

Министерство образования и науки Республики Казахстан

Павлодарский государственный университет
им. С. Торайгырова

А.П.Бондаренко, А.А.Калиева

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И ЗДОРОВЬЕ

Учебно-методическое пособие для студентов естественных
специальностей

Павлодар

УДК 550.47 (075.8)
ББК 28.080.3 Я73
Б81

Рекомендовано Учёным советом ПГУ им. С. Торайгырова

Рецензенты:

доктор биологических наук, профессор Базарбеков К.У.
кандидат химических наук, доцент Мальков И.В.

Б81 Бондаренко А.П., Калиева А.А.
Биогеохимический потенциал и здоровье: учебно-методическое
пособие. — Павлодар, 2007. — 179 с. — Ч.2.

В данном пособии кратко показаны химические свойства элементов, их и их распространение в природе.

Учебное пособие рекомендуется студентам естественных специальностей.

УДК 550.47 (075.8)
ББК 28.080.3 Я73

©Бондаренко А.П., Калиева А.А. 2007
©Павлодарский государственный университет
им С. Торайгырова, 2007

Введение

В значительной степени жизнь и здоровье человека, животных и растений зависят от доступности и оптимального наличия химических элементов, необходимых для его функционирования. К таким элементам относят сложные органические молекулы, молекулы неорганические, и, наконец, атомы, или их ионы, которые обеспечивают разнообразные биохимические процессы, лежащие в основе метаболизма живого организма.

Нами запланированы 3 части пособия о биогеохимическом потенциале, свойствах химических элементов и их влиянии на здоровье человека. В первой части пособия показано происхождение и устойчивость химических элементов, их распространение в различных вземных объектах, и разных компонентах биосферы, а также биогенное и антропогенное влияние на биогеохимический потенциал ландшафтов.

В данной части показаны химические свойства элементов, их распространение в окружающей среде и содержание в организмах некоторых биологических видов. Внутренний состав живых организмов определенного вида достаточно консервативен, во многих случаях затрачивается значительная энергия для его поддержания. Благодаря приспособительным (адаптационным) механизмам физические и химические параметры, определяющие жизнедеятельность организма, меняются в сравнительно узких пределах, несмотря на значительные изменения внешних условий.

У высокоорганизованных животных гомеостаз отличается наибольшим совершенством. У человека, млекопитающих, птиц он включает поддержание постоянства концентрации водородных ионов (рН) и состава крови, осмотического давления (изоосмия), температуры тела (изотермия), кровяного давления и многих других функций. Эти процессы обеспечиваются нейро-гуморальными, гормональными, барьерными и выделительными механизмами. При недостатке того или иного элемента в окружающей среде, или значительном изменении соотношения их концентраций, происходит замена одного элемента другим, что проявляется не только на уровне биохимических процессов, но и в морфологии, физиологии и, даже, этологии особей.

В третьей, заключительной части, будут приведены уровни содержания химических элементов таблицы Д.Менделеева в пищевых продуктах и организме человека, прослеживаются механизмы их влияния на здоровье человека. Огромный объем информации,

специфичность языка в различных областях знаний, делают затруднительным усвоение основ естествознания для студентов различных специальностей. В связи с этим, нами предпринята попытка объединить различные объекты природы общим свойством - происхождением элементов, из которых состоит биосфера и сам человек и влиянием содержания, концентраций этих элементов в среде обитания на здоровье человека. Для многих элементов, йода, железа, селена, меди и других такая связь прослеживается непосредственно: содержание экосистеме → здоровье человека или других живых существ, для некоторых других элементов такая связь менее очевидна.

Цель данного пособия - показать единство происхождения химических элементов, их свойств, распространения в природных объектах и живых организмах и роль в поддержании здоровья человека.

2 Химические элементы. Свойства и биологическое значение

Живые организмы - сложные, высокоэффективные системы - создавались длительное время. Для этого была использована значительная часть имеющихся на Земле химических элементов. Однажды созданная удачная комбинация элементов, применялась вновь и вновь, для самых разнообразных целей. Основная роль в живом веществе отводится органическим молекулам. Более 90 % живого вещества состоит из трех атомов: кислорода, углерода и водорода, но полное выполнение метаболических процессов возможно лишь при работе ферментов, в которой участвуют в незначительных количествах различные металлы. Однако для того, чтобы они были в состоянии выполнять свою роль использовался почти весь арсенал доступных химических атомов. Из 90 простых химических веществ, содержащихся в почве – около 70 постоянно встречается в живых организмах. Рассмотрение химических элементов проведем в соответствии с их расположением в таблице Менделеева, при этом сразу дадим краткую характеристику биогенности того или иного элемента.

2.1 Электронная конфигурация, химические свойства и положение в периодической системе

Важнейшая роль в химических взаимодействиях отводится электронам внешнего слоя, который называется валентным. В тех случаях, когда предыдущий электронный уровень не заполнен, его электроны могут участвовать в химических реакциях, при этом валентность химического элемента оказывается переменной. Для рассматриваемых элементов приводятся конфигурации элементов - количество электронов на уровнях разных оболочек.

Электронные конфигурации атомов элементов приведены в той же последовательности, в которой они рассмотрены ниже (таблица 2.1)

2.2 Водород

Водород (лат. Hydrogenium), H, химический элемент, первый по порядковому номеру в периодической системе, атомная масса 1,00797. При обычных условиях это газ, не имеет цвета, запаха и вкуса. В таблице периодической системы его располагают обычно во

главе первой группы, однако он имеет некоторые черты как первой, так и седьмой групп, поэтому он выделен особо.

Таблица 2.1 - Электронные конфигурации атомов элементов первой группы

Атом	1 s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d 6f	7 s
H 1	1						
Первая группа, главная подгруппа							
Li 3	2	1					
Na 11	2	2 6	1				
K 19	2	2 6	2 6	1			
Rb 37	2	2 6	2 6 10	2 6	1		
Cs 55	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	1	
Fr 87	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	1
Первая группа, подгруппа меди							
Cu 29	2	2 6	2 6 10	1			
Ar 47	2	2 6	2 6 10	2 6 10 1			
Au 79	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	1	

2.2.1 Водород. Распространённость в природе

Водород широко распространён в природе, его содержание в земной коре (литосфера и гидросфера) составляет по массе 1%, а по числу атомов 16%. Он входит в состав самого распространённого вещества на Земле - воды (11,19% по массе), в состав соединений, слагающих угли, нефть, природные газы, глины, а также организмы животных и растений (в состав белков, нуклеиновых кислот, жиров, углеводов). В свободном состоянии встречается крайне редко, в небольших количествах он содержится в вулканических и других природных газах. Ничтожные количества свободного водорода (0,0001% по числу атомов) присутствуют в атмосфере.

В околоземном пространстве водород в виде потока протонов образует внутренний («протонный») радиационный пояс Земли. В космосе является самым распространённым элементом. В виде плазмы он составляет около половины массы Солнца и большинства звёзд, основную часть газов межзвёздной среды и газовых туманностей. Присутствует в атмосфере ряда планет и в кометах в виде свободного H_2 , метана CH_4 , аммиака NH_3 , воды H_2O , радикалов типа CH , NH , OH , SiH , PH и так далее. В виде потока протонов он входит в состав корпускулярного излучения Солнца и космических лучей.

Обыкновенный водород состоит из смеси 2 устойчивых изотопов: лёгкого - протия (^1H), и тяжёлого - дейтерия (^2H , или D). В природных соединениях на 1 атом ^2H приходится в среднем 6800 атомов ^1H . Искусственно получен радиоактивный изотоп - сверхтяжёлый водород, или тритий (^3H , или T), с мягким β -излучением и периодом полураспада $T_{1/2} = 12,262$ года. В природе тритий образуется, например, из атмосферного азота под действием нейтронов космических лучей, в атмосфере его ничтожно мало ($4 \cdot 10^{-15}\%$ от общего числа атомов водорода). Получен крайне неустойчивый изотоп ^4H . Массовые числа изотопов ^1H , ^2H , ^3H и ^4H , соответственно 1, 2, 3 и 4, указывают на то, что ядро атома протия содержит только 1 протон, дейтерия - 1 протон и 1 нейтрон, трития - 1 протон и 2 нейтрона, ^4H - 1 протон и 3 нейтрона. Большое различие масс изотопов обуславливает более заметное различие их физических и химических свойств, чем в случае изотопов других элементов.

Атом водорода имеет наиболее простое строение среди атомов всех других элементов: он состоит из ядра и одного электрона. Энергия связи электрона с ядром (потенциал ионизации) составляет 13,595 эв. Нейтральный атом может присоединять и второй электрон, образуя отрицательный ион H^- , при этом энергия связи второго электрона с нейтральным атомом (средство к электрону) составляет 0,78 эв.

Молекула водорода H_2 состоит из двух атомов, соединённых ковалентной химической связью. Энергия диссоциации - распада на атомы, составляет 4,776 эв ($1 \text{ эв} = 1,60210 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$). Межатомное расстояние при равновесном положении ядер равно $0,7414 \cdot \text{Å}$. При высоких температурах молекулярный водород диссоциирует на атомы (степень диссоциации при 2000°C 0,0013, при 5000°C 0,95). Атомарный водород образуется также в различных химических реакциях (например, действием Zn на соляную кислоту). Однако существование водорода в атомарном состоянии длится лишь короткое время, атомы рекомбинируют в молекулы H_2 .

Тритий представляет собой радиоактивный изотоп водорода (водород-3, ^3H) с атомной массой 3 (один протон, два нейтрона). Период полураспада трития равен 12,34 года.

Распадаясь, тритий превращается в гелий, выделяя при этом довольно интенсивное бета-излучение. Правда энергия его бета-частиц относительно невелика, поэтому при нахождении вне организма (внешнее облучение) тритий серьезной угрозы не представляет.

Другое дело, что при внутреннем облучении (при попадании трития внутрь организма человека с воздухом или водой), он может представлять серьезную угрозу для здоровья. Дело в том, что тритий, являясь изотопом водорода, химически ведет себя также как водород, и поэтому способен замещать его во всех соединениях с кислородом, серой, азотом, легко проникая в протоплазму любой клетки. В этом случае испускаемое тритием бета-излучение способно серьезно повредить генетический аппарат клеток. Исследования, посвященные поведению трития в биологических объектах, свидетельствуют о его подчас тысячекратном накоплении в живых организмах и пищевых цепочках.

В естественных земных экосистемах (исключая недра планеты) трития почти нет - его ничтожные количества образуются лишь при взаимодействии космического излучения с газами атмосферы. На всей Земле едва ли наберётся более 1 кг естественного трития. Однако в последние десятилетия основным источником трития становятся атомные электростанции. Тритий является основным радиоактивным компонентом жидких сбросов и газообразных выбросов большинства атомных электростанций, так как практически не поддается фильтрации. Это приводит к загрязнению почвы, грунтовых и поверхностных вод вокруг АЭС. Уже давно было показано, что в окрестностях некоторых американских АЭС содержание трития в хвое деревьев с наветренной стороны в 10 раз больше, чем с подветренной, прямое доказательство, что именно АЭС являются источником трития.

Эти и некоторые другие специфические особенности позволяют отнести тритий к числу наиболее радиационно-опасных долгоживущих нуклидов, которые способны загрязнять биосферу не только в районе непосредственного размещения источника, но и в региональном и глобальном масштабе. Очевидно, что эти соображения и привели к включению трития в список контролируемых радиологических параметров в новой Директиве ЕС по качеству питьевой воды.

2.2.2 Водород. Физические и химические свойства

Водород - легчайшее из всех известных веществ (в 14,4 раза легче воздуха), плотность 0,0899 г/л при 0°C и 1 атмосфере, он кипит (сжижается) и плавится (затвердевает) соответственно при -252,6°C и -259,1°C (только гелий имеет более низкие температуры плавления и кипения). Водород мало растворим в воде (0,0182 мл/г при 20°C и 1 атм), но хорошо - во многих металлах (Ni, Pt, Pd), особенно в

палладии (850 объёмов на 1 объём Pd). С растворимостью в металлах связана его способность диффундировать через них, диффузия через углеродистый сплав (например, сталь) иногда сопровождается разрушением сплава вследствие взаимодействия водорода с углеродом (так называемая декарбонизация). В жидком состоянии очень лёгок (плотность при -253°C - $0,0708 \text{ г/см}^3$) и текуч (вязкость при -253°C $13,8 \text{ спуаз}$).

В большинстве соединений водород проявляет валентность (точнее, степень окисления) $+1$, подобно натрию и другим щелочным металлам, обычно он и рассматривается как аналог этих металлов, возглавляющий I группу системы. Однако в гидридах металлов ион H заряжен отрицательно (степень окисления -1), то есть гидрид Na^+H^- построен подобно хлориду Na^+Cl^- . Этот и некоторые другие факты (близость физических свойств водорода и галогенов, способность галогенов замещать H в органических соединениях) дают основание относить его также и к VII группе периодической системы. При обычных условиях молекулярный H_2 сравнительно мало активен, непосредственно соединяясь лишь с наиболее реакциспособными из неметаллов (с фтором, а на свету и с хлором). Однако при нагревании он вступает в реакции со многими элементами.

Атомарный водород обладает повышенной химической активностью по сравнению с молекулярным. С кислородом H_2 образует воду: $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ с выделением $285,937 \cdot 10^3 \text{ дж/моль}$, ($68,3174 \text{ ккал/моль}$) тепла (при 25°C и 1 атм). При обычных температурах реакция протекает крайне медленно, выше 550°C - со взрывом. Пределы взрывоопасности водородо-кислородной смеси составляют (по объёму) от 4 до 94% H_2 , а водородо-воздушной смеси - от 4 до 74% H_2 (смесь 2 объёмов H_2 и 1 объёма O_2 называется гремучим газом). Водород используется для восстановления многих металлов, так как отнимает кислород у их окислов.

С галогенами H_2 образует галогеноводороды, например: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$. При этом со фтором H_2 взрывается (даже в темноте и при -252°C), с хлором и бромом реагирует лишь при освещении или нагревании, а с йодом только при нагревании. С азотом H_2 взаимодействует с образованием аммиака: $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ лишь на катализаторе и при повышенных температурах и давлениях. При нагревании H_2 энергично реагирует с серой: $\text{H}_2 + \text{S} = \text{H}_2\text{S}$ (сероводород), значительно труднее с селеном и теллуrom. С чистым углеродом он может реагировать без катализатора только при высоких температурах: $2\text{H}_2 + \text{C}$ (аморфный) = CH_4 (метан). H_2

непосредственно реагирует с некоторыми металлами (щелочными, щёлочноземельными и другими), образуя гидриды: $H_2 + 2Li = 2LiH$.

Роль водорода и его соединений в химии исключительно велика. Он обуславливает кислотные свойства так называемых протонных кислот и склонен образовывать с некоторыми элементами водородную связь, оказывающую определяющее влияние на свойства многих органических и неорганических соединений.

2.3 Первая группа периодической системы

Металлы главной подгруппы первой группы - литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций - называются щелочными. Это связано с тем, что гидроксиды двух главных представителей этой группы - натрия и калия - издавна были известны под названием щелочей. На рисунке 1 показаны перечисленные элементы главной подгруппы, приведены атомные номера (число вверху, слева), атомные массы (число вверху ячейки, справа) и ионные радиусы химических элементов в нм (число внизу ячейки, по центру).

3	6,94
Li	
0,068	
11	22,99
Na	
0,098	
19	39,1
K	
0,133	
37	85,57
Rb	
0,149	
55	132,91
Cs	
0,165	
87	223
Fr	
0,178	

Рисунок 2.1 - Элементы первой группы, главная подгруппа

2.3.1 Литий

Литий (лат. Lithium), Li, химический элемент 1 группы периодической системы с атомным номером 3, атомной массой 6,941. Природный литий состоит из двух стабильных изотопов - ${}^6\text{Li}$ (7,42%) и ${}^7\text{Li}$ (92,58%).

2.3.1.1 Литий. Распространение в природе

Литий - типичный элемент земной коры (содержание $3,2 \times 10^{-3}\%$ по массе), он накапливается в наиболее поздних продуктах дифференциации магмы - пегматитах. В мантии мало лития - в ультраосновных породах всего $5 \times 10^{-3}\%$ (в основных $1,5 \times 10^{-3}\%$, средних - $2 \times 10^{-3}\%$, кислых $4 \times 10^{-3}\%$). Близость ионных радиусов Li^+ , Fe^{2+} и Mg^{2+} позволяет ему входить в решётки магнезиально-железистых силикатов - пироксенов и амфиболов. В гранитоидах он содержится в виде изоморфной примеси в слюдах. Только в пегматитах и в биосфере известно 28 самостоятельных минералов лития (силикаты, фосфаты и другие), все они редкие. В биосфере он мигрирует сравнительно слабо, роль его в живом веществе меньше, чем остальных щелочных металлов. Из вод он легко извлекается глинами, его относительно мало в Мировом океане ($1,5 \times 10^{-5}\%$). Промышленные месторождения лития связаны как с магматическими породами (пегматиты, пневматолиты), так и с биосферой (солёные озёра).

2.3.1.2 Литий. Физические и химические свойства

Литий - серебристо-белый металл, быстро покрывающийся тёмно-серым налётом, состоящим из нитрида Li_3N и окиси Li_2O . При обычной температуре кристаллизуется в кубической объёмноцентрированной решётке, $a = 3,5098 \text{ \AA}$. Атомный радиус $1,57 \text{ \AA}$, ионный радиус Li^+ $0,68 \text{ \AA}$. Ниже -195°C его решётка гексагональная плотноупакованная. Это - самый лёгкий металл, плотность $0,534 \text{ г/см}^3$ (20°C), $t_{\text{пл.}} 180,5^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} 1317^\circ\text{C}$.

Конфигурация внешней электронной оболочки атома $2s^1$, во всех известных соединениях он одновалентен. При взаимодействии с кислородом или при нагревании на воздухе (горит голубым пламенем) и образует окись Li_2O (перекись Li_2O_2 получается только косвенным путём). С водой реагирует менее энергично, чем другие щелочные металлы, при этом образуются гидроксид LiOH и водород. Минеральные кислоты энергично растворяют Li (стоит первым в ряду напряжений, его нормальный электродный потенциал - $3,02 \text{ в}$).

Литий соединяется с галогенами (с йодом при нагревании), образуя галогениды. При нагревании с серой он даёт сульфид - Li_2S , а с водородом - гидрид. С азотом медленно реагирует уже при комнатной температуре, энергично - при 250°C с образованием нитрида Li_3N . С фосфором непосредственно не взаимодействует, но в специальных условиях могут быть получены фосфиды Li_3P , LiP , Li_2P_2 . Нагревание с углеродом приводит к получению карбида - Li_2C_2 , с кремнием - силицида лития. Бинарные соединения- Li_2O , LiH , Li_3N , Li_2C_2 , LiCl , а также LiOH весьма реакционноспособны, при нагревании или плавлении они разрушают многие металлы, фарфор, кварц и другие материалы. Фторид LiF , фосфат Li_3PO_4 и прочие его соединения по условиям образования и свойствам близки к соответствующим производным магния и кальция.

2.3.1.3 Литий в организме

Литий постоянно входит в состав живых организмов, однако его биологическая роль выяснена недостаточно. Установлено, что у растений он повышает устойчивость к болезням, усиливает фотохимическую активность хлоропластов в листьях (томаты) и синтез никотина (табак). Способность к его концентрации сильнее всего выражена среди морских организмов у красных и бурых водорослей, а среди наземных растений - у представителей семейства *Ranunculaceae* (василистник, лютик) и семейства *Solanaceae* (дереза). У животных он концентрируется главным образом в печени и лёгких.

2.3.2 Натрий

Натрий (*Natrium*), Na , химический элемент I группы периодической системы, атомный номер 11, атомная масса 22,9898, серебристо-белый мягкий металл, на воздухе быстро окисляющийся с поверхности. Природный элемент состоит из одного стабильного изотопа ^{23}Na . Природные соединения - поваренная соль NaCl , сода Na_2CO_3 - известны с глубокой древности. Название «натрий», происходящее от араб. натрун, греч. *nitron*, первоначально относилось к природной соде.

2.3.2.1 Натрий. Распространение в природе

Натрий - типичный элемент верхней части земной коры. Среднее содержание его в литосфере 2,5% по массе, в кислых изверженных породах (граниты) 2,77, в основных (базальты) 1,94, в ультраосновных (породы мантии) 0,57. Благодаря изоморфизму Na^+ и Ca^{2+} , обусловленному близостью их ионных радиусов, в магматических породах образуются натриево-кальциевые полевые шпаты (плагиоклазы). В биосфере происходит резкая дифференциация натрия: осадочные породы обеднены им, (в глинах и сланцах 0,66%), мало его и в большинстве почв (среднее 0,63%). Общее число минералов образуемых натрием - 222.

Натрий слабо задерживается на континентах и приносится реками в моря и океаны, где его среднее содержание 1,035% (Na - главный металлический элемент морской воды). При испарении в прибрежно-морских лагунах, а также в континентальных озёрах степей и пустынь осаждаются его соли формирующие толщи соленосных пород. Главные минералы, являющиеся источником натрия и его соединений, - галит (каменная соль) NaCl , чилийская селитра NaNO_3 , тенардит Na_2SO_4 , мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, трона $\text{NaH}(\text{CO}_3)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$.

