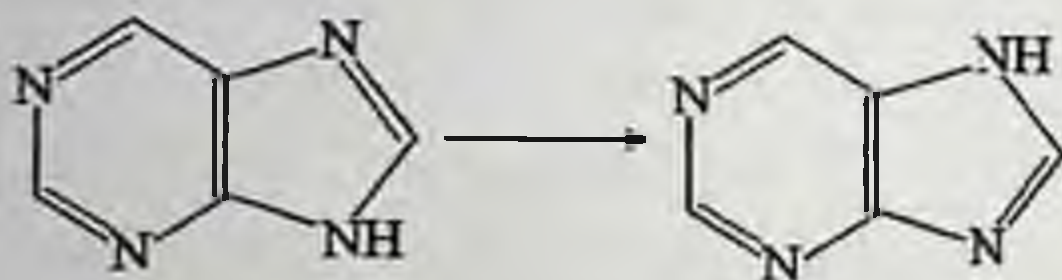
**Пиридин** – шестичленное гетероциклическое соединение, содержащее один гетероатом азот. Наряду с основными свойствами пиридин проявляет свойства ароматического соединения. Однако его активность в реакциях электрофильного замещения ниже, чем у бензола. Это объясняется тем, что азот как более электроотрицательный элемент оттягивает электроны на себя и понижает плотность электронного облака в кольце, в особенности в положениях 2, 4 и 6 (орто- и пара-положения).

Поэтому, например, реакция нитрования пиридина проходит в жестких условиях (при  $300^\circ\text{C}$ ) и с низким выходом. Ориентирующее влияние атома азота на вступление нового заместителя при электрофильном замещении в пиридине подобно влиянию нитрогруппы в нитробензоле реакция идет в положение 3.

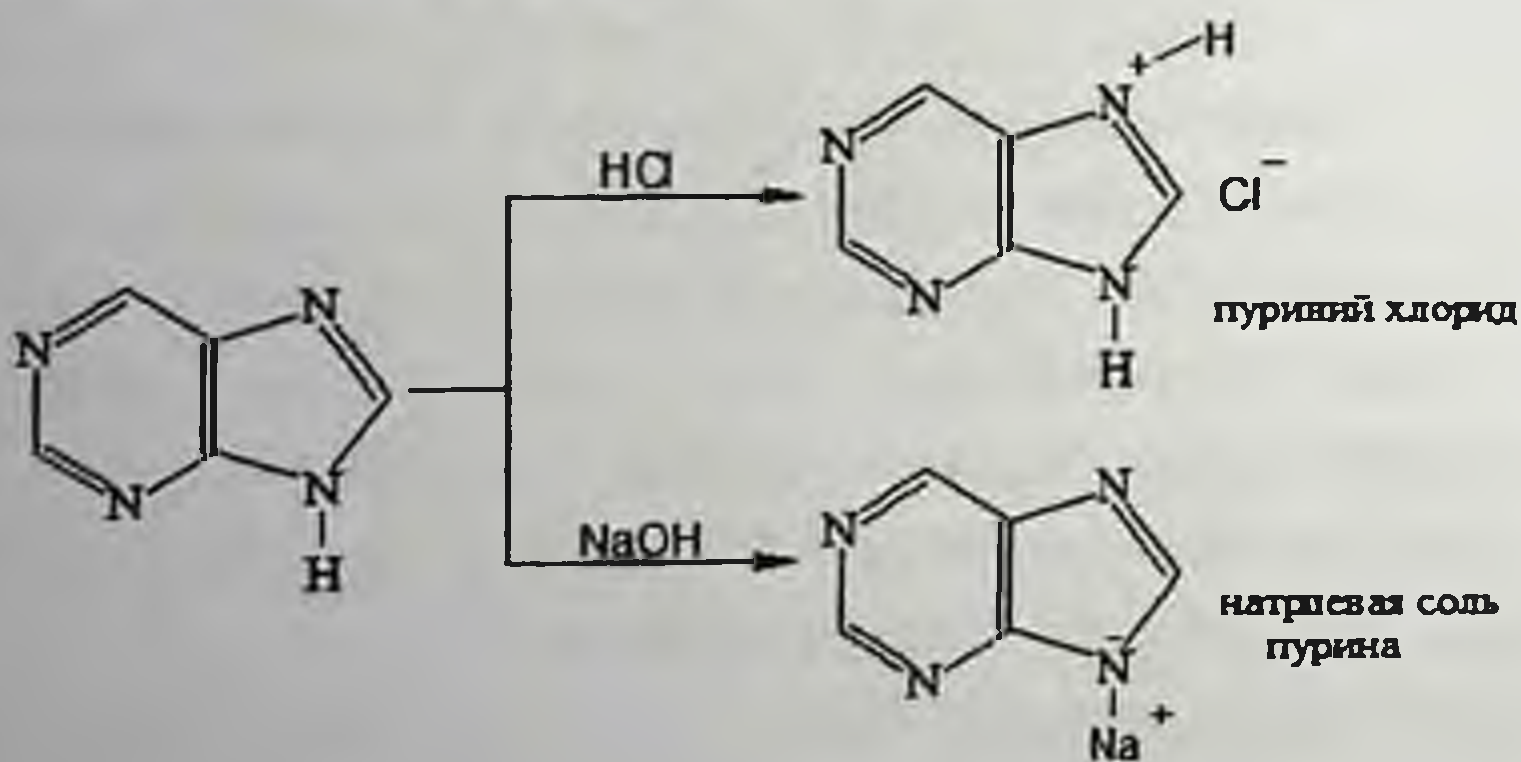


Пиримидин и пуриин проявляет свойства очень слабого основания, т.к. атомы азота в  $sp^2$ -гибризованном состоянии довольно прочно удерживают неподеленную электронную пару.

Пуриин – бициклическое гетероциклическое соединение, содержит четыре гетероатома азота. Молекула пурина состоит из пиримидина и имидазола.



Пуриин проявляет амфотерные свойства и образует соли с сильными кислотами и щелочными металлами.

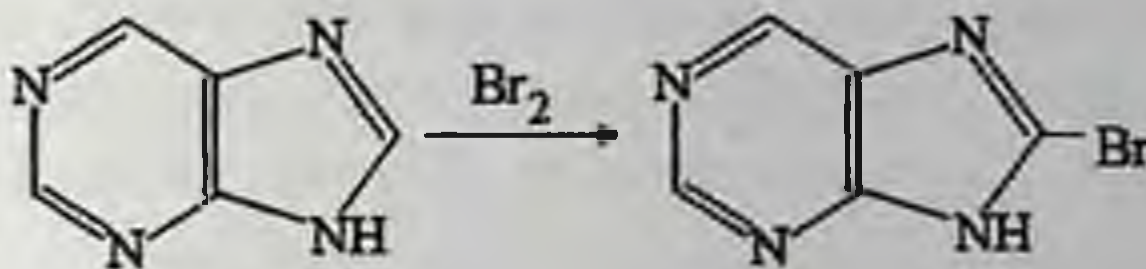


Химические свойства пуринов Нуклеофильные свойства атомов азота проявляется в способности к алкилированию и ацилированию. Алкилирование пурина диметилсульфатом в водном растворе идет по атому азота N(1), а алкилирование и ацилирование аденина в

зависимости от условий может идти как по атому азота N(3), так и N(9).

Реакции алкилирования и ацилирования происходят по атомам азота. У пурина алкилируются и ацилируются атомы азота в имидазольном цикле. В качестве субстратов алкилирования применяют алкилгалогениды, алкилсульфаты. Для ацилирования – ацилгалогениды и ангидриды:

Реакции электрофильного замещения находят лишь ограниченное применение в связи с малой активностью гетероцикла к электрофильной атаке. Практически единственным примером служит бромирование пурина по положению 8.



## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

**Опыт 1: Качественное изучение реакционной способности гетероциклических соединений.** Поместите в каждую из 2-х пробирок 5-6 капли 10% раствора NaOH. Добавьте 5 капли 2% раствора  $\text{CuSO}_4$  до образования не исчезающей голубой мути  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Затем внесите в одну пробирку несколько кристалликов вещества А (мочевая кислота). В другую – несколько кристалликов вещества Б (глицин). Содержимое обеих пробирок подогрейте. Объясните наблюдаемые явления. Установите, в какой пробирке находится мочевая кислота. Какой продукт образуется при восстановлении  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  в щелочной среде?

### 1. Получение медной соли никотиновой кислоты

В пробирку поместите 1 шпатель никотиновой кислоты, добавьте 10–15 капель воды, нагрейте до кипения. К горячему раствору добавьте 1–2 капли уксусной кислоты и 3–4 капли раствора  $\text{CuSO}_4$ .

Наблюдаемые изменения: \_\_\_\_\_

Вывод: \_\_\_\_\_

**Опыт 2: Растворение мочевого кислоты и её натриевой соли в воде.** Поместите в пробирку на кончике шпателя вещество В (мочевая кислота). Добавьте при встряхивании 8-10 капель воды. Обратите внимание на растворимость вещества в воде. Добавьте к мутному раствору 5-6 капли 10% раствора NaOH. Происходит растворение мути и образуется прозрачный раствор мочевого кислоты. Напишите таутомерные формулы мочевого кислоты. Напишите реакции взаимодействия мочевого кислоты с NaOH.

**Опыт 3: Качественная реакция на амидопирин.** Поместите в 2 пробирки по 5-6 капли воды и по 1 капле 1% раствора  $\text{FeCl}_3$ . Добавьте в первую пробирку несколько кристаллов вещества Г (амидопирин). В другую – несколько кристаллов вещества Д (антипирин). Объясните наблюдаемые явления. Установите, в какой

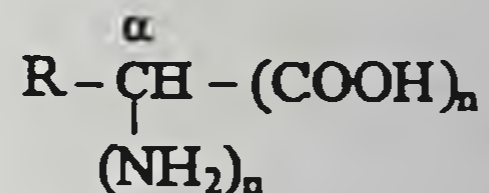
пробирке находится амидопирин. Назовите причины возникновения окраски амидопирин с хлоридом железа. Можно ли данной качественной реакцией отличить амидопирин от антипирин? Ответ обоснуйте.

### **Биологически важные $\alpha$ -аминокислоты**

**Цель занятия:** Научиться проводить качественные реакции характерные для аминокислот и белков.

Аминокислоты относятся к гетерофункциональным соединениям, в которых одновременно присутствуют две различные функциональные группы: аминогруппа и карбоксильная группа.

Аминокислоты – органические соединения, в молекулах которых один или несколько атомов водорода заменены на карбоксильную и аминогруппу.



Химические свойства  $\alpha$ -аминокислот. Аминокислоты являются амфотерными соединениями. Они могут проявлять как кислотные свойства, обусловленные наличием в их молекулах карбоксильной группы  $-\text{COOH}$ , так и основные свойства, обусловленные аминогруппой  $-\text{NH}_2$ . Проявляя амфотерные свойства, аминокислоты взаимодействуют с кислотами и щелочами:

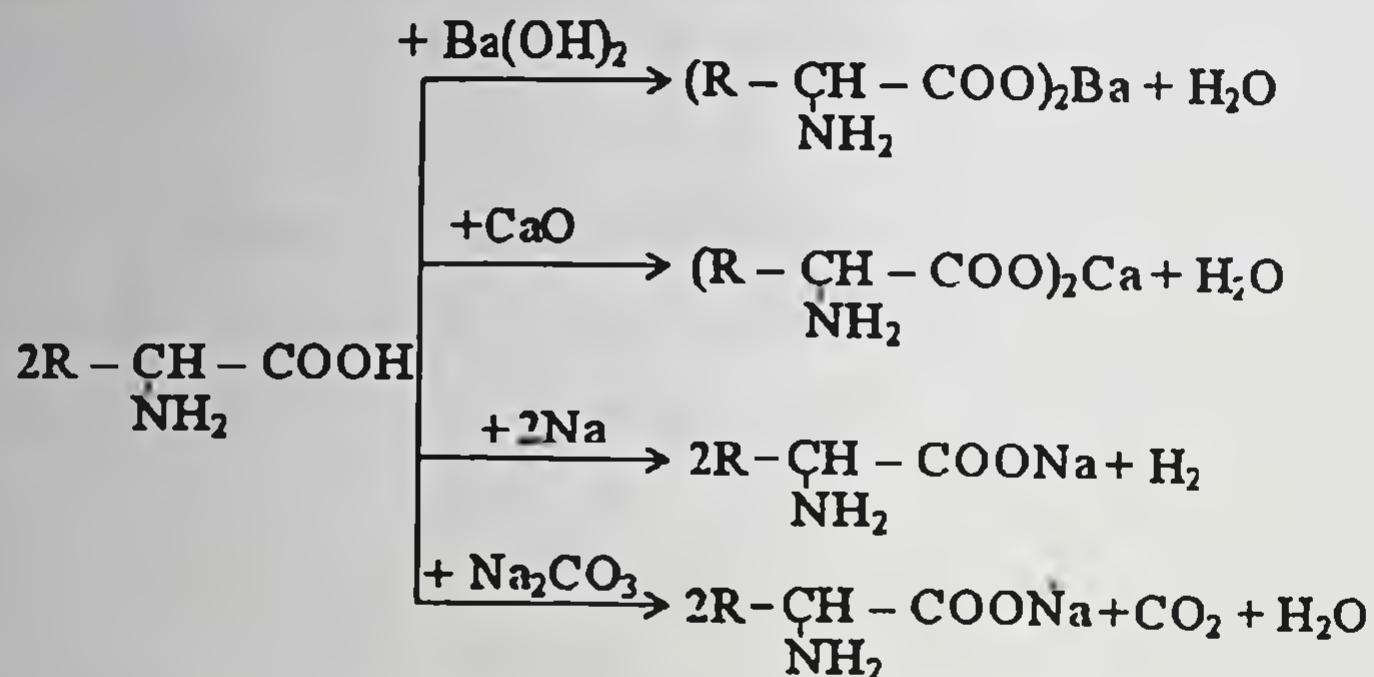
$\alpha$ -Аминокислоты вступают в реакции, характерные для:

- Карбоксильной группы;
- Аминогруппы;
- С одновременным участием обеих групп (специфические).

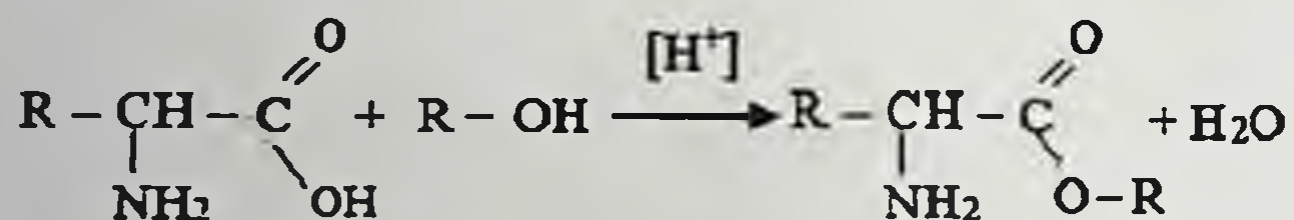
Реакции, характерные для карбоксильной группы протекают за счет разрыва  $\text{O}-\text{H}$  и  $\text{C}-\text{H}$  связи. Как карбоновые кислоты аминокислоты взаимодействуют с основаниями, основными



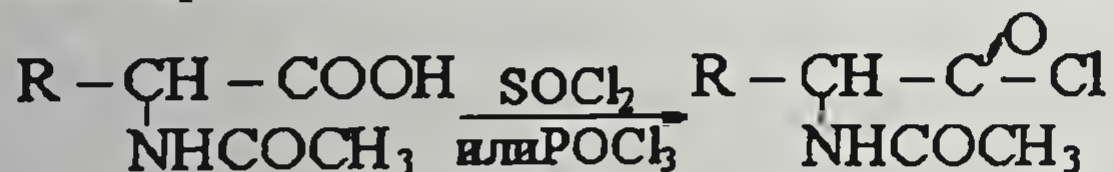
оксидами, солями более слабых кислот, металлами. При этом разрывается O—H связь.



$\alpha$ -Аминокислоты вступают в реакцию этерификации со спиртами в присутствии кислотного катализатора. При этом разрывается C—OH связь.

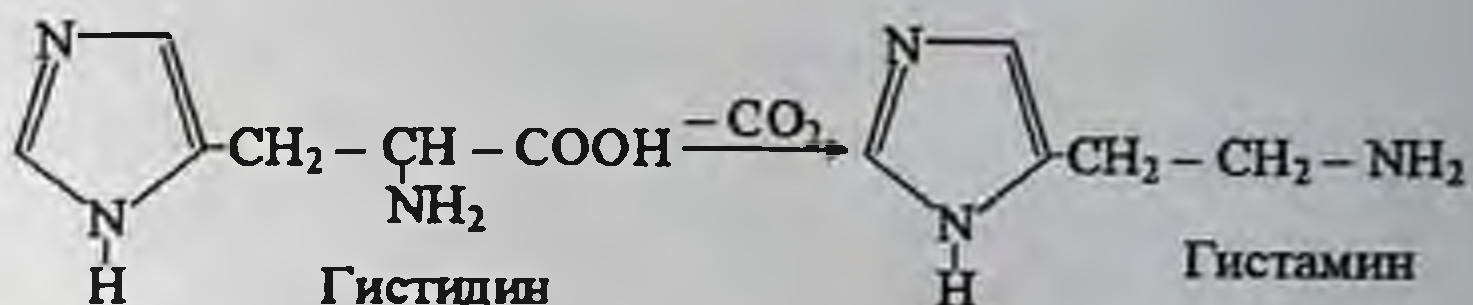


Аминокислоты с защищенной аминогруппой взаимодействуют с тионилхлоридом  $\text{SOCl}_2$  или оксид-трихлоридом фосфора  $\text{POCl}_3$  и образуют галогенангидриды.

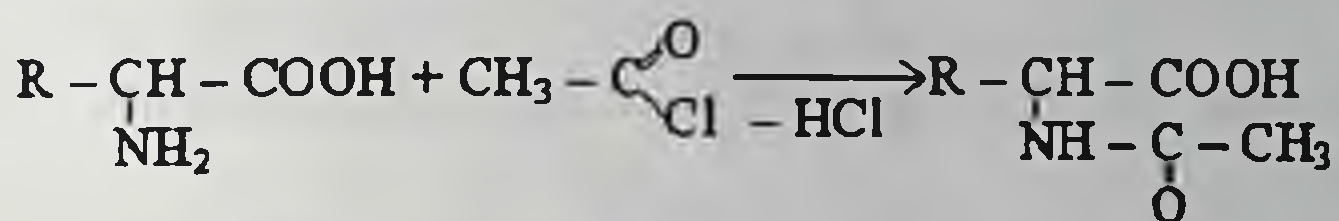


$\alpha$ -Аминокислоты в организме подвергаются ряду биологически важных химических превращений.

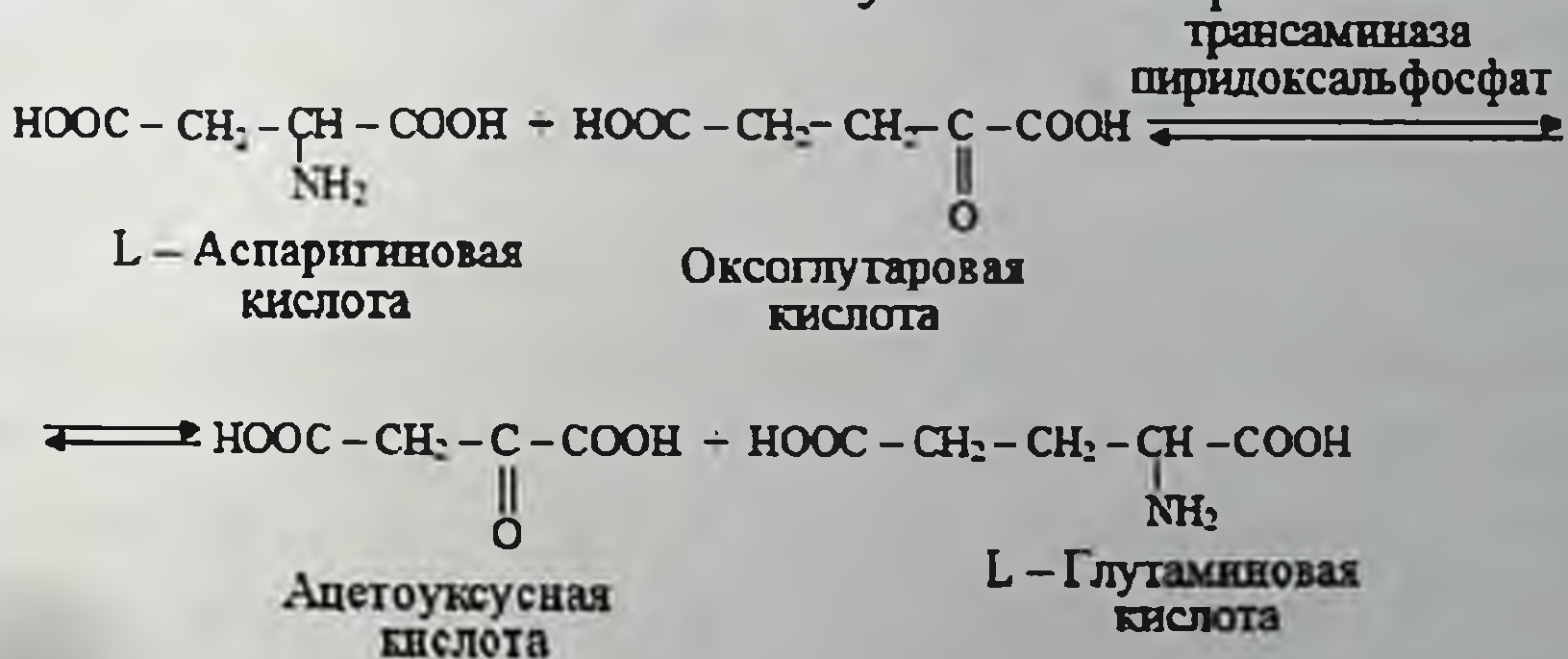
**Реакция декарбоксилирования.**  $\alpha$ -Аминокислоты в  $\alpha$ -положении к карбоксильной группе содержат электроноакцепторную аминогруппу, в связи с чем легко декарбоксилируются. Так, при декарбоксилировании гистидина образуется гистамин.



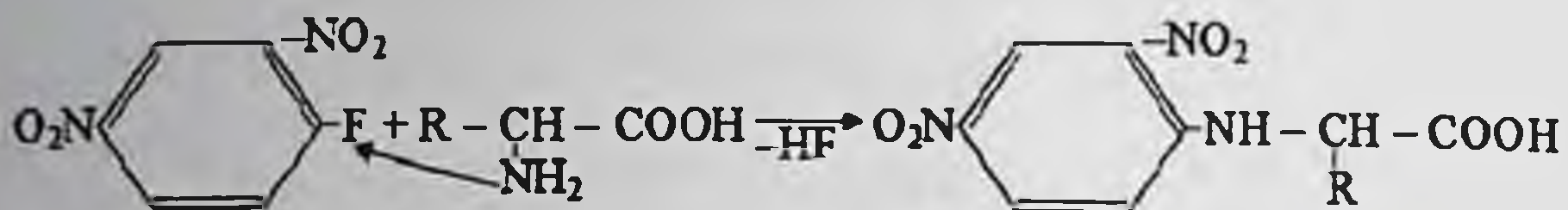
Реакции, характерные для аминогруппы аминокислот аналогичны превращениям аминов. Аминокислоты легко ацилируются хлорангидами кислот в водно-щелочном растворе и образуют N-ацильные производные.



Трансаминирование является основным путем биосинтеза α-аминокислот из α-оксокислот. Трансаминирование представляет обратимый процесс обмена амино- и оксогрупп. Например, при получении глутаминовой кислоты из α-оксоглутаровой кислоты донорной α-аминокислотой может служить L-аспарагиновая кислота.

