**s-Элементы**

Элементы, у которых очередной электрон поступает в s-подуровень внешнего энергетического уровня, образуют s-семейство элементов. Электронная конфигурация их внешнего слоя выражается формулой …ns1÷2. К s-семейству относятся элементы главных подгрупп I и II группы ПС, а также водород, не имеющий определенного места в ПС и гелий. Внешним валентным электронам атомов этих элементов предшествует благородногазовая или гелиевая конфигурация, обладающая мощным экранирующим действием, поэтому все s-элементы, кроме водорода и гелия, являются металлами с высокой химической активностью. Они легко отдают валентные электроны, образуя ионы благородногазовой …

(n-1)s2(n-1)p6 или 1s2 гелиевой конфигурации. Ионы обладают очень слабым поляризующим действием, поэтому многие из них практически не образуют солей нерастворимых в воде, почти не подвергаются гидролизу. В ионах невозможны электронные переходы, вследствие чего в растворах они бесцветны, окрашены только соединения с цветными анионами
(MnO4-, Cr2O72-, CrO42- и др.).

**s-Элементы I и II группы.**

**s-Элементы I группы** - литий (Li), натрий (Na), калий (К), рубидий (Rb), цезий (Cs), франции (Fr) -радиоактивный элемент. Они имеют групповое название - **щелочные металлы,** так как при взаимодействии с водой образуют щелочи (MeOH).

**s-Элементы II группы** - бериллий (Be), магний (Mg), кальций (Ca), стронций (Sr), барий (Ba), радий (Ra) -радиоактивный элемент. Четыре последних элемента: Ca, Sr, Ba, Ra называют **щелочно-земельными** металлами. Название связано со свойст­вами их оксидов - "земель" по старинной терминологии образовывать с водой щелочи Me(OH)2.

s-Металлы I группы на s-орбитали внешнего энергетического уровня содержат один электрон (ns1), а s-металлы II группы - два (ns2).

В соединениях с другими элементами щелочные металлы всегда одновалентны, их степень окисления равна +1.

Атомы s-элементов II группы имеют во внешнем электронном слое два спаренных s-электрона ns2  . При возбуждении атомов один s-электрон переходит на р-подуровень

ns2 ⎯→ ns1np1



поэтому эти металлы двухвалентны, и степень окисления их равна +2.

Для s-элементов характерны типичные физические свойства металлов: металлический блеск, пластичность, электро- и теплопроводимость и др.

Увеличение заряда ядер s-элементов II группы по сравнению с таковыми для щелочных металлов приводит к большим энергиям иониза­ции и меньшим радиусам. Поэтому металлические свойства у этих элементов выражены слабее, чем у щелочных металлов. Несмотря на указанное отличие, s-элементы I и II групп имеют много общих свойств. Все они характеризуются высокой химической активностью и в свободном состоянии являются энергичными восстановителями.

Малые значения первых потенциалов ионизации (особенно у ще­лочных металлов), большие радиусы атомов (щелочные металлы начи­нают все периоды, кроме первого) - все это определяет их активность, которая по мере увеличения заряда ядра возрастает.

Валентные электроны легко удаляются из атомов s-элементов с образованием одно- и двухзарядных ионов: Me+ и Me2+ с устойчивыми благородногазовыми конфигурациями внешних уровней.

Соли s-элементов I группы, за исключением некоторых солей лития, хорошо растворяются в воде.

Вследствие незначительного поляризующего действия (устойчи­вая электронная структура, большие размеры, малый заряд иона), для s-металлов I группы (особенно для K+, Rb+, Cs+, Fr+) комплексообразование с неорганическими лигандами не характерно.

Химические свойства s-металлов связаны в основном с их высо­кой восстановительной способностью. При окислении на воздухе они образуют различные кислородные соединения: Li - оксид Li2O; натрий - пероксид Na2O2; калий, рубидий и цезий - гипероксиды KO2, RbO2, CsO2, s-металлы II группы - оксиды с общей формулой MeO. Оксиды металлов (кроме BeO) - типичные основные оксиды, а гидроксиды MeOH и Me(OH)2 (кроме Be(OH)2 и Mg(OH)2) - щелочи, хорошо растворяются в воде.

Ионы всех s-металлов в водных растворах подвергаются гидратации за счет электростатического взаимодейставия с полярными молекулами воды, но, кроме ионов бериллия и магния, протолитами не являются и не изменяют рН водных растворов.

Многие физико-химические свойства Li и, особенно, Be отли­чают их от свойств электронных аналогов по подгруппам. Атомы этих элементов имеют меньшие радиусы и содержат на предвнешнем уровне - два, а не восемь электронов.

Li и Be обнаруживают большее сходство с элементами, нахо­дящимися в ПС по диагонали (диагональное сходство) от этих элементов, чем с s-эле­ментами I и II группы соответственно.

Литий при сгорании на воздухе образует оксид Li2O, как и магний - MgO. В отличие от других щелочных металлов, Li легко соединяется с азотом, образуя нитрид лития Li3N , как и магний - Mg3N2. Такие соли, как LiF, Li2CO3, Li3PO4, также как MgF2, MgCO3, Mg3(PO4)2 - малорастворимы в воде. Гидроксиды LiOH и Mg(OH)2 при нагревании (400-500°С) разлагаются на оксиды и воду, тогда как остальные щелочи образуют ионные расплавы и отличаются термичес­кой устойчивостью.