2.3.2.2 Натрий. Физические и химические свойства

При обычной температуре натрий кристаллизуется в кубической решётке, $a = 4,28\text{Å}$. Атомный радиус 1,86Å, ионный радиус Na^+ 0,92Å. Плотность 0,968 г/см³ (19,7 °C), $t_{\text{пл}}$ 97,83 °C, $t_{\text{кип}}$ 882,9 °C. Нормальный электродный потенциал натрия 2,74 в, его пары окрашивают пламя в характерный ярко-жёлтый цвет. Конфигурация внешних электронов атома $3s^1$, во всех известных соединениях он одновалентен и обладает высокой химической активностью. При непосредственном взаимодействии с кислородом в зависимости от условий образуются окись Na_2O или перекись Na_2O_2 - бесцветные кристаллические вещества. С водой он образует гидроксид NaOH и H_2 , реакция может сопровождаться взрывом. Минеральные кислоты образуют с ним соответствующие растворимые в воде соли, однако по отношению к 98-100% серной кислоте натрий сравнительно инертен.

Реакция натрия с водородом начинается при 200 °C и приводит к получению гидрида - NaH - бесцветного гигроскопичного кристаллического вещества. С фтором и хлором он взаимодействует непосредственно уже при обычной температуре, с бромом - только при нагревании, с йодом прямого взаимодействия не наблюдается. С серой реагирует бурно, образуя сульфид натрия. Взаимодействие его

паров с азотом в поле тихого электрического разряда приводит к образованию нитрида Na_3N , а с углеродом при 800-900 °С - к получению карбида Na_2C_2 .

Натрий растворяется в жидком аммиаке (34,6 г на 100 г NH_3 при 0 °С) с образованием аммиачных комплексов. При пропускании газообразного аммиака через расплавленный металл при 300-350 °С образуется натрийамин - NaNH_2 - бесцветное кристаллическое вещество, легко разлагаемое водой. Известно большое число натрийорганических соединений, которые по химическим свойствам весьма сходны с литийорганическими соединениями, но превосходят их по реакционной способности.

2.3.2.3 Натрий в организме

Натрий - один из основных элементов, участвующих в минеральном обмене животных и человека. Содержится главным образом во внеклеточных жидкостях (в эритроцитах человека около 10 ммоль/кг, в сыворотке крови 143 ммоль/кг), участвует в поддержании осмотического давления и кислотно-щелочного равновесия, в проведении нервных импульсов. Суточная потребность человека в хлористом натрии колеблется от 2 до 10г и зависит от количества этой соли, теряемой с потом. Концентрация ионов в организме регулируется в основном гормоном коры надпочечников - альдостероном. Несмотря на относительно высокое его содержание в тканях растений (около 0,01% на сырую массу), его роль в жизни растений изучена недостаточно. У галофитов (виды, произрастающие на сильно засоленных почвах) натрий создаёт высокое осмотическое давление в клеточном соке и тем самым способствует извлечению воды из почвы.

2.3.3 Калий

Калий (Kalium), К, химический элемент 1 группы периодической системы, атомный номер 19, атомная масса 39,098, серебристо-белый, очень лёгкий, мягкий и легкоплавкий металл. Элемент состоит из двух стабильных изотопов - ^{39}K (93,08%), ^{41}K (6,91%) и одного слабо радиоактивного ^{40}K (0,01%) с периодом полураспада $1,32 \times 10^9$ лет.

Некоторые соединения (например, поташ, добывавшийся из древесной золы) были известны уже в древности, однако их не отличали от соединений натрия. Только в 18 веке было показано различие между «растительной щёлочью» (поташем K_2CO_3) и «минеральной щёлочью» (содой Na_2CO_3)

2.3.3.1 Калий. Распространение в природе

Калий достаточно распространённый элемент: его содержание в литосфере составляет 2,50% по массе. В магматических процессах он как и натрий, накапливается в кислых магмах, из которых кристаллизуются граниты и другие породы (среднее содержание 3,34%). Он входит в состав полевых шпатов и слюд. В основных и ультраосновных породах, богатых железом и магнием, калия мало. На земной поверхности в отличие от натрия, он мигрирует слабо. При выветривании горных пород калий частично переходит в воды, но оттуда его быстро захватывают живые организмы и поглощают глины, поэтому воды рек им бедны и в океан его поступает много меньше, чем натрия.

В океане калий поглощается организмами и донными илами (например, входит в состав глауконита), поэтому океанические воды содержат его в 25 раз меньше, чем натрия, лишь 0,038%. В прошлые геологические эпохи, особенно в пермском периоде (около 200 млн. лет назад) на поздних стадиях испарения морской воды в лагунах, после осаждения NaCl, кристаллизовались соли калия и магния - карналлит $KCl \times MgCl_2 \times 6H_2O$, образуя месторождения. В большинстве почв растворимых соединений калия мало, и культурные растения нуждаются в калийных удобрениях.

Радиоактивный изотоп ^{40}K - важный источник глубинного тепла, особенно в прошлые эпохи, когда этого изотопа было больше. При распаде ^{40}K образуются ^{40}Ca и аргон ^{40}Ar , уходящий в атмосферу. Некоторые минералы, содержащие калий не теряют аргона, и по его содержанию можно определить абсолютный возраст горных пород (калий-аргоновый метод).

2.3.3.2 Калий. Физические и химические свойства

Калий - серебристо-белый, очень лёгкий и мягкий металл (без труда режется ножом). Кристаллическая решётка объёмно-центрированная кубическая, $a = 5,33 \text{ \AA}$. Атомный радиус 2,36 \AA , ионный радиус K^+ 1,33 \AA . Плотность 0,862 г/см³ (20 °C), $t_{пл}$ 63,55 °C, $t_{кип}$ 760 °C.

Конфигурация внешней электронной оболочки атома K $4s^1$ в соответствии с чем его валентность в соединениях постоянно равна 1. Единственный валентный электрон атома более удалён от его ядра, чем валентные электроны лития и натрия, поэтому химическая активность выше, чем этих двух металлов. На воздухе, особенно влажном, он быстро окисляется, вследствие чего его хранят в бензине, керосине или минеральном масле. При комнатной температуре

реагирует с галогенами, при слабом нагревании соединяется с серой, при более сильном - с селеном и теллуром. При нагревании выше 200 °С в атмосфере водорода образуется гидрид - KH , самовоспламеняющийся на воздухе. Азот и калий не взаимодействуют даже при нагревании под давлением, но под влиянием электрического разряда эти элементы образуют азид - KN_3 и нитрид - K_3N . При нагревании калия с графитом получают карбиды KC_8 (при 300 °С) и KC_{16} (при 360 °С). В сухом воздухе (или кислороде) он образует желтовато-белую окись K_2O и оранжевую перекись KO_2 (известны также перекиси K_2O_2 и K_2O_3 , получаемые действием кислорода на раствор калия в жидком аммиаке).

Калий энергично, иногда со взрывом реагирует с водой, выделяя водород ($2\text{K} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KOH} + \text{H}_2$), а также с водными растворами кислот, образуя соли. В аммиаке он медленно растворяется, полученный синий раствор - сильный восстановитель. При нагревании отнимает кислород от окислов и солей кислородных кислот с образованием K_2O и свободных металлов (или их окислов). Со спиртами калий даёт алкоголяты, ускоряет полимеризацию олефинов и диолефинов, с галогеналкилами и галогенарилами образует калийалкилы и калийарилы. Его присутствие легко определить по фиолетовому окрашиванию пламени.

2.3.3.3 Калий в организме

Калий - один из биогенных элементов, постоянная составная часть растений и животных. Многие морские организмы извлекают его из воды. Растения суши получают калий из почвы. У животных его содержание составляет в среднем 2,4 г/кг. В отличие от натрия, он сосредоточен главным образом в клетках, во внеклеточной среде его много меньше. В клетке калий также распределён неравномерно.

Ионы калия участвуют в генерации и проведении биоэлектрических потенциалов в нервах и мышцах, в регуляции сокращений сердца и других мышц, поддерживают осмотическое давление и гидратацию коллоидов в клетках, активируют некоторые ферменты. Его метаболизм тесно связан с углеводным обменом, ионы влияют на синтез белков. K^+ в большинстве случаев нельзя заменить на Na^+ . Клетки избирательно поглощают K^+ . Угнетение гликолиза, дыхания, фотосинтеза, нарушение проницаемости наружной клеточной мембраны приводят к выходу K^+ из клеток, часто в обмен на Na^+ . Выделение из организма происходит главным образом с мочой. Содержание калия в крови и тканях позвоночных регулируется гормонами надпочечников - кортикостероидами. В растениях он

также распределяется неравномерно: в вегетативных органах растения его больше, чем в корнях и семенах. Много этого элемента в бобовых, свёкле, картофеле, листьях табака и кормовых злаковых травах (20-30 г/кг сухого вещества). При его недостатке в почвах замедляется рост растений, повышается заболеваемость.

В биосфере микроэлементы Rb и Cs сопутствуют калию. Ионы Li^+ и Na^+ - антагонисты K^+ , поэтому важны не только абсолютные концентрации K^+ и Na^+ , но и оптимальные соотношения K^+/Na^+ в клетках и среде. Хотя кларки натрия и калия близки, растения потребляют калия примерно в 10 раз больше, чем натрия. Ионы натрия и калия распределены по всему организму человека, причем натрий входит в состав межклеточных жидкостей в качестве наиболее распространенных катионов, тогда как калий преобладает в клетке. Более того, для поддержания такого неравновесного состояния существует специальный механизм трансмембранного переноса ионов. От этих ионов зависит чувствительность нервов и состояние мышц. Ионы натрия подавляют активность ферментов мышц и поэтому необходимы для сокращения, введение калия способствует расслаблению сердечных мышц между биениями. Шок при тяжелых ожогах обусловлен потерей клетками ионов калия. Калий и натрий были открыты вместе и оба важны для нормального роста и состояния организма. Они являются антагонистами, то есть повышение содержания натрия приводит к уменьшению калия.

Вторым по значимости дозообразованием является природный калий, который содержит 0,012% калия-40. Этот изотоп повсеместно встречается в минералах и живых организмах и своим излучением создает естественное (фоновое) облучение. Других естественных радиоактивных изотопов калия не обнаружено. Калий-40 как токсический элемент не рассматривается и ответственен только за внешнее облучение.

Естественная радиоактивность организмов (гамма-излучение) почти на 90% обусловлена присутствием в тканях естественного радиоизотопа ^{40}K .

2.3.4 Рубидий

Рубидий (лат. Rubidium), Rb, химический элемент I группы периодической системы, атомный номер 37, атомная масса 85,4678, серебристо-белый металл. Природный рубидий представляет собой смесь двух изотопов: стабильного ^{83}Rb (72,15%) и слаборадиоактивного ^{87}Rb (период полураспада $T_{1/2}$ $4,8 \times 10^{10}$ лет). При β -распаде ^{87}Rb образуется стабильный ^{87}Sr . Определение содержания

^{87}Sr и Rb в горных породах и минералах (стронциевый метод) даёт возможность надёжно установить их геологический возраст. Название элементу дано по цвету наиболее характерных красных линий спектра (от лат. *tubidus* - красный, тёмно-красный).

2.3.4.1 Рубидий. Распространение в природе

Рубидий - типичный рассеянный элемент. Несмотря на сравнительно высокое содержание в земной коре (кларк) $1,5 \cdot 10^{-2}\%$ по массе, это больше, чем у Cu, Pb, Zn и многих других металлов, он не образует собственных минералов и преимущественно входит как изоморфная примесь в минералы калия и цезия (сильвин, карналлит, микроклин, Rb-мусковит). Подобно калию он содержится в кислых изверженных породах (гранитоидах) и особенно в пегматитах (до 1-3%). В ультраосновных и основных породах его мало ($2 \cdot 10^{-4}$ и $4,5 \cdot 10^{-3}\%$ соответственно). Воды морей и океанов содержат от $1,0 \cdot 10^{-5}$ до $2,1 \cdot 10^{-5}\%$ рубидия, его соли входят в состав вод многих минеральных источников.

Наиболее богаты рубидием так называемые минералы-концентраторы: лепидолит, циннвальдит, поллуцит. Месторождения литиевых и калиевых минералов, содержащих рубидий, имеются в разных странах. Его космическая распространённость. - 6,5 атомов на 10^6 атомов кремния.

2.3.4.2 Рубидий. Физические и химические свойства

Рубидий образует серебристо-белые мягкие кристаллы, имеющие на свежем срезе металлический блеск. Кристаллическая решётка - кубическая объёмно-центрированная, $a = 5,70 \text{ \AA}$ (0°C). Атомный радиус $2,48 \text{ \AA}$, радиус иона Rb^+ $1,49 \text{ \AA}$. Плотность $1,525 \text{ г/см}^3$ (0°C), $t_{\text{пл}} 38,9^\circ \text{C}$, $t_{\text{кип}} 703^\circ \text{C}$.

Атом Rb легко отдаёт единственный электрон внешней оболочки (её конфигурация $5s^1$). Электроотрицательность рубидия 0,89, первый потенциал ионизации 4,176 эв. Во всех химических соединениях он одновалентен (степень окисления +1), обладает высокой химической активностью. С кислородом соединяется бурно, давая перекись Rb_2O_2 и надперекись RbO_2 (при недостатке кислорода образуется окись Rb_2O). С водой он реагирует со взрывом, причём выделяется водород и образуется раствор гидроокиси, RbOH. По свойствам RbOH сильно напоминает гидроокись калия KOH. Со многими неметаллами он соединяется непосредственно, бурно взаимодействует с большинством кислот. Почти все его соли хорошо растворимы в воде. Мало растворимы перхлорат RbClO_4 ,

хлороплатинат $Rb_2[PtCl_6]$ и некоторые другие, они используются для аналитического определения Rb наряду с методом пламенной фотометрии, основанным на свойстве паров Rb и его соединений окрашивать пламя в ярко-красный цвет.

2.3.4.3 Рубидий в организме

Рубидий постоянно присутствует в тканях растений и животных. В наземных растениях содержится около 0,00064%, в водных - в 2 раза меньше. Он накапливается в растениях, а также в мышцах и мягких тканях актиний, червей, моллюсков, ракообразных, иглокожих и рыб (коэффициент накопления 8-26). Наибольший коэффициент накопления (2600) искусственного радиоактивного изотопа ^{86}Rb у ряски *Lemna polyrrhiza*, а среди пресноводных беспозвоночных у моллюска *Galba palustris* - 370. В золе грудных мышц птиц содержится 0,0112-0,0135%.

2.3.5 Цезий

Цезий (лат. Caesium), Cs, химический элемент I группы периодической системы, атомный номер 55, атомная масса 132, 9054, серебристо-белый металл. В природе встречается в виде стабильного изотопа ^{133}Cs . Из искусственно полученных радиоактивных изотопов с массовыми числами от 123 до 142 наиболее устойчив ^{137}Cs с периодом полураспада $T_{1/2} = 33$ г.

2.3.5.1 Цезий. Распространение в природе

Цезий - типичный редкий и рассеянный элемент. Среднее содержание в земной коре (кларк) $3,7 \times 10^{-4}\%$ по массе. В ультраосновных горных породах содержится $1 \times 10^{-5}\%$, в основных - $1 \times 10^{-4}\%$. Геохимически тесно связан с гранитной магмой, образуя концентрации в пегматитах вместе с Li, Be, Ta, Nb, в особенности в пегматитах, богатых Na (альбитом) и Li (лепидолитом). Большая часть атомов Cs изоморфно замещает K и Rb в полевых шпатах и слюдах. Примесь цезия встречается в берилле, карналлите, вулканическом стекле. Слабое обогащение этим элементом установлено в некоторых термальных водах. В целом он является слабым водным мигрантом. Основное значение в истории цезия имеют процессы изоморфизма и сорбции крупных катионов. В геохимическом отношении он близок к Rb и K, отчасти к Ba.

2.3.5.2 Цезий. Физические и химические свойства

Цезий - очень мягкий металл плотностью $1,90 \text{ г/см}^3$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), $t_{\text{пл}} 28,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} 686 \text{ }^\circ\text{C}$. При обычной температуре кристаллизуется в кубической объёмноцентрированной решётке ($a = 6,045 \text{ \AA}$). Атомный радиус $2,60 \text{ \AA}$, ионный радиус Cs^+ $1,86 \text{ \AA}$. Удельная теплоёмкость $0,218 \text{ кдж/(кг}\times\text{К)}$ [$0,052 \text{ кал/(г}\times\text{}^\circ\text{C)}$], удельная теплота плавления $15,742 \text{ кдж/кг}$ ($3,766 \text{ кал/г}$). Энергия ионизации $3,893 \text{ эв}$. Конфигурация внешних электронов атома $6s^1$, в соединениях имеет степень окисления $+1$.

Цезий обладает очень высокой реакционной способностью. На воздухе мгновенно воспламеняется с образованием пероксида Cs_2O_2 и надпероксида CsO_2 , при недостатке воздуха получается оксид Cs_2O , известен также озонид CsO_3 . С водой, галогенами, углекислым газом, серой, четырёххлористым углеродом реагирует со взрывом, давая соответственно гидроксид CsOH , галогениды, оксиды, сульфиды, CsCl . С водородом взаимодействует при $200\text{-}350 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении $5\text{-}10 \text{ Мн/м}^2$ ($50\text{-}100 \text{ кгс/см}^2$), образуя гидрид. Выше $300 \text{ }^\circ\text{C}$ он разрушает стекло, кварц и другие материалы, а также вызывает коррозию металлов. При нагревании соединяется с фосфором (Cs_2P_5), кремнием (CsSi), графитом (C_8Cs и C_{24}Cs).

При взаимодействии цезия со щелочными и щёлочноземельными металлами, а также с Hg , Au , Bi и Sb образуются сплавы, с ацетиленом - ацетиленид Cs_2C_2 . Большинство простых солей Cs , особенно CsF , CsCl , Cs_2CO_3 , Cs_2SO_4 , CsH_2PO_4 , хорошо растворимы в воде, малорастворимы CsMnO_4 , CsClO_4 и $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Цезий не является комплексообразующим элементом, но он входит в состав многих комплексных соединений в качестве катиона внешней среды.

2.3.5.3 Цезий в организме

Цезий - постоянный химический микрокомпонент организма растений и животных. Морские водоросли содержат $0,01\text{-}0,1 \text{ мкг}$ в 1 г сухого вещества, наземные растения - $0,05\text{-}0,2$. Животные получают его с водой и пищей. В организме членистоногих около $0,067\text{-}0,503 \text{ мкг/г}$ цезия, пресмыкающихся - $0,04$, млекопитающих - $0,05$. Главное депо этого металла в организме млекопитающих - мышцы, сердце, печень, в крови - до $2,8 \text{ мкг/л}$. Он относительно малотоксичен, его биологическая роль в организме растений и животных окончательно не раскрыта.

Цезий-137 (^{137}Cs) - бета-гамма-излучающий радиоизотоп, один из главных компонентов радиоактивного загрязнения биосферы.

Содержится в радиоактивных выпадениях, радиоактивных отходах, сбросах заводов, перерабатывающих отходы атомных электростанций. Интенсивно сорбируется почвой и донными отложениями, в воде находится преимущественно в виде ионов. Содержится в растениях и организме животных и человека. Коэффициент накопления ^{137}Cs наиболее высок у пресноводных водорослей и арктических наземных растений, особенно лишайников. В организме животных ^{137}Cs накапливается главным образом в мышцах и печени. Наибольший коэффициент накопления его отмечен у северных оленей и северных американских водоплавающих птиц.

2.3.6 Франций

Франций (лат. Francium), Fr, радиоактивный химический элемент I группы периодической системы, атомный номер 87. Стабильных изотопов не имеет. Известно более 20 его изотопов с массовыми числами от 203 до 229, все они очень неустойчивы, наиболее долгоживущий β -радиоактивный ^{223}Fr ($T_{1/2} = 21,8$ мин) встречается в природе. Как член радиоактивного ряда ^{235}U , ^{223}Fr в ничтожных количествах присутствует в природе, причём 1 атом Fr приходится на $3 \cdot 10^{18}$ атомов природного урана. Согласно расчёту, в поверхностном слое Земли толщиной 1,6 км содержится около 24,5 г Fr.

Из-за высокой скорости радиоактивного распада его свойства изучены только на образцах, содержащих ничтожно малые количества этого элемента, Конфигурация внешней электронной оболочки атома - $7s^1$, атомный радиус 2,77 Å, радиус иона Fr^+ около 1,81 Å. Во всех соединениях проявляет степень окисления +1. В растворах Fr ведёт себя как типичный щелочной металл, по свойствам он больше всего напоминает цезий. Почти все соли хорошо растворимы в воде, при кристаллизации он изоморфно осаждается с перхлоратом, гексахлорплатинатом и др. солями цезия.

Отделение франция от других природных радиоактивных элементов (Ac, Th) можно провести экстракционными или хроматографическими методами. Изотоп ^{223}Fr находит ограниченное применение - для определения ^{227}Ac по β -излучению дочернего ^{223}Fr , а также для исследования миграции ионов тяжёлых щелочных металлов в биологических объектах. Какой-либо роли в жизнедеятельности биологических объектов не имеет.