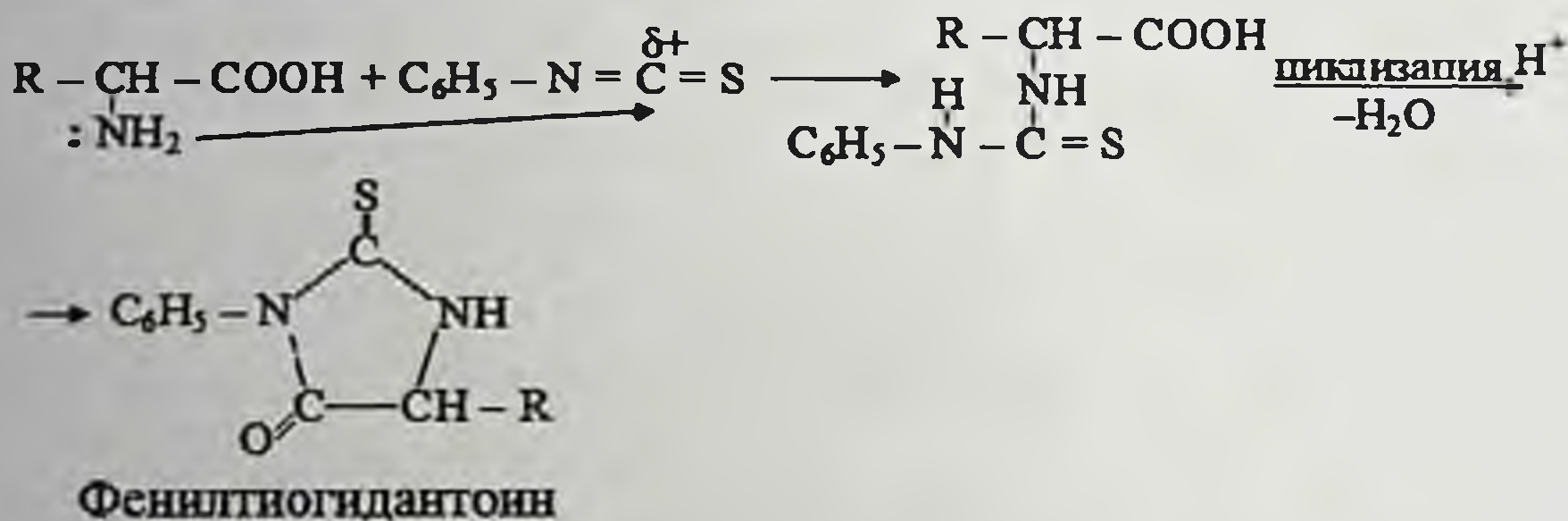


Образование ДНФ – производных. Аминокислоты, взаимодействуя с 2,4-динитрофторбензолом (реактив Сенгера) образуют окрашенные в желтый цвет динитрофенильные производные (ДНФБ-производные), хорошо растворимые в органических растворителях. Они экстрагируются из смеси органическими растворителями.

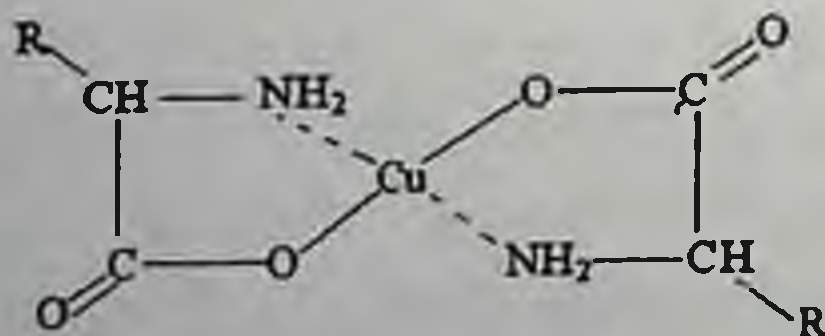


**Образование ФТГ – производных (реакция Эдмана).** Для определения аминокислотной последовательности используют расщепление пептидов по методу Эдмана.

Метод основан на взаимодействии  $\alpha$ -аминокислот с фенилизоцианатом с образованием фенилтиогидантоиновых производных (ФТГ). Реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения в бензольном кольце.

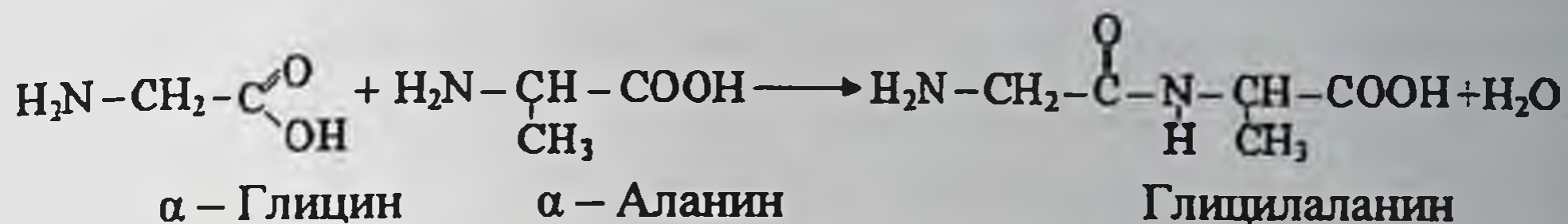


**Реакции с одновременным участием  $-\text{NH}_2$  и  $-\text{COOH}$  групп** наиболее характерны для  $\alpha$ -аминокислот, которые способны образовывать устойчивые 5-членные гетероциклы. С ионами переходных металлов (Cu, Zn, Ni, Co, Pb, Ag, Hg, Cr)  $\alpha$ -аминокислоты образуют прочные хелатные комплексы. Например, со свежеприготовленным гидроксидом меди(II) аминокислоты образуют хелатные комплексы синего цвета.

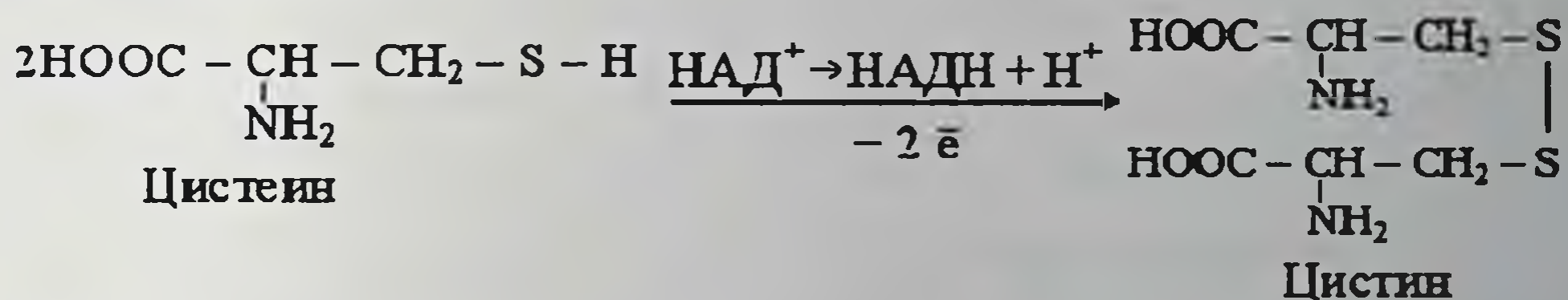


$\alpha$  – Аминокислоты вступают в реакции конденсации.

Реакция конденсации является специфической реакцией. При этом образуются пептиды.

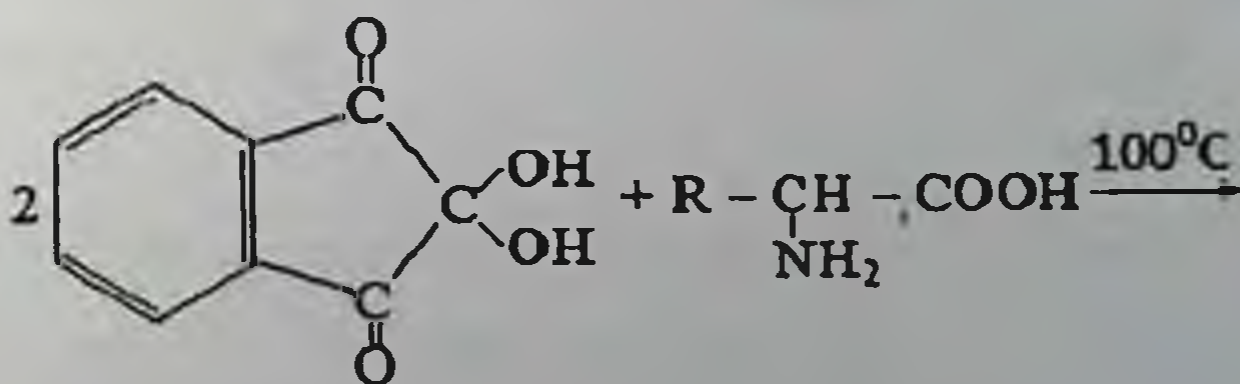


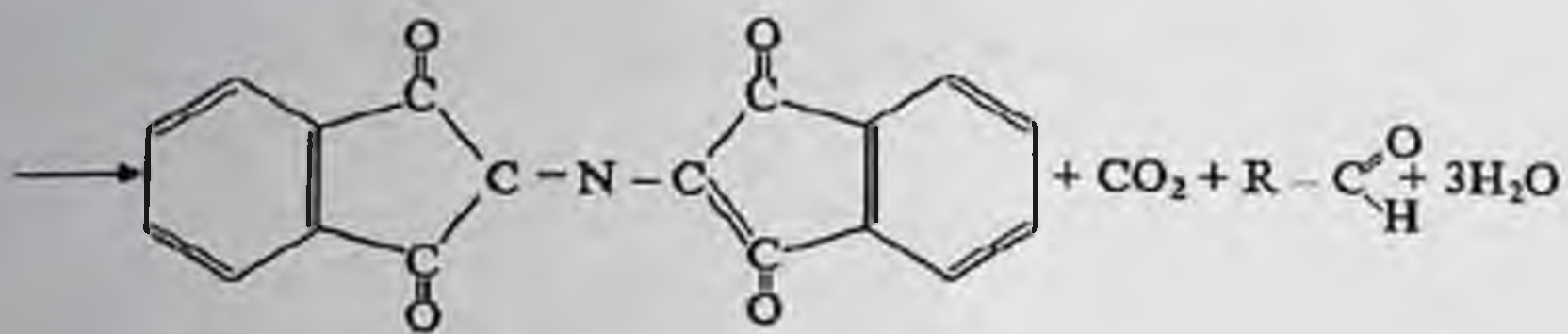
**Окислительно-восстановительные реакции.** Тиольная группа  $-\text{SH}$  обуславливает нуклеофильные и восстановительные свойства цистеина. Под действием окислителей тиольная группа легко окисляется, при этом две молекулы тиола связываются между собой дисульфидной связью с образованием дисульфидов  $\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}$ . В связи с легкой окисляемостью тиольной группы цистеин в организме легко превращается в цистин и в свободном виде содержится в незначительном количестве.



Для идентификации  $\alpha$ -аминокислот в хроматографическом методе анализа применяются *качественные реакции на аминокислоты*.

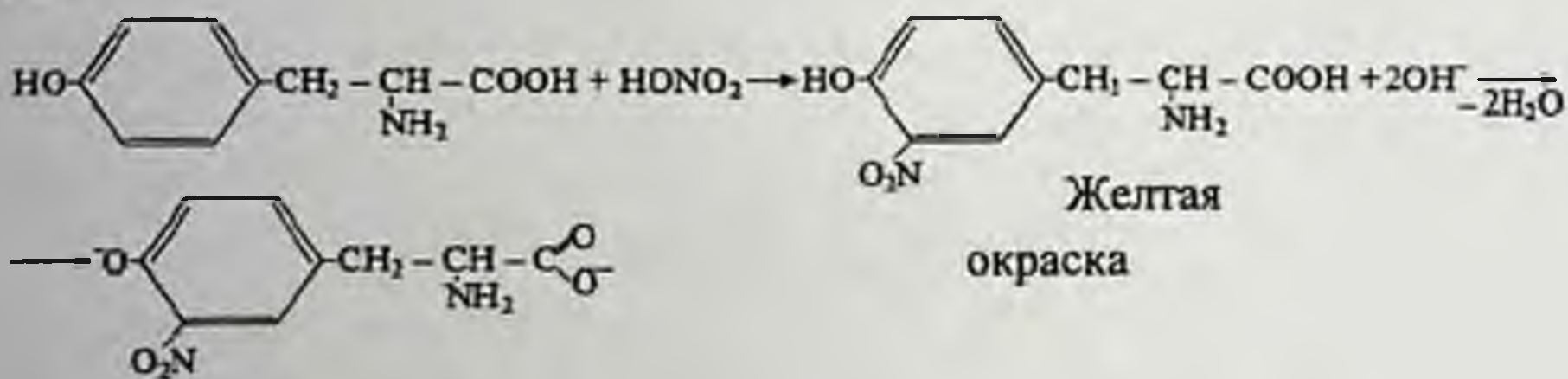
**Реакция с нингидрином.**  $\alpha$ -Аминокислоты вступают в реакции с нингидрином и образуют сине-фиолетовое окрашивание.





Сине – фиолетовая окраска

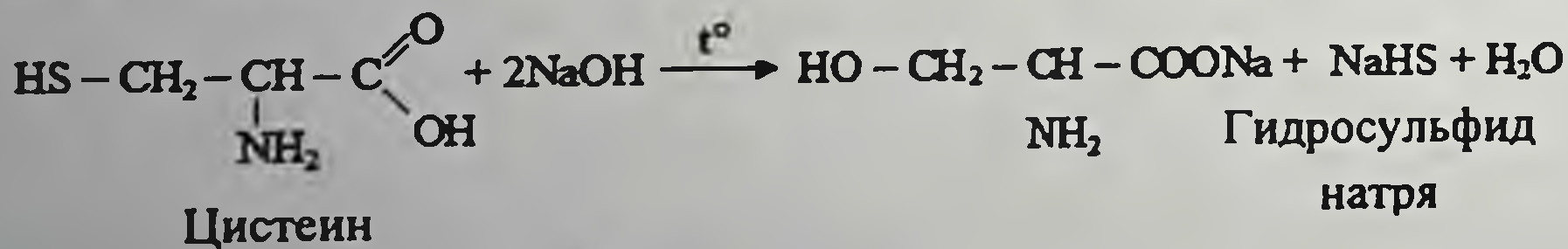
**Ксантопротеиновая реакция.** Используется для определения ароматических и гетероциклических  $\alpha$ -аминокислот. При воздействии концентрированной азотной кислоты на тирозин, фенилаланин и др. ароматические  $\alpha$ -аминокислоты образуются нитросоединения желтого цвета. При добавлении щелочи окраска становится оранжевой. Это связано с ионизацией фенольной гидроксильной группы.



Желтая окраска

Оранжевая окраска

**Качественная реакция на серосодержащие  $\alpha$ -аминокислоты.** Серосодержащие  $\alpha$ -аминокислоты при нагревании с ацетатом свинца  $Pb(CH_3COO)_2$  в щелочной среде образуют черный осадок сульфида свинца  $PbS$ .



Цистеин

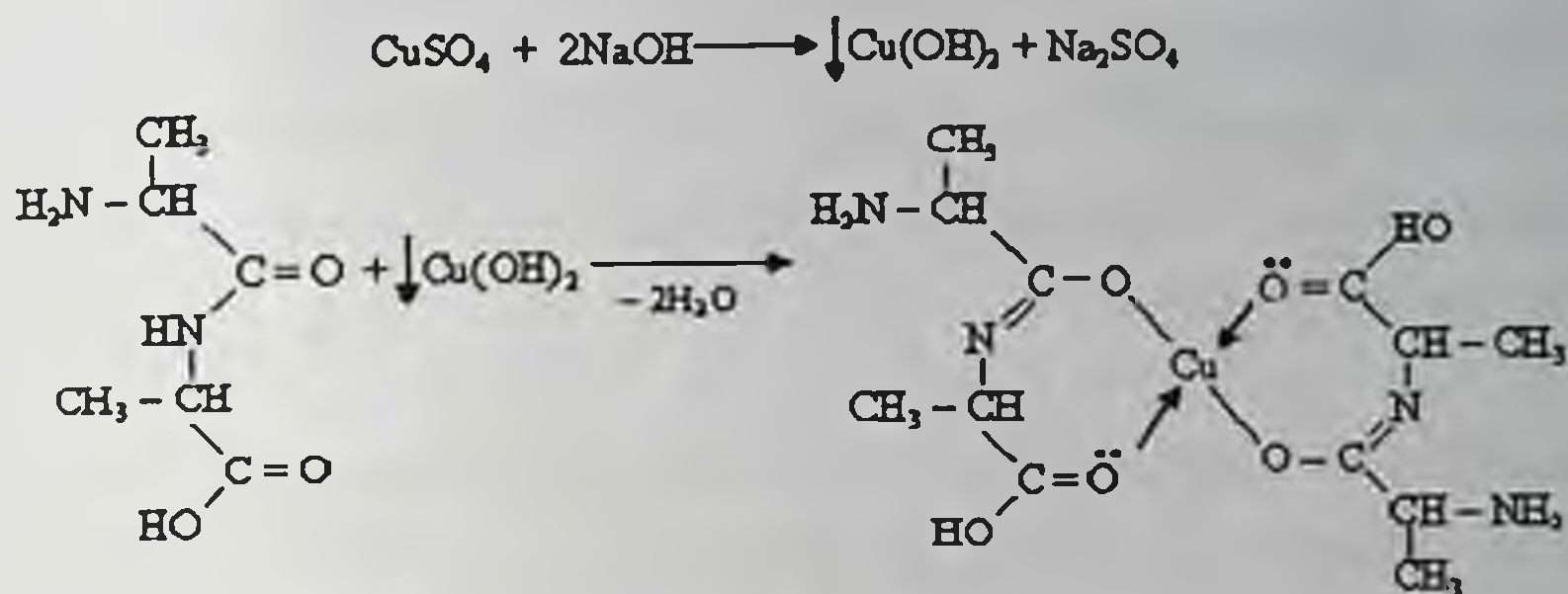
натря



Черный осадок

**Биуретовая реакция.** Эта реакция используется для обнаружения пептидных связей в пептидах и белках. Для проведения

реакции используют свежеприготовленный гидроксид меди  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , полученный из сульфата меди  $\text{CuSO}_4$  и гидроксида натрия  $\text{NaOH}$ . Образование красно-фиолетового окрашивания при добавлении гидроксида меди  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , указывает на присутствие пептидных связей.



Красно – фиолетовый хелатный комплекс

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

**Опыт 1: Реакция глицина с нингидрином.** Поместите в две пробирки по 2 капли 1% раствора нингидрина. В первую пробирку добавьте 4 капли раствора вещества А, во вторую – 4 капли раствора вещества Б. Пробирки осторожно нагрейте. Объясните наблюдаемые явления. Установите, в какой пробирке находится аминокислота? Напишите уравнение реакции взаимодействия глицина с нингидрином. Возможно ли нингидринной реакцией обнаружить другие  $\alpha$ -аминокислоты?

**Опыт 2: Ксантопротеиновая реакция на тирозин.** Поместите в две пробирки по 3 капли концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Добавьте в первую пробирку 5 капель 1% раствора аминокислоты В, в другую – 5 капель 1% раствора аминокислоты Г. Смеси нагрейте. Пробирку, в которой появилась желтая окраска, охладите. Добавьте по каплям раствор аммиака до появления оранжевой окраски. Установите, в какой пробирке находится тирозин. Напишите уравнение реакции взаимодействия тирозина с концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Почему при добавлении раствора аммиака окраска изменяется? Какие аминокислоты можно обнаружить данной реакцией?

**Опыт 3: Цветная реакция на цистеин.** Поместите в две пробирки по 2 капли 10% раствора  $\text{NaOH}$ . Затем в первую пробирку добавьте 5 капель 1% раствора аминокислоты Д, во вторую – 5 капель 1% раствора аминокислоты Е. Нагрейте смеси до кипения и добавьте по 2 капли 10% раствора  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Объясните наблюдаемые явления. Установите, в какой пробирке находится цистеин? Напишите уравнение реакции его взаимодействия с ацетатом свинца. Какое практическое применение имеет данная реакция?

## *Пептиды и белки*

**Цель занятия:** Приобрести системные знания о строении пептидов и белков и их важнейшей роли в метаболических процессах организма. Приобрести навыки проведения качественных реакций характерных для аминокислот и белков.

Пептиды и белки представляют собой природные или синтетические соединения, молекулы которых построены из остатков  $\alpha$ -аминокислот, соединенных между собой пептидными связями ( $-\text{CONH}-$ ).

В зависимости от числа остатков аминокислот в молекуле пептиды делятся на олигопептиды, содержащие в цепи не более 10 аминокислотных остатков, и полипептиды, в состав цепи которых входит до 100 аминокислотных остатков.

Для высокомолекулярных полипептидов и белков характерны первичные, вторичные, третичные, четвертичные структуры.

*Первичная структура* представляет собой последовательность расположения остатков аминокислот в полипептидных цепях. Последовательность остатков аминокислот в цепи является наиболее важной характеристикой белка. Именно она определяет основные его свойства.

Белок каждого человека имеет свою уникальную первичную структуру, связанную с генетическим кодом.

*Вторичная структура* связана с пространственной ориентацией полипептидных цепей. Вторичная структура состоит из двух видов:

- альфа-спираль,
- бета-структура (имеет вид складчатого листа).

Вторичная структура закрепляется, как правило, водородными связями между атомами водорода и кислорода пептидных групп, отстоящих друг от друга на 4 звена. Водородные связи как бы сшивают спираль, удерживая полипептидную цепь в закрученном состоянии.



*Третичная структура* белка обуславливает специфическую биологическую активность белковой молекулы. Она отражает пространственную форму вторичной структуры. Например, вторичная структура в форме спирали, в свою очередь, может иметь шаровидную или яйцевидную форму.

Третичная структура стабилизируется не только водородными связями, но и другими видами взаимодействия, например ионным, гидрофобным, а также дисульфидными связями.

Первые три уровня характерны для структурной организации всех белковых молекул.

*Четвертичная структура* встречается при образовании белковых комплексов, состоящих из нескольких полипептидных цепей. Это сложное надмолекулярное образование, состоящее из нескольких белков, имеющих свою собственную первичную, вторичную и третичную структуры.

В состав белка с четвертичной структурой могут входить как идентичные, так и различающиеся полипептидные цепочки.

Ассоциация полипептидных цепей в четвертичную структуру может приводить к возникновению новых биологических свойств, отсутствующих у исходных белков, образующих эту структуру.

В стабилизации четвертичной структуры принимают участие водородные связи и гидрофобные взаимодействия между субъединичными полипептидными цепями.



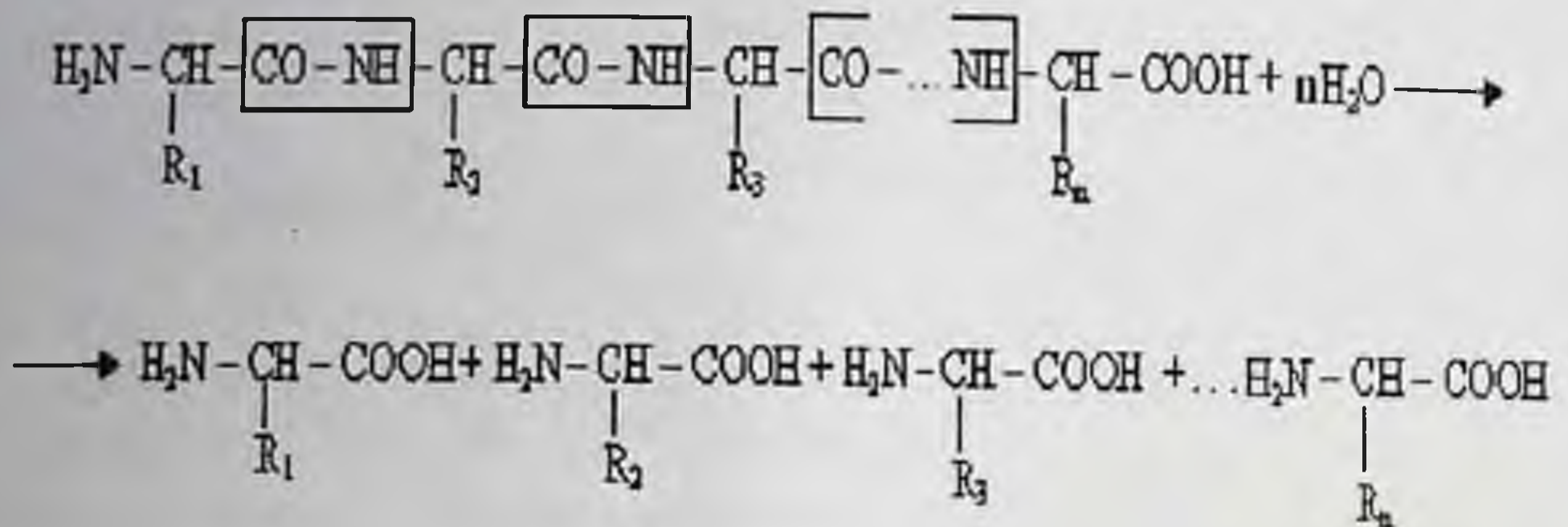
### Химические свойства пептидов и белков

Химические свойства и биологическая активность пептидов и белков зависит от:

- Аминокислотного состава пептидов и белков;
- Количественного соотношения  $\alpha$ -аминокислот в молекуле белков;
- Аминокислотной последовательности.