Химические свойства бериллия напоминают свойства алюминия. Из всех s-элементов II группы только бериллий (его оксид и гидроксид), как и алюминий обладает амфотерными свойствами

Be + 2H3O+ + 2H2O → [Be(H2O)4]2+ + H2↑

Be + 2OH- + 2H2O → [Be(OH)4]2- + H2↑

В водном растворе аквакатионы бериллия в меньшей степени, чем магния [Mg(H2O)6]2+, подвергаются протолизу, как и Al[(H2O)6]3+, выполняя функцию кислоты:

 H+

 

[Be(H2O)4]2+ + H2O ↔ [BeOH(H2O)3]+ + H3O+, рН<7

 K1 Oсн.2 Oсн.1 K2

Протолиз катионов Ca2+, Sr2+ и Ba2+ практически не происходит.

Из солей малорастворимы карбонаты MgCO3, CaCO3, SrCO3, BaCO3; сульфаты CaSO4, SrSO4, BaSO4; хроматы CaCrO4, SrCrO4, BaCrO4. Кислые соли, например, гидрокарбонаты - хорошо растворяются. Гидрокарбонаты обуславливают временную жесткость воды. Ее можно устранить, осаж­дая малораcтворимые карбонаты кипячением

Ca(HCO3)2 CaCO3↓ + CO2↑ + H2O

Mg(HCO3)2  Mg (OH)2 + 2CO2↑

s-Элементы I и II групп активно взаимодействуют с водородом, образуя гидриды (MeH; MeH2), c азотом - нитриды (Me3N; Me3N2), с галогенами - галогениды (MeHal; MeHal2), с серой - сульфиды (Me2S; MeS), с водой - гидроксиды (MeOH; Me(OH)2). Во всех реакциях они являются восстановителями.

Пероксиды, супероксиды и озониды являются сильными окисли­телями в реакциях в водных растворах и при сплавлении.

Летучие соли щелочных и щелочноземельных металлов окрашивают пламя, что используется для их обнаружения:

Li+ - карминово-красный

Na+ - желтый

K+, Rb+, Cs+ - фиолетовый

Ca2+ - кирпично-красный

Sr2+, Ra2+ - карминово-красный

Ba2+ - желто-зеленый

Магний не окрашивает пламя горелки, горит ослепительным, ярким пламенем. Ионы Mg2+ образуют с гидрофосфат-ионом в присутствии NH4Cl и NH3 белый кристаллический осадок – фосфат магния-аммония, нерастворимый в воде, но растворимый в уксусной и сильных кислотах:

Mg2+ + HPO42- + NH3 → MgNH4PO4↓

**Соединения s-элементов I группы**

# Оксиды, пероксиды, гипероксиды (супероксиды)

Оксиды щелочных металлов (кроме Li2O) получают косвенно.

**Оксид лития** - непосредственным взаимодействием лития с избыт­ком кислорода:

4Li + O2 → 2Li2O;

при этом образуется не­большая примесь Li2O2 - пероксида лития

2Li + O2 → Li2O2

**Оксид натрия.** Без нагревания. При окислении натрия фактически идут две реакции:

1. 2Na + O2 → Na2O2 - быстро

2. 4Na + O2 → 2Na2O - медленно

Полученная смесь содержит ~ 90% Na2O2 и 10% Na2O. Установлено, что для получения соединений щелочных металлов с кислородом не­обходимо соблюдать определенные условия, так, при избытке кислорода и температуре 270-370 °С получается пероксид натрия:

2Na + O2 → 2Na2O2

При более высоких температурах (400 °С и 12,2 МПа) получается гипероксид натрия:

Na2O2 + O2 → 2NaO2

При более низкой температуре образуется смесь:

Na2O; Na2O2; и NaO2.

**Оксид натрия** можно получить сплавлением Na2O2 с ме­таллическим натрием в присутствии кислорода:

Na2O2 + 2Na 2Na2O

В отличие от лития и натрия, другие металлы этой подгруппы образуют при сгорании в избытке кислорода гипероксиды: K + O2KO2 (или K2O4).

**Оксид калия** получают аналогично оксиду натрия:

K2O2 + 2K  2K2O (сплавление в присутствии О2),

или по реакции: KO2 + 3K  2K2O.

Кислородные соединения Rb и Cs по свойствам и по составу подобны соединениям калия.

Оксиды Li2O и Na2O – бесцветны, K2O и Rb2O – желтые, Cs2O - оранжевый.

Пероксиды и гиперокоиды (супероксиды) щелочных металлов являются сильными окислителями:

4KO2 + 2C → 2K2CO3 + O2↑

Пероксид натрия применяют для отбеливания соломы, шерсти, шелка. Одно из важнейших свойств пероксидов - способность поглощать CO2 и выде­лять кислород - используется в системах жизнеобеспечения в замкнутых помещениях (подводных лодках, космических кораблях):

2Na2O2 + 2CO2 → 2Na2CO3 + O2↑

Пероксиды s-элементов I группы взаимодействуют с кислотами с обра­зованием пероксида водорода:

Me2O2 + 2H+ → 2Me+ + H2O2.

Растворяясь в воде, они подвергаются почти полному гидролизу:

Na2O2 + 2H2O → 2NaOH + H2O2.

Во влажном воздухе разлагаются:

2Li2O2 → 2Li2O + O2↑.

Гидроксиды щелочных металлов

Гидроксиды щелочных металлов: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, FrOH - бесцветные кристаллические вещества, гигроскопичны и хорошо (за исключением LiOH) растворяются в воде с выделением тепла.