2.4 Вторая группа периодической системы

В главную подгруппу второй группы входят следующие элементы: бериллий, магний, кальций, стронций, барий, радий. Все эти элементы, за исключением бериллия, обладают ярко выраженными металлическими свойствами. В свободном состоянии они представляют собой серебристо-белые вещества, более твердые, чем щелочные металлы.

В таблице 2.2. приведены электронные конфигурации атомов

Таблица 2.2 - Электронные конфигурации атомов элементов второй группы

Атом	1 s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d 6f	7 s
Вторая группа, главная подгруппа							
Be 4	2	2					
Mg 12	2	2 6	2				
Ca 20	2	2 6	2 6	2			
Sr 38	2	2 6	2 6 10	2 6 2			
Ba 56	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	2	
Ra 88	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	2
Вторая группа, подгруппа							
Zn 30	2	2 6	2 6 10	2			
Cd 48	2	2 6	2 6 10	2 6 10 2			
Hg 80	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2	

элементов в той же последовательности, в которой они рассмотрены ниже. Конфигурации побочной подгруппы приведены в этой же таблице, чтобы показать сходство и различие электронных оболочек подгрупп.

На рисунке 2.2 представлены элементы главной подгруппы второй группы периодической системы. В ячейке с символом элемента приведены его атомный номер (вверху, слева), атомная масса (вверху, справа) и радиус иона в нм. (под элементом).

4	9,01	Be 0,034
12	24,31	Mg 0,074
20	40,08	Ca 0,104
38	87,62	Sr 0,120
56	137,33	Ba 0,138
88	226,03	Ra 0,144

Рисунок 2.2 - Вторая группа элементов

2.4.1 Бериллий

Бериллий (лат. Beryllium), Be, химический элемент II группы периодической системы, атомный номер 4, атомная масса 9,0122, лёгкий светло-серый металл. Имеет один стабильный изотоп ${}^9\text{Be}$. Бериллий - редкий элемент, среднее содержание его в земной коре $6 \cdot 10^{-4}\%$ по массе, это типичный литофильный элемент, характерный для кислых, субщелочных и щелочных магм. Известно около 40 минералов. Из них наибольшее практическое значение имеет берилл, перспективны и частично используются фенакит, гелвин, хризоберилл, берtrandит.

2.4.1.1 Физические и химические свойства

Кристаллическая решётка бериллия гексагональная плотноупакованная с периодами $a = 2,855\text{Å}$ и $c = 3,5840\text{Å}$. Он легче алюминия, его плотность $1847,7 \text{ кг/м}^3$ (у Al около 2700 кг/м^3), $t_{\text{пл}} 1284^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} 2450^\circ\text{C}$.

В химических соединениях бериллий 2-валентен (конфигурация внешних электронов $2s^2$), он обладает высокой химической активностью, но компактный металл устойчив на воздухе благодаря образованию тонкой и прочной плёнки окиси BeO . При нагревании выше 800°C быстро окисляется. С водой до 100°C практически не взаимодействует. Легко растворяется в плавиковой, соляной, разбавленной серной кислотах, слабо реагирует с концентрированной серной и разбавленной азотной кислотами и не реагирует с концентрированной азотной. Растворяется в водных растворах щелочей, образуя соли бериллаты, например Na_2BeO_2 . При комнатной температуре реагирует с фтором, а при повышенных - с другими галогенами и сероводородом. Взаимодействует с азотом при температуре выше 650°C с образованием нитрида Be_3N_2 и при температуре выше 1200°C с углеродом, образуя карбид Be_2C . С водородом практически не реагирует во всём диапазоне температур. Гидрид получен при разложении бериллийорганических соединений и устойчив до 240°C . При высоких температурах он взаимодействует с большинством металлов, образуя бериллиды, с алюминием и кремнием даёт эвтектические сплавы. Растворимость примесных элементов в бериллии чрезвычайно мала. Мелкодисперсный порошок сгорает в парах серы, селена, теллура, а расплавленный бериллий взаимодействует с большинством окислов, нитридов, сульфидов и карбидов.

Гидроокись $\text{Be}(\text{OH})_2$ - слабое основание с амфотерными свойствами. Соли сильно гигроскопичны и за небольшим исключением (фосфат, карбонат) хорошо растворимы в воде, их водные растворы вследствие гидролиза имеют кислую реакцию. Be с фторидами щелочных металлов и аммония образует фторбериллаты, например Na_2BeF_4 , имеющие большое промышленное значение. Известен ряд сложных бериллийорганических соединений, гидролиз и окисление некоторых из них протекают со взрывом.

2.4.1.2 Бериллий в организме

Бериллий присутствует в тканях многих растений и животных. Содержание в почвах колеблется от $2 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-3}\%$, в золе растений около $2 \cdot 10^{-4}\%$. У животных бериллий распределяется во всех органах и тканях, в золе костей содержится от $5 \cdot 10^{-4}$ до $7 \cdot 10^{-3}\%$. Около 50% усвоенного животным элемента выделяется с мочой, около 30% поглощается костями, 8% обнаружено в печени и почках. Биологическое значение бериллия мало выяснено, оно определяется его участием в обмене Mg и P в костной ткани. При избытке в

рационе, по-видимому, происходит связывание в кишечнике ионов фосфорной кислоты в неусвояемый фосфат бериллия. Активность некоторых ферментов (щелочной фосфатазы, аденозинтрифосфатазы) тормозится малыми концентрациями. Под влиянием бериллия при недостатке фосфора развивается не излечиваемый витамином D бериллиевый рахит, встречаемый у животных в биогеохимических провинциях, богатых этим элементом.

2.4.2 Магний

Магний (лат. Magnesium), Mg, химический элемент II группы периодической системы, атомный номер 12, атомная масса 24,305. Природный магний состоит из трёх стабильных изотопов: ^{24}Mg (78,60%), ^{25}Mg (10,11%) и ^{26}Mg (11,29%).

2.4.2.1 Магний. Распространение в природе

Магний - характерный элемент мантии Земли, в ультраосновных породах его содержится 25,9% по массе. В земной коре его меньше, средний кларк - 1,87%, он преобладает в основных породах (4,5%), в гранитах и других кислых породах его меньше (0,56%). В магматических процессах Mg^{2+} - аналог Fe^{2+} , что объясняется близостью их ионных радиусов (соответственно 0,74А и 0,80А). Mg^{2+} вместе с Fe^{2+} входит в состав оливина, пироксенов и других магматических минералов.

Минералы магния многочисленны - силикаты, карбонаты, сульфаты, хлориды и другие, более половины из них образовались в биосфере преимущественно на дне морей, озёр, в почвах, остальные связаны с высокотемпературными процессами. В биосфере наблюдается энергичная миграция и дифференциация, в которых главная роль принадлежит физико-химическим процессам - растворению, осаждению солей, сорбции глинами. Магний слабо задерживается в биологическом круговороте на континентах и с речным стоком поступает в океан. В морской воде в среднем 0,13% Mg - меньше, чем натрия, но больше всех других металлов. Морская вода им не насыщена и осадения его солей не происходит. При испарении воды в морских лагунах в осадках вместе с солями калия накапливаются сульфаты и хлориды. В илах некоторых озёр накапливается доломит (например, в озере Балхаш).

2.4.2.2 Магний. Физические и химические свойства

Компактный магний - блестящий серебристо-белый металл, тускнеющий на воздухе вследствие образования на поверхности окисной плёнки. Он кристаллизуется в гексагональной решётке, $a = 3,2028\text{Å}$, $c = 5,1998$. Атомный радиус $1,60\text{Å}$, ионный радиус Mg^{2+} $0,74\text{Å}$. Плотность - $1,739\text{ г/см}^3$ (20 °C), $t_{\text{пл}} 651\text{ °C}$, $t_{\text{кип}} 1107\text{ °C}$.

Конфигурация внешних электронов атома магния $3s^2$. Во всех стабильных соединениях он двухвалентен. В химическом отношении очень активный металл. Нагревание до $300\text{-}350\text{ °C}$ не приводит к значительному окислению компактного магния, так как поверхность его защищена окисной плёнкой, но при $600\text{-}650\text{ °C}$ он воспламеняется и ярко горит, давая магния окись и отчасти нитрид Mg_3N_2 . Последний получается и при нагревании металла около 500 °C в атмосфере азота. С холодной водой, не насыщенной воздухом он почти не реагирует, из кипящей медленно вытесняет водород, реакция с водяным паром начинается при 400 °C . Расплавленный магний во влажной атмосфере, выделяя из H_2O водород, поглощает его, при застывании металла водород почти полностью удаляется. В атмосфере водорода при $400\text{-}500\text{ °C}$ он образует MgH_3 .

Магний вытесняет большинство металлов из водных растворов их солей, стандартный электродный потенциал Mg при 25 °C - $2,38\text{ в}$. С разбавленными минеральными кислотами он взаимодействует на холоду, но в плавиковой кислоте не растворяется вследствие образования защитной плёнки из нерастворимого фторида MgF_2 . В концентрированной H_2SO_4 и смеси её с HNO_3 практически нерастворим. С водными растворами щелочей на холоду не взаимодействует, но растворяется в растворах гидрокарбонатов щелочных металлов и солей аммония. Едкие щёлочи осаждают из растворов солей магния гидроокись - $\text{Mg}(\text{OH})_2$, растворимость которой в воде ничтожна. Большинство солей - хорошо растворимо в воде, например магния сульфат, мало растворимы MgF_2 , MgCO_3 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ и некоторые двойные соли.

При нагревании он реагирует с галогенами, давая галогениды, с влажным хлором уже на холоду образуется MgCl_2 , при нагревании до $500\text{-}600\text{ °C}$ с серой или с SO_2 и H_2S может быть получен сульфид MgS , с углеводородами - карбиды MgC_2 и Mg_2C_3 . Известны также силициды Mg_2Si , Mg_3Si_2 , фосфид Mg_3P_2 и другие бинарные соединения. Магний - сильный восстановитель, при нагревании вытесняет другие металлы (Be , Al , щелочные) и неметаллы (B , Si , C) из их окислов и галогенидов. Также он образует многочисленные

металлоорганические соединения, определяющие его большую роль в органическом синтезе

2.4.2.3 Магний в организме

Магний - постоянная часть растительных и животных организмов (в тысячных - сотых долях процента). Его концентраторами являются некоторые водоросли, накапливающие до 3% (в золе), некоторые фораминиферы - до 3,5%, известковые губки - до 4%. Он входит в состав зелёного пигмента растений - хлорофилла (в общей массе хлорофилла растений Земли содержится его около 100 млрд. т), а также обнаружен во всех клеточных органеллах растений и рибосомах всех живых организмов.

Магний активирует многие ферменты, вместе с кальцием и марганцем обеспечивает стабильность структуры хромосом и коллоидных систем в растениях, участвует в поддержании тургорного давления в клетках, стимулирует поступление фосфора из почвы и его усвоение растениями, в виде соли фосфорной кислоты входит в состав фитина. Недостаток в почвах вызывает у растений мраморность листа, хлороз растений (в подобных случаях используют магниевые удобрения). Животные и человек получают магний с пищей.

Недостаток в пище его солей. нарушает нормальную возбудимость нервной системы, сокращение мышц. Крупный рогатый скот при недостатке магния в кормах заболевает так называемой травяной тетанией (мышечные подёргивания, остановка роста конечностей). Обмен у животных регулируется гормоном паращитовидных желёз, понижающим его содержание в крови, и проланом, повышающим содержание.

2.4.3 Кальций

Кальций (Calcium), Ca, химический элемент II группы периодической систем, атомный номер 20, атомная масса 40,08, серебристо-белый лёгкий металл. Природный элемент представляет смесь шести стабильных изотопов: ^{40}Ca , ^{42}Ca , ^{43}Ca , ^{44}Ca , ^{46}Ca и ^{48}Ca , из которых наиболее распространён ^{40}Ca (96, 97%). Соединения Ca - известняк, мрамор, гипс (а также известь - продукт обжига известняка) уже в глубокой древности применялись в строительном деле.

2.4.3.1 Кальций. Распространение в природе

По распространённости в земной коре Ca занимает 5-е место (после O, Si, Al и Fe), содержание 2,96% по массе. Он энергично мигрирует и накапливается в различных геохимических системах, образуя 385 минералов (4-е место по числу минералов). В мантии Земли Ca мало и, вероятно, ещё меньше в земном ядре (в железных метеоритах 0,02%). Ca преобладает в нижней части земной коры, накапливаясь в основных породах, большая часть Ca заключена в полевом шпате - анортите $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, содержание в основных породах 6,72%, в кислых (граниты и другие) 1,58%.

В биосфере происходит исключительно резкая дифференциация Ca, связанная главным образом с «карбонатным равновесием»: при взаимодействии углекислого газа с карбонатом CaCO_3 образуется растворимый бикарбонат $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$. Эта реакция обратима и является основой перераспределения Ca. При высоком содержании CO_2 в водах Ca находится в растворе, а при низком содержании CO_2 в осадок выпадает минерал кальцит CaCO_3 , образуя мощные залежи известняка, мела, мрамора.

Огромную роль в истории Ca играет и биогенная миграция. В живом веществе из элементов - металлов Ca - главный. Известны организмы, которые содержат более 10% Ca (больше углерода), строящие свой скелет из соединений Ca, главным образом из CaCO_3 (известковые водоросли, многие моллюски, иглокожие, кораллы, корненожки). С захоронением скелетов морских животных и растений связано накопление колоссальных масс водорослевых, коралловых и прочих известняков, которые, погружаясь в земные глубины и минерализуясь, превращаются в различные виды мрамора.

Огромные территории с влажным климатом (лесные зоны, тундра) характеризуются дефицитом Ca - здесь он легко выщелачивается из почв. С этим связано низкое плодородие почв, низкая продуктивность домашних животных, их малые размеры, нередко болезни скелета. Поэтому большое значение имеет известкование почв, подкормка домашних животных и птиц. Напротив, в сухом климате CaCO_3 трудно растворим, поэтому ландшафты степей и пустынь богаты Ca. В солончаках и солёных озёрах часто накапливается гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Реки приносят в океан много Ca, но он не задерживается в океанической воде (среднее содержание 0,04%), а концентрируется в скелетах организмов и после их гибели осаждается на дно преимущественно в форме CaCO_3 . Известковые илы широко

распространены на дне всех океанов на глубинах не более 4000 м (на больших глубинах происходит растворение CaCO_3 , организмы там нередко испытывают дефицит Ca). Важную роль в миграции Ca играют подземные воды. В известняковых массивах они местами энергично выщелачивают CaCO_3 , с чем связано развитие карста, образование пещер, сталактитов и сталагмитов. Помимо кальцита, в морях прошлых геологических эпох было широко распространено отложение фосфатов Ca (например, месторождения фосфоритов Каратау в Казахстане), доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, а в лагунах при испарении - гипса.

В ходе геологической истории росло биогенное карбонатообразование, а химическое осаждение кальцита уменьшалось. В докембрийских морях (свыше 600 млн. лет назад) не было животных с известковым скелетом, они приобрели широкое распространение начиная с кембрия (кораллы, губки). Это связывают с высоким содержанием CO_2 в атмосфере докембрия.

2.4.3.2 Кальций. Физические и химические свойства

Кристаллическая решётка α -формы Ca (устойчивой при обычной температуре) гранецентрированная кубическая $a = 5,56 \text{ \AA}$. Атомный радиус - $1,97 \text{ \AA}$, ионный радиус Ca^{2+} - $1,04 \text{ \AA}$. Плотность $1,54 \text{ г/см}^3$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$). Выше $464 \text{ }^\circ\text{C}$ устойчива гексагональная β -форма. $t_{\text{пл}} 851 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} 1482 \text{ }^\circ\text{C}$. Кальций достаточно высокой чистоты пластичен, хорошо прессуется, прокатывается и поддается обработке резанием.

Конфигурация внешней электронной оболочки атома $\text{Ca } 4s^2$, в соответствии с чем в соединениях он 2-валентен. Химически Ca очень активен, при обычной температуре легко взаимодействует с кислородом и влагой воздуха, поэтому его хранят в герметически закрытых сосудах или под минеральным маслом. При нагревании на воздухе или в кислороде воспламеняется, давая основной окисел CaO. Известны также перекиси Ca - CaO_2 и CaO_4 . С холодной водой Ca взаимодействует сначала быстро, затем реакция замедляется вследствие образования пленки Ca(OH)_2 . Ca энергично взаимодействует с горячей водой и кислотами, выделяя H_2 (кроме концентрированной HNO_3). С фтором реагирует на холоду, а с хлором и бромом - выше $400 \text{ }^\circ\text{C}$, давая соответственно CaF_2 , CaCl_2 и CaBr_2 . Эти галогениды в расплавленном состоянии образуют с Ca так называемого субсоединения - CaF , CaCl , в которых Ca формально одновалентен. При нагревании Ca с серой получается кальция сульфид CaS , последний присоединяет серу, образуя полисульфиды (CaS_2 , CaS_4). Взаимодействуя с сухим водородом при $300\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$ Ca

образует гидрид CaH_2 - ионное соединение, в котором водород является анионом. При $500\text{ }^\circ\text{C}$ Ca и азот дают нитрид - Ca_3N_2 , взаимодействие Ca с аммиаком на холоду приводит к комплексному аммиакату Ca $[\text{NH}_3]_6$. При нагревании без доступа воздуха с графитом, кремнием или фосфором Ca дает соответственно карбид кальция - CaC_2 , силициды - CaSi_2 и фосфид - Ca_3P_2 . Ca образует интерметаллические соединения с Al, Ag, Au, Cu, Li, Mg, Pb, Sn.

2.4.3.3 Кальций в организме

Кальций - один из биогенных элементов, необходимых для нормального протекания жизненных процессов. Он присутствует во всех тканях и жидкостях животных и растений. Лишь редкие организмы могут развиваться в среде, лишённой Ca у некоторых организмов содержание Ca достигает 38%, у человека - 1,4-2%. Клетки растительных и животных организмов нуждаются в строго определённых соотношениях ионов Ca^{2+} , Na^+ и K^+ во внеклеточных средах. Растения получают Ca из почвы. По их отношению к Ca растения делят на кальцефилов и кальцефобов, источник кальция для животных - пища и вода. Он необходим для образования ряда клеточных структур, поддержания нормальной проницаемости наружных клеточных мембран, для оплодотворения яйцеклеток животных, активации ряда ферментов. Ионы Ca^{2+} передают возбуждение на мышечное волокно, вызывая его сокращение, увеличивают силу сердечных сокращений повышают фагоцитарную функцию лейкоцитов, активируют систему защитных белков крови, участвуют в её свертывании.

В клетках почти весь Ca находится в виде соединений с белками, нуклеиновыми кислотами, фосфолипидами, в комплексах с неорганическими фосфатами и органическими кислотами. В плазме крови человека и высших животных только 20-40% Ca может быть связано с белками. У животных, обладающих скелетом, до 97-99% всего Ca используется в качестве строительного материала: у беспозвоночных в основном в виде CaCO_3 (раковины моллюсков, кораллы), у позвоночных - в виде фосфатов. Многие беспозвоночные запасают Ca перед линькой для построения нового скелета или для обеспечения жизненных функций в неблагоприятных условиях.

Содержание Ca в крови человека и высших животных регулируется гормонами паращитовидных и щитовидной желёз. Важнейшую роль в этих процессах играет витамин D. Всасывание Ca происходит в переднем отделе тонкого кишечника. Усвоение Ca ухудшается при снижении кислотности в кишечнике и зависит от

соотношения Ca, P и жира в пище. Оптимальные соотношения Ca/P в коровьем молоке около 1,3 (в картофеле 0,15, в бобах 0,13, в мясе 0,016). При избытке в пище фосфора или щавелевой кислоты всасывание Ca ухудшается, Желчные кислоты ускоряют его всасывание. Оптимальные соотношения Ca/жир в пище человека 0,04-0,08 г Ca на 1 г жира. Выделение Ca происходит главным образом через кишечник. Млекопитающие в период лактации теряют много Ca с молоком. При нарушениях фосфорно-кальциевого обмена у молодых животных и детей развивается рахит, у взрослых животных - изменение состава и строения скелета (остеомалация).

2.4.4 Стронций

Стронций (лат. Strontium), Sr, химический элемент II группы периодической системы, атомный номер 38, атомная масса 87,62, серебристо-белый металл. В природе состоит из смеси четырёх стабильных изотопов: ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr и ^{88}Sr , наиболее распространён ^{88}Sr (82,56%). Искусственно получены радиоактивные изотопы с массовыми числами от 80 до 97, в том числе ^{90}Sr ($T_{1/2} = 27,7$ года), образующийся при делении урана.

2.4.4.1 Стронций. Распространение в природе

Среднее содержание стронция в земной коре (кларк) 3,4-10²% по массе, в геохимических процессах он является спутником кальция. Известно около 30 его минералов, важнейшие - целестин SrSO_4 и стронцианит SrCO_3 . В магматических породах он находится преимущественно в рассеянном виде и входит в виде изоморфной примеси в кристаллическую решётку кальциевых, калиевых и бариевых минералов. В биосфере накапливается в карбонатных породах и особенно в осадках солёных озёр и лагун (месторождения целестина).