1. Белки, содержат карбоксильные и аминогруппы, вследствие этого подобно аминокислотам являются амфотерными:

2. При нагревании белков со щелочами или кислотами происходит их гидролиз по пептидным связям с образованием аминокислот.



1. Для белков характерны некоторые цветные реакции, связанные с наличием в их молекулах определенных функциональных группировок:

- *Биуретовая реакция.* Стандартная качественная реакция на пептидную связь в белках. При добавлении к сильно щелочному раствору белка сульфата меди, образуются комплексные соединения меди, окрашенные в красно-фиолетовый или сине-фиолетовый цвет. Интенсивность окраски зависит от длины пептида.

- *Ксантопротеиновая реакция.* При действии концентрированной азотной кислоты белок окрашивается в желтый цвет. Реакция связана с наличием в молекуле белка ароматических аминокислот, которые нитруются в мягких условиях;

- *Сульфгидрильная реакция.* При добавлении к раствору белка ацетата свинца(II) и гидроксида натрия при нагревании выпадает черный осадок сульфида свинца, вследствие наличия в молекуле белка серосодержащих аминокислот.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

**Опыт 1. Ксантопротеиновая реакция на белки.** В 2 пробирки поместить по 5 капель растворов А и Б (белок). Добавить по 3 капли концентрированной азотной кислоты. Смеси нагреть до изменения окраски. Пробирки охладить и добавить по каплям раствор аммиака до изменения окраски.

**Опыт 2. Биуретовая реакция на пептидную связь.** В две пробирки поместить по 5-6 капель растворов В и Г. Добавить равный объем 10% раствора гидроксида натрия. Добавить по стенке 1-2 капли раствора сульфата меди (II). В какой пробирке содержится соединение с пептидной связью? Напишите схему образования биурета. Каковы внешние признаки положительной биуретовой реакции? Окраска, возникающая при взаимодействии с солями меди, для различных полипептидов неодинакова

Например: дипептиды дают синюю окраску, трипептиды-фиолетовую, более сложные- красную окраску.



**Опыт 3. Качественная реакция на серосодержащие аминокислоты.** Поместите в две пробирки по 2 капли 10% раствора  $\text{NaOH}$ . Затем в первую пробирку добавьте 5 капель 1% раствора аминокислоты Д (цистеин). Во вторую – 5 капель 1% раствора аминокислоты Е (аланин). Нагрейте смеси до кипения. Добавьте по 2 капли 10% раствора  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Объясните наблюдаемые явления. Установите, в какой пробирке находится цистеин? Напишите

уравнение реакции его взаимодействия с ацетатом свинца. Какое практическое применение имеет данная реакция?

### *Углеводы. моносахариды.*

**Цель занятия.** Приобрести системные знания о стереохимическом строении, таутомерных формах и важнейших свойствах моносахаридов, как основу для понимания их метаболических превращений в организме.

Углеводы – это большая группа органических веществ, широко распространенных в живой природе.

Углеводы являются полигетерофункциональными соединениями, т.е. каждая молекула содержит несколько функциональных групп. По способности к гидролизу углеводы делятся на:

- Простые – моносахариды, не гидролизуются;
- Сложные – полисахариды, гидролизуются и образуют моносахариды.

*Простыми углеводами* называют углеводы, которые не способны гидролизироваться с образованием более простых углеводов, у них число атомов углерода равно числу атомов кислорода. Их общая формула  $C_nH_{2n}O_n$ .

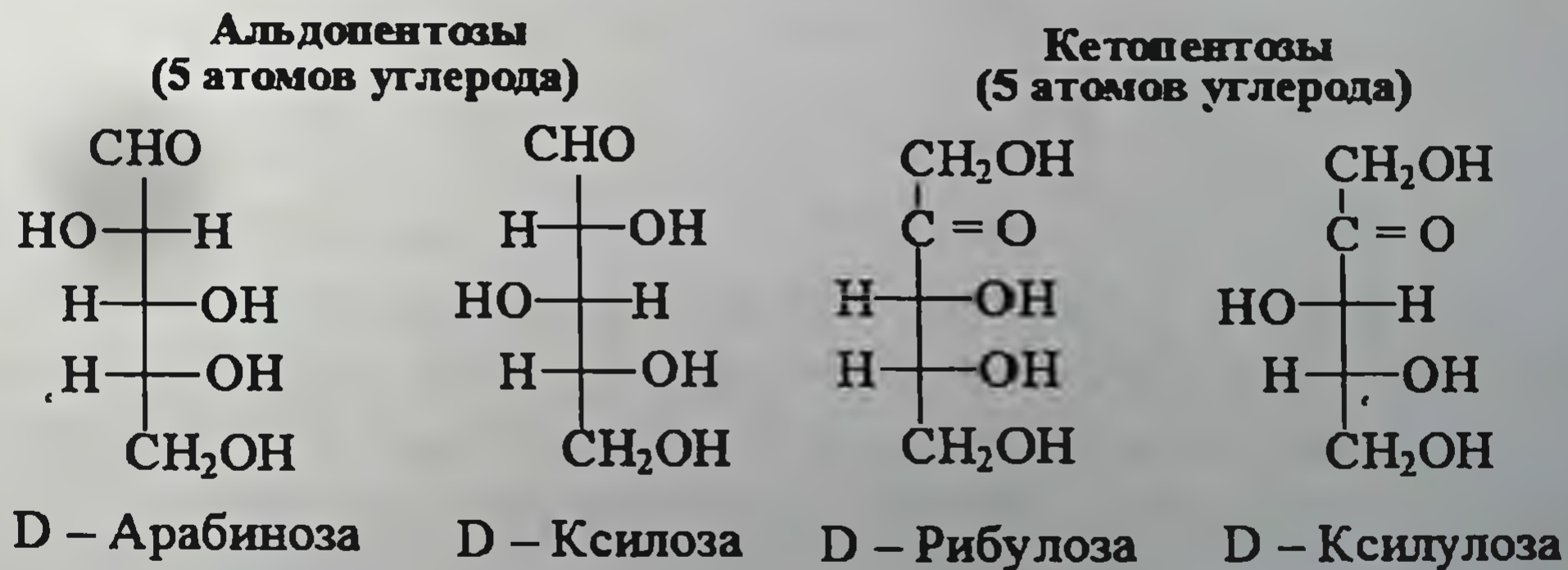
### **МОНОСАХАРИДЫ**

Моносахариды (монозы) – гетерофункциональные соединения, в состав их молекул входит одна карбонильная группа (альдегидная или кетонная) и несколько гидроксильных групп.

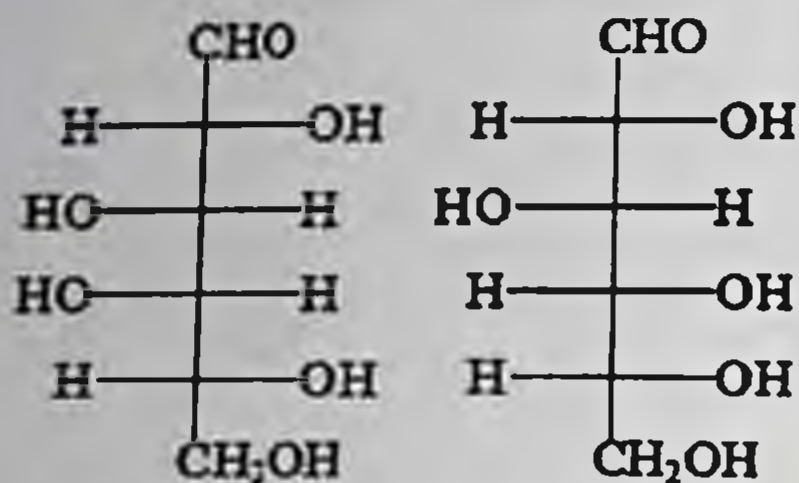
## Классификация моносахаридов

По характеру функциональных групп	По числу атомов углерода		
	Тетрозы $C_4H_8O_4$	Пентозы $C_5H_{10}O_5$	Гексозы $C_6H_{12}O_6$
Альдозы (содержат альдегидную группу)	$  \begin{array}{c}  H-C=O \\    \\  C-H \\    \\  C-H \\    \\  C-H \\    \\  CH_2OH  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  H-C=O \\    \\  C-H \\    \\  C-H \\    \\  C-H \\    \\  CH_2OH  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  H-C=O \\    \\  C-H \\    \\  C-H \\    \\  C-H \\    \\  C-H \\    \\  CH_2OH  \end{array}  $
	альдотетрозы	альдопентозы	альдогексозы
Кетозы (содержат кетонную группу)	$  \begin{array}{c}  CH_2OH \\    \\  C=O \\    \\  C-H \\    \\  CH_2OH  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  CH_2OH \\    \\  C=O \\    \\  C-H \\    \\  C-H \\    \\  CH_2OH  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  CH_2OH \\    \\  C=O \\    \\  C-H \\    \\  C-H \\    \\  C-H \\    \\  CH_2OH  \end{array}  $
	кетотетрозы	кетопентозы	кетогексозы

Наиболее распространены пентозы и гексозы.



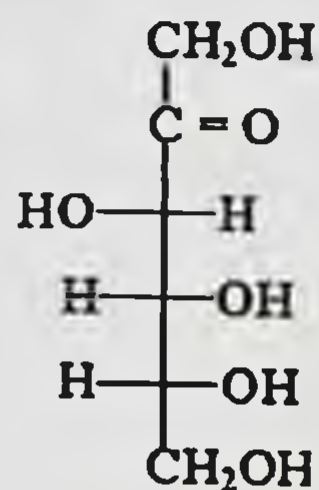
**Альдогексозы  
(6 атомов углерода)**



D – Галактоза

D – Глюкоза

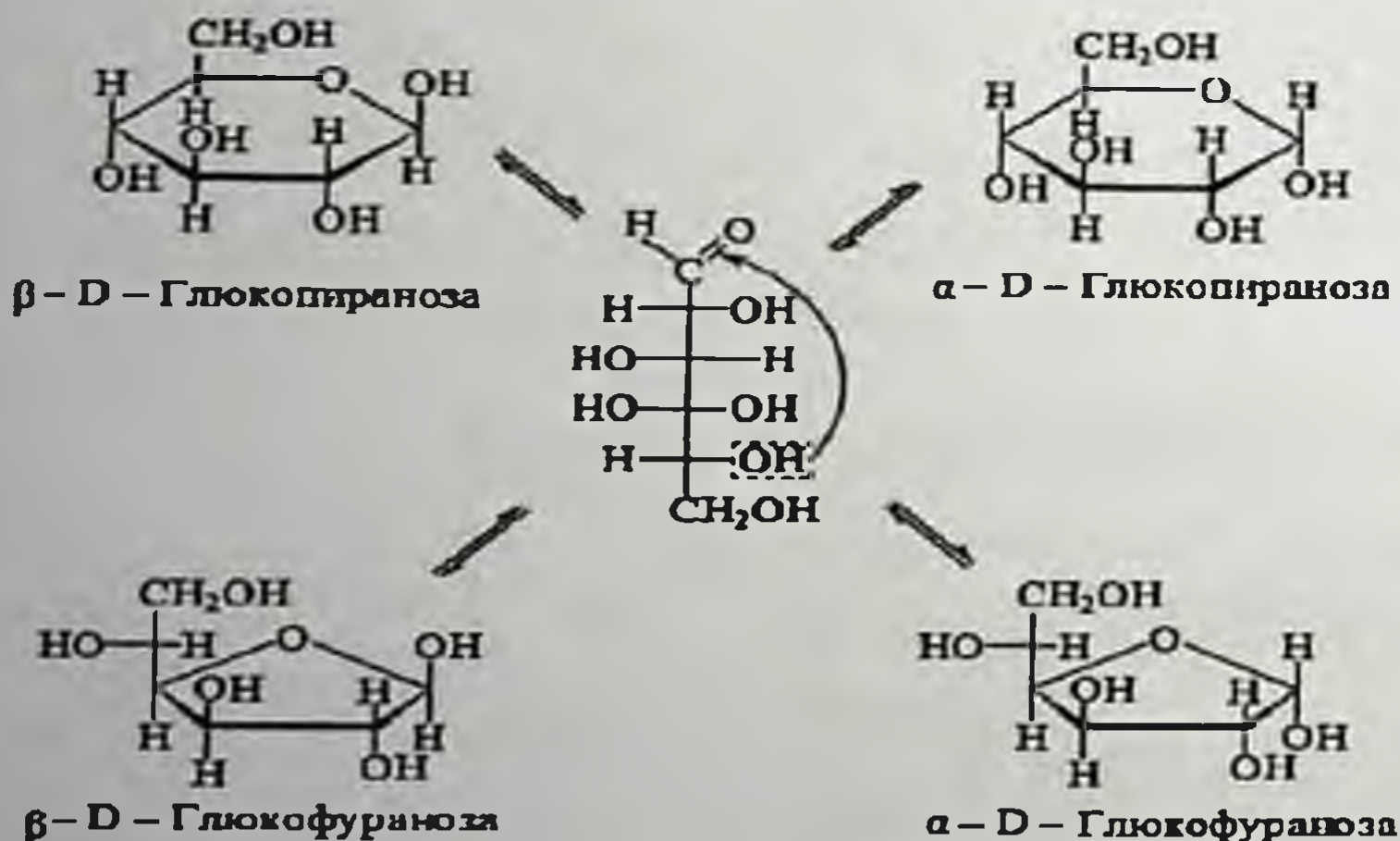
**Кетогексозы  
(6 атомов углерода)**



D – Фруктоза

Моносахариды в кристаллическом состоянии имеют циклическое строение, а в водных растворах могут существовать в виде следующих таутомерных форм:

- Открытая форма;
- Циклическая форма.



В растворах установление равновесия между четырьмя циклическими таутомерами моносахаридов протекает через открытую форму. Взаимопревращение  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеров друг в друга через промежуточную оксоформу называется *аномеризацией*.

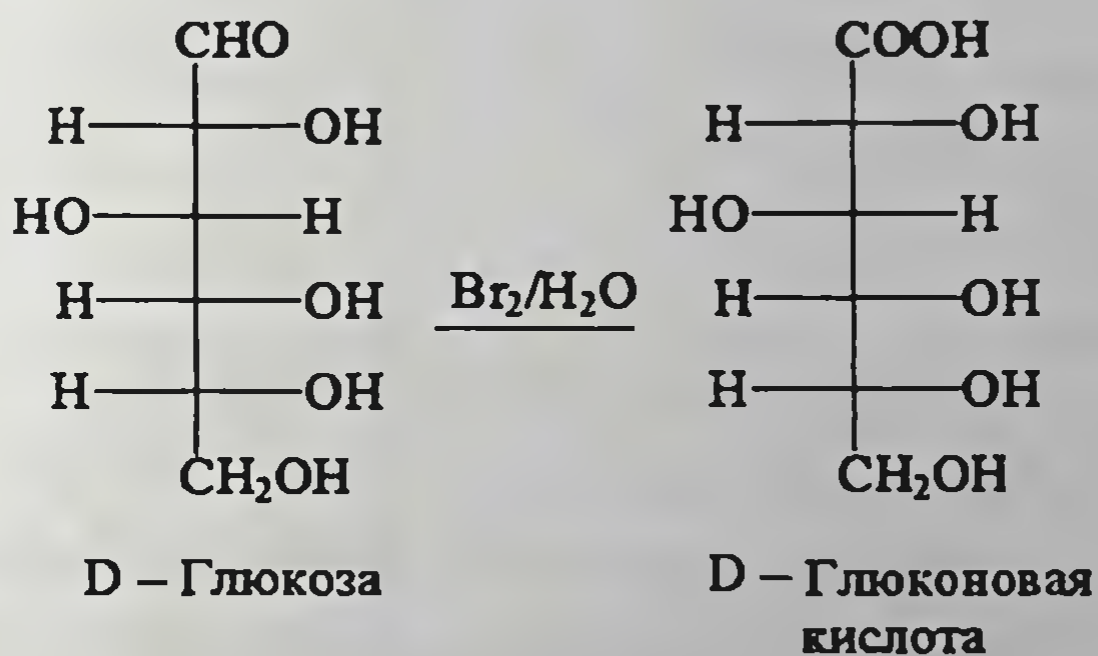
## Химические свойства моносахаридов

Моносахариды вступают в химические реакции с участием:

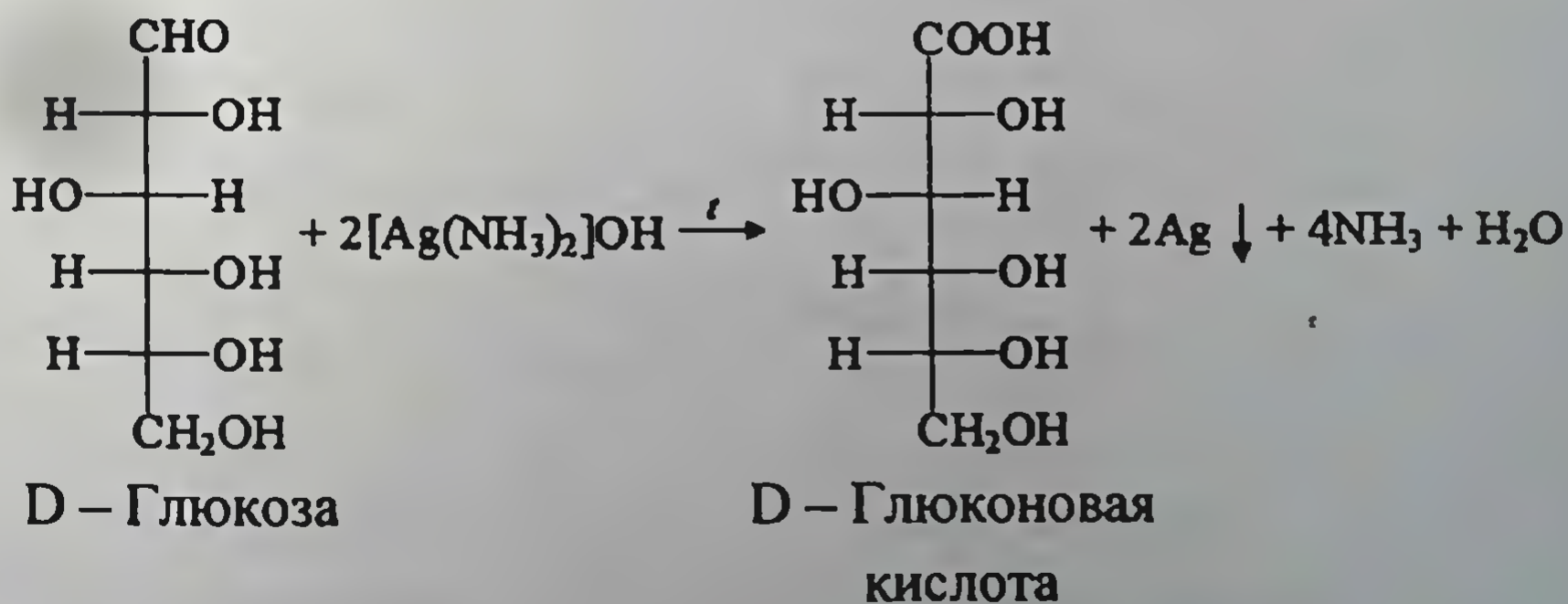
- Карбонильных групп
- Гидроксильных групп;
- Полуацетального гидроксила;
- Брожение.

Реакции окисления глюкозы протекают с участием *альдегидной группы*.

При взаимодействии глюкозы с мягким окислителем бромной водой образуется глюконовая кислота. Бромная вода окисляет альдегидную группу в карбоксильную, не затрагивая других групп.

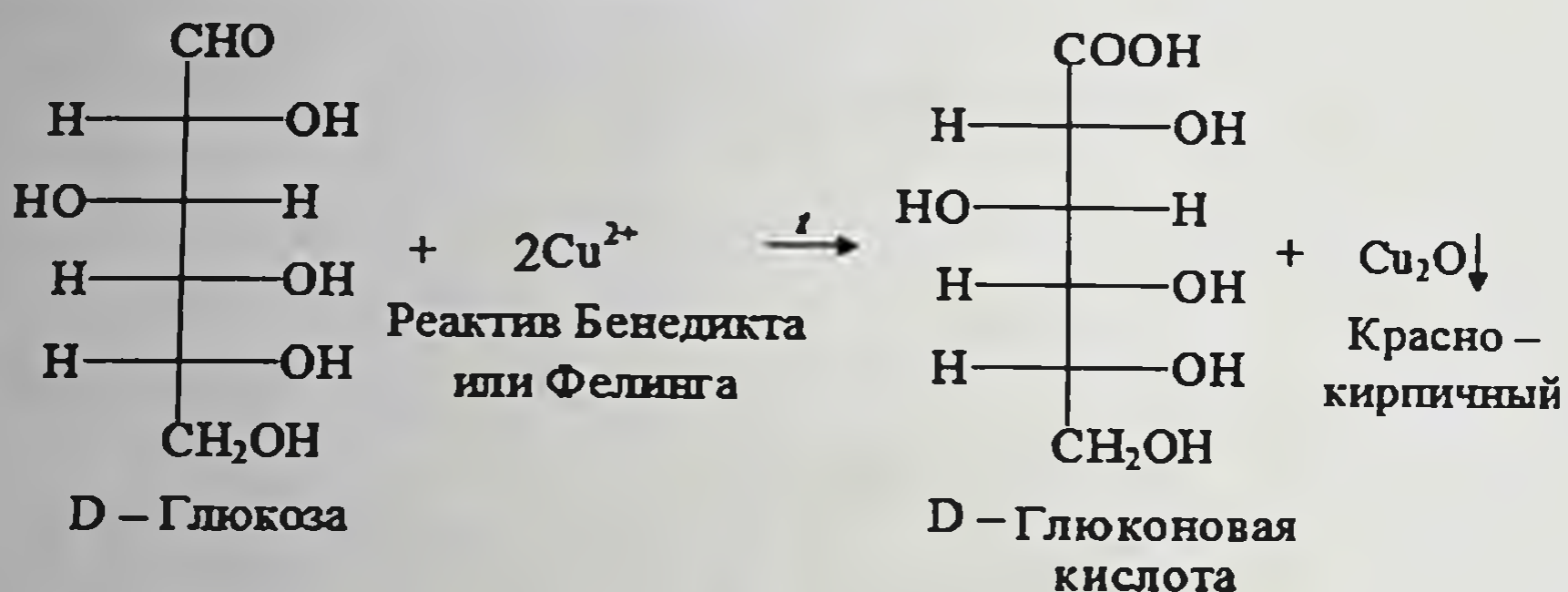


Моносахариды легко вступают в реакции с аммиачным раствором оксида серебра (реактив Толленса) «реакция серебряного зеркала». При этом также образуется глюконовая кислота.