Их называют щелочами. Водные растворы щелочей - сильные электро­литы: MeOH → Me+ + OH-.

Из всех гидроксидов щелочных металлов наибольшее практичес­кое значение имеют NaOH и KOH.

**NaOH – гидроксид натрия** (едкий натр, каустическая сода, каустик) - бесцветные, непрозрачные гранулы, пластинки или чешуйки, очень гигроскопичны, хорошо растворяются в воде с сильным разогреванием раствора. Благодаря быстрому поглощению влаги NaOH, как и КОН, используется в твердом виде в качестве осушителей газов.

В большинстве органических растворителей NaOH нерастворим,
tпл=322 оС; tкип=1390 оС. В зависимости от температуры он кристаллизуется с различным содержанием кристаллизационной воды, а выше 61,8 оС – безводный. Водный раствор NаOH – сильное основание (щелочь).

Гидроксид натрия является важным продуктом химической и фармацевтической промышленности, используется для получения лекарств, солей (Na2CO3;NaHCO3 и др.), в производстве мыла, моющих средств и для других целей.

Получают NaOH электролизом водного раствора хлорида натрия, или известковым методом:

Na2CO3 + Ca(OH)2 = 2NaOH + CaCO3↓

Из-за плохой растворимости CaCO3, равновесие смещается в сторону образования NaOH, называемого, согласно способу получения, каустической содой.

**KOH - гидроксид калия (едкое кали)** - это белая, гигро­скопичная кисталлическая масса, хорошо растворяется в воде с сильным разогре­ванием, tпл.= З60°С; tкип.= 1327 °С. Многие свойства КОН такие же как у NaOH. Его применяют для получения солей, жид­ких мыл, моющих средств.

Соли щелочных металлов

Щелочные металлы образуют соли практически со всеми кислотами. В большинстве своем это бесцветные кристаллические вещества с ион­ной химической связью. В воде и в расплавах это сильные электролиты, большинство из них хорошо растворяется в воде. К малорастворимым солям относятся: LiF, Li2CO3, Li3PO4, KClO4, RbClO4, CsClO4 и некоторые комплексные соединения – Na[Sb(OH)6], K2[PtCl6], Rb2[PtCl6], Cs2[PtCl6].

Из щелочных металлов ионы Li+ и Na+ наиболее жесткие кислоты, так как их радиусы наименьшие в ряду всех ионов s-металлов I группы. Аналогично, в ряду галогенид ионов F-, Cl-, Br-, I-, наиболее жесткое основание F- - ион. В связи с этим растворимость галогенидов уменьшается от MeF к MeI.

Галогениды щелочных металлов находят широкое применение в про­мышленности как исходные вещества для получения многих других соединений

NaCl используют как консервирующее средство; в производстве мыла, органических красителей, в керамической промышленности. Смесь NaCl со льдом в соотношении 3,5:1 понижает температуру до -21°С.

В качестве исходного сырья хлорид натрия примеянется в производстве хлора, натрия, хлороводородной кислоты, гидроксида натрия, солей: гипохлорита, хлората, карбоната натрия; гидрокарбоната и гидросульфата натрия и др., что представлено следующей схемой:



**Сульфаты** s-элементов I группы - бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимы в воде. В их ионных кристаллических решетках находятся тетраэдрические ионы – SO42-.

Сульфат натрия кристаллизуется с десятью молекулами воды: Na2SO4×10H2O (глауберова соль), обладает слабительным действием. Сульфат натрия применяется в производстве вискозного волокна, стекла, фармацевтических препаратов и др.

**Карбонаты** - бесцветные кристаллические вещества, в их ионных кристаллических решетках находятся треугольные ионы -CO32-. Карбонаты щелочных металлов, кроме Li2CO3, который при нагревании разлагается до точки плавления:

Li2CO3  Li2O + CO2↑,

плавятся без разложения при 800-900 °С и хорошо растворяются в воде.

В водном растворе карбонаты взаимодействуют с CO2, образуя гидрокарбонаты, среди которых NaHCO3 менее растворим в воде, чем гидрокарбонаты остальных щелочных металлов.

При обычной температуре гидрокарбонаты устойчивы (LiHCO3 в кристаллическом состоянии не известен), но при нагревании легко переходят в средние соли угольной кислоты:

2MeHCO3  Me2CO3 + CO2↑ + H2O

**Нитраты** - бесцветные хорошо растворимые в воде кристалли­ческие вещества, в их ионных кристаллических решетках находятся треугольные ионы – NO3-. Из всех нитратов только LiNO3 образует кристаллогидрат: LiNO3•3H2O.

Нитрат лития в отличие от остальных плавится с разложением до оксида:

4LiNO3  2Li2O + 4NO2↑ + O2↑

Остальные разлагаются до нитритов:

2KNO3  2KNO2 + O2↑

NaNO3 - белые гигроскопичные кристаллы, хорошо растворяются в воде.

В природе NaNO3 встречается в виде минерала - чилийской селитры, которая является составной частью удобрений. NaNO3 применяется в производстве взрывчатых веществ, стекла и эмалей.

**Соединения s-элементов II группы**

**Гидриды.** Гидриды Be и Mg термически менее устойчивы, чем LiH, но MgH2 более устойчив, чем гидрид алюминия. Гидриды щелочноземельных металлов имеют солеобразный характер, легко окисляются кислородом: MeH2 + O2 → Me(OH)2.