2.4.4.2 Стронций. Физические и химические свойства

При комнатной температуре решётка стронция кубическая гранецентрированная (a-Sr) с периодом $a = 6,0848\text{Å}$, при температуре выше 248 °C превращается в гексагональную модификацию (b-Sr) с периодами решётки $a=4,32\text{Å}$ и $c = 7,06\text{Å}$, при 614°C переходит в кубическую объёмноцентрированную модификацию (g-Sr) с периодом $a = 4,85\text{Å}$. Атомный радиус 2,15Å, ионный радиус $\text{Sr}^{2+} + 1,20\text{Å}$. Плотность a - формы 2,63г/см³ (20 °C), $t_{\text{пл}} 770$ °C, $t_{\text{кип}} 1383$ °C. Конфигурация внешней электронной оболочки атома Sr $5s^2$, в соединениях обычно имеет степень окисления +2, это -

щёлочноземельный металл, по химическим свойствам сходен с Ca и Ba.

В металлическом состоянии стронций быстро окисляется на воздухе, образуя желтоватую поверхностную плёнку, содержащую окись SrO, перекись SrO₂ и нитрид Sr₃N₂. С кислородом при обычных условиях образует окись SrO (серовато-белый порошок), которая на воздухе легко переходит в карбонат SrCO₃, с водой энергично взаимодействует, образуя гидроксид Sr(OH)₂ - основание более сильное, чем Ca(OH)₂. При нагревании на воздухе легко воспламеняется, а порошкообразный на воздухе самовозгорается, поэтому его хранят в герметически закрытых сосудах под слоем керосина. Бурно разлагает воду с выделением водорода и образованием гидроксида. При повышенных температурах взаимодействует с водородом (>200 °C), азотом (>400 °C), фосфором, серой и галогенами. При нагревании образует интерметаллические соединения с металлами, например SrPb₃, SrAg₄, SrHg₈, SrHg₁₂.

Из солей хорошо растворимы в воде галогениды (кроме фторида), нитрат, ацетат, хлорат, трудно растворимы карбонат, сульфат, оксалат и фосфат. Осаждение Sr в виде оксалата и сульфата используют для его аналитического определения. Многие соли Sr образуют кристаллогидраты, содержащие от 1 до 6 молекул кристаллизационной воды. Сульфид - SrS постепенно гидролизуется водой: нитрид - Sr₃N₂ (чёрные кристаллы) легко разлагается водой с выделением NH₃ и Sr(OH)₂. Sr хорошо растворяется в жидком аммиаке, давая растворы тёмно-синего цвета.

2.4.4.3 Стронций в организме

Стронций - составная часть микроорганизмов, растений и животных. У морских радиолярий (акантарий) скелет состоит из его сульфата - целестина. Морские водоросли содержат 26-140 мг Sr на 100 г сухого вещества, наземные растения - 2,6, морские животные - 2-50, наземные животные - 1,4, бактерии - 0,27-30. Накопление Sr различными организмами зависит не только от их вида, особенностей, но и от соотношения в среде Sr с другими элементами, главным образом с Ca и P, а также от адаптации организмов к определённой геохимической среде.

Животные получают стронций с водой и пищей, он всасывается тонким, а выделяется в основном толстым кишечником. Ряд веществ (полисахариды водорослей, катионообменные смолы) препятствует его усвоению. Главное депо Sr в организме - костная ткань, в золе которой содержится около 0,02% (в др. тканях - около 0,0005%).

Избыток солей Sr в рационе крыс вызывает «стронциевый» рахит. У животных, обитающих на почвах со значительным количеством целестина, наблюдается повышенное содержание стронция в организме, что приводит к ломкости костей, рахиту и другим заболеваниям. В биогеохимических провинциях, богатых стронцием (ряд районов Центральной и Восточной Азии, Северной Европы), возможна урвская болезнь.

Среди искусственных изотопов стронция долгоживущий радионуклид ^{90}Sr - один из важных компонентов радиоактивного загрязнения биосферы. Попадая в окружающую среду, ^{90}Sr характеризуется способностью включаться (главным образом вместе с Ca) в процессы обмена веществ у растений, животных и человека. Поэтому при оценке загрязнения биосферы ^{90}Sr принято рассчитывать отношение $^{90}\text{Sr}/\text{Ca}$ в стронциевых единицах (1 с. е. = 1 мк мкюри ^{90}Sr на 1 г Ca). При передвижении ^{90}Sr и Ca по биологическим и пищевым цепям происходит дискриминация стронция, для количественного выражения которой находят «коэффициент дискриминации», отношение $^{90}\text{Sr}/\text{Ca}$ в последующем звене биологической или пищевой цепи к этой же величине в предыдущем звене. В конечном звене пищевой цепи концентрация ^{90}Sr , как правило, значительно меньше, чем в начальном.

В растения ^{90}Sr может поступать непосредственно при прямом загрязнении листьев или из почвы через корни (при этом большое влияние имеет тип почвы, её влажность, pH, содержание Ca и органических веществ и другие свойства объекта и окружающей его среды). Относительно больше накапливают ^{90}Sr бобовые растения, корне- и клубнеплоды, меньше - злаки, в том числе зерновые, и лён. В семенах и плодах накапливается значительно меньше ^{90}Sr , чем в других органах (например, в листьях и стеблях пшеницы ^{90}Sr в 10 раз больше, чем в зерне). У животных (поступает в основном с растительной пищей).

Биологическое действие ^{90}Sr связано с характером его распределения в организме (накопление в скелете) и зависит от дозы β -облучения, создаваемого им и его дочерним радиоизотопом ^{90}Y . При длительном поступлении ^{90}Sr в организм даже в относительно небольших количествах, в результате непрерывного облучения костной ткани, могут развиваться лейкемия и рак костей. Существенные изменения в костной ткани наблюдаются при содержании ^{90}Sr в рационе около 1 мкюри на 1 г Ca. Заключение в 1963 в Москве Договора о запрещении испытаний ядерного оружия в атмосфере, космосе и под водой привело к почти полному

освобождению атмосферы от ^{90}Sr и уменьшению его подвижных форм в почве.

2.4.5 Барий

Барий (лат. Barium), Ba, химический элемент II группы периодической системы, атомный номер 56, атомная масса 137,34, серебристо-белый металл. Состоит из смеси 7 стабильных изотопов, среди которых преобладает ^{138}Ba (71,66%). При ядерном делении урана и плутония образуется радиоактивный изотоп ^{140}Ba , используемый как радиоактивный индикатор. Содержание бария в земной коре 0,05% по массе, в свободном состоянии в природе не встречается. Из минералов промышленное значение имеют барит (тяжёлый шпат) BaSO_4 и реже встречающийся виверит BaCO_3 .

2.4.5.1 Барий. Физические и химические свойства

Кристаллическая решётка бария кубическая объёмноцентрированная с периодом $a = 5,019\text{Å}$, плотность $3,76\text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} 710^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} 1637\text{-}1640^\circ\text{C}$. Барий - мягкий металл (твёрже свинца, но мягче цинка), его твёрдость по минералогической шкале 2, он относится к щёлочноземельным металлам и по химическим свойствам сходен с кальцием и стронцием, превосходя их по активности. Ba реагирует с большинством других элементов, образуя соединения, в которых он, как правило, 2-валентен (на внешней электронной оболочке атома 2 электрона, её конфигурация $6s^2$).

На воздухе Ba быстро окисляется, образуя на поверхности плёнку из окиси (а также перекиси и нитрида Ba_3N_3). При нагревании легко воспламеняется и горит жёлто-зелёным пламенем. Энергично разлагает воду, образуя бария гидроксид: $\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$. Из-за химической активности его хранят под слоем керосина. Окись BaO - бесцветные кристаллы, на воздухе легко переходит в карбонат BaCO_3 , с водой энергично взаимодействует, образуя $\text{Ba}(\text{OH})_2$. При нагревании BaO на воздухе при 500°C получают перекись BaO_2 , разлагающуюся при 700°C на BaO и O_2 , а при нагревании перекиси с кислородом под высоким давлением получена высшая перекись BaO_4 - вещество желтого цвета, разлагающееся при $50\text{-}60^\circ\text{C}$. С галогенами и серой Ba соединяется, образуя галогениды (например BaCl_2) и сульфид BaS , с водородом - гидрид BH_2 , бурно разлагающийся водой и кислотами. Из обычно применяемых солей хорошо растворимы хлорид - BaCl_2 и другие галогениды, нитрат $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, сульфид BaS , хлорат $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$, а трудно растворимы сульфат - BaSO_4 , карбонат - BaCO_3 и хромат - BaCrO_4 .

2.4.5.2 Барий в организме

Барий присутствует во всех органах растений, его содержание в золе растения зависит от количества в почве и колеблется от 0,06-0,2 до 3% (на месторождениях барита). Коэффициент накопления бария (Ba в золе/Ba в почве) у травянистых растений равен 0,2-6, у древесных 1-30. Концентрация бария больше в корнях и ветвях, меньше - в листьях, она увеличивается по мере старения побегов. Для животных барий (его растворимые соли) ядовит, поэтому травы, содержащие много Ba (до 2-30% в золе), вызывают у травоядных отравление. Он отлагается в костях и в небольших количествах в других органах животных. Предельно допустимая концентрация бария в воде, используемой с бытовыми целями, 4,0 г/м³ (4,0 мг/л).

2.4.6 Радий

Радий (лат. Radium), Ra, радиоактивный химический элемент II группы периодической системы, атомный номер 88. Известны изотопы с массовыми числами 213, 215, 219-230. Самым долгоживущим является α -радиоактивный ²²⁶Ra с периодом полураспада около 1600 лет. В природе как члены естественных радиоактивных рядов встречаются ²²²Ra (специальное название изотопа - актиний-икс, символ AcX), ²²⁴Ra (торий-икс, ThX), ²²⁶Ra и ²²⁸Ra (мезоторий-I, MsThI).

Радий - чрезвычайно редкий элемент. В урановых рудах, являющихся главным его источником, на 1 т U приходится не более 0,34 г Ra, он принадлежит к сильно рассеянным элементам и в очень малых концентрациях обнаружен в самых различных объектах. Все его соединения на воздухе обладают бледно-голубоватым свечением. За счёт самопоглощения α - и β -частиц, испускаемых при радиоактивном распаде ²²⁶Ra и его дочерних продуктов, каждый грамм ²²⁶Ra выделяет около 550 дж (130 кал) теплоты в час, поэтому температура его препаратов всегда немного выше окружающей.

Радий - серебристо-белый блестящий металл, быстро тускнеющий на воздухе. Решётка кубическая объёмноцентрированная, расчётная плотность 5,5 г/см³. По разным источникам, $t_{пл}$ составляет 700-960 °С, $t_{кип}$ около 1140 °С. На внешней электронной оболочке атома находятся 2 электрона (конфигурация 7s²). В соответствии с этим он имеет только одну степень окисления +2 (валентность II). По химическим свойствам больше всего похож на барий, но более активен. При комнатной температуре соединяется с кислородом, давая окисел RaO, и с азотом, давая нитрид Ra₃N₂. С водой радий бурно реагирует, выделяя H₂, причём образуется сильное

основание Ra (OH)₂. Хорошо растворимы в воде хлорид, бромид, иодид, нитрат и сульфид, плохо растворимы карбонат, сульфат, хромат, оксалат.

2.4.6.1 Радий в организме

Из естественных радиоактивных изотопов наибольшее биологическое значение имеет долгоживущий ²²⁶Ra, который неравномерно распределён в различных участках биосферы. Существуют геохимические провинции с его повышенным содержанием. Накопление радия в органах и тканях растений подчиняется общим закономерностям поглощения минеральных веществ и зависит от вида растения и условий его произрастания. Как правило, в корнях и листьях травянистых растений его больше, чем в стеблях и органах размножения, больше всего радия в коре и древесине. Среднее содержание Ra в цветковых растениях $0,3-9,0 \times 10^{-11}$ кюри/кг, в морских водорослях $0,2-3,2 \times 10^{-11}$ кюри/кг.

Содержание Ra в почве свыше $1 \times 10^{-7}-10^{-8}$ кюри/кг заметно угнетает рост и развитие растений.

2.5 Третья группа периодической системы

В главную подгруппу третьей группы входят - бор, алюминий, галлий, индий, таллий – рисунок 2.3, которые характеризуются наличием трех электронов в наружном электронном слое атома. Предпоследний (второй снаружи) слой атома бора содержит 2 электрона, атома алюминия - 8, галия, индия и таллия - по 18 (таблица 2.3).

2.5.1 Бор

Бор (лат. Borum), В, химический элемент III группы периодической системы, атомный номер 5, атомная масса 10,811, кристаллы серовато-чёрного цвета (очень чистый - бесцветен). Природный бор состоит из двух стабильных изотопов: ¹⁰B (19%) и ¹¹B (81%).

Многие соединения бора широко распространены, особенно в небольших концентрациях. В виде боросиликатов, боратов, бороалюмосиликатов, а также как изоморфная примесь в других минералах он входит в состав многих изверженных и осадочных пород. Его соединения найдены в нефтяных водах, морской воде, соляных озёрах, горячих источниках, в вулканических и сопочных глинах, во многих почвах.

5	10,81
B	
0,020	
13	26,98
Al	
0,057	
31	69,72
Ga	
0,062	
49	114,82
In	
0,092	
81	204,3
Tl	
0,105	

Рисунок 2.3 - Третья группа элементов

Таблица 2.3 - Электронные конфигурации атомов элементов третьей группы

Атом	1 s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d 6f	7s
Главная подгруппа третьей подгруппы							
B 5	2	2 1					
Al 13	2	2 6	2 1				
Ga 31	2	2 6	2 6 10	2 1			
In 49	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 1		
Tl 81	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 1	
Побочная подгруппа третьей подгруппы							
Sc 21	2	2 6	2 6 1	2			
Y 39	2	2 6	2 6 10	2 6 1	2		
La 57	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6 1	2	
Ac 89	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 1	2

2.5.2 Бор. Физические и химические свойства

Известно несколько кристаллических модификаций бора. Для двух из них рентгеноструктурным анализом удалось полностью определить кристаллическую структуру, которая в обоих случаях оказалась достаточно сложной. Атомы образуют в этих структурах трёхмерный каркас подобно атомам углерода в алмазе. Этим объясняется высокая твёрдость бора, однако строение каркаса в этих структурах гораздо сложнее, чем в алмазе. Основной структурной единицей в кристаллах бора служат двадцатигранники (икосаэдры), в вершинах каждого из которых находятся 12 атомов. (рисунок 2.4,а).

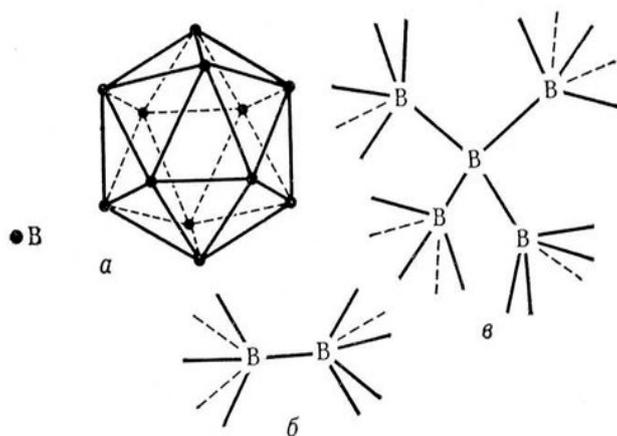


Рисунок 2.4 - Трёхмерный каркас атомов бора

Икосаэдры соединяются между собой как непосредственно (рисунок 2.4,б), так и посредством промежуточных атомов бора, не входящих в состав какого-либо икосаэдра (рисунок 2.4,в). При таком строении оказывается, что атомы в кристаллах имеют разные координационные числа: 4, 5, 6 и 5 + 2 (5 ближних «соседей» и 2 более далёких). Так как на внешней оболочке атома находятся всего 3 электрона (электронная конфигурация $2s^2 2p$), на каждую присутствующую в кристаллическом боре связь приходится существенно меньше двух электронов. В соответствии с современными представлениями, в этих кристаллах осуществляется особый тип ковалентной связи - многоцентровая связь с дефицитом электронов.

В соединениях ионного типа бор 3-валентен. Так называемый «аморфный» бор, получаемый при восстановлении B_2O_3 металлическим натрием или калием, имеет плотность $1,73 \text{ г/см}^3$.

Чистый кристаллический бор имеет плотность 2,3 г/см³, температуру плавления 2075 °С, температуру кипения 3860 °С.

Химически бор при обычных условиях довольно инертен (взаимодействует активно лишь с фтором), причём в кристаллической форме менее активен, чем аморфный. С повышением температуры его активность возрастает и он соединяется с кислородом, серой, галогенами. При нагревании на воздухе до 700°С он горит красноватым пламенем, образуя борный ангидрид В₂О₃ - бесцветную стекловидную массу. При нагревании выше 900 °С с азотом образует нитрид бора ВN, а при нагревании с углём - карбид бора В₄С, с металлами образует бориды. С водородом он заметно не реагирует, его гидриды (бороводороды) получают косвенным путём. При температуре красного каления он взаимодействует с водяным паром: $2В + 3Н_2О = В_2О_3 + 3Н_2$.

В кислотах бор при обычной температуре не растворяется, кроме концентрированной азотной кислоты, которая окисляет его до борной кислоты Н₃ВО₃. Медленно растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием боратов.

Во фториде ВF₃ и других галогенидах бор связан с галогенами тремя ковалентными связями. Поскольку для завершения устойчивой 8-электронной оболочки атому бора в галогениде ВХ₃ недостаёт пары электронов, молекулы галогенидов, особенно ВF₃, присоединяют молекулы других веществ, имеющие свободные электронные пары, например аммиака. В таких комплексных соединениях атом бора окружен четырьмя атомами (или группами атомов), что соответствует характерному для бора в его соединениях координационному числу 4.

Важные комплексные соединения бора - борогидриды, например Na[ВН₄], и фтороборная, или борофтористоводородная, кислота Н[ВF₄], образующаяся из ВF₃ и HF, большинство солей этой кислоты (фтороборатов) растворимы в воде (за исключением солей К, Rb, Cs). Общая особенность самого бора и его соединений - их сходство с кремнием и его соединениями. Так, борная кислота, подобно кремниевой, обладает слабыми кислотными свойствами и растворяется в HF с образованием газообразного ВF₃ (кремниевая даёт SiF₄).

Бороводороды напоминают кремневодороды, а карбид бора - карбид кремния, и так далее. Представляет интерес особое сходство модификаций нитрида ВN с графитом или алмазом. Это связано с тем, что атомы В и N по электронной конфигурации совместно имитируют 2 атома С (у В - 3 валентных электрона, у N - 5, у двух атомов С - по 4). Эта аналогия характерна и для других соединений, содержащих

одновременно бор и азот. Так, боразан $\text{BH}_3\text{-NH}_3$ подобен этану $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, а боразен $\text{BH}_2=\text{NH}_2$ и простейший боразин BH°NH подобны соответственно этилену $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ и ацетилену CH°CH . Если тримеризация ацетилена C_2H_2 даёт бензол C_6H_6 , то аналогичный процесс приводит от боразина BHNH к боразолу $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$.

2.5.3 Бор в организме

Бор относится к числу химических элементов, которые в очень малых количествах содержатся в тканях растений и животных (тысячные и десятитысячные доли % на сухую массу). Он необходим для поддержания нормальной жизнедеятельности растений. Важнейший симптом недостатка бора - отмирание точки роста главного стебля, а затем и пазушных почек. Одновременно черешки и листья становятся хрупкими, цветки не появляются или не образуются плоды, поэтому при его недостатке падает урожай семян. Известны многие болезни, связанные с недостатком бора, например гниль сердечка сахарной свёклы, чёрная пятнистость столовой свёклы, побурение сердцевинки брюквы и цветной капусты, засыхание верхушки льна, желтуха верхушки люцерны, бурая пятнистость абрикосов, опробковение яблок. При недостатке бора замедляется окисление сахаров, аминирование продуктов углеводного обмена, синтез клеточных белков, однако ферменты, для которых бор является необходимым элементом, пока неизвестны.

По некоторым данным, при его недостатке у растений снижается содержание аденозинтрифосфорной кислоты, а также нарушается процесс окислительного фосфорилирования, вследствие чего энергия, выделяющаяся при дыхании, не может быть использована для синтеза необходимых веществ. При недостатке бора в почве в неё вносят борные удобрения. В биогеохимических провинциях с избытком бора в почве (например, в Северо-Западном Казахстане) возникают морфологические изменения и заболевания растений, вызываемые его накоплением, - гигантизм, карликовость, нарушение точек роста и другие. На почвах с интенсивным борным засолением встречаются участки, лишённые растительности, «плешины», - один из поисковых признаков месторождения бора. Значение бора в организме животных пока не выяснено. У человека и животных (овец, верблюдов) при питании растениями с избыточным содержанием этого элемента (60-600 мг/кг сухого вещества и более) нарушается обмен веществ (в частности, активность протеолитических ферментов) и появляется эндемическое заболевание желудочно-кишечного тракта - борный энтерит.