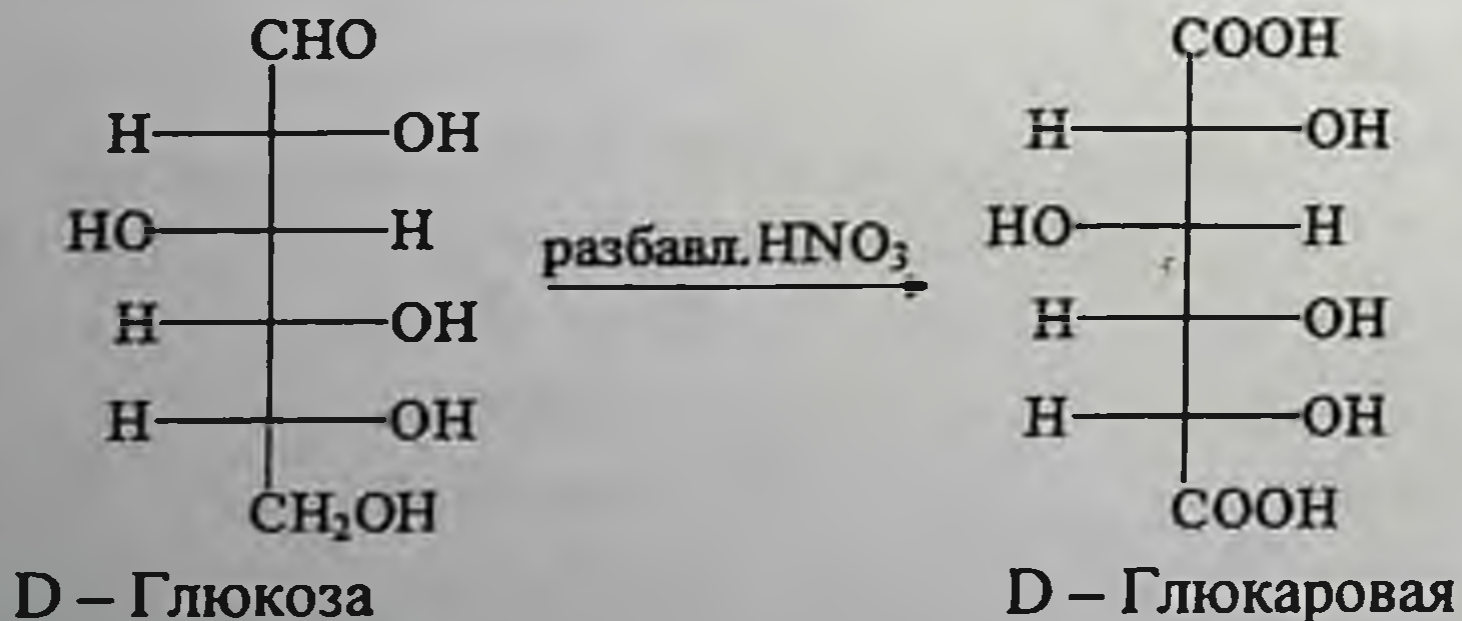


Моносахариды окисляются реактивом Бенедикта и реактивом Фелинга (фелингова жидкость), содержащими катионы меди (II). Различие между этими реактивами в том, что в фелинговой жидкости для стабилизации катионов меди (II) используют раствор калиево-натриевой соли винной кислоты (тарترات-ионы), а в реактиве Бенедикта – соли лимонной кислоты (цитрат-ионы). Принцип действия реактивов одинаков, основан на окислении альдегидной группы и восстановлении двухвалентной меди до одновалентной с осаждением оксида меди (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$



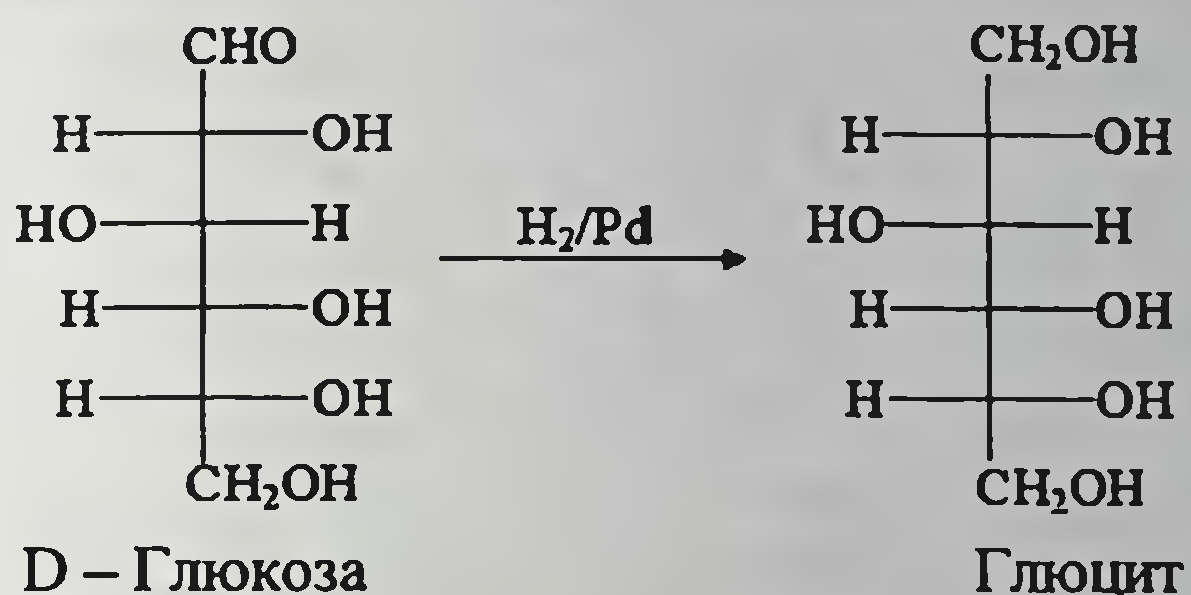
Реактивы Толленса, Бенедикта и Фелинга используются как качественные тесты для обнаружения альдоз и кетоз.

В сильно кислой среде в молекулах альдоз окисляются не только альдегидные но и первичноспиртовые группы. При этом образуется двухосновная D-глюконовая кислота. В качестве окислителя используется разбавленная азотная кислота.



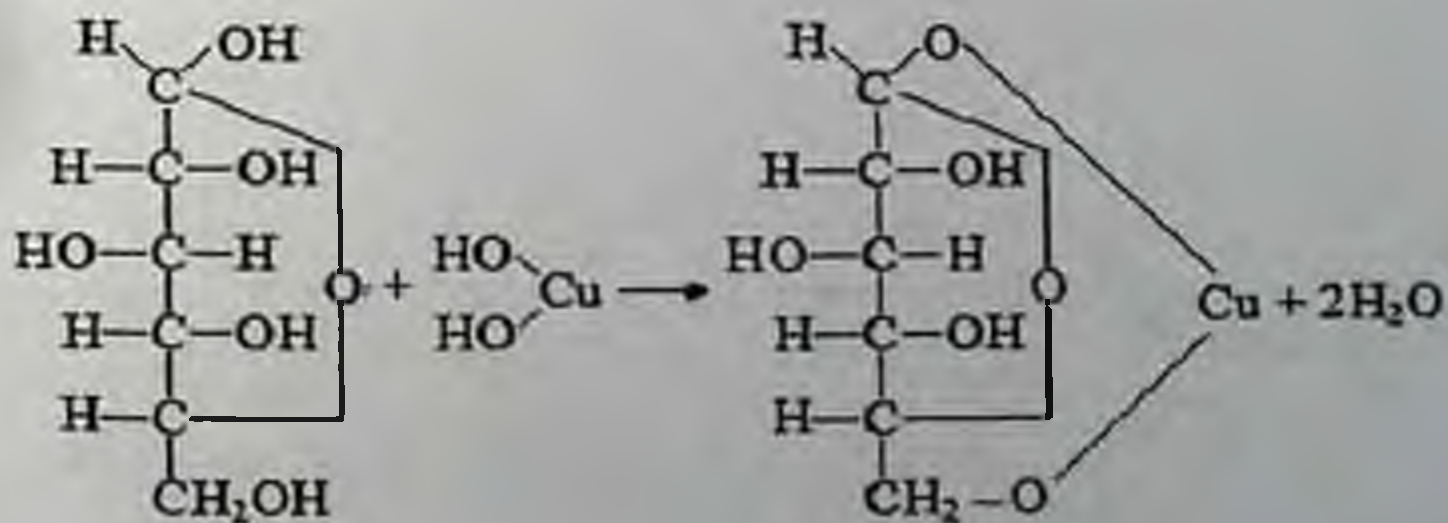
Реакция окисления моносахаридов используются в структурных исследованиях и биохимических анализах, для обнаружения моносахаридов, в частности глюкозы в биологических жидкостях (моча, кровь).

**Реакции восстановления.** При восстановлении моносахаридов (их альдегидной или кетонной групп) образуются многоатомные спирты (полиолы), называемые альдитами.

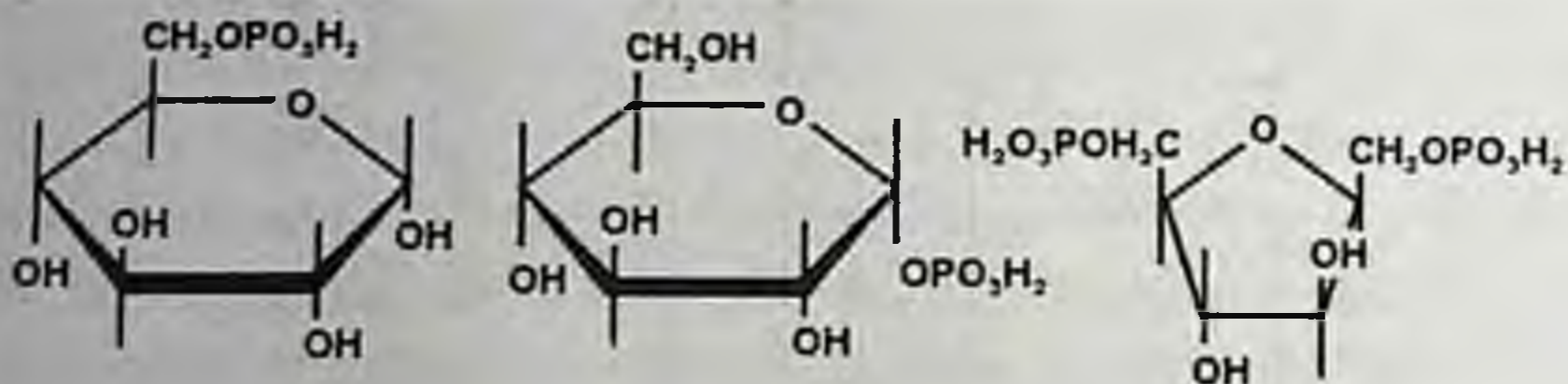


Альдиты кристаллические вещества. Они легко растворимы в воде, обладают сладким вкусом и часто используются как заменители сахара при сахарном диабете (ксилит, сорбит).

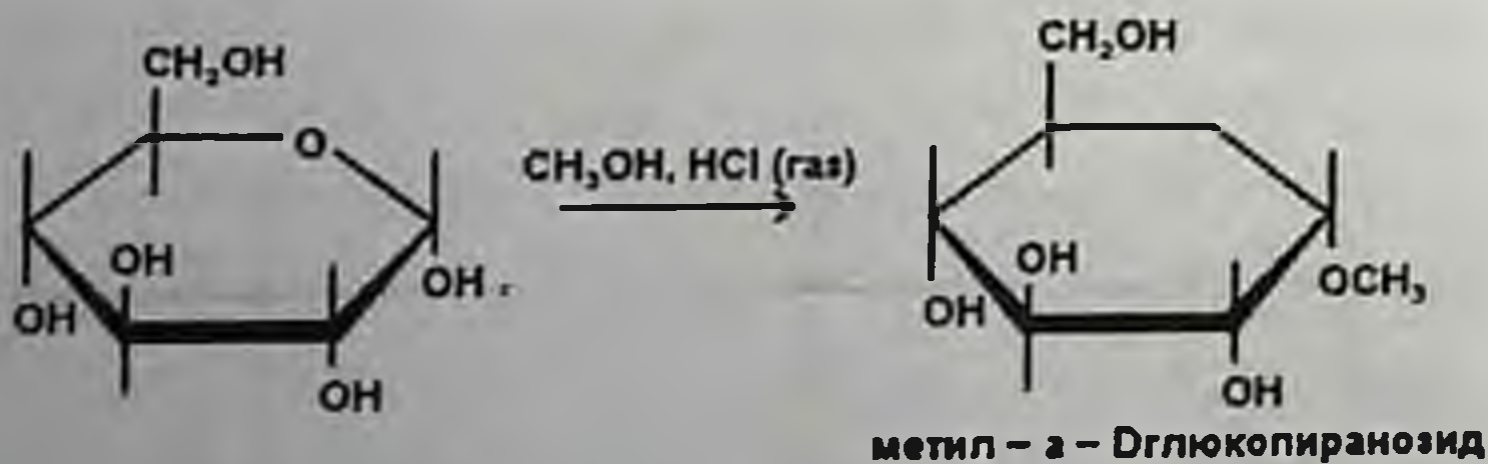
**Реакции с участием гидроксильной группы.** Альдозы, являясь полиолами, вступают в химические реакции по гидроксильной группе (качественная реакция на многоатомные спирты). Альдозы растворяют свежобразованный синий осадок гидроксида меди, превращаясь в глицерат меди.



Моносахариды легко образуют сложные эфиры с кислотами с участием всех гидроксогрупп. Эти сложные эфиры подвергаются гидролизу в кислой и щелочной среде. Наибольшее значение для организма человека имеют эфиры фосфорной кислоты и глюкозы – глюкозофосфаты. Они содержатся во всех живых организмах, являются структурными элементами нуклеиновых кислот и коферментов. Метаболизм углеводов в организме, фотосинтез, брожение и другие биологические процессы осуществляются с участием фосфатов моносахаридов. Эфиры серной кислоты являются структурными элементами соединительной ткани (хондроитинсульфаты



При взаимодействии гидроксогруппы моносахаридов со спиртами и фенолами образуются гликозиды. Механизм реакции похож на образование простых эфиров. Гликозиды легко подвергаются гидролизу разбавленными кислотами. Ферментативный синтез и гидролиз гликозидов очень специфичен. Эти реакции имеют важное значение в углеводном обмене, т.к. лежат в основе образования и гидролитического расщепления полисахаридов в организме человека.



**Простые эфиры.** При взаимодействии спиртовых гидроксильных групп моносахаридов с алкилгалогенидами (метилйодид, этилйодид и т.д) получают простые эфиры. Одновременно в реакцию вступает и гликозидная гидроксильная группа, образуя гликозид. Простые эфиры не гидролизуются, а гликозидная связь легко подвергается гидролитическому расщеплению в кислой среде.



## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

**Опыт 1: Доказательство наличия гидроксильных групп в D-глюкозе.** В первую пробирку поместите 1 каплю раствора вещества А, в другую 1 каплю вещества Б и по 6 капель 10% раствора NaOH. К полученным смесям добавьте по 1 капле 2% раствора  $\text{CuSO}_4$ . Объясните наблюдаемые явления. Установите, в какой пробирке находится D-глюкоза? Какие ее структурные фрагменты обнаруживаются данной реакцией? Чем объясняется общность реакций  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  для глицерина и D-глюкозы? Напишите схему реакций (в упрощенном виде) образования хелатного соединения. Пробирку с раствором глюкозы сохраните для следующего опыта.

**Опыт 2: Качественная реакция открытия глюкозы в моче – проба Троммера.** К полученному в предыдущем опыте раствору добавьте несколько капель воды до высоты слоя жидкости в пробирке 18-20мм. Нагрейте ее над пламенем горелки, держа пробирку наклонно так, чтобы нагрелась только верхняя часть раствора, а нижняя оставалась для контроля (без нагревания). Нагрейте только до начала кипения, но не кипятите. Объясните причину изменения окраски верхнего слоя в пробирке. Напишите схему реакции окисления глюкозы  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Какие свойства обнаруживаются у глюкозы в данной реакции? Эта реакция называется пробой Троммера и используется для открытия глюкозы в моче.

**Опыт 3: Открытие D-глюкозы со щелочным раствором глицерата меди – реактив Гайнеса.** Поместите в 2 пробирки по 1 капле 2% раствора  $\text{CuSO}_4$  и по 2 капли 10% раствора NaOH. К образовавшемуся осадку  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  добавьте по 1 капле глицерина, перемешайте. Что происходит с осадком? К полученному раствору в первую пробирку добавьте 1 каплю раствора вещества В, а в другую – 1 каплю раствора вещества Г. В обе пробирки внесите по несколько капель  $\text{H}_2\text{O}$  до высоты жидкости 18-20 мм. После встряхивания, держа пробирки в наклонном состоянии, нагрейте в каждой до

кипения верхнюю часть раствора. Объясните происходящие явления и установите, в какой пробирке находится D-глюкоза.

Реактив Гайнеса предназначен для качественного определения глюкозы в моче (унифицированная проба Гайнеса) в клинико-диагностических и биохимических лабораториях. В присутствии сахара появляется зеленая, желтая, оранжевая или коричневая окраска жидкости и осадок. Голубая окраска указывает на отсутствие сахара.

Наблюдения реакции: \_\_\_\_\_

Глюкоза при нагревании в щелочной среде восстанавливает гидрат окиси меди (синего цвета) в гидрат закиси меди (зеленого, желтого, оранжевого или коричневого цвета). Для того, чтобы при нагревании избежать образования черного осадка окиси меди из гидрата окиси меди, к реагенту добавляют глицерин, гидроксильные группы которого связывают гидрат окиси меди. Наблюдается растворение осадка – образуется комплексное соединение цвета индиго - глицерат меди. Получение его записывается в уравнении:



Вывод: \_\_\_\_\_

### ***Углеводы. ди – и полисахариды***

**Цель занятия.** Приобрести системные знания о классификации, принципах строения и основных химических превращениях ди- и полисахаридов, участвующих в процессах жизнедеятельности. Прогнозировать зависимость химических и биологических свойств ди- и полисахаридов от их строения.

Полисахариды являются высокомолекулярными соединениями, молекулы которых содержат от нескольких сотен тысяча молекул моносахаридных остатков. Полисахариды способны гидролизоваться и образовывать более простые углеводы.

Простейшими представителями *олигосахаридов* являются *дисахариды*. Природные дисахариды (биозы) состоят из двух одинаковых или разных моносахаридных остатков. Дисахариды способны гидролизироваться в кислой (но не в щелочной) среде с образованием моносахаридов. Общая формула дисахаридов:  $C_{12}H_{22}O_{11}$

Существуют два типа связывания моносахаридных остатков:

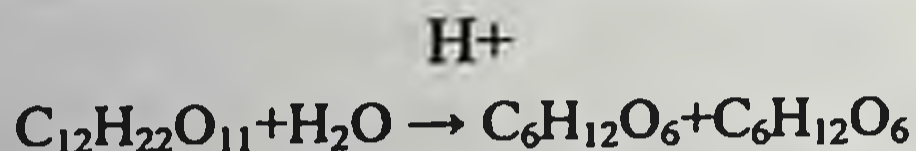
1) за счет гликозидной ОН-группы одного и спиртовой группы другого (восстанавливающие сахара);

2) за счет гликозидных ОН-групп обоих моносахаридов (невосстанавливающие сахара).

К первой группе относятся мальтоза, лактоза, целлобиоза. Ко второй – сахароза. Сахароза не имеет альдегидной группы, поэтому для нее нехарактерны реакции ОВР. Она образует с гидроксидом меди раствор синего цвета (характерная реакция на многоатомные спирты), а в реакцию окисления с  $Cu(OH)_2$  не вступает.

### **Общие химические свойства дисахаридов**

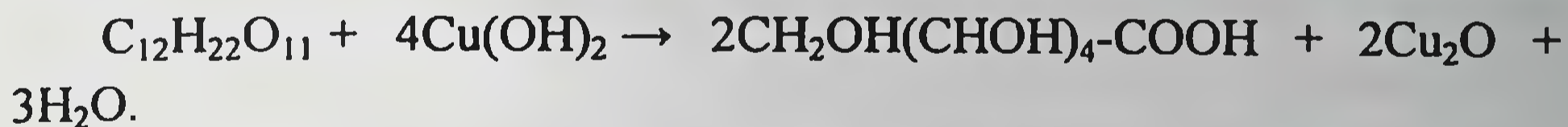
Оба ряда дисахаридов проявляют свойства многоатомных спиртов, а именно образуют растворимые сахараты с гидроксидом меди, и, как все сложные углеводы, гидролизуются в присутствии минеральных кислот или под действием ферментов (природных катализаторов биохимических процессов). Общее уравнение гидролиза можно записать следующим образом:



При нагревании растворов сахарозы в кислой среде или под действием фермента  $\beta$ -фруктофуранозидазы она гидролизуется, образуя смесь равных количеств глюкозы и фруктозы, которая называется *инвертным сахаром*. Схема гидролиза приведена на рисунке:



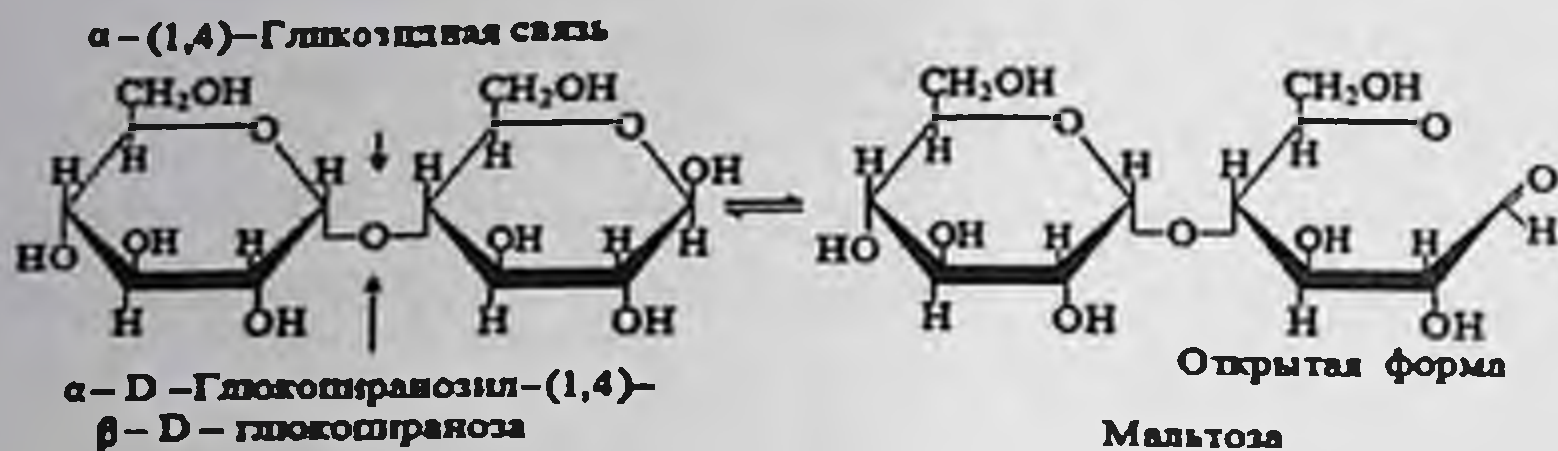
качественная реакция на мальтозу (реакция мальтозы с гидроксидом меди):



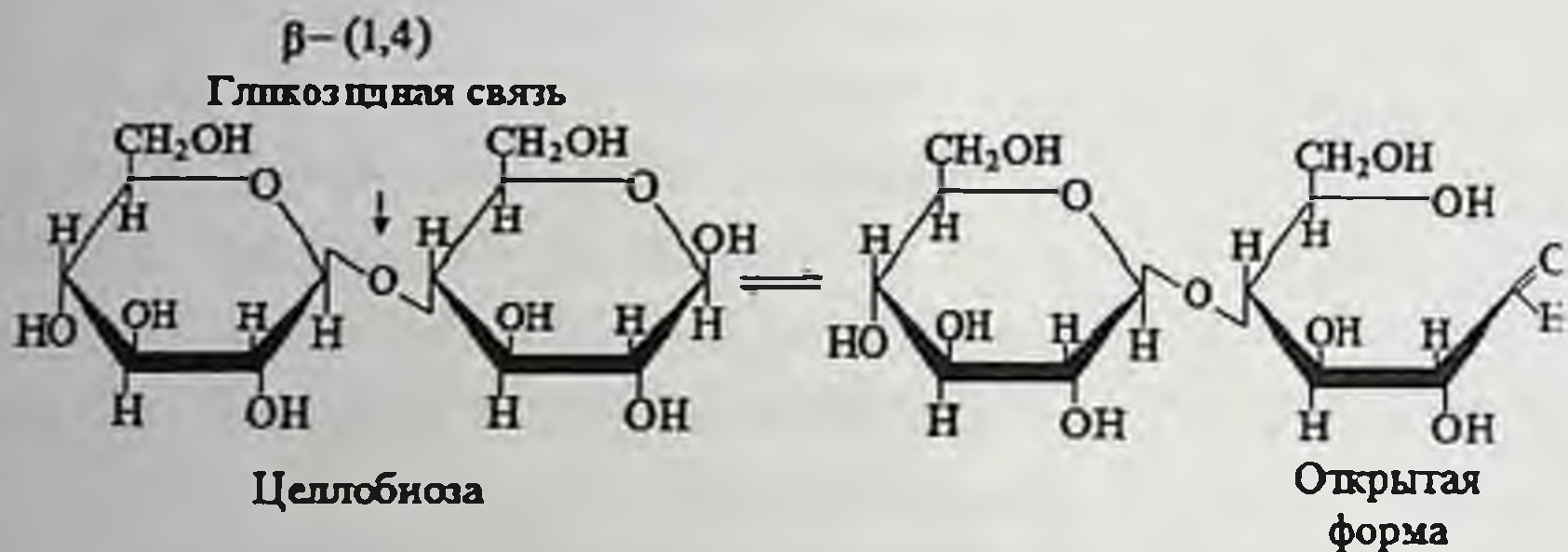
В молекуле мальтозы имеется несколько гидроксильных групп. Для подтверждения их наличия используют реакцию с гидроксидами металлов, например, с гидроксидом меди, имеющим голубой цвет. Для этого к раствору мальтозы добавляют гидроксид меди. В результате образуются глюконовая кислота, оксид меди (I) и вода, а раствор окрашивается из голубого цвета в красный цвет, т.к. оксид меди (I) обладает красным цветом.