Они - сильные восстановители, реагируют с водой:

MeH2 + H2O → Me(OH)2 + H2↑

**Соединения с кислородом**. При горении все s-металлы II груп­пы (кроме бериллия) образуют оксиды:

2Me + O2 → 2MeO

в качестве примесей образуют­ся пероксиды MeO2.

Все оксиды порошкообразные вещества белого цвета, имеют солеобразный характер (ионный тип). Все оксиды имеют основной характер (кроме BeO - амфотерный), поэтому взаимодействуют с кислотами и кислотными оксидами:

MeO + 2H+ → Me2+ + H2O

CaO + SiO2 CaSiO3

BeO реагирует с кислотами и щелочами:

BeO + 2HCl + 3H2O  [Be(H2O)4]Cl2

BeO + 2KOH + H2O  K2[Be(OH)4]

BeO + 2KOH  K2BeO2 + H2O

Реакции оксидов с водой возможны лишь для щелочноземельных метал­лов:

MeO + H2O → Me(OH)2.

BeO не реагирует с водой ни при каких условиях. Свежеприготов­ленный MgO растворяется в воде очень медленно, образуя щелочной раствор Mg(OH)2, а кристалличес­кий MgO с ней не реагирует.

**Пероксиды.** Общая формула - MeO2. Это соли пероксида водорода, имеющие ионную кристаллическую решетку.

Получают MgO2 согласно реакции:

Mg(OH)2 + H2O2 → MgO2 + 2H2O

возможно получение смеси:

MgO2×3MgO×nH2O

Пероксид бария – BaO2 получают при нагревании BaO в при­сутствии O2:

2BaO + O2  2BaO2

BaO2 - белый рыхлый порошок, плохо растворяется в воде, реагирует с кислотами:

BaO2 + H2SO4 → BaSO4↓ + H2O2

При растворении в воде, пероксиды подвергаются полному гидролизу:

MeO2 + 2H2O → Me(OH)2 + H2O2; рН>7

Пероксиды могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства, например:

BaO2 + 2KI + 2H2O → I2 + 2KOH + Ba(OH)2

BaO2 + HgCl2 → O2↑ + Hg↓ + BaCl2

Они склонны к реакциям диспропорционирования:

2BaO2  O2↑ + 2BaO

BaO2 применяют для получения H2O2 в лабораторных условиях, в качестве катализатора крекинг-процесса, также для от­белки шелка, костей, соломы, перьев и т.д.

SrO2 - белый порошок, обладает такими же свойствами, что и BaO2. Его при­меняют в пиротехнике и для средств сигнализации.

**Гидроксиды** щелочноземельных ме­таллов и магния проявляют основной характер, возрастающий от Mg(OH)2 к Ba(OH)2. Be(OH)2 проявляет амфотерные свойства, раство­ряется в кислотах и щелочах с образованием аква- и гидрокcокомплекcов:

Be(OH)2 + 2HCl + 2H2O → [Be(H2O)4]Cl2

Be(OH)2 + 2NaOH → Na2[Be(OH)4]

Mg(OH)2 - слабое основание, проявляет только основные свойства. Остальные гидроксиды - сильные основания, но с невысокой раство­римостью.

Гидроксиды Be(OH)2 и Mg(OH)2 получают по обменным реакциям:

MeCl2 + 2NaOH → Me(OH)2↓ + 2NaCl

Остальные гидроксиды: Ca(OH)2, Sr(OH)2, Ba(OH)2 - взаимодействием оксидов с водой:

MeO + H2O → Me(OH)2

Из всех гидроксидов наибольшее практическое применение нашел Ca(OH)2 - гашеная известь, которая в форме раствора называется из­вестковой водой. Она служит реактивом для обнаружения CO2 Ca(OH)2 + CO2 → CaCO3↓ + H2O

При дальнейшем пропускании CO2 образуется раствор соли - гидро­карбоната кальция:

CaCO3 + H2O + CO2 → Ca(HCO3)2

Ca(OH)2 применяют в производстве сахара при выделении его из мелассы, а также для получения белильной извести.

## Соли

Из s-металлов II группы, только бериллий не растворяется в кислотах из-за непроницаемой оксидной пленки. Соли остальных металлов могут быть получены растворением их в кислотах:

Mg + H2SO4 (разб.) → MgSO4 + H2↑

Mg + 2HCl → MgCl2 + H2↑

3Mg + 2H3PO4 → Mg3(PO4)2↓ + 3H2↑

Ca + H2O + CO2 → CaCO3↓ + H2↑

HNO3 (разб.) при взаимодействии с щелочноземельными металлами образует соль, воду и NH3 (или NH4NO3):

4Ca + 10HNO3  → 4Ca(NO3)2 + NH4NO3 + 3H2O

Соли s-металлов II группы (кроме BeCl2) характеризуются ионным типом связи. Хлорид бериллия является несолеобразным соединением. Безводная соль BeCl2 - полимер, в которой молекулы связаны донорно-акцепторными связями:



Согласно теории валентных схем, молекулы дигалогенидов s-ме­таллов II группы должны быть линейными (sp-гибридизация), однако все фториды (кроме BeF2) - уголковые молекулы (∠F-Mg-F =150°). Примерно половина дигалогенидов – нелинейна. Это объясняют спо­собностью s-металлов изменять sp-гибридизацию на sd (чем выше число уровней n, например при переходе от Be к Ba, тем энергетически ближе наружные подуровни). Кроме того, при переходе от F к I возрастает способность этих атомов изменять гибриди­зацию центрального атома металла, способствуя увеличению степени ионности связи.