2.5.4 Алюминий

Алюминий (лат. Aluminium), Al, химический элемент III группы периодической системы, атомный номер 13, атомная масса 26,9815, серебристо-белый лёгкий металл. Состоит из одного стабильного изотопа ^{27}Al .

2.5.4.1 Алюминий. Распространённость в природе

По распространённости в природе алюминий занимает третье место после кислорода и кремния и первое - среди металлов. Его содержание в земной коре составляет по массе 8,80%. В свободном виде, из-за своей химической активности не встречается. Известно несколько сотен минералов, преимущественно алюмосиликатов. Решётка алюминия кубическая гранцентрированная с параметром $a = 4,0413\text{Å}$. Свойства как и у всех металлов, в значительной степени зависят от его чистоты. Свойства алюминия особой чистоты (99,996%) - плотность (при 20°C) 2698,9 кг/м³, $t_{\text{пл}}$ 660,24°C, $t_{\text{кип}}$ около 2500°C.

Обладая большим сродством к кислороду, он на воздухе покрывается тонкой, но очень прочной плёнкой окиси Al_2O_3 , защищающей металл от дальнейшего окисления и обуславливающей его высокие антикоррозионные свойства. Прочность окисной плёнки и защитное действие её сильно убывают в присутствии примесей ртути, натрия, магния, меди. Алюминий стоек к действию атмосферной коррозии, морской и пресной воды, практически не взаимодействует с концентрированной или сильно разбавленной азотной кислотой, с органическими кислотами, пищевыми продуктами.

Внешняя электронная оболочка атома алюминия состоит из 3 электронов и имеет строение $3s^23p$. В обычных условиях Al в соединениях 3-валентен, но при высоких температурах может быть одновалентным, образуя так называемые субсоединения. Субгалогениды Al, AlF и AlCl, устойчивые лишь в газообразном состоянии, в вакууме или в инертной атмосфере, при понижении температуры распадаются (диспропорционируют) на чистый Al и AlF_3 или AlCl_3 . При накаливании мелкоизмельчённый или порошкообразный Al энергично сгорает на воздухе. Сжиганием алюминия в токе кислорода достигается температура выше 3000°C. При тёмно-красном калении фтор энергично взаимодействует с Al, образуя AlF_3 . Хлор и жидкий бром реагируют с Al при комнатной температуре, иод - при нагревании. При высокой температуре Al соединяется с азотом, углеродом и серой, образуя соответственно

нитрид - AlN , карбид - Al_4C_3 и сульфид - Al_2S_3 . С водородом он не взаимодействует, гидрид $Al - (AlH_3)_x$ получен косвенным путём. Al легко растворяется в щелочах, выделяя водород и образуя алюминаты. Большинство его солей хорошо растворимо в воде, и вследствие гидролиза показывают кислую реакцию.

2.5.4.2 Геохимия алюминия

Геохимические черты алюминия определяются его большим сродством к кислороду (в минералах он входит в кислородные октаэдры и тетраэдры), постоянной валентностью (3), слабой растворимостью большинства природных соединений. В эндогенных процессах при застывании магмы и формировании изверженных пород алюминий входит в кристаллическую решётку полевых шпатов, слюд и других минералов - алюмосиликатов. В биосфере это слабый мигрант, его мало в организмах и гидросфере. Во влажном климате, где разлагающиеся остатки обильной растительности образуют много органических кислот, он мигрирует в почвах и водах в виде органоминеральных коллоидных соединений, адсорбируется коллоидами и осаждается в нижней части почв. Его связь с кремнием частично нарушается и местами в тропиках образуются минералы - гидроокислы- бёмит, диаспор, гидраргиллит. Большая же часть входит в состав алюмосиликатов - каолинита, бейделлита и других глинистых минералов.

Слабая подвижность определяет остаточное накопление в коре выветривания влажных тропиков. В результате образуются элювиальные бокситы. В прошлые геологические эпохи бокситы накапливались также в озёрах и прибрежной зоне морей тропических областей (например, осадочные бокситы Казахстана). В степях и пустынях, где живого вещества мало, а воды нейтральные и щелочные, алюминий почти не мигрирует. Наиболее энергична его миграция в вулканических областях, где наблюдаются сильнокислые речные и подземные воды, богатые этим элементом. В местах смешения кислых вод с щелочными - морскими (в устьях рек), алюминий осаждается с образованием бокситовых месторождений.

2.5.4.3 Алюминий в организме

Алюминий входит в состав тканей животных и растений, в органах млекопитающих животных обнаружено от 10^{-3} до $10^{-5}\%$ алюминия (на сырое вещество). Он накапливается в печени, поджелудочной и щитовидной железах. В растительных продуктах его содержание колеблется от 4 мг на 1 кг сухого вещества

(картофель) до 46 мг (жёлтая репа), в продуктах животного происхождения - от 4 мг (мёд) до 72 мг на 1кг сухого вещества (говядина). В суточном рационе человека содержание достигает 35-40 мг. Известны организмы - концентраторы алюминия, например плауны (*Lycopodiaceae*), содержащие его в золе до 5,3%, моллюски (*Helix* и *Lithorina*), в золе которых 0,2-0,8% алюминия. Образуя нерастворимые соединения с фосфатами, он нарушает питание растений (поглощение фосфатов корнями) и животных (всасывание фосфатов в кишечнике).

2.5.5 Галлий

Галлий (лат. Gallium), Ga, химический элемент III группы периодической системы, порядковый номер 31, атомная масса 69,72, серебристо-белый мягкий металл. Состоит из двух стабильных изотопов с массовыми числами 69 (60,5%) и 71 (39,5%).

Среднее содержание галлия в земной коре относительно высокое, $1,5 \cdot 10^{-30}\%$ по массе, что равно содержанию свинца и молибдена. Это типичный рассеянный элемент. Единственный минерал Ga - галдит CuGaS_2 очень редок. Геохимия Ga тесно связана с геохимией алюминия, что обусловлено сходством их физико-химических свойств. Основная часть Ga в литосфере заключена в минералах алюминия. Содержание в бокситах и нефелинах колеблется от 0,002 до 0,01%, повышенные концентрации наблюдаются также в сфалеритах (0,01-0,02%), в каменных углях (вместе с германием), а также в некоторых железных рудах.

2.5.5.1 Физические и химические свойства

Галлий имеет ромбическую (псевдотетрагональную) решётку с параметрами $a = 4,5197\text{Å}$, $b = 7,6601\text{Å}$, $c = 4,5257\text{Å}$. Плотность. (г/см^3) твёрдого металла 5,904 (20°C), жидкого 6,095 ($29,8^\circ\text{C}$), при затвердевании объём увеличивается, $t_{\text{пл}} 29,8^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} 2230^\circ\text{C}$.

На воздухе при обычной температуре галлий стоек. Выше 260°C в сухом кислороде наблюдается медленное окисление (плёнка окиси защищает металл). В серной и соляной кислотах растворяется медленно, в плавиковой - быстро, в азотной кислоте на холоду устойчив. В горячих растворах щелочей Ga медленно растворяется. Хлор и бром реагируют с Ga на холоду, йод - при нагревании. Расплавленный Ga при температурах выше 300°C взаимодействует со всеми конструкционными металлами и сплавами.

Наиболее устойчивы трёхвалентные соединения Ga, которые во многом близки по свойствам химическим соединениям алюминия.

Кроме того, известны одно- и двухвалентные соединения. Высший окисел Ga_2O_3 - вещество белого цвета, нерастворимое в воде. Соответствующая ему гидроокись осаждается из растворов солей Ga в виде белого студенистого осадка. Она имеет ярко выраженный амфотерный характер. При растворении в щелочах образуются галлаты (например, $Na[Ga(OH)_4]$), при растворении в кислотах - соли - $Ga_2(SO_4)_3$, $GaCl_3$ и другие. Кислотные свойства у его гидроокиси выражены сильнее, чем у гидроокиси алюминия [интервал выделения $Al(OH)_3$ лежит в пределах $pH = 10,6-4,1$, а $Ca(OH)_2$ в пределах $pH = 9,7-3,4$].

В отличие от $Al(OH)_3$, гидроокись Ga растворяется не только в сильных щелочах, но и в растворах аммиака, при кипячении из аммиачного раствора вновь выпадает гидроокись Ga. Из солей наибольшее значение имеют хлорид $GaCl_3$ ($t_{пл} 78^\circ C$, $t_{кип} 200^\circ C$) и сульфат $Ga_2(SO_4)_3$. Последний с сульфатами щелочных металлов и аммония образует двойные соли типа квасцов, например $(NH_4)_2Ga(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Ga образует малорастворимый в воде и разбавленных кислотах ферроцианид $Ga_4[Fe(CN)_6]_3$.

2.5.6 Индий

Индий (лат. Indium), In, химический элемент III группы периодической системы, атомный номер 49, атомная масса 114,82, белый блестящий мягкий металл. Элемент состоит из смеси двух изотопов: ^{113}In (4,33%) и ^{115}In (95,67%), последний изотоп обладает очень слабой β -радиоактивностью (период полураспада $T_{1/2} = 6 \times 10^{14}$ лет).

2.5.6.1 Индий. Распространение в природе

Индий - типичный рассеянный элемент, его среднее содержание в литосфере составляет $1,4 \times 10^{-5}\%$ по массе. При магматических процессах происходит слабое накопление в гранитах и других кислых породах. Главные процессы концентрации в земной коре обусловлены горячими водными растворами, образующими гидротермальные месторождения, где он связан с Zn, Sn, Cd и Pb. Сфалериты, халькопириты и касситериты (см. часть 1.) обогащены индием в среднем в 100 раз (содержание около $1,4 \times 10^{-3}\%$). Известны три минерала- самородный индий, рокезит $CuInS_2$ и индит In_2S_4 , но все они крайне редкие. Практическое значение имеет накопление в сфалеритах (до 0,1%, иногда 1%).

2.5.6.2 Индий. Физические и химические свойства

Кристаллическая решётка индия тетрагональная гранецентрированная с параметрами $a = 4,583\text{Å}$ и $c = 4,936\text{Å}$. Атомный радиус $1,66\text{Å}$, ионные радиусы In^{3+} $0,92\text{Å}$, In^+ $1,30\text{Å}$, плотность $7,362\text{ г/см}^3$, он легкоплавок, его $t_{\text{пл}}$ $156,2\text{ °C}$, $t_{\text{кип}}$ 2075 °C . В соответствии с электронной конфигурацией атома $4d^{10}5s^25p^1$ в соединениях он проявляет валентность 1, 2 и 3 (преимущественно). На воздухе в твёрдом компактном состоянии стоек, но окисляется при высоких температурах, а выше 800°C горит фиолетово-синим пламенем, давая окись In_2O_3 - жёлтые кристаллы, хорошо растворимые в кислотах. При нагревании легко соединяется с галогенами, образуя растворимые галогениды InCl_3 , InBr_3 , InI_3 . Нагреванием In в токе HCl получают хлорид InCl_2 , а при пропускании паров InCl_2 над нагретым In образуется InCl . С серой In образует сульфиды In_2S_3 , InS , они дают соединения $\text{InS}\times\text{In}_2\text{S}_3$ и $3\text{InS}\times\text{In}_2\text{S}_3$. В воде в присутствии окислителей In медленно корродирует с поверхности: $4\text{In} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{In}(\text{OH})_3$.

В кислотах In растворим, его нормальный электродный потенциал равен $-0,34\text{ в}$, в щелочах практически не растворяется. Его соли легко гидролизуются, продукт гидролиза - основные соли или гидроокись $\text{In}(\text{OH})_3$, которая хорошо растворима в кислотах и плохо - в растворах щелочей (с образованием солей - индатов): $\text{In}(\text{OH})_3 + 3\text{KOH} = \text{K}_3[\text{In}(\text{OH})_6]$. Соединения индия низших степеней окисления довольно неустойчивы, галогениды InHal и чёрный окисел In_2O - очень сильные восстановители.

2.5.7 Таллий

Таллий (лат. Thallium), Tl , химический элемент III группы периодической системы, атомный номер 81, атомная масса $204,37$, на свежем разрезе серый блестящий металл, относится к редким рассеянными элементам. В природе элемент представлен двумя стабильными изотопами ^{203}Tl (29,5%) и ^{205}Tl (70,5%) и радиоактивными изотопами ^{207}Tl - ^{210}Tl - членами радиоактивных рядов. Искусственно получены радиоактивные изотопы ^{202}Tl ($T_{1/2} = 12,5\text{ сут}$), ^{204}Tl ($T_{1/2} = 4,26\text{ года}$) и ^{206}Tl ($T_{1/2} = 4,19\text{ мин}$).

2.5.7.1 Таллий. Распространение в природе

Среднее содержание таллия в земной коре (кларк) $4,5\times 10^{-5}\%$ по массе, но благодаря крайнему рассеянию его роль в природных процессах невелика. В природе встречаются преимущественно соединения одновалентного и реже трёхвалентного элемента. Как и

щелочные металлы, он концентрируется в верхней части земной коры - в гранитном слое (среднее содержание $1,5 \times 10^{-4}\%$), в основных породах его меньше ($2 \times 10^{-5}\%$), а в ультраосновных лишь $1 \times 10^{-6}\%$. Известно семь минералов таллия (например, круксит, лорандит, врбаит), все они крайне редкие. Наибольшее геохимическое сходство Tl имеет с K, Rb, Cs, а также с Pb, Ag, Cu, Bi. Он легко мигрирует в биосфере, из природных вод сорбируется углями, глинами, гидроокислами марганца, накапливается при испарении воды (например, в озере Сиваш до 5×10^{-8} г/л).

2.5.7.2 Таллий. Физические и химические свойства

Таллий мягкий металл, на воздухе легко окисляется и быстро тускнеет, при давлении $0,1 \text{ Мн/м}^2$ (1 кгс/см^2) и температуре ниже $233 \text{ }^\circ\text{C}$ имеет гексагональную плотноупакованную решётку ($a = 3,4496 \text{ \AA}$, $c = 5,5137 \text{ \AA}$), выше $233 \text{ }^\circ\text{C}$ - объёмноцентрированную кубическую ($a = 4,841 \text{ \AA}$), при высоких давлениях $3,9 \text{ Гн/м}^2$ (39000 кгс/см^2) - гранецентрированную кубическую, плотность $11,85 \text{ г/см}^3$, атомный радиус $1,71 \text{ \AA}$, ионные радиусы: Tl^+ $1,49 \text{ \AA}$, Tl^{3+} $1,05 \text{ \AA}$, $t_{\text{пл}}$ $303,6 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}}$ $1457 \text{ }^\circ\text{C}$. Конфигурация внешней электронной оболочки атома - $6s^2 6p^1$, в соединениях имеет степень окисления +1 [Tl (I)] и +3 [Tl (III)]. Взаимодействует с кислородом и галогенами уже при комнатной температуре, с серой и фосфором при нагревании.

Хорошо растворяется в азотной, хуже в серной кислотах, не растворяется в галогенводородных, муравьиной, щавелевой и уксусной кислотах. Не взаимодействует с растворами щелочей, свежеперегнанная вода, не содержащая кислорода, не действует на Tl. Основные соединения с кислородом - закись Tl_2O и окись Tl_2O_3 . Закись Tl и соли Tl (I) нитрат, сульфат, карбонат - растворимы, хромат, бихромат, галогениды (за исключением фторида), а также окись Tl - малорастворимы в воде. Tl (III) образует большое число комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами. Галогениды Tl (III) хорошо растворимы в воде.

2.5.7.3 Таллий в живых объектах

Таллий постоянно присутствует в тканях растений и животных. В почвах его среднее содержание составляет $10^{-5}\%$, в морской воде $10^{-9}\%$, в организмах животных $4 \times 10^{-5}\%$. Умеренно токсичен для растений.

2.6 Четвертая группа периодической системы

Главную подгруппу, четвертой группы периодической системы элементов образуют пять элементов: углерод, кремний, германий, олово и свинец – рисунок 2.5. Побочную подгруппу четвертой и других групп, многие элементы из которых представляют особый интерес как с точки зрения геохимии, так и с точки зрения биологии, и имеют большое практическое значение, мы рассмотрим отдельно, после представления элементов главных подгрупп. Это связано с тем, что элементы побочных подгрупп обладают некоторыми общими свойствами, в связи с чем их относят к переходным элементам.

В таблице 2.4 приведены электронные конфигурации атомов элементов в той же последовательности, в которой они рассмотрены ниже. Электронные конфигурации побочной подгруппы приведены в этой же таблице, чтобы показать сходство и различие электронных оболочек подгрупп. Рядом с обозначением атома приведен его атомный номер. В следующих столбцах - заполнение уровней и подуровней электронных оболочек. Обратите внимание на сходство и различие в расположении валентных электронов - электронов внешнего уровня.

Таблица 2.4 - Электронные конфигурации атомов элементов четвертой группы

Атом	1 s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d 6f	7 s
Четвертая группа, главная подгруппа							
C 6	2	2 2					
Si 14	2	2 6	2 2				
Ge 2	2	2 6	2 6 10	2 2			
Sn 50	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 2		
Pb 82	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 2	
Четвертая группа, побочная подгруппа							
Ti 22	2	2 6	2 6 2	2			
Zr 40	2	2 6	2 6 10	2 6 2	2		
Hf 72	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 2	2	

6	12,01	C	0,034
14	28,09	Si	0,074
32	72,5	Ge	0,104
50	118,6	Sn	0,120
82	207,2	Pb	0,138

Рисунок 2.5 - Главная подгруппа углерода

2.6.1 Углерод

Углерод (латинское Carboneum), C, химический элемент IV группы периодической системы, атомный номер 6, атомная масса 12,011. Известны два стабильных изотопа: ^{12}C (98,892%) и ^{13}C (1,108%). Из радиоактивных изотопов наиболее важен ^{14}C с периодом полураспада ($T = 5,6 \times 10^3$ лет). Небольшие количества ^{14}C (около 2×10^{-10} % по массе) постоянно образуются в верхних слоях атмосферы при действии нейтронов космического излучения на изотоп азота ^{14}N . По удельной активности изотопа ^{14}C в остатках биогенного происхождения определяют их возраст. ^{14}C широко используется в качестве изотопного индикатора.

2.6.1.1 Углерод. Распространение в природе

Среднее содержание углерода в земной коре $2,3 \times 10^{-2}$ % по массе (1×10^{-2} в ультраосновных, 1×10^{-2} - в основных, 2×10^{-2} - в средних, 3×10^{-2} - в кислых горных породах). Он накапливается в верхней части земной коры (биосфере): в живом веществе его до 18%, древесине

50%, каменном угле 80%, нефти 85%, антраците 96%. Значительная часть углерода литосферы сосредоточена в известняках и доломитах.

Число собственных минералов углерода - 112, исключительно велико число органических соединений углерода - углеводородов и их производных. С его накоплением в земной коре связано накопление и многих других элементов, сорбируемых органическим веществом и осаждающихся в виде нерастворимых карбонатов. Большую геохимическую роль в земной коре играют CO_2 и угольная кислота. Огромное количество CO_2 выделяется при вулканизме - в истории Земли это был его основной источник для биосферы, он также распространён в космосе: на Солнце он занимает четвертое место после водорода, гелия и кислорода.

2.6.1.2 Углерод. Физические и химические свойства

Известны четыре кристаллические модификации углерода: графит, алмаз, карбин и лонсдейлит. Графит - серо-чёрная, непрозрачная, жирная на ощупь, чешуйчатая, очень мягкая масса с металлическим блеском. Построен из кристаллов гексагональной структуры: $a=2,462\text{\AA}$, $c=6,701\text{\AA}$. При комнатной температуре и нормальном давлении ($0,1\text{ Мн/м}^2$, или 1 кгс/см^2) графит термодинамически стабилен. Алмаз - очень твёрдое, кристаллическое вещество. Кристаллы имеют кубическую гранецентрированную решётку: $a = 3,560\text{\AA}$. При комнатной температуре и нормальном давлении алмаз метастабилен. Заметное превращение алмаза в графит наблюдается при температурах выше $1400\text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме или в инертной атмосфере. При атмосферном давлении и температуре около $3700\text{ }^\circ\text{C}$ графит возгоняется.

Жидкий углерод может быть получен при давлениях выше $10,5\text{ Мн/м}^2$ (105 кгс/см^2) и температурах выше $3700\text{ }^\circ\text{C}$. Для твёрдого состояния (кокс, сажа, древесный уголь) характерно также состояние с неупорядоченной структурой - так называемый «аморфный» углерод, который не представляет собой самостоятельной модификации, в основе его строения лежит структура мелкокристаллического графита. Нагревание некоторых разновидностей «аморфного» углерода выше $1500\text{-}1600\text{ }^\circ\text{C}$ без доступа воздуха вызывает их превращение в графит. Физические свойства «аморфного» состояния очень сильно зависят от дисперсности частиц и наличия примесей.

Конфигурация внешней электронной оболочки атома $2s^22p^2$. Для углерода характерно образование четырёх ковалентных связей, обусловленное возбуждением внешней электронной оболочки до

состояния $2sp^3$. Поэтому он способен в равной степени как притягивать, так и отдавать электроны. Химическая связь может осуществляться за счёт sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридных орбиталей, которым соответствуют координационные числа 4, 3 и 2. Число валентных электронов и число валентных орбиталей одинаково - это одна из причин устойчивости связи между атомами углерода.