Мальтоза - промежуточный продукт расщепления крахмала и гликогена в желудочно-кишечном тракте. В свободном виде в пищевых продуктах она встречается в меде, солоде, пиве, патоке и проросшем зерне. Получают мальтозу гидролизом крахмала. В мальтозе остатки двух молекул D-глюкопиранозы связаны (1,4) - гликозидной связью. Аномерный атом углерода, участвующий в образовании этой связи, имеет  $\alpha$ - конфигурацию, а аномерный атом с гликозидной гидроксильной группой может иметь как  $\alpha$ - ( $\alpha$ -мальтоза), так и  $\beta$ -конфигурации ( $\beta$ -мальтоза). Молекула глюкозы, поставляющая для связи полуацетальную гидроксильную группу, рассматривается как заместитель при C-4 второй молекулы глюкозы

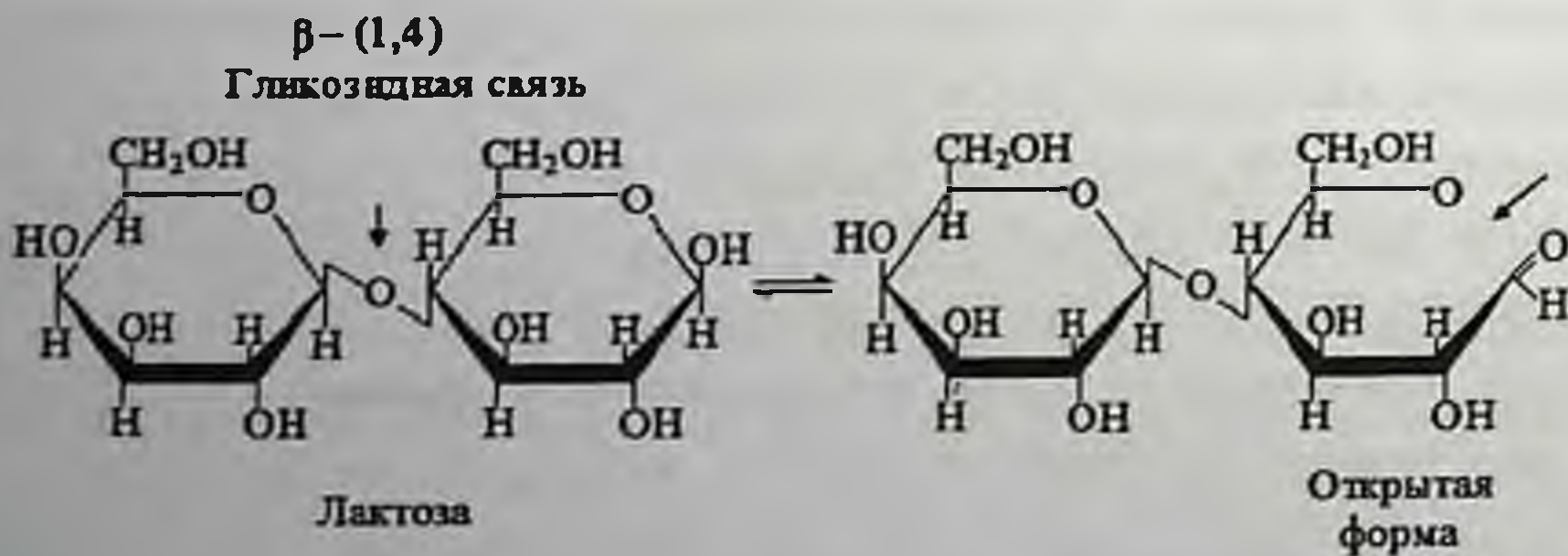




*Целлобиоза* образуется при неполном гидролизе полисахарида целлюлозы. Целлобиоза, состоит из двух остатков  $\beta$ -глюкопиранозы, связанных ( $\beta$ -1,4 гликозидной) связью. Растворы целлобиозы мутаротируют.



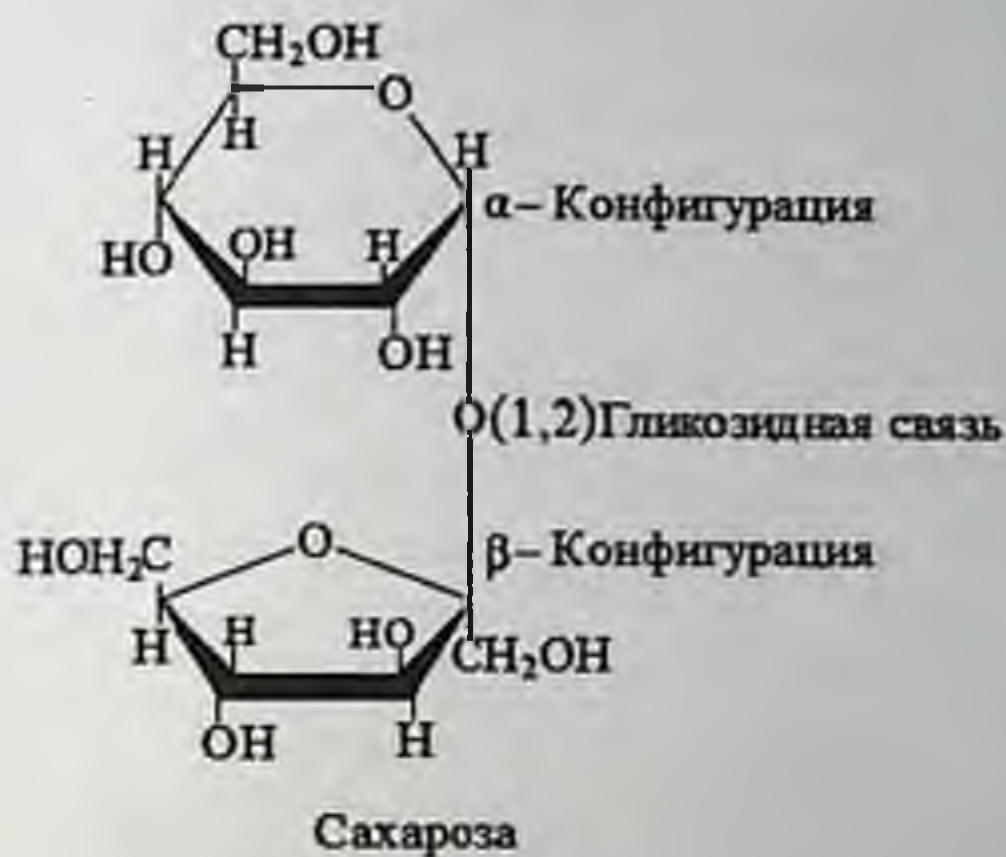
*Лактоза* (молочный сахар) содержится в молоке (4-5%). Она является источником энергии для детенышей млекопитающих и человека. Лактоза построена из остатков  $\beta$ -галактопиранозы и  $\alpha$  ( $\beta$ )-глюкопиранозы.



*Сахароза* содержится в сахарном тростнике, сахарной свекле (до 28% от сухого вещества), соках растений и плодах. Сахароза состоит

из  $\alpha$ -глюкопиранозы и  $\beta$ -фруктофуранозы, соединенных  $\alpha$ -1,2-гликозидной связью.

Сахароза не имеет свободных полуацетальных гидроксильных групп, поэтому переход в карбонильную форму (открытую форму) невозможен, т.е. сахароза не способна к цикло-оксо-таутомеризации. Растворы сахарозы не мутаротируют.



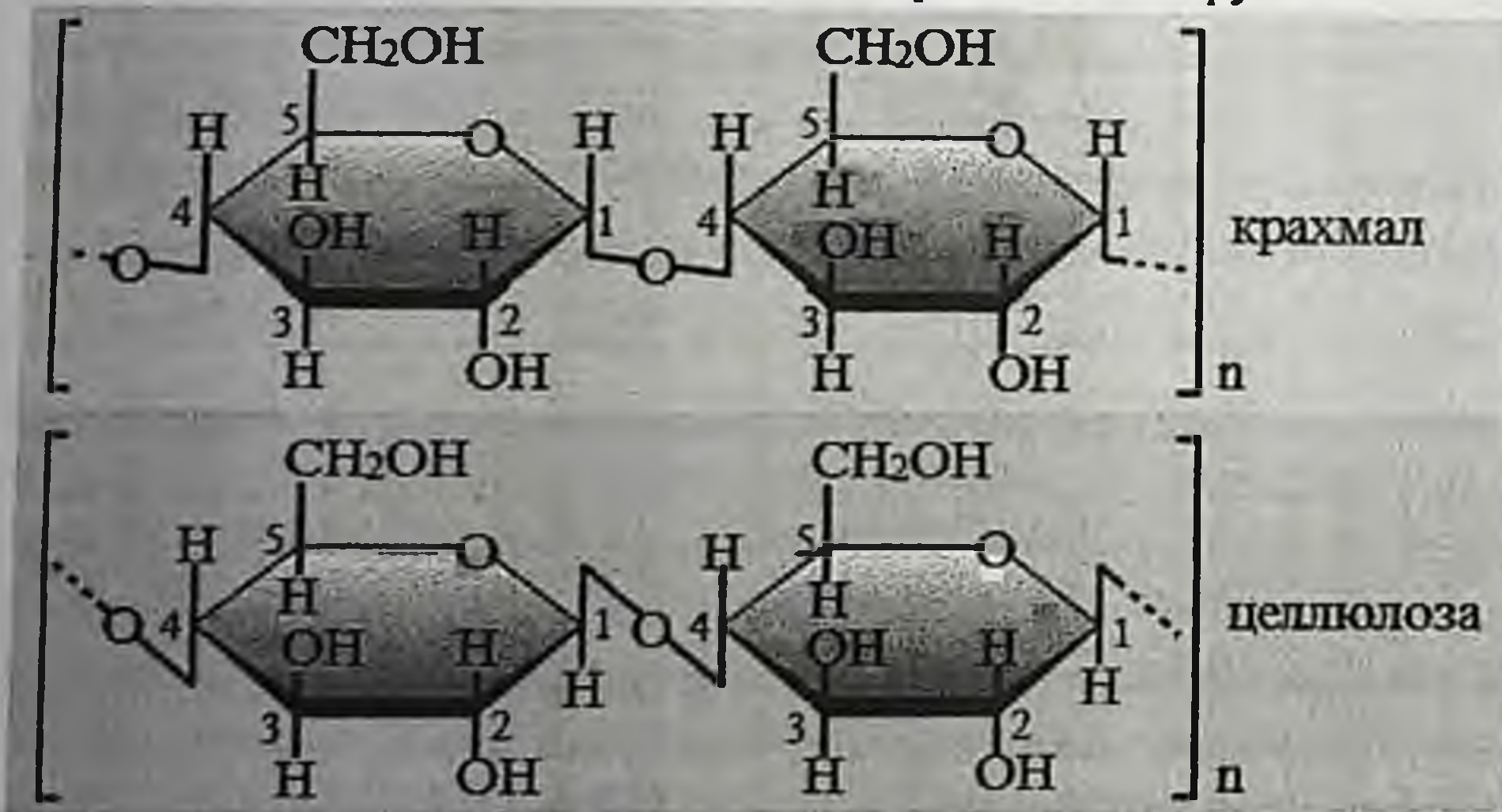
Полисахариды – высокомолекулярные вещества, представляющие собой продукты поликонденсации моносахаридов и их производных. По химической природе они являются полигликозидами, т.е. каждое звено моносахарида связано гликозидными связями с предыдущим и последующим звеном. Гликозидная природа обуславливает их легкий гидролиз в кислой среде и устойчивость в щелочной. Полный гидролиз приводит к образованию моносахаридов, неполный – к ряду промежуточных олигосахаридов и дисахаридов. Полисахариды имеют не только первичную структуру (т.е. последовательность мономерных остатков), но и вторичную – определенную форму макромолекулы в пространстве. Полисахариды могут быть гомополисахаридами (состоят из одинаковых остатков) и гетерополисахаридами (состоят из разных остатков). Гомополисахариды называют гликанами. К этой группе относятся многие полисахариды растительного (крахмал, целлюлоза, пектиновые вещества), животного происхождения (гликоген, хитин)

и бактериального (декстраны) происхождения. К гетерополисахаридам относятся полисахариды соединительной ткани (хондроитинсульфаты, гиалуроновая кислота, гепарин)

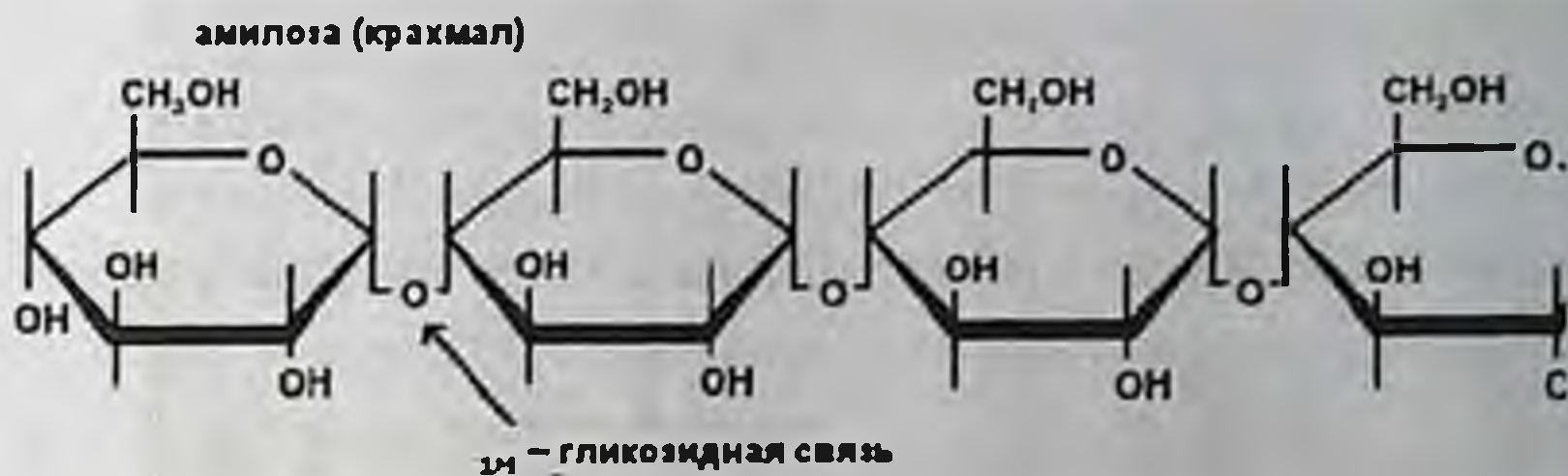
моносахаридов (обычно гексоз), связанных гликозидными связями.

Основные представители - крахмал и целлюлоза - построены из остатков одного моносахарида - глюкозы. Крахмал и целлюлоза имеют одинаковую молекулярную формулу  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , но совершенно различные свойства. Это объясняется особенностями их пространственного строения.

Крахмал состоит из остатков  $\alpha$ -глюкозы, а целлюлоза — из  $\beta$ -глюкозы, которые являются пространственными изомерами и отличаются лишь положением одной гидроксильной группы



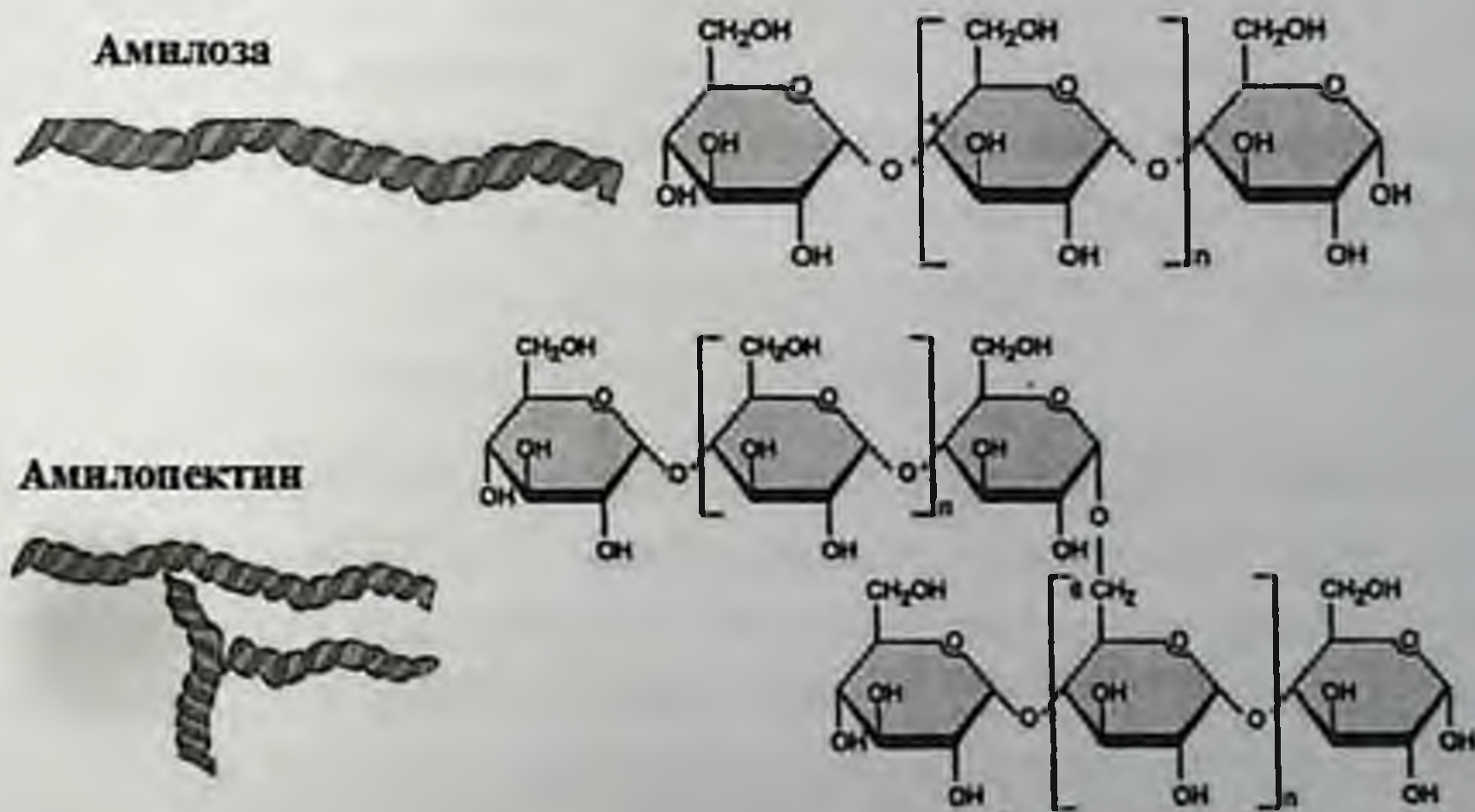
К важнейшим полисахаридам относится также гликоген  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , образующийся в организмах человека и животных в результате биохимических превращений из растительных углеводов. Как и крахмал, гликоген состоит из остатков  $\alpha$ -глюкозы и выполняет подобные функции (поэтому часто называется животным крахмалом).



**Крахмал.** Это смесь двух гомополисахаридов, построенных из D-глюкозы: *амилозы* (10-20%) и *амилопектина* (80-90%).

*Амилоза* – это линейный поли-  $\alpha$ -гликозид, состоит из остатков  $\alpha$ -глюкопиранозы, соединенных  $\alpha$ -1,4-гликозидными связями, т.е. дисахаридным фрагментом амилозы является моносакхарид мальтоза.

Макромолекула амилозы свернута в спираль, на каждый виток – шесть молекул моносакарида. В этот внутренний канал может входить подходящая по размеру молекула, например, молекула йода. Эту реакцию крахмала с йодом (образование комплекса, окрашенного в синий цвет) используют как качественную.



**Амилопектин** имеет разветвленное строение, остатки глюкозы связаны  $\alpha$ -1,4-гликозидной связью, а в местах разветвления -  $\alpha$ -1,6-гликозидной связью.

Целлюлоза (клетчатка) – наиболее распространенный растительный полисахарид. Структурной единицей целлюлозы является  $\beta$ -D-глюкопираноза, остатки связаны  $\beta$ -1,4-гликозидными связями (в виде нити). Они удерживаются за счет водородных связей, образованных гидроксогруппами. Отдельные нити соединяются в кучки (волокна) межмолекулярными водородными связями. Биозный фрагмент целлюлозы представляет собой целлобиозу. Макромолекулярная цепь целлюлозы не имеет разветвлений. Целлюлоза не расщепляется пищеварительными ферментами человека, но она является необходимым для нормального питания балластным веществом. Она хорошо набухает, но не растворяется в воде. Заполняя кишечник, она вызывает его сокращения. Имея волокнистое строение, клетчатка адсорбирует на себе многие токсичные вещества и продукты метаболизма и выводит их из организма.

### **Химические свойства полисахаридов**

Для полисахаридов наибольшее значение имеют *реакции гидролиза* и образование производных за счет реакций макромолекул по спиртовым ОН-группам.

### **Гидролиз полисахаридов**

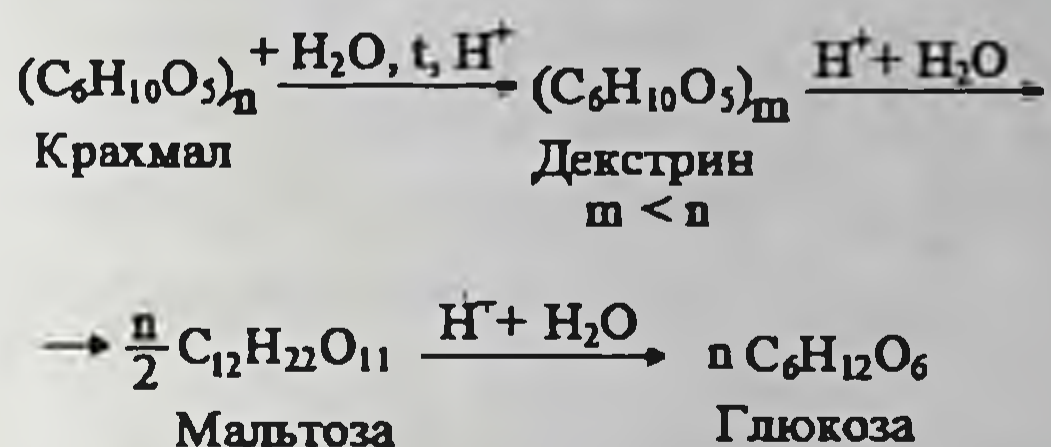
Гидролиз полисахаридов происходит в разбавленных растворах минеральных кислот (или под действием ферментов). При этом в макромолекулах разрываются связи, соединяющие моносахаридные звенья – *гликозидные связи* (аналогично гидролизу дисахаридов). Реакция гидролиза полисахаридов является обратной процессу их образования из моносахаридов.

Полный гидролиз полисахаридов приводит к образованию моносахаридов (целлюлоза, крахмал и гликоген гидролизуются до глюкозы):

При неполном гидролизе образуются олигосахариды (в том числе, дисахариды).

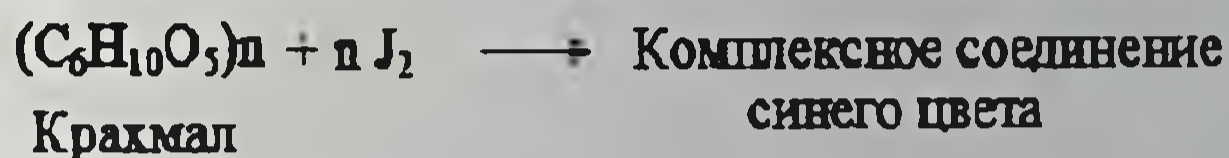
### Химические свойства крахмала

1. Гидролиз крахмала. При быстром нагревании крахмала за счет содержащейся в нем влаги (10-20%) происходит гидролитическое расщепление макромолекулярной цепи.



Аналогичная реакция происходит во рту, желудке и кишечнике у живых организмов при попадании в него крахмала. В желудке и кишечнике крахмал под действием ферментов окончательно гидролизуется на глюкозу.