Многие соли оксокислот с s-элементами II группы - ма­лорастворимы в воде. Сульфаты, фосфаты, карбонаты, хроматы, окcалаты – малорастворимы (кроме BeSO4 и MgSO4). Нераство­римыми являются: BaSO4, CaCO3, BaCO3, SrCO3 и Ca3(PO4)2.

Кислые соли, как правило, лучше растворяются в воде, чем средние.

Ca(HCO3)2, Ba(HCO3)2 и Sr(HCO3)2 - хорошо растворимы.

CaHPO4 – малорастворим.

Ca(H2PO4)2 - хорошо растворим.

**Термическое разложение солей.** Нитраты металлов, стоящих в ряду напряжений левее Mg, раз­лагаются до нитритов (кроме LiNO3), а нитрат магния – до оксида:

Ca(NO3)2  Ca(NO2)2 + O2↑

2Mg(NO3)2  2MgO + 4NO2↑ + O2↑

Сульфиты диспропорционируют до сульфатов и сульфидов:

4CaSO3  CaS + 3CaSO4

карбонаты: BaCO3  BaO + CO2↑

гидрокарбонаты: Ca(HCO3)2  CaCO3 + CO2↑ + H2O

а затем до CaO: CaCO3  CaO + 2CO2↑ + H2O

Сульфаты щелочноземельных металлов – термостойки, также термостойки Ca3(PO4)2; CaS; CaCl2.

Галогениды, ортофосфаты, сульфаты, хроматы плавятся без разложения.

**Галогениды** - бесцветные, ионные кристаллические соединения. Безводные галогениды плавятся и кипят без разложения. Фториды Mg и щелочноземельных металлов малорастворимы в воде и не образуют кристаллогидратов.

BeF2 - ионное соединение, а BeCl2, BeBr2 и BeI2 - ковалентные, возгоняются в виде димеров при нагревании их расплавов. В водном растворе BeF2 находится в виде [Be(H2O)2F2], а при избытке F- образует [BeF4]2-. Остальные соли бериллия подвергаются гидролизу с образованием сложных продуктов.

**Сульфаты** - бесцветные, кристаллические вещества, в ионных Многие соли оксокислот с s-элементами II группы - ма­лорастворимы в воде. Сульфаты, фосфаты, карбонаты, хроматы, окcалаты – малорастворимы (кроме BeSO4 и MgSO4). Нераство­римыми являются: BaSO4, CaCO3, BaCO3, SrCO3 и Ca3(PO4)2.

Кислые соли, как правило, лучше растворяются в воде, чем средние.

Ca(HCO3)2, Ba(HCO3)2 и Sr(HCO3)2 - хорошо растворимы.

CaHPO4 – малорастворим.

Ca(H2PO4)2 - хорошо растворим.

**Термическое разложение солей.** Нитраты металлов, стоящих в ряду напряжений левее Mg, раз­лагаются до нитритов (кроме LiNO3), а нитрат магния – до оксида:

Ca(NO3)2  Ca(NO2)2 + O2↑

2Mg(NO3)2  2MgO + 4NO2↑ + O2↑

Сульфиты диспропорционируют до сульфатов и сульфидов:

4CaSO3  CaS + 3CaSO4

карбонаты: BaCO3  BaO + CO2↑

гидрокарбонаты: Ca(HCO3)2  CaCO3 + CO2↑ + H2O

а затем до CaO: CaCO3  CaO + 2CO2↑ + H2O

Сульфаты щелочноземельных металлов – термостойки, также термостойки Ca3(PO4)2; CaS; CaCl2.

Галогениды, ортофосфаты, сульфаты, хроматы плавятся без разложения.

**Галогениды** - бесцветные, ионные кристаллические соединения. Безводные галогениды плавятся и кипят без разложения. Фториды Mg и щелочноземельных металлов малорастворимы в воде и не образуют кристаллогидратов.

BeF2 - ионное соединение, а BeCl2, BeBr2 и BeI2 - ковалентные, возгоняются в виде димеров при нагревании их расплавов. В водном растворе BeF2 находится в виде [Be(H2O)2F2], а при избытке F- образует [BeF4]2-. Остальные соли бериллия подвергаются гидролизу с образованием сложных продуктов.

**Сульфаты** - бесцветные, кристаллические вещества, в ионных кристаллических решетках, которых находятся тетраэдрические ионы SO42-. Сульфаты тяжелых металлов кристалли­зуются безводными. Сульфаты Be и др. элементов этой группы пла­вятся с частичным разложением:

CaSO4 CaO + SO3↑

Качественная реакция на ион Ba2+ основана на взаимодействии его с сульфат ионом:

Ba2+ + SO42- → BaSO4↓ - белый осадок, нерастворимый в кислотах и щелочах

**Kaрбонаты** - бесцветные кристаллические вещества, в ионных кристаллических решетках которых находятся плоские треугольные ионы CO32-. Эти соли известны только в безводном состоянии, исключение - BeCO3 - гигроскопичное вещество, с различным числом молекул крис­таллизационной воды. Карбонаты при нагревании разлагаются до плавления, малорастворимы в воде. Водные растворы этих солей (в т.ч. и суспензии) взаимодействуют с CO2:

CaCO3 + CO2 + H2O → Ca(HCO3)2

Гидрокарбонаты - бесцветные, безводные кристаллические ве­щества, в которых анионы HCO3- связаны между собой водородными связями в бесконечные цепи ⎯H…CO3-⎯H… CO3-⎯H…

Все гидрокарбонаты щелочноземельных металлов хорошо растворимы в воде. С кислотами взаимодействуют с образованием солей:

Ca(HCO3)2 + 2HNO3 → Ca(NO3)2 + 2CO2↑ + 2H2O

Карбонаты и гидрокарбонаты подвергаются гидролизу:

CO32- + H2O ↔ HCO3- + OH- ;

HCO3- + H2O ↔ H2CO3 + OH-

2HCO3- H2CO3 + CO32-

**Нитраты** - бесцветные, хорошо растворимые в воде кристалли­ческие вещества, в ионных кристаллических решетках которых находятся плоские треугольные NO3--ионы (sp2-гибридизация).

Среди нитратов s-элементов II группы только Ba(NO3)2 кристалли­зуется в безводном состоянии.

**Комплексные соединения**. В отличие от бериллия, щелочноземель­ным металлам не свойственно комплексообразование. Но получены некоторые соли, в которых координационные числа чаще 4 и 6, а у кальция 8. Склонность к комплексообразованию уменьшается с увеличением размера атома, т.е. от бериллия к барию. Примеры КС:

[Be(NH3)4]Cl2; [Mg(NH3)6]Cl2; [Ca(H2O)6]Cl2; [Ca(NH3)8]Cl2.

По сравнению со щелочными металлами Be, Mg и остальные металлы этой подгруппы обладают более выраженной способностью к комплексообразованию, особенно бериллий, что связано с высоким ионным потенциалом его иона. Mg по своей способности приближается к Be. Ca, Sr, Ba и Ra обладают сравнительно не­большими комплексообразующими свойствами. Прочные комплексы они образуют с комплексонами (этилендиаминтетрауксусной кислотой – ЭДТА или H4Y).



или [Y]4-

ЭДТА - активный лиганд, он может занимать до шести координаци­онных мест. ЭДТА дает устойчивые и хорошо растворимые комплексы с Ca2+, что широко используется для устранения жесткости воды. Прочность комплексов, образованных ЭДТА с некоторыми двухвалент­ными металлами (Ca2+; Mg2+) по реакции:

Y4- +[Me(H2O)6]2+ → [MeY]2- + 6H2O

положена в основу количественного определения этих металлов комплексонометрическим методом.

**Биологическая роль s-металлов I группы**

В организме человека ионы щелочных металлов присутствуют в виде растворимых солей: NaCl; KCl; Na2HPO4; Na2CO3; NaH2PO4; NaHCO3 и др. Содержание их различно, также как и биоло­гическое действие. Содержание этих элементов по отношению к средней массе человека (~70 кг) составляет: Na ~ 60г (0,08%); K ~ 160 г (0,23%); Li, Rb и Cs по 10-4-10-5 %.

Na и K присутствуют в гораздо большем количестве и являются макроэлементами, остальные относятся к микроэлементам. Все они присутствуют в организме в виде ионов.

Из ионов всех щелочных металлов ионы Na+ и K+ имеют наибольшее зна­чение, их относят к металлам жизни. Можно отметить взаимосвязь между большим содержанием этих металлов в земной коре среди других элементов этой группы и их повышенным содержанием в орга­низме.

Академик В.И. Вернадский еще в 1916 г. указал на связь между химическим составом элементов в живом организме и их содержанием в земной коре. В его работах было показано, что среда обитания и человеческий организм неразрывно связаны между собой с поправкой на практически нерастворимые соединения - SiO2 и Al2O3, которые наиболее распространены в природе, но в малых количествах присутствуют в организме, также обратная зависимость наблюдается для атома углерода, который в незначительных количествах содер­жится в земной коре (0,35%), но в организме он занимает второе место по содержанию - 21%. Для большинства других элементов такая взаимосвязь существует. Благодаря большей распространенности соединений K и Na в земной коре, они в большем количестве присутствуют и в организмах.

Из общего количества K ~ 98% находится внутри клеток и лишь 2% - во внеклеточной жидкости. Его называют **внутриклеточным** ионом. K+ является активатором ~ 60 ферментов внутри клетки, а ионы Na+, являясь внеклеточными, активизируют ферменты вне клетки (~44% Na+ находятся во внеклеточной жидкости, 9% - во внутриклеточной, остальное количество находится в костной ткани).

Эти два иона играют важную роль в различных физиологических процессах и не могут быть замещены в организме человека никакими другими ионами. Они участвуют в регуляции водного обмена, в пе­редаче нервных импульсов через мембраны нервных клеток, мышечном сокращении, нормальном функционировании сердца, а также в обменных реакциях. Оптимальные концентрации ионов K+, Na+ и других, обеспечивают необходимый для организма **химический гомеостаз** и **биологическое действие**.

Концентрация ионов внутри клетки и вне ее достигается благо­даря избирательной проницаемости клеточной мембраны по отношению к тем или иным ионам.

Перенос ионов через биологические мембраны осуществляют макроциклические лиганды, называемые **ионофорами.**

Ионофоры имеют некоторые общие черты: полость для катиона, гидрофобную наружную сторону и гибкую структуру, позволяющую последовательно замещать молекулы воды на металл.