Способность атомов С образовывать связи между собой с получением прочных и длинных цепей и циклов привела к возникновению огромного числа разнообразных соединений, изучаемых органической химией. В соединениях С проявляет степени окисления -4, +2, +4. Атомный радиус $0,77\text{Å}$, ковалентные радиусы $0,77\text{Å}$, $0,67\text{Å}$, $0,60\text{Å}$ соответственно в одинарной, двойной и тройной связях, ионный радиус C^{4-} $2,60\text{Å}$, C^{4+} $0,20\text{Å}$. При обычных условиях химически инертен, при высоких температурах он соединяется со многими элементами, проявляя сильные восстановительные свойства. Химическая активность убывает в зависимости от физических свойств в ряду: «аморфный», графит, алмаз, взаимодействие с кислородом воздуха (горение) происходит соответственно при температурах выше $300-500\text{ °C}$, $600-700\text{ °C}$ и $850-1000\text{ °C}$ с образованием двуокси углерода CO_2 и окиси углерода CO .

CO_2 растворяется в воде с образованием угольной кислоты. Все формы углерода устойчивы к щелочам и кислотам и медленно окисляются только очень сильными окислителями (хромовая смесь, смесь концентрированных HNO_3 и $KClO_3$). «Аморфный» углерод реагирует с фтором при комнатной температуре, графит и алмаз - при нагревании. Непосредственное соединение с хлором происходит в электрической дуге, с бромом и йодом он не реагирует, поэтому многочисленные углерода галогениды синтезируют косвенным путём.

Взаимодействие с азотом, с получением циана $(CN)_2$, происходит при пропускании электрического разряда между угольными электродами в атмосфере азота. При температурах выше 1000 °C углерод взаимодействует со многими металлами, давая карбиды. Все его формы при нагревании восстанавливают окислы металлов с образованием свободных металлов (Zn , Cd , Cu , Pb) или карбидов (CaC_2 , Mo_2C , WO , TaC). При температурах выше $600-800\text{ °C}$ он реагирует с водяным паром и углекислым газом.

Отличительной особенностью графита является способность при умеренном нагревании до $300-400\text{ °C}$ взаимодействовать со щелочными металлами и галогенидами с образованием соединений включения типа C_8Me , $C_{24}Me$, C_8X (где X - галоген, Me - металл). Известны соединения включения графита с HNO_3 , H_2SO_4 , $FeCl_3$ и

другими (например, бисульфат графита $C_{24}SO_4H_2$). Все формы углерода нерастворимы в обычных неорганических и органических растворителях, но растворяются в некоторых расплавленных металлах (например, Fe, Ni, Co).

2.6.1.3 Углерод в организме

Углерод - один из важнейших биогенных элементов, составляющий основу жизни на Земле, структурная единица огромного числа органических соединений, участвующих в построении организмов и обеспечении их жизнедеятельности (биополимеры, а также многочисленные низкомолекулярные биологически активные вещества - витамины, гормоны, медиаторы и другие вещества). Значительная часть необходимой организмам энергии образуется в клетках за счёт окисления углерода. Возникновение жизни на Земле рассматривается в современной науке как сложный процесс эволюции углеродистых соединений.

Роль углерода в живой природе обусловлена его свойствами, между атомами С, а также между С и другими элементами образуются прочные химические связи, которые, однако, могут быть разорваны в сравнительно мягких физиологических условиях (эти связи могут быть одинарными, двойными и тройными). Способность С образовывать 4 равнозначные валентные связи с другими атомами С создаёт возможность для построения углеродных скелетов различных типов - линейных, разветвленных, циклических.

Показательно, что всего три элемента - С, О и Н - составляют 98% общей массы живых организмов. Этим достигается определённая экономичность в живой природе: при практически безграничном структурном разнообразии углеродистых соединений небольшое число типов химических связей позволяет намного сократить количество ферментов, необходимых для расщепления и синтеза органических веществ. Особенности строения атома С лежат в основе различных видов изомерии органических соединений (способность к оптической изомерии оказалась решающей в биохимической эволюции аминокислот, углеводов и некоторых алкалоидов).

Согласно общепринятой гипотезе А. И. Опарина, первые органические соединения на Земле имели абиогенное происхождение. Источниками С служили метан (CH_4) и цианистый водород (HCN), содержащиеся в первичной атмосфере Земли. С возникновением жизни единственным источником неорганического углерода, за счёт которого образуется всё органическое вещество биосферы, является двуокись углерода (CO_2), находящаяся в атмосфере, а также

растворённая в природных водах в виде HCO_3^- . Наиболее мощный механизм усвоения (ассимиляции) углерода (в форме CO_2) - фотосинтез - осуществляется повсеместно зелёными растениями (ежегодно ассимилируется около 100 млрд. т CO_2). На Земле существует и эволюционно более древний способ усвоения CO_2 путём хемосинтеза, в этом случае микроорганизмы-хемосинтетики используют не энергию Солнца, а энергию окисления неорганических соединений. Большинство животных потребляют углерод с пищей в виде уже готовых органических соединений. В зависимости от способа усвоения органических соединений принято различать автотрофные организмы и гетеротрофные организмы.

Содержание углерода в живых организмах в расчёте на сухое вещество составляет: 34,5-40% у водных растений и животных, 45,4-46,5% у наземных растений и животных и 54% у бактерий. В процессе жизнедеятельности организмов, в основном за счёт тканевого дыхания, происходит окислительный распад органических соединений с выделением во внешнюю среду CO_2 . Углерод выделяется также в составе более сложных конечных продуктов обмена веществ. После гибели животных и растений часть углерода вновь превращается в CO_2 в результате осуществляемых микроорганизмами процессов гниения. Таким образом происходит круговорот углерода в природе. Значительная его часть минерализуется и образует залежи ископаемого углерода: каменные угли, нефть, известняки и другие. Помимо основной функции - источника углерода - углекислый газ, растворённый в природных водах и в биологических жидкостях, участвует в поддержании оптимальной для жизненных процессов кислотности среды. В составе CaCO_3 - углерод образует наружный скелет многих беспозвоночных (например, раковины моллюсков), а также содержится в кораллах, яичной скорлупе птиц.

Такие его соединения, как HCN , CO , CCl_4 , преобладавшие в первичной атмосфере Земли в добиологический период, в дальнейшем, в процессе биологической эволюции, превратились в сильные антиметаболиты обмена веществ. Помимо стабильных изотопов в природе распространён радиоактивный ^{14}C (в организме человека его содержится около 0,1 мкюри).

2.6.2 Кремний

Кремний (лат. Silicium), Si, химический элемент IV группы периодической системы, атомный номер 14, атомная масса 28,086. В

природе элемент представлен тремя стабильными изотопами: ^{28}Si (92,27%), ^{29}Si (4,68%) и ^{30}Si (3,05%).

2.6.2.1 Кремний. Распространённость в природе

По распространённости в земной коре кремний - второй (после кислорода) элемент, его среднее содержание в литосфере 29,5% (по массе). В земной коре он играет такую же первостепенную роль, как углерод в животном и растительном мире. Для геохимии Si важна исключительно прочная связь его с кислородом. Около 12% литосферы составляет кремнезём SiO_2 в форме минерала кварца и его разновидностей. 75% литосферы слагают различные силикаты и алюмосиликаты (полевые шпаты, слюды, амфиболы). Общее число минералов, содержащих кремнезём, превышает 400.

При магматических процессах происходит слабая дифференциация кремния, он накапливается как в гранитоидах (32,3%), так и в ультраосновных породах (19%). При высоких температурах и большом давлении растворимость SiO_2 повышается. Возможна его миграция и с водяным паром, поэтому для пегматитов гидротермальных жил характерны значительные концентрации кварца, с которым нередко связаны и рудные элементы (золото-кварцевые, кварцево-касситеритовые и другие жилы).

2.6.2.2 Кремний. Физические и химические свойства

Кремний образует тёмно-серые с металлическим блеском кристаллы, имеющие кубическую гранцентрированную решётку типа алмаза с периодом $a = 5,431\text{Å}$, плотностью $2,33\text{ г/см}^3$. При очень высоких давлениях получена новая (по-видимому, гексагональная) модификация с плотностью $2,55\text{ г/см}^3$. Он плавится при 1417°C , а кипит при 2600°C . 14 электронов атома Si распределены по трём оболочкам: в первой (от ядра) 2 электрона, во второй 8, в третьей (валентной) 4, конфигурация электронной оболочки $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Последовательные потенциалы ионизации (эВ): 8,149, 16,34, 33,46 и 45,13. Атомный радиус $1,33\text{Å}$, ковалентный радиус $1,17\text{Å}$, ионные радиусы Si^{4+} $0,39\text{Å}$, Si^{4-} $1,98\text{Å}$.

В соединениях Si (аналогично углероду) 4-валентен. Однако, в отличие от углерода, он наряду с координационным числом 4 проявляет координационное число 6, что объясняется большим объёмом его атома (примером таких соединений являются кремнефториды, содержащие группу $[\text{SiF}_6]^{2-}$).

Химическая связь атома Si с другими атомами осуществляется обычно за счёт гибридных sp^3 -орбиталей, но возможно также

вовлечение двух из его пяти (вакантных) 3d-орбиталей, особенно когда Si является шестикоординационным. Обладая малой величиной электроотрицательности, равной 1,8 (против 2,5 у углерода или 3,0 у азота), он в соединениях с неметаллами электроположителен, и эти соединения носят полярный характер. Большая энергия связи с кислородом Si-O, равная 464 кДж/моль (111 ккал/моль), обуславливает стойкость его кислородных соединений (SiO₂ и силикатов).

Энергия связи Si-Si значительно меньше энергии связи с кислородом - 176 кДж/моль (42 ккал/моль), в отличие от углерода, для кремния не характерно образование длинных цепей и двойной связи между атомами Si. На воздухе благодаря образованию защитной окисной плёнки он устойчив даже при повышенных температурах. В кислороде окисляется начиная с 400°C, образуя двуокись - SiO₂. Известна также моноокись - SiO, устойчивая при высоких температурах в виде газа, в результате резкого охлаждения может быть получен твёрдый продукт, легко разлагающийся на тонкую смесь Si и SiO₂. Он также устойчив к кислотам и растворяется только в смеси азотной и фтористоводородной кислот, легко растворяется в горячих растворах щелочей с выделением водорода, реагирует с фтором при комнатной температуре, с остальными галогенами - при нагревании с образованием соединений общей формулы SiX₄.

Водород непосредственно не реагирует с Si, и кремневодороды (силаны) получают разложением силицидов. Известны кремневодороды от SiH₄ до Si₈H₁₈ (по составу аналогичны предельным углеводородам). Si образует 2 группы кислородсодержащих силанов - силоксаны и силоксены. С азотом Si реагирует при температуре выше 1000°C. Важное практическое значение имеет нитрид Si₃N₄, не окисляющийся на воздухе даже при 1200°C, стойкий по отношению к кислотам (кроме азотной) и щелочам, а также к расплавленным металлам и шлакам.

Высокой твёрдостью, а также термической и химической стойкостью отличаются соединения Si с углеродом (карбид кремния - SiC) и с бором (SiB₃, SiB₆, SiB₁₂). При нагревании реагирует (в присутствии металлических катализаторов, например меди) с хлорорганическими соединениями (например, с CH₃Cl) с образованием органогалосиланов [например, Si(CH₃)₃Cl], служащих для синтеза многочисленных кремнийорганических соединений.

Кремний образует соединения почти со всеми металлами - силициды (не обнаружены соединения только с Bi, Tl, Pb, Hg). Получено более 250 силицидов, состав которых (MeSi, MeSi₂, Me₅Si₃,

Me_3Si , Me_2Si) обычно не отвечает классическим валентностям. Силициды отличаются тугоплавкостью и твёрдостью.

2.6.2.3 Кремний в организме

Кремний в организме находится в виде различных соединений, участвующих главным образом в образовании твёрдых скелетных частей и тканей. Особенно много этого вещества могут накапливать некоторые морские растения (диатомовые водоросли) и животные (кремнепероговые губки, радиолярии), образующие при отмирании на дне океана мощные отложения двуокиси кремния. В холодных морях и озёрах преобладают биогенные илы, обогащенные кремнием, в тропических морях - известковые илы с низким содержанием. Среди наземных растений он накапливается у злаков, осок, пальм, хвощей. У позвоночных животных содержание двуокиси кремния в зольных веществах - 0,1-0,5%.

В виде кремнезема кремний содержится во всех растениях. Они его поглощают из почвы и из него строят прочную основу для своих клеток: твердость, эластичность и прочность стеблей растений зависят от содержания в них кремнезема. Кремний в виде кремнезема содержится в организме морских животных, пресноводных рыб, птиц и млекопитающих, в курином яйце.

2.6.3 Германий

Германий (лат. Germanium), Ge, химический элемент IV группы периодической системы, порядковый номер 32, атомная масса 72,59, твёрдое вещество серо-белого цвета с металлическим блеском. Природный германий представляет собой смесь пяти стабильных изотопов с массовыми числами 70, 72, 73, 74 и 76.

Общее содержание в земной коре - $7 \cdot 10^{-4}\%$ по массе, это больше, чем, например, сурьмы, серебра, висмута. Однако собственные минералы встречаются исключительно редко. Почти все они представляют собой сульфосоли: германит $\text{Cu}_2(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ge}, \text{Zn})_2(\text{S}, \text{As})_4$, аргиродит Ag_8GeS_6 , конфильдит $\text{Ag}_8(\text{Sn}, \text{Ce})\text{S}_6$ и другие. Основная масса элемента рассеяна в земной коре в большом числе горных пород и минералов: в сульфидных рудах цветных металлов, в железных рудах, в некоторых окисных минералах (хромите, магнетите, рутиле), в гранитах, диабазе и базальтах. Кроме того, он присутствует почти во всех силикатах, в некоторых месторождениях каменного угля и нефти.

2.6.3.1 Германий. Физические и химические свойства

Германий кристаллизуется в кубической структуре типа алмаза, параметр элементарной ячейки $a = 5,6575 \text{ \AA}$. Плотность элемента в твёрдом состоянии - $5,327 \text{ г/см}^3$ (25°C), в жидком - $5,557$ (1000°C), $t_{\text{пл}} 937,5^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}}$ около 2700°C . В химических соединениях обычно проявляет валентности 2 и 4, причём более стабильны соединения 4-валентного Ge. При комнатной температуре устойчив к действию воздуха, воды, растворам щелочей и разбавленных соляной и серной кислот, но легко растворяется в царской водке и в щелочном растворе перекиси водорода, медленно окисляется азотной кислотой. При нагревании на воздухе до $500\text{-}700^\circ\text{C}$ окисляется до окиси GeO и двуокиси GeO₂. Двуокись Ge - белый порошок с $t_{\text{пл}} 1116^\circ\text{C}$, растворимость в воде $4,3 \text{ г/л}$ (20°C). По химическим свойствам амфотерна, растворяется в щелочах и с трудом в минеральных кислотах.

При взаимодействии Ge с галогенами образуются соответствующие тетрагалогениды. Наиболее легко реакция протекает с фтором и хлором (уже при комнатной температуре), затем с бромом (слабое нагревание) и с йодом (при $700\text{-}800^\circ\text{C}$ в присутствии CO). Одно из наиболее важных соединений Ge - тетрахлорид GeCl₄ - бесцветная жидкость, $t_{\text{пл}} -49,5^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} 83,1^\circ\text{C}$, плотность $1,84 \text{ г/см}^3$ (20°C). Водой сильно гидролизуется с выделением осадка гидратированной двуокиси. Получается хлорированием металлического Ge или взаимодействием GeO₂ с концентрированной HCl. Известны также дигалогениды Ge общей формулы GeX₂, монохлорид GeCl, гексахлордигерман Ge₂Cl₆ и оксихлориды - (например, GeOCl₂).

Сера энергично взаимодействует с Ge при $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ с образованием дисульфида GeS₂ - белого твёрдого вещества, $t_{\text{пл}} 825^\circ\text{C}$. Описаны также моносульфид GeS и аналогичные соединения с селеном и теллуrom, которые являются полупроводниками. Водород незначительно реагирует с Ge при $1000\text{-}1100^\circ\text{C}$ с образованием гермина (GeH)_x - малоустойчивого и легко летучего соединения. Взаимодействием германидов с разбавленной соляной кислотой могут быть получены германоводороды ряда Ge_nH_{2n+2} вплоть до Ge₉H₂₀. Известен также гермилен состава GeH₂. С азотом Ge непосредственно не реагирует, однако существует нитрид Ge₃N₄, получающийся при действии аммиака на Ge при $700\text{-}800^\circ\text{C}$. С углеродом он не взаимодействует, но образует соединения со многими металлами - германиды.

Известны многочисленные комплексные соединения с органическими гидроксилсодержащими молекулами (многоатомными спиртами, многоосновными кислотами). Получены гетерополикислоты Ge. Так же, как и для других элементов IV группы, для него характерно образование металлоорганических соединений, примером которых служит тетраэтилгерман $(C_2H_5)_4Ge$.

2.6.4 Олово

Олово (лат. Stannum), Sn, химический элемент IV группы периодической системы, атомный номер 50, атомная масса 118,69, белый блестящий металл, тяжёлый, мягкий и пластичный. Элемент состоит из 10 изотопов с массовыми числами 112, 114-120, 122, 124, последний слабо радиоактивен, изотоп ^{120}Sn наиболее распространён (около 33%).

2.6.4.1 Олово. Распространение в природе

Олово - характерный элемент верхней части земной коры, его содержание в литосфере $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ по массе, в кислых изверженных породах $3 \cdot 10^{-4}\%$, а в более глубоких основных $1,5 \cdot 10^{-4}\%$, ещё меньше содержится в мантии. Его концентрирование связано как с магматическими процессами, так и с гидротермальными процессами, из 24 известных минералов олова - 23 образовались при высоких температурах и давлениях. В биосфере элемент мигрирует слабо, в морской воде его лишь $3 \cdot 10^{-7}\%$, известны водные растения с его повышенным содержанием. Однако общая тенденция геохимии олова в биосфере - рассеяние.

2.6.4.2 Олово. Физические и химические свойства

Олово имеет две полиморфные модификации. Кристаллическая решётка обычного β -Sn (белого) тетрагональная с периодами $a = 5,813 \text{ \AA}$, $c = 3,176 \text{ \AA}$, плотность $7,29 \text{ г/см}^3$. При температурах ниже $13,2^\circ\text{C}$ устойчиво α -Sn (серое) кубической структуры типа алмаза, плотность $5,85 \text{ г/см}^3$. Переход $\beta \rightarrow \alpha$ сопровождается превращением металла в порошок, $t_{пл} 231,9^\circ\text{C}$, $t_{кип} 2270^\circ\text{C}$.

В соответствии с конфигурацией внешних электронов атома $5s^2 5p^2$ - Sn имеет две степени окисления: +2 и +4, последняя более устойчива, соединения Sn (II) - сильные восстановители. Сухим и влажным воздухом при температуре до 100°C олово практически не окисляется: его предохраняет тонкая, прочная и плотная плёнка SnO_2 , также оно устойчиво по отношению к холодной и кипящей воде. Из разбавленных HCl и H_2SO_4 на холоду Sn медленно вытесняет

водород, образуя соответственно хлорид SnCl_2 и сульфат SnSO_4 . В горячей концентрированной H_2SO_4 при нагревании Sn растворяется, образуя $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ и SO_2 . Холодная (0°C) разбавленная азотная кислота действует на Sn по реакции: $4\text{Sn} + 10\text{HNO}_3 = 4\text{Sn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. При нагревании с концентрированной HNO_3 (плотность 1,2-1,42 г/см³) Sn окисляется с образованием осадка метаоловянной кислоты H_2SnO_3 , степень гидратации которой переменна: $3\text{H}_2\text{SnO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При нагревании Sn в концентрированных растворах щелочей выделяется водород и образуется гексагидростаннат: $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + 2\text{H}_2$.

Кислород воздуха пассивирует Sn, оставляя на его поверхности плёнку SnO_2 . Химически двуокись SnO_2 очень устойчива, а окись SnO быстро окисляется, её получают косвенным путём. SnO_2 проявляет преимущественно кислотные свойства, SnO - основные. С водородом Sn непосредственно не соединяется, гидрид SnH_4 образуется при взаимодействии Mg_2Sn и соляной кислоты. Это бесцветный ядовитый газ, $t_{\text{кип}} -52^\circ\text{C}$, он очень непрочен, при комнатной температуре разлагается на Sn и H_2 в течение нескольких суток, а выше 150°C - мгновенно.

С галогенами Sn даёт соединения состава SnX_2 и SnX_4 . Первые солеобразны и в растворах дают ионы Sn^{2+} , вторые (кроме SnF_4) гидролизуются водой, но растворимы в неполярных органических жидкостях. Взаимодействием Sn с сухим хлором ($\text{Sn} + 2\text{Cl}_2 = \text{SnCl}_4$) получают тетрахлорид SnCl_4 , это бесцветная жидкость, хорошо растворяющая серу, фосфор, йод.