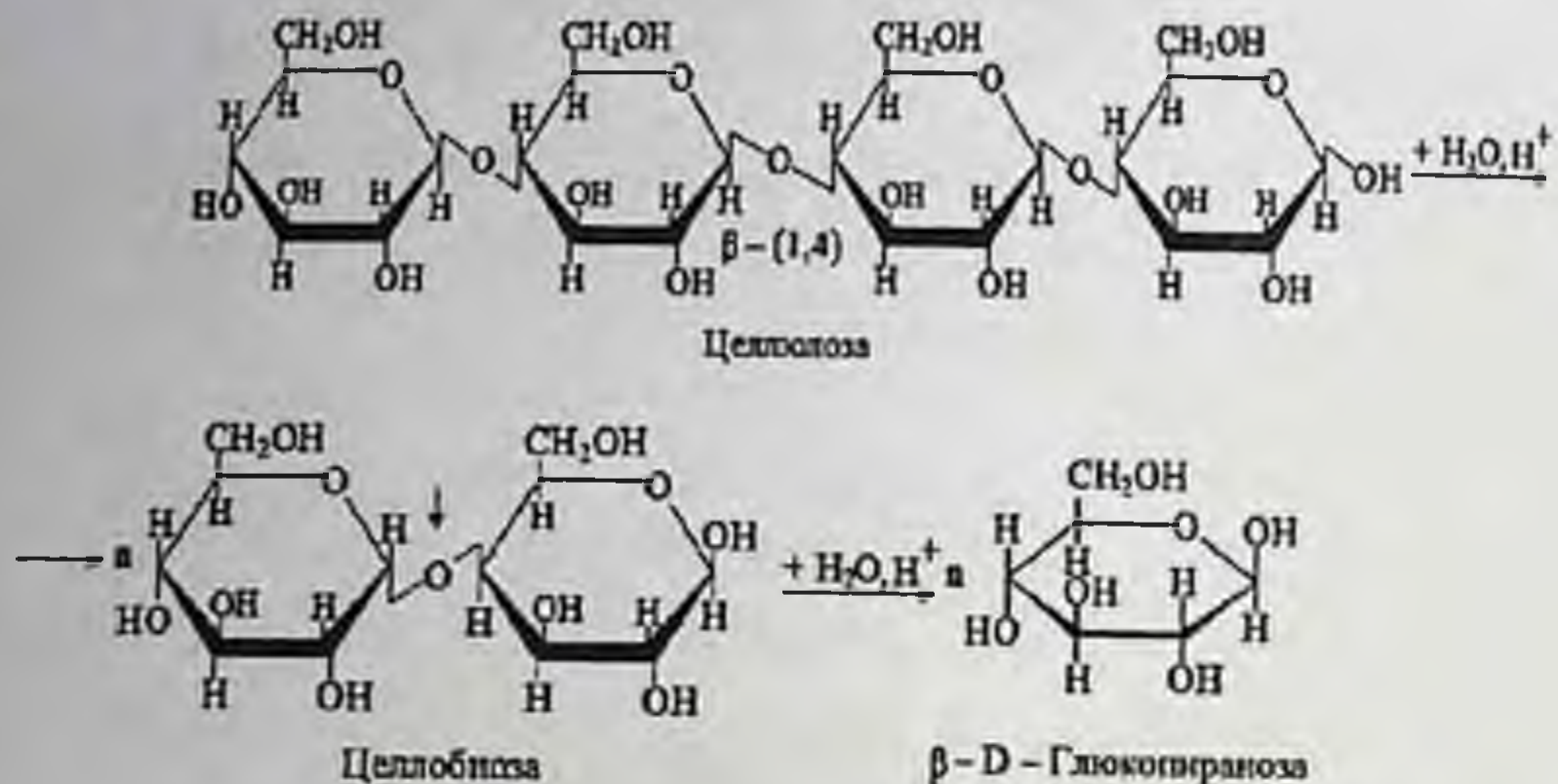
2. Качественной реакцией на крахмал является реакция с йодом. При взаимодействии крахмала с йодом образуется комплексное соединение синего цвета. Эта реакция используется в аналитических целях для открытия как крахмала, так и йода.



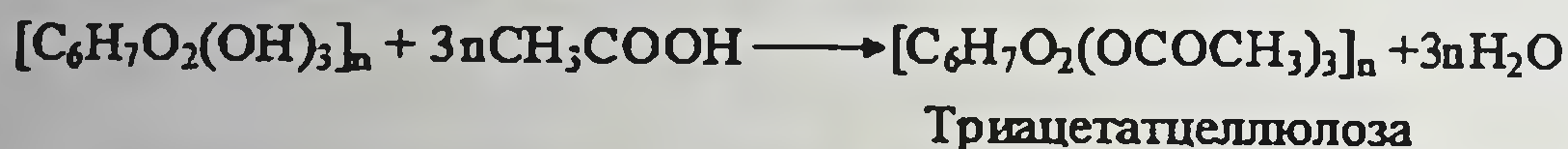
### Химические свойства целлюлозы

Химические свойства целлюлозы обусловлены ее строением. В одной структурной единице целлюлозы содержатся 3 гидроксильные группы, за счет которых она вступает в химические реакции.

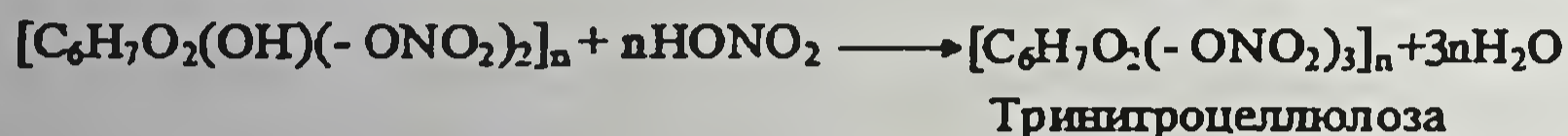
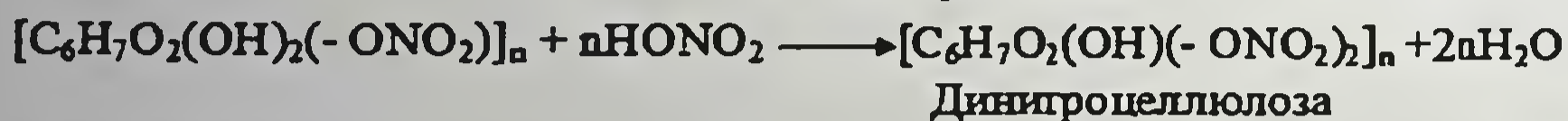
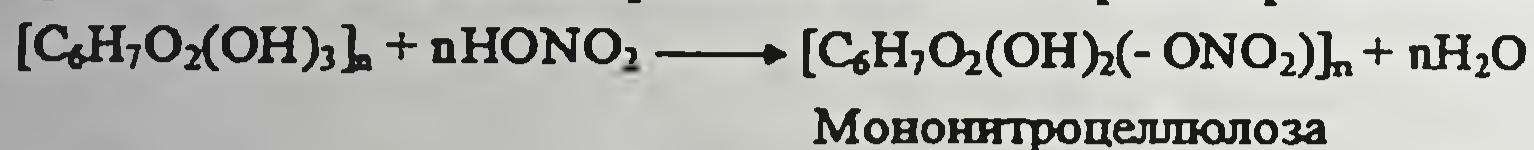
1. Гидролиз целлюлозы протекает в присутствии серной кислоты, при длительном кипячении. При частичном гидролизе образуется дисахарид целлобиоза, конечный продукт гидролиза глюкоза.



2. Реакция этерификации – взаимодействие с органическими кислотами (галогенангидридами)



3. При взаимодействии целлюлозы с азотной кислотой образуется мононитроцеллюлоза, динитроцеллюлоза и тринитроцеллюлоза.



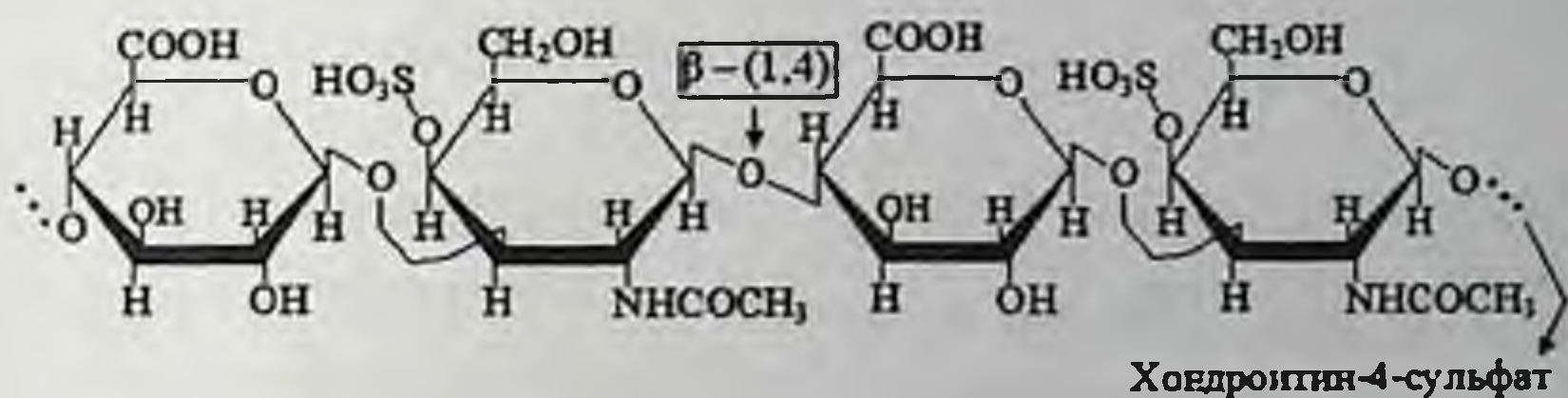
К гетерополисахаридам относятся многие животные и бактериальные полисахариды. Они в организме образуют сложные надмолекулярные компоненты, являются гетерополисахаридами соединительной ткани.

Полисахариды, входящие в состав соединительной ткани, обычно связаны с белками. Такие комплексы называют протеогликанами. Наиболее известные среди них: хондроитинсульфаты (кожа, хрящи,

сухожилия), гиалуроновая кислота (хрящи, пуповина, стекловидное тело, суставная жидкость), гепарин (печень).

Из полисахаридов соединительной ткани важное значение имеют хондроитинсульфаты. Они состоят из дисахаридных остатков N-ацетилированного хондрозина, связанных  $\beta$ -1,4-гликозидными связями. В состав хондрозина входит D-глюкуроновая кислота в виде  $\beta$ -аномера. Вторым компонентом хондрозина является N-ацетил D-галактозамин. В дисахариде они связаны  $\beta$ -1,3-гликозидной связью.

Хондрозин является повторяющейся структурной единицей хондроитинсульфатов. В остатке N-ацетил D-галактозамина аминогруппа в положении 2 ацетилирована, а гидроксильные группы у C-4 или C-6 этерифицированы серной кислотой.



Гиалуроновая кислота состоит из дисахаридных остатков, соединенных  $\beta$ -1,4-гликозидными связями. Дисахаридный фрагмент состоит из остатков D-глюкуроновой кислоты и N-ацетил-D-глюкозамина, связанных  $\beta$ -1,3-гликозидной связью.

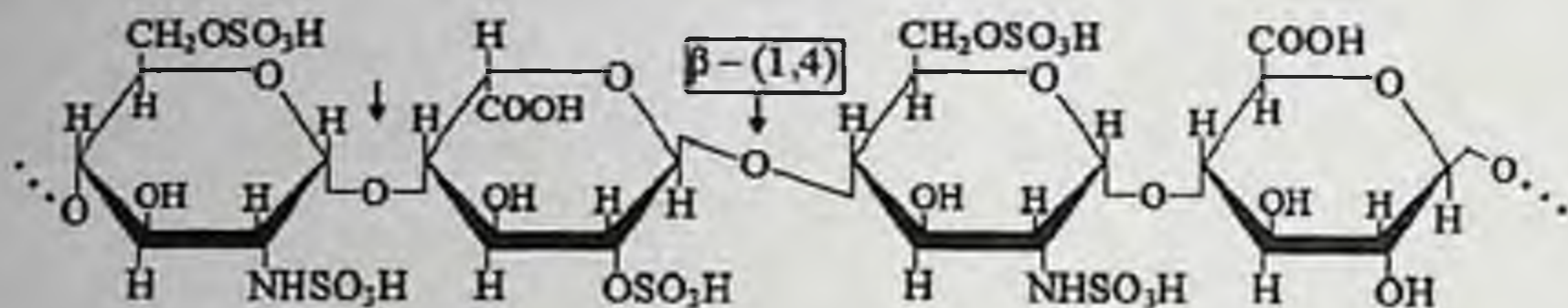


Гиалуроновая кислота содержится в основном веществе многих видов соединительной ткани и некоторых микроорганизмов. Стойкость тканей к проникновению инфекции определяется



указанным свойством гиалуроновой кислоты. Она служит в качестве смазки в суставах.

*Гепарин.* В больших количествах гепарин содержится в печени, в мышцах и легких, в меньших количествах в сердце, почках, тимусе, селезёнке и крови. Гепарин является антикоагулянтом т.е. препятствует свертыванию крови, и принимает участие в обмене липидов. Гепарин состоит из повторяющихся дисахаридных единиц, в состав которых входят остатки D - глюкозамина и двух уроновых кислот: D-глюкуроновой и L-идуроновой.



Фрагмент цепи гепарина

Гепаритинсульфат является структурным элементом стенок кровеносных сосудов.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

### *Изучение важнейших химических свойств ди- и полисахаридов*

**Опыт 1: Отсутствие восстанавливающей способности у сахарозы.** Поместите в каждую из двух пробирок по 6 капель 10% раствора NaOH. В первую пробирку добавьте 1 каплю раствора А, во вторую – 1 каплю раствора Б. Добавьте в каждую пробирку по 5-6 капель воды так, чтобы высота слоя жидкости составляла 18-20 мм. Прибавьте в каждую пробирку по 1 капле 2% раствора CuSO<sub>4</sub> и осторожно нагрейте верхнюю часть раствора в каждой из пробирок над пламенем горелки. Нагревать следует до кипения, но не кипятить. Объясните происходящее явление. Установите, в какой пробирке находится глюкоза, а в какой – сахароза. Напишите строение сахарозы.

**Наблюдения реакции:** \_\_\_\_\_

$C_{12}H_{22}O_{11} + 2 Cu(OH)_2 \rightarrow$  ярко-синее окрашивание; Замечания: синий осадок не изменил цвет, несмотря на подачу энергии в виде тепла;

Объясните причину отсутствия восстанавливающих свойств у сахарозы. Почему свободная D- глюкоза дает положительную реакцию на пробу Троммера?

**Вывод:** \_\_\_\_\_

**Опыт 2: Качественная реакция на крахмал.** Поместите в каждую из двух пробирок по 1 капле разбавленного раствора йода, добавьте в первую пробирку 5 капель раствора В, во вторую – 5 капель раствора Г. Нагрейте раствор, он обесцвечивается, при охлаждении окраска восстанавливается. Объясните наблюдаемые явления. Установите, в какой пробирке находится крахмал? Какой дисахарид является структурной единицей амилозы? Какой тип гликозидной связи осуществляется в этом дисахариде между остатками D-глюкозы?

Какую конформацию имеет полисахаридная цепь амилозы? Чем объясняется образование окрашенного комплекса амилозы с йодом?

**Наблюдения реакции:** \_\_\_\_\_

Какова причина появления синей окраски раствора крахмала при добавлении йода и ее исчезновения при нагревании?

**Вывод:** \_\_\_\_\_

**Опыт 3: Кислотный гидролиз крахмала.** Поместите в одну пробирку 1 каплю раствора Д, в другую – 1 каплю раствора Е. Добавьте в каждую пробирку по 2 капли 10%  $H_2SO_4$ , нагрейте обе пробирки над кипящей водяной баней 10-15 мин. Возьмите из каждой пробирки по 1-2 капли образовавшегося раствора, добавьте к каждой новой пробе 8 капель 10% раствора  $NaOH$  и 1 каплю раствора  $CuSO_4$ . Объясните происходящие явления. Установите, в какой пробирке находится крахмал. Напишите реакцию гидролиза мальтозы, являющейся структурной единицей крахмала. Укажите, какой моносахарид образуется в результате полного гидролиза крахмала. Объясните, почему положительная проба Троммера свидетельствует о полном гидролизе крахмала?

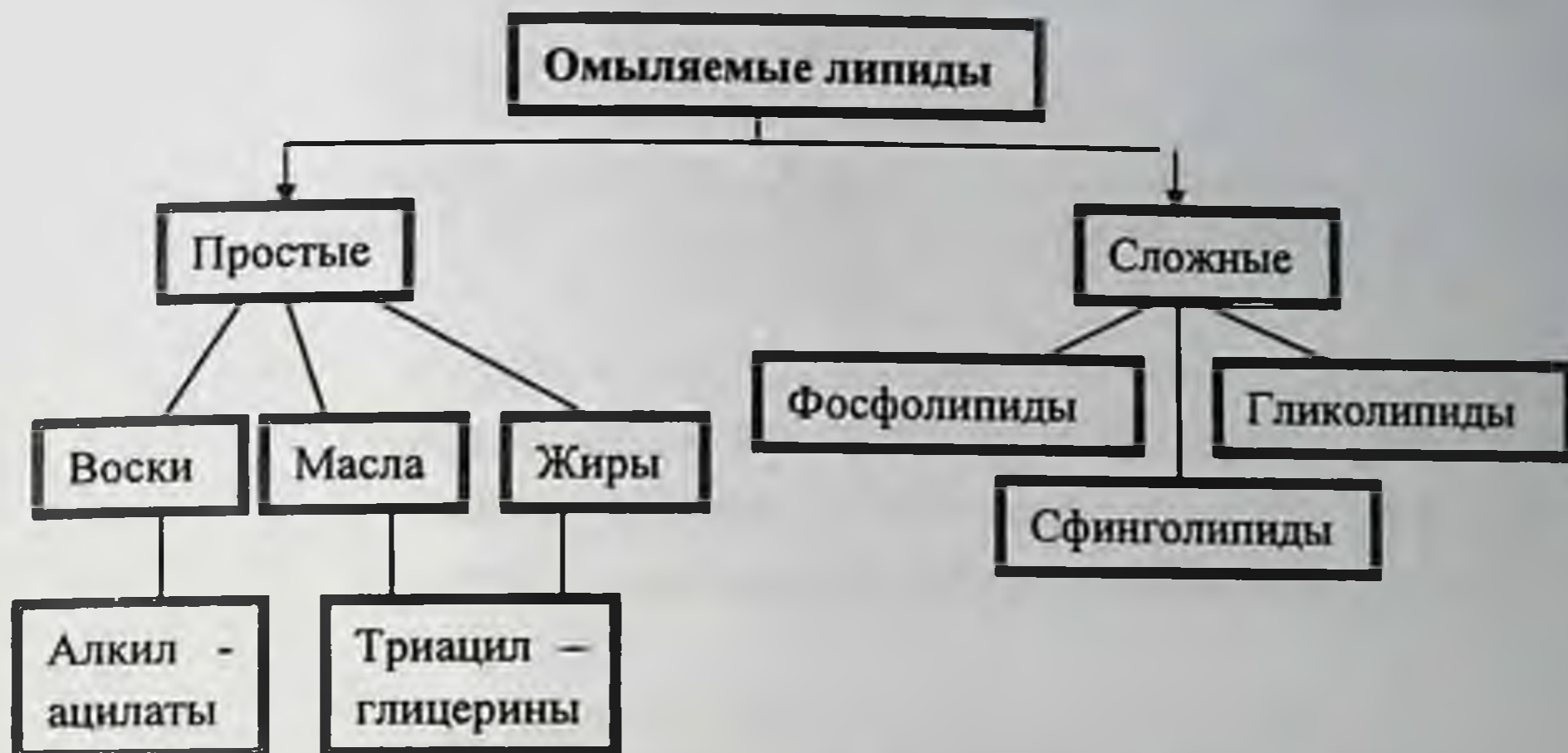
### *Омыляемые липиды*

**Цель занятия.** Сформировать знания о строении и химических свойствах омыляемых липидов и их структурных компонентов как химическую основу для изучения структуры биологических мембран и процессов липидного обмена.

**Липиды** – это жиры и жироподобные вещества, являющиеся производными высших жирных кислот, высших жирных спиртов или высших жирных альдегидов. Как правило, это низкомолекулярные жирорастворимые органические вещества, которые извлекаются из клеток животных, растений и микроорганизмов неполярными растворителями

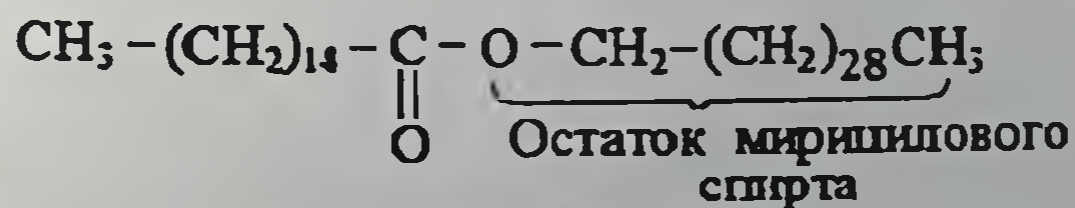
*Неомыляемые липиды* однокомпонентные системы, которые не подвергаются гидролизу. *Омыляемые липиды* могут быть

двухкомпонентными подвергающимися гидролизу (сложные липиды) и трех и более компонентными (сложные липиды).



*Простые липиды* представляют собой сложные эфиры спиртов и высших жирных кислот. Из простых липидов в растениях и животных встречаются жиры и жирные масла, представляющие собой триацилглицерины (триглицериды) и воска.

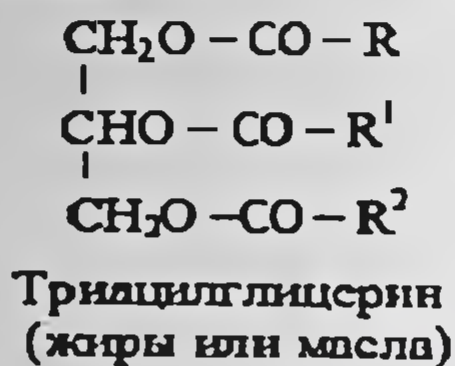
*Воска* являются сложными эфирами высших жирных кислот и одно- или двухатомных высших спиртов. Число углеродных атомов у таких спиртов составляет от 16 до 22. В зависимости от происхождения воска бывают растительные, ископаемые и животные. Например, воск, покрывающий листья растений, пчелиный воск, ланолин – воск, входящий в состав жира, покрывающий шерсть. Главным компонентом пчелиного воска являются эфир пальмитиновой кислоты – мирицилпальмитат.



Мирицилпальмитат

Воска образуют защитную смазку на коже и предохраняют растения от высыхания.

*Жиры и масла* представляют собой сложные эфиры, образованные трехатомным спиртом глицерином и высшими жирными кислотами. Их общая формула:



где,  $R$ ,  $R^1$ ,  $R^2$  радикал высокомолекулярной одноосновной предельной и непредельной карбоновой кислоты.

Общее название жиров и масел – ацилглицерины.

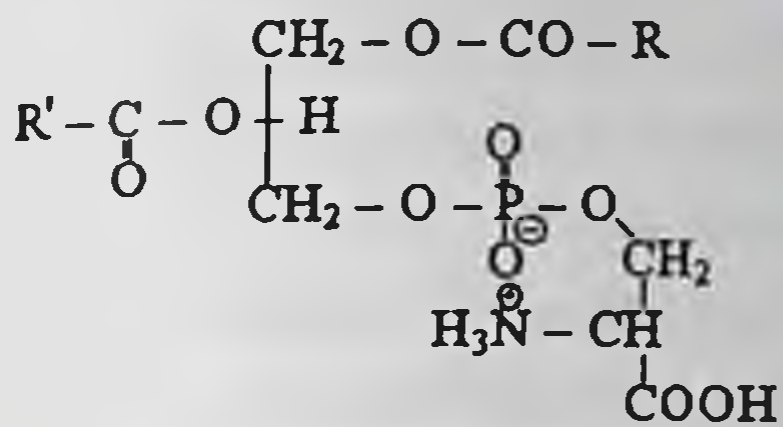
*Омыляемые сложные липиды* обычно делят на три большие группы:

- Фосфолипиды;
- Сфинголипиды;
- Гликолипиды.

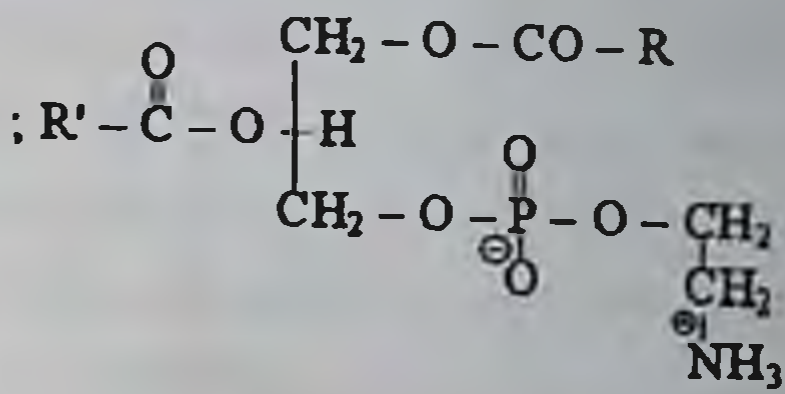
*Фосфолипиды* – это липиды, которые при гидролизе отщепляют фосфорную кислоту. В молекуле фосфолипидов имеется два остатка высших жирных кислот и один остаток фосфорной кислоты. Фосфолипиды найдены и в животных, и в растительных организмах. Особенно их много в нервной и мозговой тканях (до 30%).