Существует два класса ионофоров: один класс - **каналообразующие ионофоры** - белки, способные раздвигать мембрану, образуя в ней гидрофильный канал, по которому проходит катион. Каналообразующие ионофоры пронизывают биослой, предоставляя тем са­мым заполненный водой проход для транспорта гидрофильных веществ. Эти проходы могут быть снабжены затворными механизмами, контроли­рующими вход и способными различать катионы. Примерами каналообразующих ионофоров могут служить линейные пептиды, грамицидин и др., переносящие катионы М+ и М2+.

Второй класс - **ионофоры-переносчики**, которые образуют кати­он-ионофорный комплекс, проходящий сквозь мембрану. Эти ионофоры селективно связывают только определенные ионы и переносят их через мембрану в виде жирорастворимых комплексов.

Таким образом, одни ионофоры могут образовывать каналы в мембране, другие действуют в качестве переносчиков катионов.

В организме человека имеется такой ионофор - антибиотик **валиномицин**. Он осуществляет транспорт ионов калия через клеточ­ную мембрану внутрь клетки, обеспечивая тем самым необходимую кон­центрацию этого иона (~115-125 ммоль/л). Во внеклеточной жидкос­ти эта концентрация во много раз меньше ~ 3,5-5,5 ммоль/л.

Чаще всего ионы щелочных металлов могут быть лишь ионами внешней сферы комп­лекса, реже они выполняют роль центрального атома. Возможность существования таких комплексов была доказана при полу­чении модельных соединений с макроциклическими лигандами, состоя­щими из кольцевых молекул, внутри которых могут помещаться и проч­но удерживаться ионы щелочных, а также щелочноземельных металлов.

Примером таких молекул являются краун-эфиры и криптанды:



**18-краун-6** с ионом калия (18-означает 18-членный цикл; 6 - наличие шести атомов кислорода).



**Криптанд** X = O; S; CH3N Y = O; S; CH3N; NCH2CH2COOH Правый и левый атомы азота называют узловыми атомами.



 **[2,2,2] - криптанд** с натрием. Ион натрия в указанном комплексе помещается в полости молекулы криптанда, один электрон атома натрия переходит к другому, находящемуся снаружи. Получается необычное вещество, содержащее во внешней сфере анион натрия Na-.

Макроциклические полиэфиры были впервые синтезированы и изу­чены в I967-I968 г.г. американским химиком К. Педерсеном. Природ­ный антибиотик-ионофор валиномицин был открыт намного раньше в 1955 г. Г. Брокманом (ФРГ). В 1963 г. была установлена хи­мическая формула, а в 1969 г. его пространственная структура. Молекула валиномицина - макроциклическое соединение - устроена так, что является "ловушкой" для иона калия. Внутренняя полость молекулы, как будто специально приспособлена для того. чтобы захватывать ион К+ и сравнительно крепко его удерживать. Подобные валиномицину ионофоры называют краун-эфирами или коронами согласно их внешнему виду.



Для этого краун-эфира более стро­гое химичекое название - дибензо-18-краун-6 - 2,3,11,12-дибензо-1,4,7,10,13,16-гексаоксацикло-октадека--2,II-диен (по химической номенклатуре назва­ние очень громоздко, поэтому им мало кто поль­зуется)).

Академик М.М.Шемякин и его ученики изучали закономерности между структурой валиномицина и его функцией, а также родственных ему веществ. Были найдены подобные вещества природного происхождения - они получили название мембрано-активных комплексов (ионофоров).

Все они обладают способностью специфично связывать определен­ные ионы, прежде всего ионы щелочных и щелочно-земельных металлов, включая их во внутреннюю полость своих молекул.

Сами молекулы таких веществ электронейтральны, но ионы прекрасно удерживаются в их полостях благодаря атомам кислорода, имеющим частичный отрицательный заряд. Положительно заря­женные ионы, например, ион К+ удерживается в "дырке" этого кольца электростатическим притяжением всех атомов кислорода. При этом молекула краун-эфира складывается наподобие упаковочной резинки и дважды охватывает ион К+. Полученные соединения, в отличие от соединений калия (K2O), растворяются в углеводородах, если пред­варительно растворен краун-эфир. Действует алхимическое, давно знакомое нам правило: подобное растворяется в подобном. Именно жирорастворимые комплексы ионофоров способны проникать через кле­точные мембраны.

Другой тип синтетических ионофоров - макрогетеробициклические соединения (криптанды), их изучение связано с именем французского химика Ж.М.Лена"Криптанд" от греческого слова означающего пещеру, тайник. Сейчас синтетических ионофоров получено очень много и их число быстро растет. Обычно это моноциклы подобные краун-эфиру или бициклические соединения как криптанды.

Многие из них по своему устройству молекул и по свойствам похожи на валиномицин или его аналоги, поэтому их рассматривают как модели ионофоров. Однако, валиномицин представляет собой луч­ший из всех известных ныне лигандов, способных к избирательному комплексообразованию с ионами К+.

Антибиотик - **актиномицин**, напротив, связывает избирательно ионы Na+, а не К+.

Стабильность и избирательность по отношению к ионам s-ме­таллов у криптандов еще выше, чем у краун-эфиров.

Ионофоры, криптанды и их комплексы - криптаты, имеют большие перспективы в плане их применения в качестве лечебных средств - детоксикантов, особенно радионуклидов ( 137Cs; 87Rb и др.), а также как модели в решении вопросов, связанных с биологическим действием на организм человека. Важно отметить, что для обеспечения биологических процессов необходимо такое распределение ионов в орга­низме (внутри и вне клеток), которое бы поддерживало их физиоло­гические концентрации. Селективность ионофоров, их транспортная функция является условием проникновения определенных ионов внутрь клетки, что обеспечивает необходимую концентрацию и нормальные биологические процессы.