Тетрагалогениды SnX_4 образуют комплексные соединения с H_2O , NH_3 , окислами азота, PCl_5 , спиртами, эфирами и многими органическими соединениями. С галогеноводородными кислотами галогениды Sn дают комплексные кислоты, устойчивые в растворах, например H_2SnCl_4 и H_2SnCl_6 . При разбавлении водой или нейтрализации растворы простых или комплексных хлоридов гидролизуются, давая белые осадки $\text{Sn}(\text{OH})_2$ или $\text{H}_2\text{SnO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. С серой даёт нерастворимые в воде и разбавленных кислотах сульфиды: коричневый SnS и золотисто-жёлтый SnS_2 .

2.6.4.3 Олово в организме

Токсичность самого олова и большинства его неорганических соединений невелика. Острых отравлений, вызываемых элементарным оловом, практически не встречается.

2.6.5 Свинец

Свинец (лат. Plumbum), Pb, химический элемент IV группы периодической системы, атомный номер 82, атомная масса 207,2, тяжёлый металл голубовато-серого цвета, очень пластичный, мягкий (режется ножом, царапается ногтем). Природный свинец состоит из 5 стабильных изотопов с массовыми числами 202 (следы), 204 (1,5%), 206 (23,6%), 207 (22,6%), 208 (52,3%). Последние три изотопа - конечные продукты радиоактивных превращений ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th . При ядерных реакциях образуются многочисленные радиоактивные изотопы.

2.6.5.1 Свинец. Распространение в природе

Содержание свинца в земной коре составляет $1,6 \cdot 10^{-3}\%$ по массе. Образование в земной коре около 80 минералов, содержащих свинец (главный из них галенит PbS), связано в основном с формированием гидротермальных месторождений. В зонах окисления полиметаллических руд образуются многочисленные (около 90) вторичные минералы: сульфаты (англезит PbSO_4), карбонаты (церуссит PbCO_3), фосфаты [пироморфит $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$].

В биосфере свинец в основном рассеивается, его мало в живом веществе ($5 \cdot 10^{-5}\%$), морской воде ($3 \cdot 10^{-9}\%$). Из природных вод он отчасти сорбируется глинами и осаждается сероводородом, поэтому накапливается в морских илах с сероводородным заражением и в образовавшихся из них чёрных глинах и сланцах.

Содержание свинца в земной коре составляет $1,6 \times 10^{-3} \%$; он в основном концентрируется в таких минералах как галенит, англезит, церуссит. Общие запасы свинца на Земле, оцениваемые в 100 млн. тонн, в основном представлены в виде сульфатов. Среднее содержание свинца в атмосфере $2 \times 10^{-9} — 5 \times 10^{-4}$ мкг/куб.м. В окружающую среду ежегодно из природных источников поступает с вулканическими выбросами, почвенной силикатной и метеоритной пылью, морскими солевыми аэрозолями и т.д. до 230 тысяч тонн. Глобальные выделения свинца из природных источников представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 - Глобальные выделения свинца из природных источников (в тысячах тонн в год)

Природный источник	Диапазон величин	Среднее значение
Переносимые ветром частицы почвы	0,30- 7,5	3,9
Аэрозоль морской соли	0,02- 2,8	1,4
Вулканы	0,54- 6,0	3,3
Лесные пожары	0,06- 3,8	1,9
Биогенные частицы континентальные	0,02- 2,5	1,3
Биогенные летучие вещества континентальные	0,01- 0,38	0,2
Биогенные морские источники	0,02- 0,45	0,24
Общая эмиссия	0,90- 23	12,0

Свинец широко используется в производстве кабелей, как компонент различных сплавов, для защитных экранов от гамма-излучения, при производстве электрических аккумуляторов, красок и пигментов, в химическом машиностроении, пиротехнике, полиграфии, сельском хозяйстве. Важно отметить, что почти 50% свинца не подлежит вторичному использованию. Еще один источник попадания свинца в организм человека - свинцовая посуда. Знатные древние римляне только с вином получали значительные дозы свинца, который попадал в организм при добавлении в вино сапы - виноградного сока сваренного в свинцовых котлах, что и приводило к хроническим отравлениям.

Выбросы свинца в окружающую среду в результате деятельности человека весьма значительны. Основными источниками загрязнения биосферы этим элементом являются: выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания (с ними поступает ежегодно до 260 тысяч тонн; в США более 90% антропогенного загрязнения свинцом приходится именно на этот источник), высокотемпературные технологические процессы (сжигание каменного угля поставляет в окружающую среду 27,5 - 35 тысяч тонн, а нефти и бензина почти 50% антропогенного выброса этого металла), добыча и переработка металла (в результате работы металлургических предприятий на поверхность Земли поступает около 90 тысяч тонн).

Концентрация свинца в природных водах обычно не превышает 10 мкг/л, что обусловлено его осаждением и комплексообразованием с органическими и неорганическими лигандами; интенсивность этих процессов во многом зависит от рН. Уровень общего содержания свинца в атмосферных осадках обычно колеблется от 1 до 50 мкг/л, но в районах интенсивной промышленности может достигать до 1000 мкг/л, приводя к серьезному загрязнению снежного покрова и почв.

Перенос свинца в окружающей среде и его распространение в объектах окружающей среды происходит главным образом через атмосферу. Некоторые виды планктона обладают способностью концентрировать свинец в 12000 раз. Интенсивно аккумулируют свинец хвойные деревья и мох. Аккумуляция свинца, изученная при анализе ледникового льда и снежного покрова в Гренландии, показала, что, наиболее свежие отложения льда, подвергшиеся исследованию, имели концентрацию свинца в 400 раз большую, чем естественный фон. Техногенная свинцовая нагрузка привела к тому, что резко повысилось содержание этого металла в объектах окружающей среды.

2.6.5.2 Свинец. Физические и химические свойства

Свинец кристаллизуется в гранцентрированной кубической решётке ($a = 4,9389\text{Å}$), аллотропических модификаций не имеет. Атомный радиус 1,75Å, ионные радиусы: Pb^{2+} 1,26Å, Pb^{4+} 0,76Å; плотность 11,34 г/см³ (20°C), $t_{\text{пл}}$ 327,4 °C, $t_{\text{кип}}$ 1725 °C. Конфигурация внешних электронных оболочек атома Pb $6s^2 6p^2$, в соответствии с чем он проявляет степени окисления +2 и +4. Свинец сравнительно малоактивен химически. Металлический блеск свежего разреза постепенно исчезает на воздухе вследствие образования тончайшей плёнки PbO, предохраняющей от дальнейшего окисления. С кислородом образует ряд окислов Pb_2O , PbO, PbO_2 , Pb_3O_4 и Pb_2O_3 . В отсутствие кислорода вода при комнатной температуре на свинец не действует, но он разлагает горячий водяной пар с образованием окиси и водорода. Соответствующие окислам PbO и PbO_2 гидроокиси Pb(OH)₂ и Pb(OH)₄ имеют амфотерный характер.

Соединение свинца с водородом - PbH_4 получается в небольших количествах при действии разбавленной соляной кислоты на Mg_2Pb . PbH_4 - бесцветный газ, который очень легко разлагается на Pb и H₂. При нагревании свинец соединяется с галогенами, образуя галогениды PbX_2 (X - галоген), все они малорастворимы в воде. Получены также галогениды PbX_4 : тетрафторид PbF_4 - бесцветные кристаллы и тетрахлорид PbCl_4 - жёлтая маслянистая жидкость. Оба соединения

легко разлагаются, выделяя F_2 или Cl_2 , гидролизуются водой. С азотом он не реагирует, азид - $Pb(N_3)_2$ получают взаимодействием растворов азидата натрия NaN_3 и солей $Pb(II)$ - это бесцветные игольчатые кристаллы, труднорастворимые в воде, при ударе или нагревании разлагается на Pb и N_2 со взрывом. Сера действует на него при нагревании с образованием сульфида PbS - чёрного аморфного порошка, сульфид может быть получен также при пропускании сероводорода в растворы солей $Pb(II)$, в природе встречается в виде свинцового блеска - галенита.

Концентрированные H_2SO_4 и HCl при нагревании действуют на Pb , причём получают растворимые комплексные соединения состава $Pb(HSO_4)_2$ и $H_2[PbCl_4]$. Азотная, уксусная, а также некоторые органические кислоты (например, лимонная) растворяют свинец с образованием солей $Pb(II)$. По растворимости в воде соли делятся на растворимые (ацетат, нитрат и хлорат свинца), малорастворимые (хлорид и фторид) и нерастворимые (сульфат, карбонат, хромат, фосфат, молибдат и сульфид). Соли $Pb(IV)$ могут быть получены электролизом сильно подкисленных H_2SO_4 растворов солей $Pb(II)$, важнейшие из солей $Pb(IV)$ - сульфат $Pb(SO_4)_2$ и ацетат $Pb(C_2H_3O_2)_4$.

Соли $Pb(IV)$ склонны присоединять избыточные отрицательные ионы с образованием комплексных анионов, например плюмбатов $(PbO_3)^{2-}$ и $(PbO_4)^{4-}$, хлороплюмбатов $(PbCl_6)^{2-}$, гидроксоплюмбатов $[Pb(OH)_6]^{2-}$. Концентрированные растворы едких щелочей при нагревании реагируют с Pb с выделением водорода и гидроксоплюмбитов типа $X_2[Pb(OH)_4]$.

2.6.5.4 Свинец в организме

Растения поглощают свинец из почвы, воды и атмосферных выпадений. Повышенное содержание свинца в почве ведет к уменьшению числа основных представителей почвенного микробиоценоза. Устойчивыми к токсическому действию соединений свинца являются некоторые почвенные грибы, а наоборот, чувствительными - актиномицеты и азотфиксирующие бактерии. Последних можно использовать в качестве биоиндикаторов степени загрязнения почв соединениями свинца.

Показано, что содержание в почве свинца в концентрации 500-2500 мг/кг приводит к снижению урожайности редиса на 50, салата до 68, а репчатого лука до 74%. Меньше всего свинца накапливают бобовые - до 0,5 мг/кг сухого вещества, больше всего - в листьях репы и кабачках - до 16,2 и 22,4 мг/кг, соответственно. Вместе с тем,

следует отметить, что поскольку неорганические соединения свинца в почве образуют нерастворимые соли и комплексы с различными анионами, то они обычно через корневую систему в наземные растения не попадают.

Проявление токсического действия соединений свинца отмечено у гидробионтов в дозах 0,1-0,4 мг/кг. Хлорид свинца в концентрации 0,01 мг/л в воде убивает дафний через сутки, в то время как нитрат свинца оказывает тот же эффект при значительно большей концентрации - 5 мг/л. Наиболее токсичными являются органические соединения - тетраэтил- и тетраметилсвинец.

Некоторые виды рыб (радужная форель, минога, трехиглая колюшка) могут служить удобным индикатором загрязненности свинцом водной среды, так как реакция избегания проявляется у данных видов рыб уже при минимальных концентрациях этого поллютанта. Икринки и головастики испытанных видов амфибий также высоко чувствительны к токсическому действию соединений свинца, а взрослые особи тех же видов реагируют биохимическими изменениями (повышение уровня экскреции аминокислоты) при содержании свинца в пище при дозах выше 10 мг/кг.

Среди теплокровных наиболее чувствительны к отравлению соединениями свинца лошади и собаки, резистентны крысы, мыши и птицы. У последних (утки и гуси) токсические эффекты свинца отмечаются лишь при высоком его содержании в пище - 100 мг/кг и более. Несмотря на то, что все соединения свинца действуют в общем сходно, их располагают по убывающей токсичности следующим образом: нитрат > хлорид > оксид > карбонат > ортофосфат.

Эксперименты на крысах и мышях дали убедительные доказательства канцерогенности свинца и его неорганических соединений. В культурах клеток лейкоцитов мышей свинец вызывал хромосомные аберрации. Сведений о тератогенности этого металла не получено.

2.7 Главная подгруппа пятой группы

К главной подгруппе пятой группы периодической системы относят азот, фосфор, мышьяк, сурьму и висмут. Они все имеют по пять электронов на внешнем электронном слое атома и характеризуются в целом как неметаллы. Благодаря наличию пяти наружных электронов, высшая положительная окисленность элементов этой подгруппы равна +5, а отрицательная -3.

В таблице 2.6 приведены электронные конфигурации атомов элементов в той же последовательности, в которой они рассмотрены ниже. Конфигурации побочной подгруппы приведены в этой же таблице, чтобы показать сходство и различие электронных оболочек подгрупп. Рядом с обозначением атома приведен его атомный номер. В следующих столбцах - заполнение уровней и подуровней электронных оболочек.

Таблица 2.6 - Электронные конфигурации атомов элементов пятой группы

Атом	1 s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d 6f	7 s
Пятая группа, главная подгруппа							
N 7	2	2 3					
P 15	2	2 6	2 3				
As 33	2	2 6	2 6 10	2 3			
Sb 51	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 3		
Bi 83	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 3	
Пятая группа, побочная подгруппа							
V 23	2	2 6	2 6 3	2			
Nb 41	2	2 6	2 6 10	2 6 4	1		
Ta 73	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 3	2	

2.7.1 Азот

Азот (от греч. *ázōos* - безжизненный, лат. *Nitrogenium*), N, химический элемент V группы периодической системы, атомный номер 7, атомная масса 14,0067, бесцветный газ, не имеющий запаха и вкуса.

2.7.1.1 Азот. Распространённость в природе

Азот - один из самых распространённых элементов на Земле, причём основная его масса (около $4 \cdot 10^{15}$ т) сосредоточена в свободном состоянии в атмосфере. В воздухе свободный азот (в виде молекул N₂) составляет 78,09% по объёму (или 75,6% по массе), не считая незначительных примесей его в виде аммиака и окислов. Среднее содержание в литосфере $1,9 \cdot 10^{-3}$ % по массе. Природные соединения - хлористый аммоний NH₄Cl и различные нитраты. Крупные скопления селитры характерны для сухого пустынного климата (Чили, Средняя Азия). Небольшие количества связанного

азота находятся в каменном угле (1-2,5%) и нефти (0,02-1,5%), а также в водах рек, морей и океанов. Он также накапливается в почвах (0,1%) и в живых организмах (0,3%).

Азот - необходимый для жизнедеятельности элемент. В белке животных и человека содержится 16 - 17% N. В организмах плотоядных животных белок образуется за счёт потребляемых белковых веществ, имеющих в организмах травоядных животных и в растениях. Растения синтезируют белок, усваивая содержащиеся в почве азотистые вещества, главным образом неорганические. Значительные количества N поступают в почву благодаря азотфиксирующим микроорганизмам, способным переводить свободный азот воздуха в соединения азота.

В природе осуществляется круговорот азота, рисунок 2.6. главную роль в котором играют микроорганизмы – нитрофицирующие, денитрофицирующие, азотфиксирующие и другие. Азот входит в состав очень многих важнейших органических соединений (амины, аминокислоты, нитросоединения и другие).

Однако в результате извлечения из почвы растениями огромного количества связанного азота (особенно при интенсивном земледелии) почвы оказываются обеднёнными им. Дефицит азота характерен как для земледелия почти всех стран, так же и в животноводстве - «белковое голодание». На почвах, бедных доступным азотом растения плохо развиваются.

Хозяйственная деятельность человека оказывает влияние на круговорот азота. Так, сжигание топлива обогащает атмосферу, а заводы, производящие удобрения, связывают его из воздуха. Транспортировка удобрений и продуктов сельского хозяйства перераспределяет этот элемент на поверхности земли.

Азот - четвёртый по распространённости элемент Солнечной системы (после водорода, гелия и кислорода). Природный азот состоит из двух стабильных изотопов: ^{14}N (99,635%) и ^{15}N (0,365%). Из искусственных радиоактивных изотопов азота наибольший период полураспада имеет ^{13}N ($T_{1/2} = 10,08$ мин), остальные весьма короткоживущие. В верхних слоях атмосферы, под действием нейтронов космического излучения, ^{14}N превращается в радиоактивный изотоп углерода ^{14}C . Этот процесс используют и в ядерных реакциях для получения ^{14}C .



Выделены основные этапы и приведены оценки количества азота, участвующего в основных потоках. Числа в скобках - тераграммы ($Tg = 10^6$ т) в год (по Ю. Одуму, 1986)

Рисунок 2.6 - Схема круговорота азота

Внешняя электронная оболочка атома состоит из 5 электронов (одной неподелённой пары и трёх неспаренных - конфигурация $2s^2 2p^3$). Чаще всего N в соединениях 3-валентен за счёт неспаренных электронов (как в аммиаке NH_3). Наличие неподелённой пары электронов может приводить к образованию ещё одной ковалентной связи, и он становится 4-валентным (как в ионе аммония NH_4^+). Степени его окисления меняются от +5 (в N_2O_5) до -3 (в NH_3). В обычных условиях в свободном состоянии он образует молекулу N_2 , где атомы N связаны тремя ковалентными связями. Молекула N_2 очень устойчива: энергия диссоциации её на атомы составляет 942,9 кДж/моль (225,2 ккал/моль), поэтому даже при t около $3300^\circ C$ степень диссоциации составляет лишь около 0,1%.

2.7.1.3 Азот. Физические и химические свойства

Азот немного легче воздуха, плотность $1,2506 \text{ кг/м}^3$ (при 0°C и 101325 н/м^2 или 760 мм рт. ст.), $t_{\text{пл}} -209,86^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} -195,8^\circ\text{C}$. В воде он менее растворим, чем кислород, при 0°C в $1 \text{ м}^3 \text{ H}_2\text{O}$ растворяется $23,3$ г азота, лучше, чем в воде, он растворим в некоторых углеводородах.

Только с такими активными металлами, как литий, кальций, магний, N_2 взаимодействует при нагревании до сравнительно невысоких температур. С большинством других элементов реагирует при высокой температуре и в присутствии катализаторов. Хорошо изучены его соединения с кислородом N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 и N_2O_5 . Из них при непосредственном взаимодействии элементов (4000°C) образуется окись NO , которая при охлаждении легко окисляется далее до двуокиси NO_2 . В воздухе окислы N образуются при атмосферных разрядах. Их можно получить также действием на смесь азота с кислородом ионизирующих излучений.

При растворении в воде азотистого N_2O_3 и азотного N_2O_5 ангидридов соответственно получают азотистая кислота HNO_2 и азотная кислота HNO_3 , образующие соли - нитриты и нитраты. С водородом он соединяется только при высокой температуре и в присутствии катализаторов, при этом образуется аммиак NH_3 . С галогенами N_2 непосредственно не взаимодействует, как правило, галогениды - малостойкие соединения (за исключением NF_3), более устойчивы оксигалогениды азота - NOF , NOCl , NOBr , NO_2F и NO_2Cl . С серой также не происходит непосредственного соединения, азотистая сера N_4S_4 получается в результате реакции жидкой серы с аммиаком. При взаимодействии раскалённого кокса с азотом образуется циан (CN). Нагреванием с ацетиленом C_2H_2 до 1500°C может быть получен цианистый водород HCN . Взаимодействие с металлами при высоких температурах приводит к образованию нитридов (например, Mg_3N_2).

При действии на обычный азот электрических разрядов [давление $130 - 270 \text{ н/м}^2$ ($1 - 2 \text{ мм рт ст}$)] или при разложении нитридов B , Ti , Mg и Ca , а также при электрических разрядах в воздухе может образоваться активный азот, представляющий собой смесь молекул и атомов, обладающих повышенным запасом энергии. В отличие от молекулярного, активный азот весьма энергично взаимодействует с кислородом, водородом, парами серы, фосфором и некоторыми металлами.

2.7.2 Фосфор

Фосфор (лат. Phosphorus), P, химический элемент V группы периодической системы, атомный номер 15, атомная масса 30,97376, неметалл. Природный фосфор состоит из одного стабильного изотопа ^{31}P , получено шесть искусственных радиоактивных изотопов: ^{28}P ($T_{1/2} = 6,27$ сек), ^{29}P ($T_{1/2} = 4,45$ сек), ^{30}P ($T_{1/2} = 2,55$ мин), ^{31}P ($T_{1/2} = 14,22$ сут), ^{32}P ($T_{1/2} = 25$ сут), ^{33}P ($T_{1/2} = 12,5$ сек). Наибольшее значение имеет ^{32}P , обладающий значительной энергией β -излучения и применяемый в химических и биохимических исследованиях в качестве меченого атома.

2.7.2.1 Фосфор. Распространение в природе

Среднее содержание фосфора в земной коре (кларк) – $9,3 \times 10^{-2}\%$ по массе, в средних горных породах $1,6 \times 10^{-1}$, в основных породах $1,4 \times 10^{-1}$, меньше в гранитах и других кислых изверженных породах – 7×10^{-2} и ещё меньше в ультраосновных породах (мантии) – $1,7 \times 10^{-2}\%$, в осадочных горных породах от $1,7 \times 10^{-2}$ (песчаники) до $4 \times 10^{-2}\%$ (карбонатные породы). Фосфор принимает участие в магматических процессах и энергично мигрирует в биосфере. С обоими процессами связаны его крупные накопления, образующие промышленные месторождения апатитов и фосфоритов – это исключительно важный биогенный элемент, он накапливается многими организмами. С биогенной миграцией связаны процессы концентрации фосфора в земной коре. Из вод он легко осаждается в виде нерастворимых минералов или захватывается живым веществом. Поэтому в морской воде лишь $7 \times 10^{-6}\%$ элемента. Известно около 180 его минералов, в основном – это различные фосфаты, из которых наиболее распространены фосфаты кальция.