Среди глицерофосфолипидов наиболее распространены *фосфатиды* – сложноэфирные производные L-фосфатидовых кислот.

Примерами фосфатидов являются фосфатидилсерин, фосфатидилэтаноламин, фосфатидилхолин – соединения, в которых фосфатидовые кислоты этерифицированы по фосфатному гидроксилу серином, этаноламином и холином.



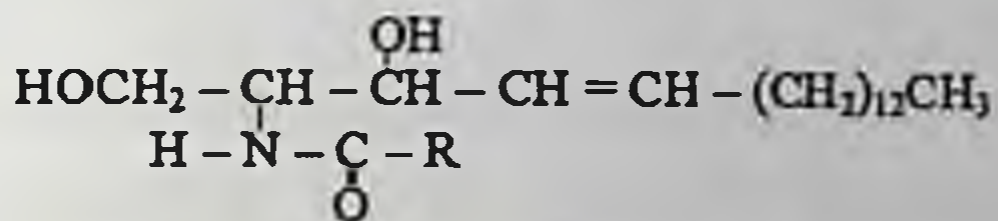
Фосфатидилсерин  
(серинкефалин)



Фосфатидилэтаноламин  
(коламинкефалин)

Сфинголипиды являются структурными аналогами глицерофосфолипидов. Сфинголипиды вместо глицерина содержат остаток непредельного двухатомного спирта сфингозина.

Сфинголипиды являются строительным материалом нервных тканей и мозга.

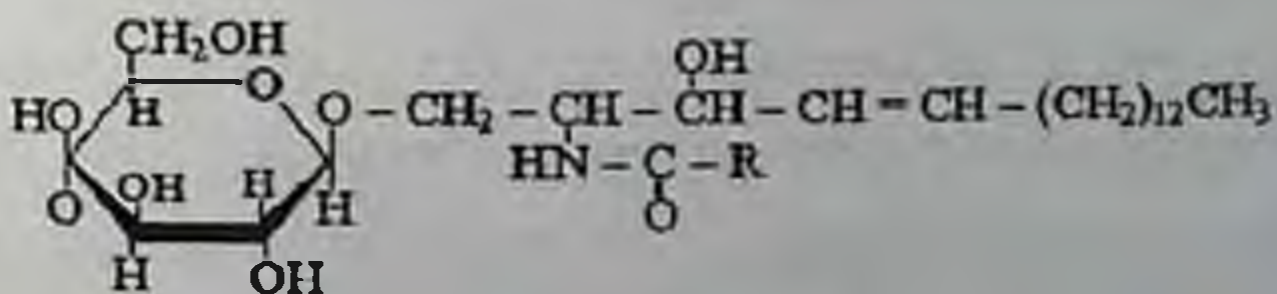


Церамид

Гликолипиды – в своем составе в качестве углеводного остатка в основном содержат остаток D-галактозы или D-глюкозы, а также связанные с ним азотистые основания. Различают две группы гликолипидов:

- Цереброзиды;
- Ганглиозиды.

В состав молекулы *цереброзида* входит спирт сфингозин, связанный сложноэфирной связью с остатком жирной кислоты – этот комплекс называется *церамидом*.



Галактоцереброзид

Цереброзиды входят в состав оболочек нервных клеток. В молекуле цереброзида остаток церамида связан с D-галактозой или D-глюкозой  $\beta$ -гликозидной связью.

*Ганглиозиды* – это богатые углеводами сложные липиды. Они впервые выделены из серого вещества мозга. Ганглиозиды имеют сложное строение. В состав молекулы помимо сфингозина, входит олигосахарид, содержащий остатки глюкозы и галактозы, а также одна или несколько молекул сиаловых кислот (производные аминсахаров). Ганглиозиды обнаруживаются обычно на внешней поверхности клеточных мембран, особенно нервной

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

### *Изучение химических свойств липидов*

#### **Опыт 1: Получение мыла и исследование его свойств.**

Внесите в пробирку 1 мл масла, 1 мл спирта и 1 мл 10% раствора NaOH, нагрейте содержимое на водяной бане 5-7 минут пока не получится однородная прозрачная слегка желтоватая жидкость, что свидетельствует о полноте омыления. К полученной густой жидкости добавьте несколько капель горячего насыщенного раствора NaCl. Жидкость мутнеет и выделяется слой мыла, всплывающий на поверхность. Напишите уравнение реакции щелочного омыления тристеарата глицерина с образованием натриевого мыла. Проведите далее ряд реакций с полученным мылом.

**Опыт 2: Растворимость мыла в воде.** Кусочек полученного мыла(20-30г) растворите в 2-3 мл дистиллированной воды. Подогрейте и убедитесь, что при нагревании мыло растворяется значительно быстрее. При встряхивании пробирки наблюдается обильное вспенивание. Данный раствор оставьте для следующего опыта.

**Опыт 3: Выделение свободных жирных кислот из мыла.** Поместите в пробирку 5 капель приготовленного в предыдущем опыте концентрированного раствора мыла, добавьте 1 каплю 10% раствора  $H_2SO_4$ . Выпадает белый хлопьевидный осадок свободных жирных кислот. Напишите уравнение реакции.

**Опыт 4: Доказательство неопределенности жирных кислот.** Поместите в одну пробирку 2-3 капли кислоты А, в другую 2-3 капли кислоты Б, добавьте в каждую пробирку по 2-4 капли бромной воды. Почему в одной из пробирок происходит обесцвечивание? На наличие, каких связей в жирных кислотах указывает данная реакция? Установите, в какой пробирке находится олеиновая кислота.



Напишите уравнение реакции присоединения брома к данной кислоте.

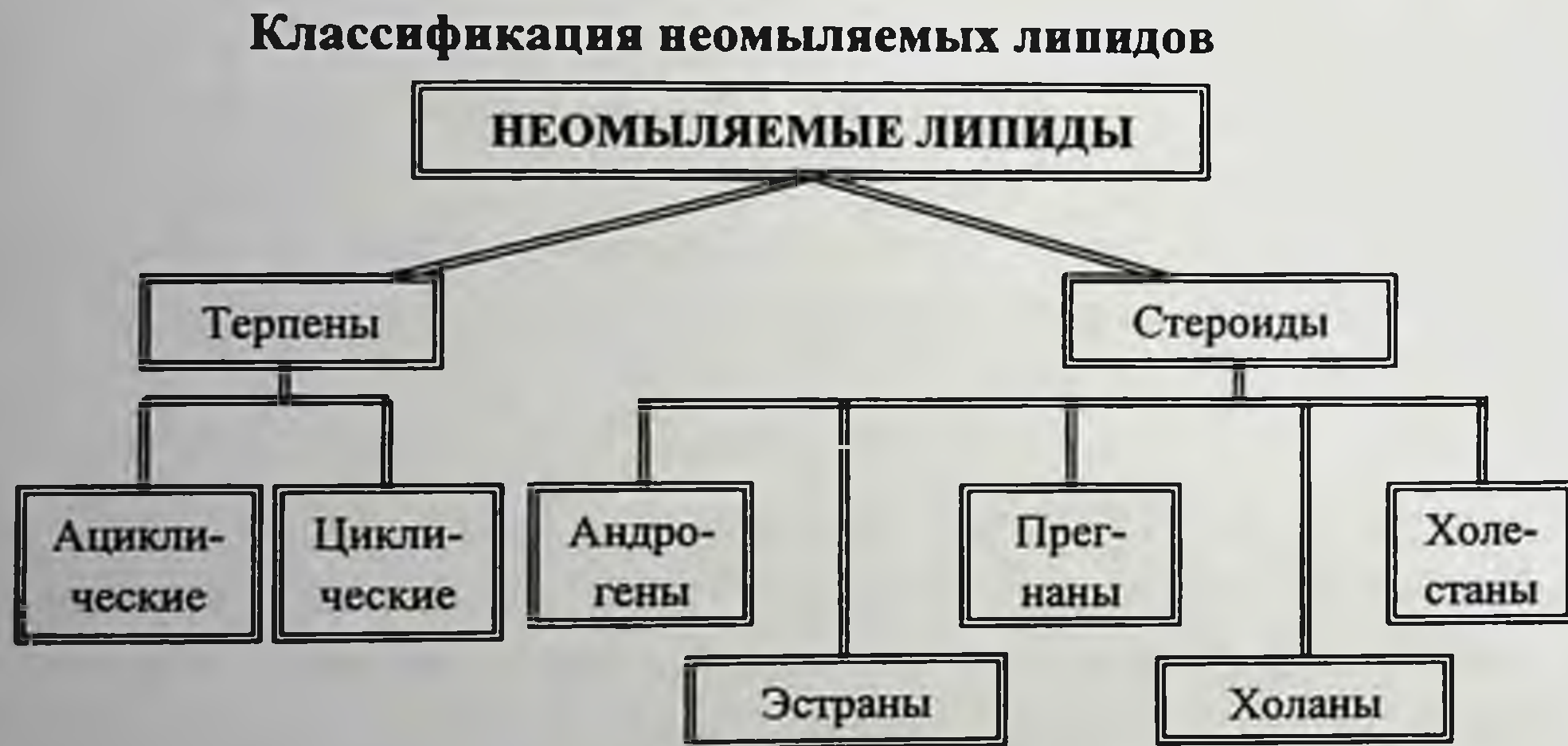
### *Неомыляемые липиды*

**Цель занятия:** Сформировать знания о классификации, принципах строения и свойствах важнейших низкомолекулярных биорегуляторов – терпенов и стероидов.

Неомыляемые липиды не гидролизуются в щелочной или кислой среде.

Классификация неомыляемых липидов приведена в схеме 15.

Схема 15

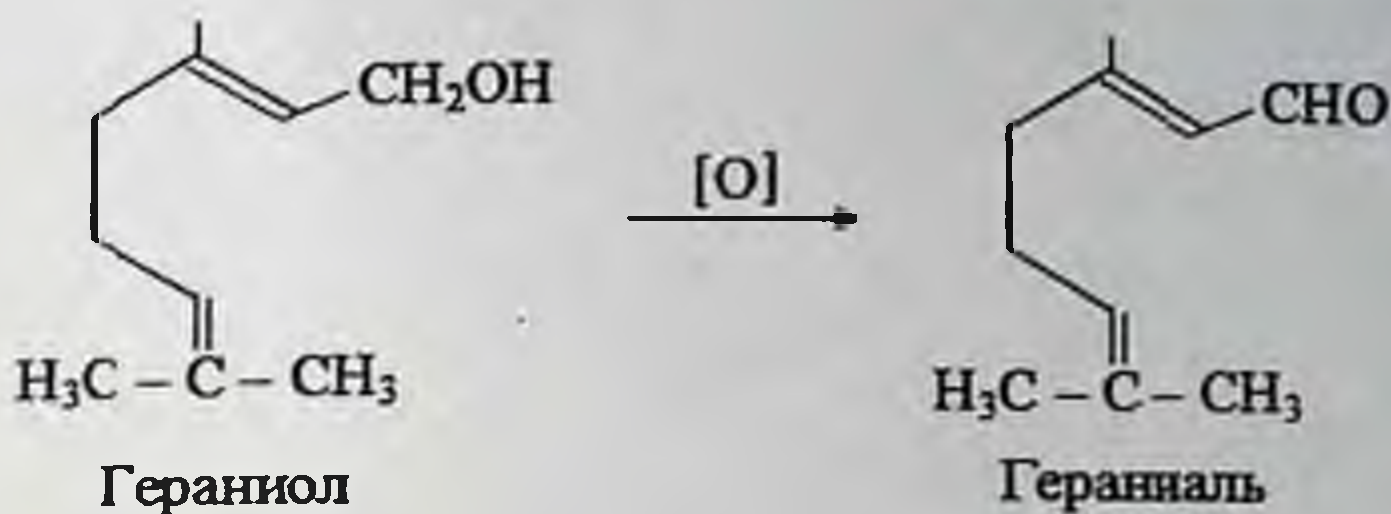
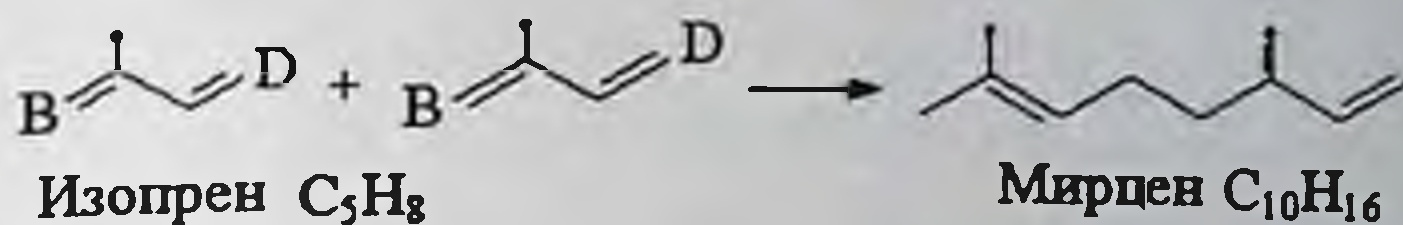


*Терпены* преобладают в липидах растительного происхождения, стероиды – в липидах животного происхождения. Терпены и стероиды построены из одинаковых изопреновых фрагментов, а также в процессе их биосинтеза участвуют одни и те же исходные и промежуточные вещества.

Терпеновые углеводороды имеют общую формулу  $(C_5H_8)_n$ . Они могут иметь:

- Ациклическое строение;
- Циклическое строение.

К ациклическим терпенам относятся мирцен, гераниол, цитраль.



Циклические терпены в зависимости от количества циклов делятся на:

- Моноциклические терпены – содержат один цикл и две двойные связи;
- Бициклические терпены – содержат два цикла и одну двойную связь;
- Трициклические терпены – содержат три цикла.

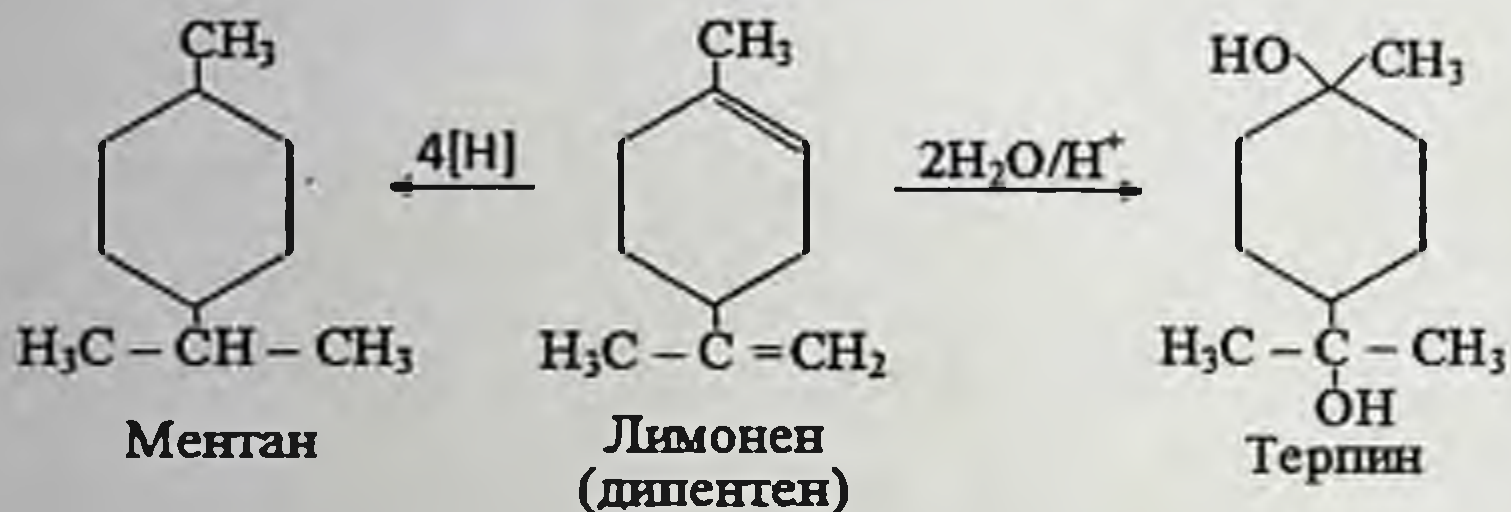
Наиболее важное значение имеют моно- и бициклические терпены. Они являются производными углеводородов – ментана, карана, пинана и борнана.



## Химические свойства монотерпенов и монотерпеноидов

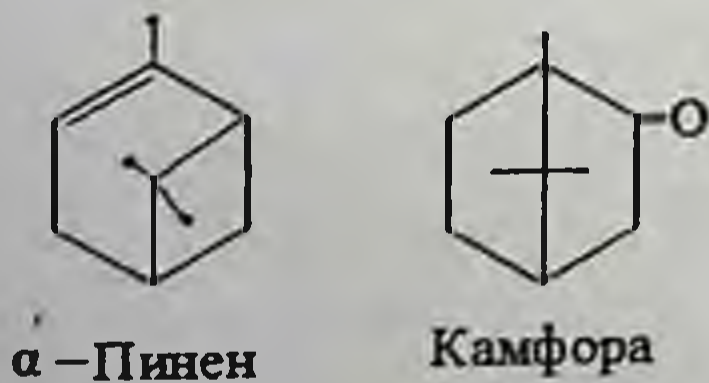
Монотерпены с химической точки зрения относятся к непредельным углеводородам и, соответственно, для них характерны все химические свойства данного класса органических веществ: реакции присоединения галогенов, галогеноводородов, гидратации, гидрирования, окисления.

Из моноциклических терпенов наибольшее практическое применение находит лимонен. Реакция гидратации лимонена приводит к получению двухатомного спирта — терпина, который выделяют из воды в виде моногидрата — терпингидрата.

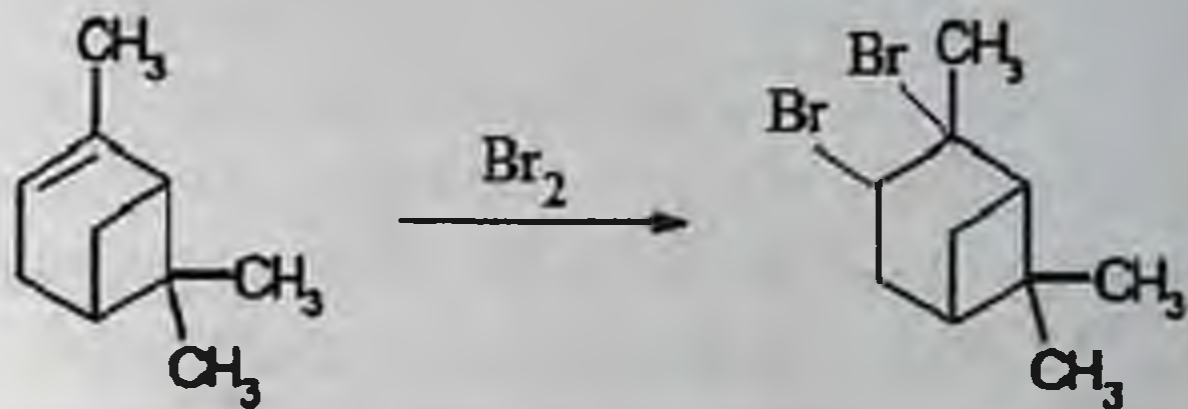


Моноциклические терпены, как и все терпены легко окисляются.

Типичным представителем бициклических терпенов является —  $\alpha$ -пинен. Его левовращающий энантиомер является составной частью скипидара из хвойных деревьев. Из пинена можно синтезировать камфору.



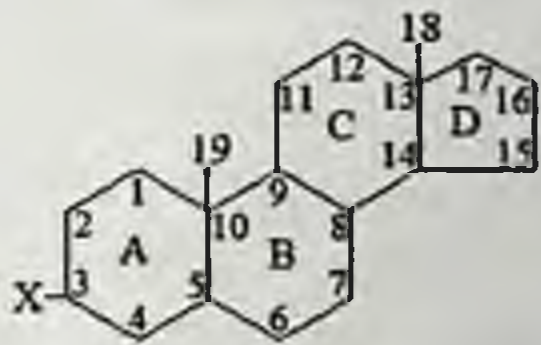
Химические свойства бициклических терпенов разнообразны и сложны. Реакции присоединения протекают не только по двойным связям, но и приводят к расщеплению циклов.



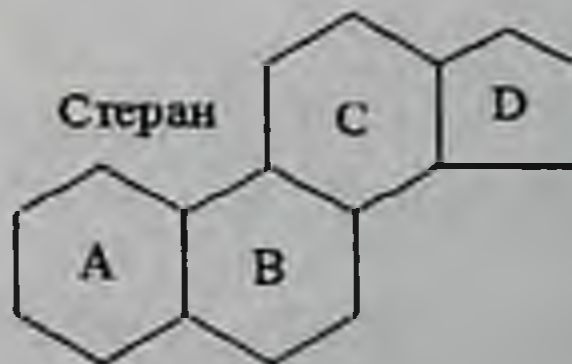
Стероиды выполняют в организме разнообразные функции. Они широко распространены в живой природе. В настоящее время известно около 20 тысяч стероидов, более 100 из них применяются в медицине. Все стероиды имеют циклическое строение.

В основе структуры стероидов лежит скелет стерана, состоящий из трех конденсированных циклогексановых колец (А,В,С) в нелинейном сочленении и циклопентанового кольца (D).

Большинство стероидов содержат кислородсодержащий заместитель у С-3 и метильную группу у С-18, С-19, а также алифатический заместитель R у С-17.



Общий вид стероидов  
(X= OH, OR)



К стероидам относятся:

- Стерины и близкие к ним витамины группы D;
- Желчные кислоты;
- Половые гормоны;
- Сердечные гликозиды и др.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

**Опыт 1: Доказательство неопределенности терпенов.** В две пробирки поместите 2 капли бромной воды. Добавьте в одну пробирку 1 каплю вещества А, в другую – 1 каплю вещества Б. Объясните наблюдаемые явления. Установите, в какой пробирке находится скипидар. Напишите уравнение реакции взаимодействия  $\alpha$ -пинена (составная часть скипидара) с бромной водой.

Наблюдаемые изменения: \_\_\_\_\_

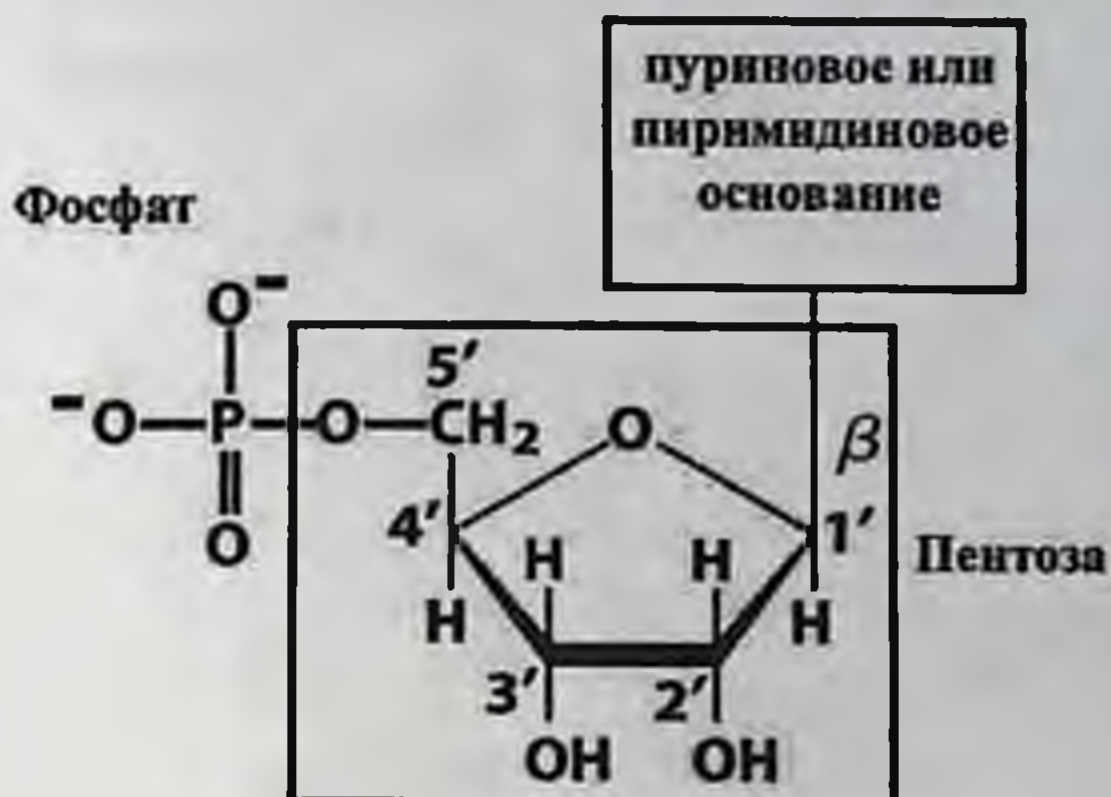
Выводы: \_\_\_\_\_

**Опыт 2: Легкая окисляемость терпенов.** Поместите в две пробирки по 1 капле 2% раствора перманганата калия и 5 капель воды. Добавьте в одну пробирку 1 каплю вещества В, в другую – 1 каплю вещества Г. Объясните наблюдаемые явления. В какой пробирке находится скипидар? Напишите схему взаимодействия  $\alpha$ -пинена с  $\text{KMnO}_4$  в нейтральной среде. Водный слой обесцвечивается.