Литий, рубидий и цезий также содержатся в организме, но, как уже отмечалось, в незначительных количествах. Их биологическая роль пока еще мало выяснена. Установлено, что ионы Li+ являются биологическими антагонистами ионов Na+. Благодаря значитель­ному сходству их радиусов, энергий ионизации и др. показате­лей они способны взаимозамещать друг друга (являются, как правило, синергистами). Учитывая токсичность ионов Li+, такое замещение, особенно при недостатке ионов Na+ и при избытке ионов Li+, может вызвать интоксикацию всего организма. Некоторые соединения лития, в соответствующих дозах, оказывают положительное влияние на боль­ных, страдающих маниакальной депрессией. Объясняется этот факт двояко. Так, установлено, что литий способен регулировать актив­ность некоторых ферментов, участвующих в переносе из межклеточной жидкости в клетки мозга ионов Na+ и K+.

С другой стороны замечено, что ионы Li+ непосредственно воздействуют на ионный баланс клетки. От баланса ионов Na+ и К+ зависит в значительной мере состояние больного: избыток ионов Na+ в клетках характерен для депрессивных больных, недостаток - для страдающих маниями.

Выравнивая Na⎯K баланс, соли Li оказывают положительное влияние и на тех, и на других больных.

Вместе с тем, содержание ионов Li в плазме крови необходимо контролировать. Если концентрация этого иона >1,6 ммоль/л, воз­можны отрицательные явления.

В очень малых концентрациях соли лития встречаются в минеральных водах. Некоторые соли лития применяются в лечебных целях в качестве лекарственных препаратов.

Явление взаимозамещаемости ионов щелочных металлов наблюдается и для других ионов, например рубидия с калием. Те же показатели - близкие размеры радиусов, сходство в строении оболочек ионов и др., позволяют рубидию накапливаться во внутриклеточной жидкости, замещая ион К+. Рубидий - синергист калия, активирует те же фер­менты, что и калий.

Радионуклиды 137Cs и 87Rb используют в радиотерапии зло­качественных опухолей, не опасаясь вредного воздействия благодаря быстрому распаду этихизотопов.

Соединения рубидия иногда применяются в медицине как снот­ворное и болеутоляющие средства.

Таким образом, все s-элементы I группы физиологически ак­тивны. Наибольшее значение из них имеют ионы Na+ и K+, они жизненно необходимы.

Биологическое действие ионов K+, Rb+ и Cs+ имеет сходный характер, они способны накапливаться внутри клеток и замещать друг друга, активизируя внутриклеточные ферменты. Это связано с большим сходством их электронного строения и рядом физико-хими­ческих характеристик.

Такими же свойствами характеризуются внеклеточные ионы Na+ и Li+.

**Биологическая роль s-элементов II группы**

Из s-металлов II группы наибольшее значение для живых орга­низмов имеют магний и кальций.

**Магний** в организме человека находится в дентине и эмали зубов, костной ткани. Его содержание ~ 0,027% (около 20 г). В организме он присутствует как в виде акваиона [Mg(H2O)6]2+, так и в связанном состоянии с белками. Он преимущественно концент­рируется внутри клеток, входя в состав различных ферментов, и явля­ется их активатором. Ионы Mg2+ являются участниками сложных фер­ментативных реакций сопряженных c гидролизом АТФ и выделением энергии.

**Кальций** - общее содержание этого элемента в организме ~ 1,4%. Основная масса кальция в костной и зубной тканях, в виде нерастворимого гидроксилапатита - Ca3(PO4)2Са(OH)2. а также как и магний, они являются макроэлементами. В биожидкостях кальций находится как в ионизированном состоянии, так и в соеди­нениях с белками, углеводами и др. Эти ионы участвуют в передаче нервных импульсов, сокращении мышц и регулировании работы сердеч­ной мышцы. Mg и Ca включены в состав десяти элементов - "металлов жизни". Эти ионы не могут быть заме­нены другими, без них невозможна жизнедеятельность живого орга­низма.

отрицательные явления.

В очень малых концентрациях соли лития встречаются в минеральных водах. Некоторые соли лития применяются в лечебных целях в качестве лекарственных препаратов.

Явление взаимозамещаемости ионов щелочных металлов наблюдается и для других ионов, например рубидия с калием. Те же показатели - близкие размеры радиусов, сходство в строении оболочек ионов и др., позволяют рубидию накапливаться во внутриклеточной жидкости, замещая ион К+. Рубидий - синергист калия, активирует те же фер­менты, что и калий.

Радионуклиды 137Cs и 87Rb используют в радиотерапии зло­качественных опухолей, не опасаясь вредного воздействия благодаря быстрому распаду этихизотопов.

Соединения рубидия иногда применяются в медицине как снот­ворное и болеутоляющие средства.

Таким образом, все s-элементы I группы физиологически ак­тивны. Наибольшее значение из них имеют ионы Na+ и K+, они жизненно необходимы.

Биологическое действие ионов K+, Rb+ и Cs+ имеет сходный характер, они способны накапливаться внутри клеток и замещать друг друга, активизируя внутриклеточные ферменты. Это связано с большим сходством их электронного строения и рядом физико-хими­ческих характеристик.

Такими же свойствами характеризуются внеклеточные ионы Na+ и Li+.