### *Нуклеиновые кислоты*

**Цель занятия.** Сформировать знания о строении и химических свойствах нуклеиновых кислот и их мономерных единиц – нуклеотидов как химическую основу для усвоения различных уровней структурной организации макромолекул нуклеиновых кислот и действия нуклеотидных коферментов. Ознакомить с принципами комплементарности, с явлением мутации. Сформировать знания относительно коферментов и нуклеотидполифосфатов.

Нуклеиновые кислоты (полинуклеотиды), биополимеры, осуществляющие хранение и передачу генетической информации во всех живых организмах, а также участвующие в биосинтезе белков. Мономерными звеньями в нуклеиновых кислотах являются *нуклеотиды*. Каждый нуклеотид состоит из остатков углевода, фосфорной кислоты и азотистого основания.



Различают два вида нуклеиновых кислот: дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК) и рибонуклеиновые кислоты (РНК). Они различаются мономерным составом:

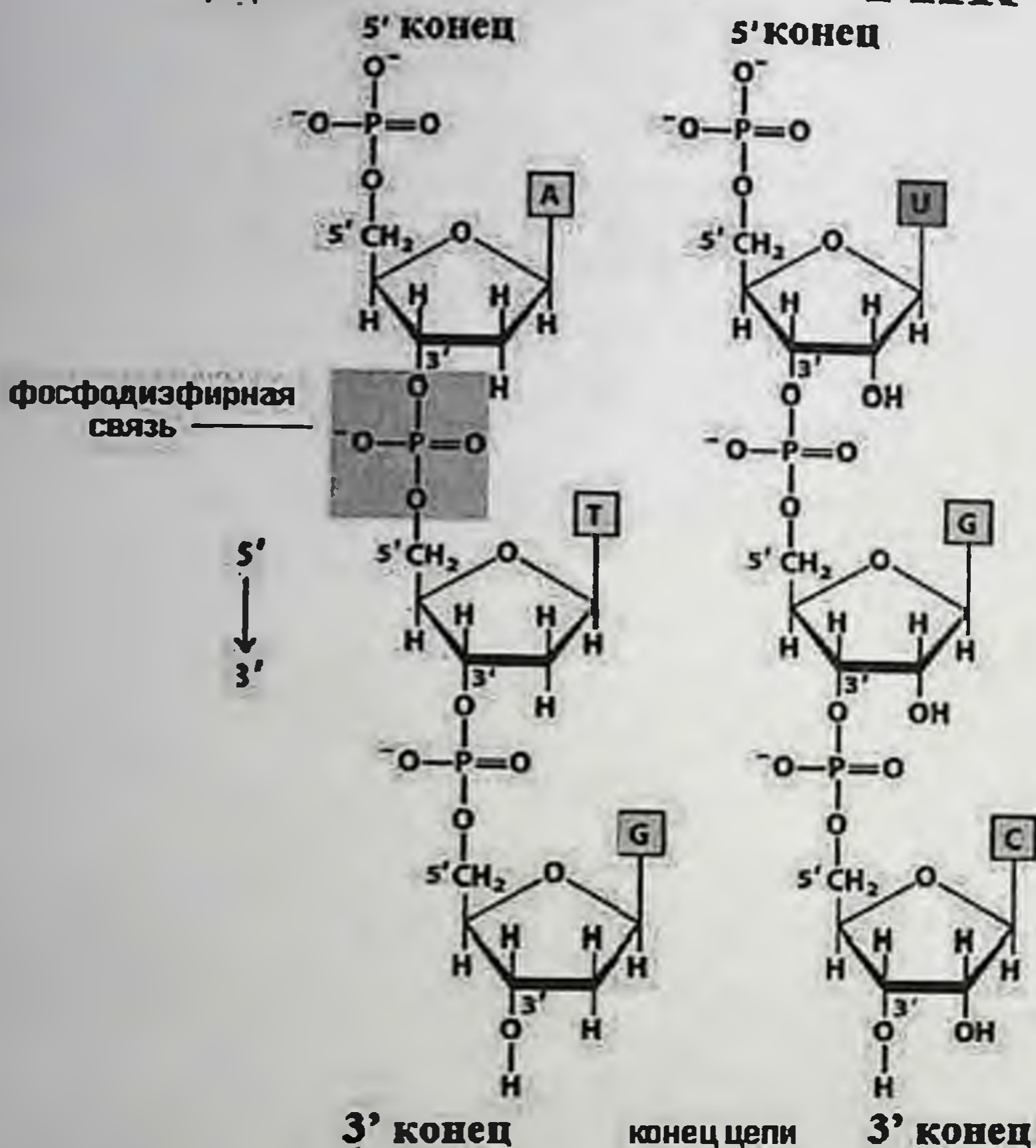
<b>ДНК</b>	Азотистое Основание (А, Г, Ц, Т)	Углевод – дезоксирибоза	Остаток ФК
<b>РНК</b>	Азотистое основание (А, Г, Ц, У)	Углевод – рибоза	Остаток НК

Полинуклеотидная цепь образуется в результате реакций конденсации нуклеотидов. Соединение нуклеотидов в полимер происходит путем образования фосфатом одного нуклеотида второй эфирной связи с гидроксильной группой при 3-м углеводе соседнего нуклеотида. Такая связь получила название фосфодиэфирной.

# ДНК

начало цепи

# РНК

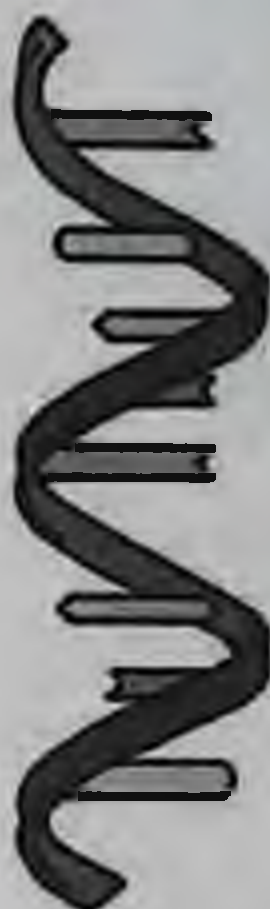


Таким образом, нуклеиновые кислоты представляют собой цепь из чередующихся остатков пентозы и фосфорной кислоты. Последовательность соединения нуклеотидов в полимерную цепь 3'–5' фосфодиэфирной связью является *первичной структурой нуклеиновых кислот*.

**Рибонуклеиновая кислота (РНК)** — линейный полимер, состоящий из одной цепочки нуклеотидов.

Молекулы ДНК образуют пространственные формы. *Вторичная структура молекулы ДНК* — пространственная организация полинуклеотидной цепи.

ДНК

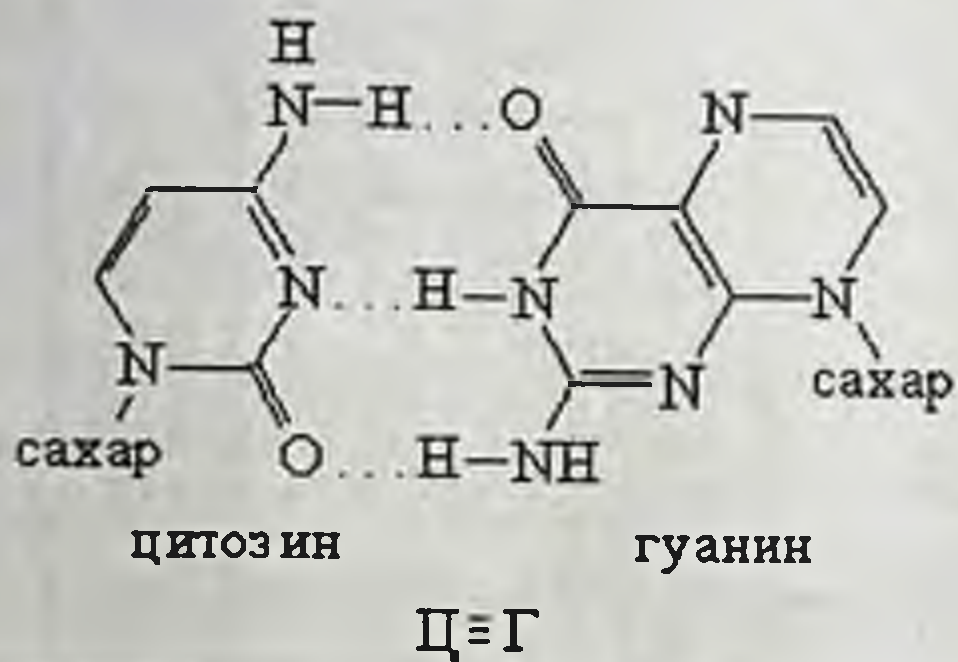
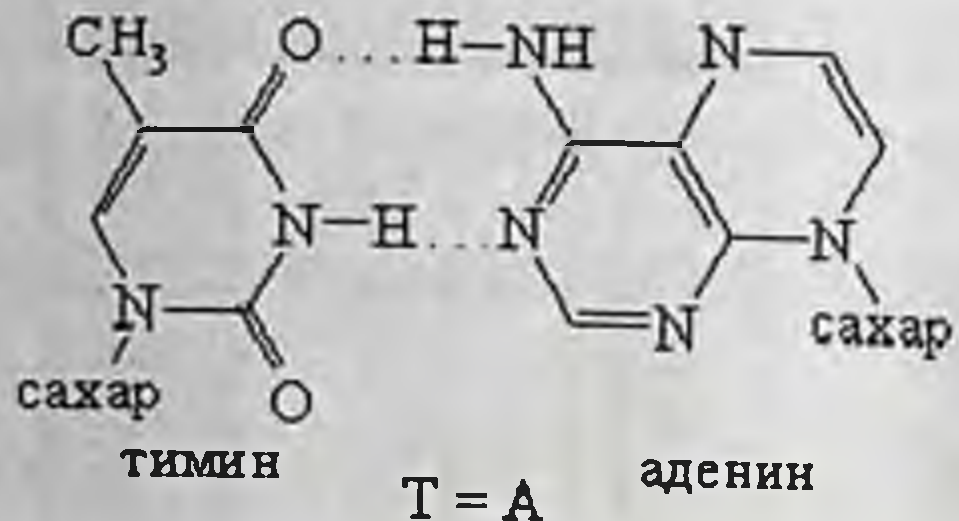
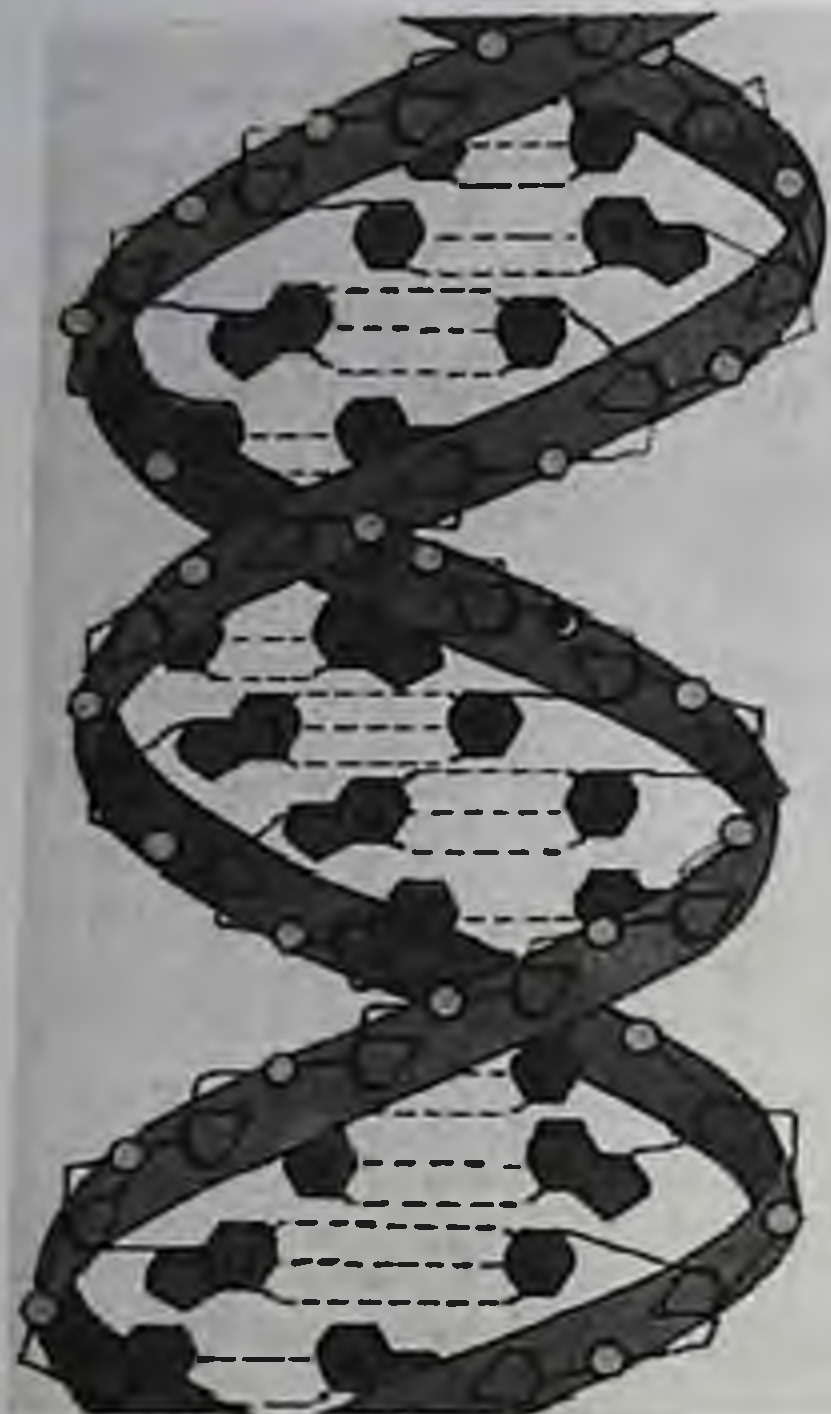


РНК

Вторичная структура ДНК – спираль, состоящая из двух полинуклеотидных цепей, закрученных одна вокруг другой и вокруг общей для обеих цепей оси, имеющий диаметр 2,0 нм. Пары оснований располагаются строго перпендикулярно оси двойной спирали. Пуриновые и пиримидиновые основания направлены внутрь спирали. Между пуриновым основанием одной цепи и пиримидиновым основанием другой цепи возникают водородные связи по принципу комплементарности. Пиримидиновое основание связывается с пуриновым: тимин Т с аденином А (две водородные связи), цитозин Ц с гуанином Г (три водородные связи). Таким образом, содержание тимина равно содержанию аденина, содержание цитозина равно содержанию гуанина.

Водородные связи образуются между аминогруппой одного основания и карбонильной группой другого  $=N-H \dots \dots O=C=$ , а также между амидными и имидными атомами азота другого  $N-H \dots \dots =N$





Присутствие комплементарных пар азотистых оснований в цепи составляет химическую основу важнейшей функции ДНК – хранения и передачи наследственных признаков.

ДНК и РНК отличаются друг от друга как по местонахождению в клетке, составу, так и по выполняемой функции. ДНК содержится в основном в ядрах клеток, РНК преимущественно находится в рибосомах, а также цитоплазме клеток. Основная функция ДНК заключается в хранении и передаче наследственной информации. Основная функция РНК заключается в непосредственном участии в биосинтезе белка.

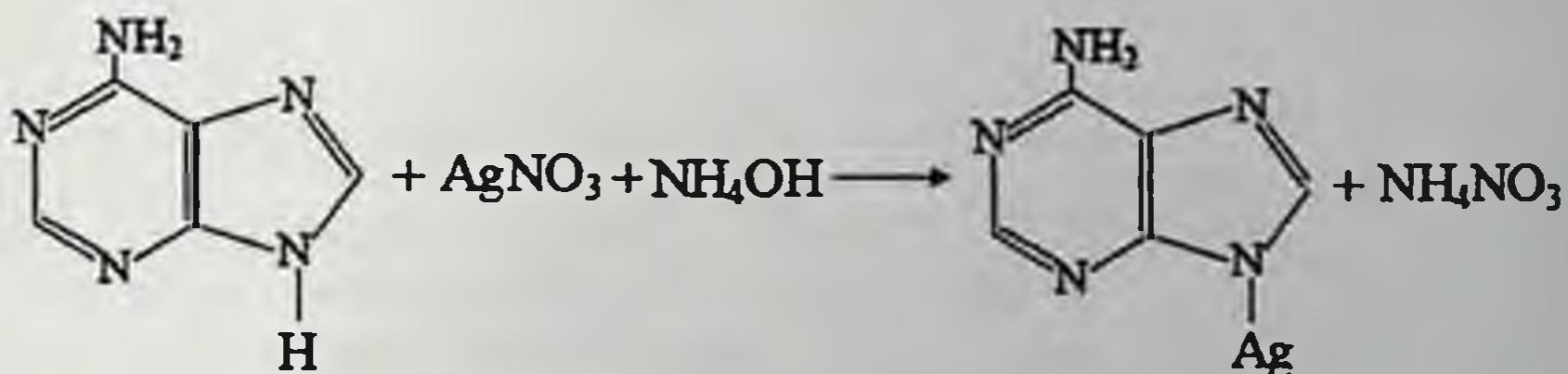
## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

### Качественные реакции на составные части нуклеиновых кислот

**Опыт 1: Биуретовая реакция на полипептиды.** К 5 каплям гидролизата добавляют 10 капель раствора NaOH и 3 капли 1% раствора сульфата меди (II). Жидкость окрашивается в фиолетовый цвет. Объясните данный процесс.

**Опыт 2: Обнаружение пуриновых оснований в продуктах кислотного гидролиза нуклеотидов (серебряная проба)** 10 капель гидролизата нейтрализуют 2 каплей конц. аммиака и добавляют 5 капель 2 % раствора нитрата серебра. При стоянии, через 3-5 минут выпадает небольшой рыхлый осадок серебрянных соединений пуриновых оснований (аденина и гуанина), окрашенный в светло-коричневый цвет.

Наблюдаемые изменения: \_\_\_\_\_

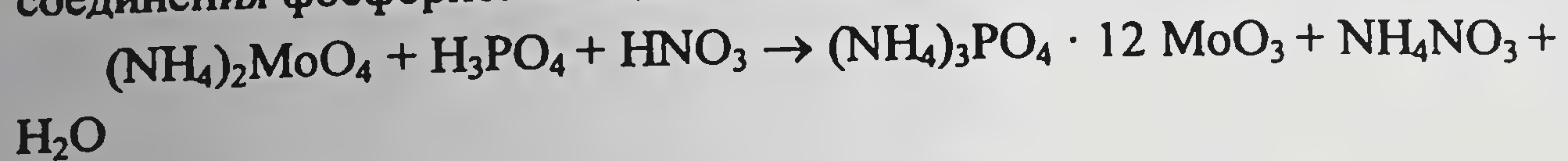


Вывод: \_\_\_\_\_

**Опыт 3: Проба Троммера на рибозу и дезоксирибозу.** К 5 каплям гидролизата добавляют 10 капель 30% раствора NaOH и 1-3 капли 7% раствора сульфата меди (II) до появления исчезающей мути гидроокиси меди (II). Жидкость перемешивают, и верхний слой ее нагревают до начала кипения. Выпадает красный осадок оксида меди (I) и желтый осадок гидроксида меди (I) вследствие окисления рибозы и восстановления  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  до  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

**Опыт 4: Молибденовая проба на фосфорную кислоту.** К 20 каплям молибденового реактива (раствор молибдена аммония в

азотной кислоте) добавляют 2-3 капли гидролизата и кипятят несколько минут на открытом огне. В присутствии фосфорной кислоты жидкость окрашивается в лимонно-желтый цвет. При охлаждении выпадает желтый кристаллический осадок комплексного соединения фосфорномолибденового аммония.



Содержание	
<b>ПРЕДИСЛОВИЕ</b>	3
Введение	5
Правила техники безопасности при работе в химических лабораториях	11
Химические вещества	12
Агрегатное состояние веществ	15
Используемые оборудования в химических лабораториях	24
Работа и расчеты с округленными цифрами	26
Определение объем вещества	27
Определение массы вещества	29
Определение давление газов	30
Определение температуры	32
Определение среды раствора (pH)	34
Качественные реакции на катионы биогенных элементов	60
Токсические (неорганоген) элементы	61
Растворы. Виды выражений концентраций раствора	71
Коллигативные свойства растворов. Явление осмоса. Осмотическое давление.	75
Кислотно-основное равновесие. Буферные растворы.	81
Аналитическая химия. Введение в титриметрический анализ.	87
Теоретические основы метода кислотно-основного титрования. Способ алкалометрии.	93
Кислотно-основное титрование. Способ ацидиметрии.	103
Титриметрический анализ. Способ оксидометрии. Способ перманганометрии.	105
Титриметрический анализ. Способ оксидометрии. Способ йодометрии.	116
Комплексные соединения.	123
Титриметрический анализ. Способ комплексометрии	131
Химическая термодинамика	136
Дисперсные системы. Коллоидные растворы	143
Основы электрохимии. Потенциометрическое титрование.	149
Определение pH растворов	149
Поверхностные явления. Адсорбция. Хроматография	153
Кинетика химических реакций	158
Биоорганическая химия Пространственное строение	161

Реакционная способность углеводов	166
Карбонильные соединения. Альдегиды и кетоны	171
Биологически важные карбоновые кислоты и их функциональные производные	177
Поли – и гетерофункциональные соединения	182
Гетероциклические соединения	192
Аминокислоты	199
Пептиды и белки	207
Моносахариды	212
Ди – и полисахариды	221
Омыляемые липиды	234
Омыляемые липиды	243
Нуклеиновые кислоты	244

## ЛИТЕРАТУРА

1. K.S. Timberlake Introduction to General, Organic and Biological Chemistry –New York, 2015.742-бет.
2. Н.Т. Алимходжаева. Биоорганическая и физколлоидная химия. – Т., 2005. -367с.
3. А.С. Ленский. Введение в бioneорганическую и биофизическую химию. М., Высшая школа. 1989. 255 стр.
4. М.И. Равич- Шербо, Г.А. Анненков. Физик ва коллоид химия – Т., 1971. – 256 с.
5. Т. Н. Литвинова и др. Химия в задачах для поступающих в ВУЗы. -М.: «Оникс» и «Мир и образование», 2009. – 831 с.
6. Н.А. Тюкавкина. Руководство к лабораторным занятиям по биоорганической химии. –М.: «Медицина», 1985. – 256 с.
7. Н.А. Тюкавкина, Ю.И.Бауков. Биоорганическая химия. –М.: «Медицина», 1991. – 526 с.
8. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия. -М: «Просвещение», 1987. – 815 с.

***ДЛЯ ЗАМЕТОК***

**Алимходжаева Н.Т., Сулейманова Г.Г., Икрамова З.А.,  
Акбарходжаева Х.Н.**

# **РУКОВОДСТВО К ЛАБОРАТОРНЫМ ЗАНЯТИЯМ ПО МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ**

*Учебное пособие*

*Редактор С. Абдунабиева  
Художник К. Бойхужаев  
Компьютерная верстка Б. Мухторов*

Лиц. изд. АА № 0038. Подписано в печать 20.01.2022.  
Формат 60x84 1/8. Усл. печ. л. 14,7. Уч.-изд. л. 15,3.  
Тираж 100 экз. Заказ № 9.

Издательство “O‘ZKITOBSAVDONASHRIYOTI” NMU  
100000, Ташкент, ул. Амира Темура, 25



Отпечатано в типографии  
“O‘ZKITOBSAVDONASHRIYOTI” NMIU  
100000, Ташкент, ул. Амира Темура, 25а.

ISBN 978-9943-4453-1-7



9 789943 445317