2.7.2.2 Фосфор. Физические свойства

Элементарный фосфор существует в виде нескольких аллотропических модификаций, главная из которых – белая, красная и чёрная. Белый фосфор – воскообразное, прозрачное вещество с характерным запахом, образуется при конденсации паров элемента. В присутствии примесей – следов красного фосфора, мышьяка, железа и тому подобных веществ – окрашен в жёлтый цвет, поэтому товарный белый фосфор называется жёлтым. Существуют две формы белого фосфора: а- и в-форма. а-модификация представляет собой кристаллы кубической системы ($a = 18,5\text{Å}$), плотность $1,828 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} 44,1 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} 280,5 \text{ }^\circ\text{C}$. а-форма белого фосфора хорошо растворяется в сероуглероде, хуже – в жидком аммиаке, бензоле, четырёххлористом

углероде и других. При $-76,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении $0,1\text{ Мн/м}^2$ (1 кгс/см^2) а-форма переходит в низкотемпературную b-форму (плотность $1,88\text{ г/см}^3$). С повышением давления до 1200 Мн/м^2 (12 тыс. кгс/см^2) переход происходит при $64,5^{\circ}\text{C}$. b-форма – кристаллы с двойным лучепреломлением, их структура окончательно не установлена.

Белый фосфор ядовит, на воздухе при температуре около $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ самовоспламеняется, поэтому его следует хранить под водой (растворимость в воде при 25°C $3,3 \times 10^{-4}\%$). Нагреванием белого фосфора без доступа воздуха при $250\text{--}300^{\circ}\text{C}$ в течение нескольких часов получают красный фосфор. Переход экзотермичен, ускоряется ультрафиолетовыми лучами, а также примесями (иод, натрий, селен). Обычный красный фосфор практически полностью аморфен, имеет цвет от тёмно-коричневого до фиолетового. При длительном нагревании, необратимо может переходить в одну из кристаллических форм (триклинную, кубическую или другую) с различными свойствами: плотностью от $2,0$ до $2,4\text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}}$ от 585 до 610°C при давлении в несколько десятков атмосфер, температурой возгонки от 416 до $423\text{ }^{\circ}\text{C}$. Красный фосфор на воздухе не самовоспламеняется, вплоть до температуры $240\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$, но самовоспламеняется при трении или ударе, нерастворим в воде, а также в бензоле, сероуглероде, растворим в трибромиде фосфора. При температуре возгонки красный фосфор превращается в пар, при охлаждении которого образуются в основном белый фосфор.

При нагревании белого фосфора до $200\text{--}220^{\circ}\text{C}$ под давлением $(1,2\text{--}1,7) \times 10^3\text{ Мн/м}^2$ [$(12\text{--}17) \times 10^3\text{ кгс/см}^2$] образуется чёрный фосфор. Это превращение можно осуществить без давления, но в присутствии ртути и небольшого количества кристаллов чёрного фосфора (затравки) при $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 8 суток. Чёрный фосфор представляет собой кристаллы ромбической структуры ($a = 3,31\text{ \AA}$, $b = 4,38\text{ \AA}$, $c = 10,50\text{ \AA}$), решётка построена из волокнистых слоев с характерным для фосфора пирамидальным расположением атомов, плотность $2,69\text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}}$ около $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ под давлением $1,8 \times 10^3\text{ Мн/м}^2$ ($18 \times 10^3\text{ кгс/см}^2$). По внешнему виду чёрный фосфор похож на графит, полупроводник. При нагревании до $560\text{--}580\text{ }^{\circ}\text{C}$ под давлением собственных паров превращается в красный. Чёрный фосфор малоактивен, с трудом воспламеняется при поджигании, поэтому его можно безопасно подвергать механической обработке на воздухе.

Его атомный радиус $1,34\text{ \AA}$, ионные радиусы: P^{5+} $0,35\text{ \AA}$, P^{3+} $0,44\text{ \AA}$, P^{3-} $1,86\text{ \AA}$. Атомы фосфора объединяются в двухатомные (P_2), четырёхатомные (P_4) и полимерные молекулы. Наиболее стабильны при нормальных условиях полимерные молекулы, содержащие

длинные цепи связанных между собой P_4 – тетраэдров. В жидком, твёрдом виде (белый) и в парах ниже $800\text{ }^\circ\text{C}$ он состоит из молекул P_4 . При температурах выше $800\text{ }^\circ\text{C}$ молекулы P_4 диссоциируют на P_2 , которые, в свою очередь, распадаются на атомы при температуре свыше $2000\text{ }^\circ\text{C}$. Только белый фосфор состоит из молекул P_4 , все остальные модификации – полимеры.

2.7.2.3 Фосфор. Химические свойства

Конфигурация внешних электронов атома - $3s^23p^3$, в соединениях наиболее характерны степени окисления $+5$, $+3$, и -3 . Подобно азоту, фосфор в соединениях главным образом ковалентен. Ионных соединений, подобных фосфидам Na_3P , Ca_3P_2 , очень мало. В отличие от азота, он обладает свободными $3d$ -орбиталями с довольно низкими энергиями, что приводит к возможности увеличения координационного числа и образованию донорно-акцепторных связей.

Фосфор химически активен, наибольшей активностью обладает белый, красный и чёрный фосфор в химических реакциях гораздо пассивнее. Окисление белого фосфора происходит по механизму цепных реакций. Окисление фосфора обычно сопровождается хемилюминесценцией. При его горении в избытке кислорода образуется пятиокись P_4O_{10} (или P_2O_5), при недостатке – в основном трёхокись P_4O_6 (или P_2O_3). Спектроскопически доказано существование в парах P_4O_7 , P_4O_8 , P_2O_6 , PO .

Фосфор непосредственно соединяется со всеми галогенами с выделением большого количества тепла и образованием тригалогенидов (PX_3 , где X – галоген), пентагалогенидов (PX_5) и оксигалогенидов (например, POX_3). При сплавлении с серой ниже $100\text{ }^\circ\text{C}$ образуются твёрдые растворы на основе фосфора и серы, а выше $100\text{ }^\circ\text{C}$ происходит экзотермическая реакция образования кристаллических сульфидов P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_7 , P_4S_{10} , из которых только P_4S_5 при нагревании выше $200\text{ }^\circ\text{C}$ разлагается на P_4S_3 и P_4S_7 , а остальные плавятся без разложения. Известны окисульфиды фосфора: $P_2O_3S_2$, $P_2O_3S_3$, $P_4O_4S_3$, $P_6O_{10}S_5$ и $P_4O_4S_3$. Фосфор по сравнению с азотом менее способен к образованию соединений с водородом.

При температурах выше $2000\text{ }^\circ\text{C}$ он реагирует с углеродом с образованием карбида PC_3 – вещества, не растворяющегося в обычных растворителях и не взаимодействующего ни с кислотами, ни со щелочами. При нагревании с металлами - образует фосфиды. Фосфор образует многочисленные фосфорорганические соединения.

2.7.2.4 Фосфор в организме

Фосфор – один из важнейших биогенных элементов, необходимый для жизнедеятельности всех организмов. Присутствует в живых клетках в виде орто- и пиррофосфорной кислот и их производных, а также входит в состав нуклеотидов, нуклеиновых кислот, фосфопротеидов, фосфолипидов, фосфорных эфиров углеводов, многих коферментов и других органических соединений. Благодаря особенностям химического строения атомы фосфора, подобно атомам серы, способны к образованию богатых энергией связей в макроэргических соединениях, аденозинтрифосфорной кислоте (АТФ), креатин фосфате и других. В процессе биологической эволюции именно фосфорные соединения стали основными, универсальными хранителями генетической информации и переносчиками энергии во всех живых системах.

Другая важная роль соединений фосфора в организме заключается в том, что ферментативное присоединение фосфорильного остатка (рисунок 2.7) к различным органическим соединениям (фосфорилирование) служит как бы «пропуском» для их участия в обмене веществ, и, наоборот, отщепление фосфорильного остатка (дефосфорилирование) исключает эти соединения из активного обмена. Ферменты обмена фосфора – киназы, фосфорилазы и фосфатазы. Главную роль в превращениях соединений элемента в организме животных и человека играет печень. Обмен фосфорных соединений регулируется гормонами и витамином D.

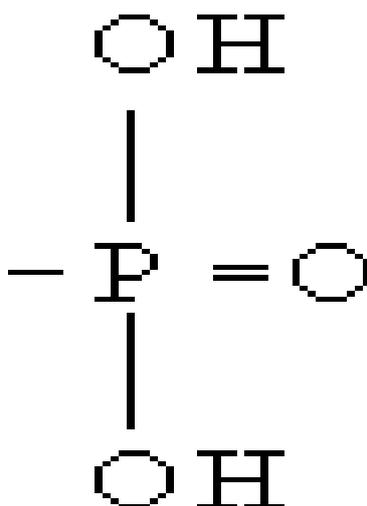


Рисунок 2.7 - Фосфорильный остаток

Содержание фосфора (в мг на 100 г сухого вещества) в тканях растений – 230–350, морских животных – 400–1800, наземных – 1700–4400, у бактерий – около 3000, в организме человека особенно много фосфора в костной ткани (несколько более 5000), в тканях мозга (около 4000) и в мышцах (220–270). Суточная потребность человека в - 1–1,2 г (у детей она выше, чем у взрослых). Из продуктов питания наиболее богаты фосфором сыр, мясо, яйца, зерно бобовых культур (горох, фасоль). Его баланс в организме зависит от общего состояния обмена веществ. Нарушение фосфорного обмена приводит к глубоким биохимическим изменениям, в первую очередь в энергетическом обмене.

При недостатке фосфора в организме у животных и человека развиваются остеопороз и другие заболевания костей, у растений – фосфорное голодание. Источником фосфора в живой природе служат его неорганические соединения, содержащиеся в почве и растворённые в воде. Из почвы он извлекается растениями в виде растворимых фосфатов. Животные обычно получают достаточное количество с пищей. После гибели организмов фосфор вновь поступает в почву и донные отложения, участвуя в круговороте веществ. Важная роль фосфора в регуляции обменных процессов обуславливает высокую чувствительность многих ферментных систем живых клеток к действию фосфорорганических соединений. Это обстоятельство используют в медицине при разработке лечебных препаратов, в сельском хозяйстве при производстве фосфорных удобрений, а также при создании эффективных инсектицидов. Многие его соединения чрезвычайно токсичны и некоторые из фосфорорганических соединений могут быть причислены к боевым отравляющим веществам (зарин, зоман, табун).

Радиоактивный изотоп - ^{32}P широко используют в биологии и медицине как индикатор при исследовании всех видов обмена веществ и энергии в живых организмах. Белый фосфор и его соединения высокотоксичны.

2.7.3 Мышьяк

Мышьяк (лат. Arsenicum), As, химический элемент V группы периодической системы, атомный номер 33, атомная масса 74,9216, кристаллы серо-стального цвета. Элемент состоит из одного устойчивого изотопа ^{75}As .

2.7.3.1 Мышьяк. Распространение в природе

Среднее содержание мышьяка в земной коре (кларк) $1,7 \cdot 10^{-4}\%$ (по массе), в таких количествах он присутствует в большинстве изверженных пород. Так как его соединения летучи при высоких температурах, элемент не накапливается при магматических процессах, он концентрируется, осаждаясь из горячих глубинных вод (вместе с S, Se, Sb, Fe, Co, Ni, Cu и другими элементами). При извержении вулканов он в виде своих летучих соединений попадает в атмосферу. Так как As многовалентен, на его миграцию оказывает большое влияние окислительно-восстановительная среда. В окислительных условиях земной поверхности образуются арсенаты (As^{5+}) и арсениты (As^{3+}). Это редкие минералы, встречающиеся только на участках месторождений мышьяка. Ещё реже он встречается в самородном виде или минерала As^{2+} . Из многочисленных минералов (около 180) основное промышленное значение имеет лишь арсенопирит FeAsS .

Малые количества мышьяка необходимы для жизни. Однако в районах месторождения и деятельности молодых вулканов почвы местами содержат до 1% As, с этим связаны болезни скота, гибель растительности. Накопление мышьяка, особенно характерно для ландшафтов степей и пустынь, в почвах которых он малоподвижен. Во влажном климате As легко вымывается из почв.

В живом веществе в среднем $3 \cdot 10^{-5}\%$ As, в реках $3 \cdot 10^{-7}\%$, приносимый реками в океан, сравнительно быстро осаждается. В морской воде лишь $1 \cdot 10^{-7}\%$ As, но зато в глинах и сланцах $6,6 \cdot 10^{-4}\%$. Осадочные железные руды, железомарганцевые конкреции часто обогащены мышьяком.

Металлоид (полуметалл) мышьяк является повсеместно распространенным элементом. Его содержание в земной коре (кроме геохимических зон) составляет 1×10^{-4} до $1 \times 10^{-3} \%$. В воздухе неиндустриальных районов As присутствует в концентрациях 0,000500,02 мкг/куб.м. В грунтовых водах фоновый уровень мышьяка широко варьирует (0,10200 мг/л), что обусловлено его содержанием в водопроницающих геологических слоях. В районах, где имеются залежи мышьяк-содержащих руд, As присутствует и в природных водах, при этом из почвы в воду поступает до 5010% общего количества мышьяка. В поверхностных водах среднее содержание этого элемента 0 0,01 мг/л, а в океанических $0,177 \times 10^{-8}$ - $0,6 \times 10^{-6} \%$. В естественных условиях; мышьяк в виде разнообразных соединений поступает в окружающую среду, главным образом, при извержении вулканов и эрозии почв, а также из биогенных морских источников

(таблица 2.7). Так например, содержание мышьяка в термальных водах кальдеры Мачехи (остров Итуруп) составляет 60 мг/л, источников японского о-ва Тамагава -10 мг/л.

Таблица 2.7 - Глобальные выделения мышьяка из природных источников (в тысячах тонн в год)

Природный источник	Диапазон величин	Среднее значение
Переносимые ветром частицы почвы	0,30—5,0	2,6
Аэрозоль морской соли	0,19—3,1	1,7
Вулканы	0,15—7,5	3,8
Лесные пожары	0-0,38	0,19
Биогенные континентальные частицы	0,20—0,5	0,26
Биогенные летучие вещества континентальные	0,3-2,5	1,3
Биогенные морские источники	0,16—4,5	2,3
Общая эмиссия	0,86-23,0	12

В природе мышьяк обычно существует в виде арсенидов меди, никеля и железа, а также оксидов и сульфидов. В водной среде присутствует обычно в форме арсенидов и арсенатов. Разнообразные соединения мышьяка находят широкое применение в сельском и лесном хозяйстве как пестициды и гербициды, применяются в медицине и ветеринарии, стекольной, керамической, текстильной и кожевенной промышленности, электронике, электротехнике, оптике, при производстве красителей, зеркал и в других областях. Ежегодно в мире промышленно производится более 60000 тонн соединений As.

Антропогенные источники поступления мышьяка в окружающую среду — добыча и переработка мышьяксодержащих руд, пиррометаллургия, сжигание природных видов топлива — каменного угля, сланцев, нефти, торфа, а также производство и использование суперфосфатов, содержащих мышьяк ядохимикатов, препаратов и антисептиков.

2.7.3.2 Мышьяк. Физические и химические свойства

Мышьяк имеет несколько аллотропических модификаций. При обычных условиях наиболее устойчив так называемый металлический, или серый, мышьяк (α -As) - серо-стальная хрупкая кристаллическая масса, в свежем изломе имеет металлический блеск, на воздухе быстро тускнеет, так как покрывается тонкой плёнкой As_2O_3 . Кристаллическая решётка - ромбоэдрическая ($a = 4,123 \text{ \AA}$, угол $\alpha = 54^\circ 10'$, $x = 0,226$), слоистая. Плотность $5,72 \text{ г/см}^3$ (при 20°C). При атмосферном давлении он возгоняется при 615°C не плавясь, так как тройная точка α -As лежит при 816°C и давлении 36 ат. Пар состоит до 800°C из молекул As_4 , выше 1700°C - только из As_2 . При конденсации пара на поверхности, охлаждаемой жидким воздухом, образуется жёлтый мышьяк - прозрачные, мягкие как воск кристаллы, плотностью $1,97 \text{ г/см}^3$, похожие по свойствам на белый фосфор. При действии света или при слабом нагревании он переходит в серый мышьяк. Известны также стекловидно-аморфные модификации: чёрный и бурый мышьяк, которые при нагревании выше 270°C превращаются в серый.

Конфигурация внешних электронов атома $3d^{10}4s^24p^3$. В соединениях мышьяк имеет степени окисления + 5, + 3 и - 3. Серый мышьяк значительно менее активен химически, чем фосфор. При нагревании на воздухе выше 400°C он горит, образуя As_2O_3 . С галогенами соединяется непосредственно, при обычных условиях AsF_5 - газ, AsF_3 , $AsCl_3$, $AsBr_3$ - бесцветные легко летучие жидкости, AsI_3 и As_2I_4 - красные кристаллы. При нагревании мышьяка с серой получены сульфиды: оранжево-красный As_4S_4 и лимонно-жёлтый As_2S_3 . Бледно-жёлтый сульфид As_2S_5 осаждается при пропускании H_2S в охлаждаемый льдом раствор мышьяковой кислоты (или её солей) в дымящей соляной кислоте: $2H_3AsO_4 + 5H_2S = As_2S_5 + 8H_2O$, около 500°C он разлагается на As_2S_3 и серу. Все сульфиды этого элемента нерастворимы в воде и разбавленных кислотах. Сильные окислители (смеси $HNO_3 + HCl$, $HCl + KClO_3$) переводят их в смесь H_3AsO_4 и H_2SO_4 . Сульфид As_2S_3 легко растворяется в сульфидах и полисульфидах аммония и щелочных металлов, образуя соли кислот - тиомышьяковистой H_3AsS_3 и тиомышьяковой H_3AsS_4 .

С кислородом мышьяк даёт окислы: оксид - (III) As_2O_3 - мышьяковистый ангидрид и оксид - (V) As_2O_5 - мышьяковый ангидрид. Первый из них образуется при действии кислорода на мышьяк или его сульфиды, например $2As_2S_3 + 9O_2 = 2As_2O_3 + 6SO_2$. Пары As_2O_3 конденсируются в бесцветную стекловидную массу,

которая с течением времени становится непрозрачной вследствие образования мелких кристаллов кубической сингонии, плотность 3,865 г/см³. Плотность пара отвечает формуле As₄O₆: выше 1800°C пар состоит из As₂O₃. В 100 г воды растворяется 2,1 г As₂O₃ (при 25°C). Оксид - (III) - соединение амфотерное, с преобладанием кислотных свойств. Известны соли (арсениты), отвечающие кислотам ортомышьяковистой H₃AsO₃ и метамышьяковистой HAsO₂, сами же кислоты не получены. В воде растворимы только арсениты щелочных металлов и аммония. As₂O₃ и арсениты обычно бывают восстановителями (например, As₂O₃ + 2I₂ + 5H₂O = 4HI + 2H₃AsO₄), но могут быть и окислителями (например, As₂O₃ + 3C = 2As + 3CO).

Чистый мышьяк не ядовит, но все его соединения, растворимые в воде или могущие перейти в раствор под действием желудочного сока, чрезвычайно ядовиты, особенно опасен мышьяковистый водород. Из применяемых на производстве его соединений наиболее токсичен мышьяковистый ангидрид. Примесь мышьяка содержат почти все сульфидные руды цветных металлов, а также железный (серный) колчедан. Поэтому при их окислительном обжиге, наряду с сернистым ангидридом SO₂, всегда образуется As₂O₃, большая часть его конденсируется в дымовых каналах, но при отсутствии или малой эффективности очистных сооружений отходящие газы рудообжигательных печей увлекают заметные количества As₂O₃. Мышьяк в чистом виде хотя и не ядовит, но при хранении на воздухе всегда покрывается налётом ядовитого As₂O₃. При отсутствии должной вентиляции крайне опасно травление металлов (железа, цинка) техническими серной или соляной кислотами, содержащими примесь мышьяка, так как при этом образуется мышьяковистый водород.

2.7.3.3 Мышьяк в организме

В качестве микроэлемента мышьяк повсеместно распространён в живой природе. Среднее его содержание в почвах 4·10⁻⁴%, в золе растений - 3·10⁻⁵%. Содержание мышьяка в морских организмах выше, чем в наземных (в рыбах 0,6-4,7 мг в 1 кг сырого вещества, накапливается в печени). Среднее содержание в теле человека 0,08-0,2 мг/кг. В крови концентрируется в эритроцитах, где он связывается с молекулой гемоглобина (причём в глобиновой фракции содержится его вдвое больше, чем в геме). Наибольшее количество его (на 1 г ткани) обнаруживается в почках и печени. Много мышьяка содержится в лёгких и селезёнке, коже и волосах, сравнительно мало -

в спинномозговой жидкости, головном мозге (главным образом гипофизе), половых железах.

В тканях он находится в основной белковой фракции, значительно меньше - в кислоторастворимой и лишь незначительная часть его обнаруживается в липидной фракции. Мышьяк участвует в окислительно-восстановительных реакциях: окислительном распаде сложных углеводов, брожении, гликолизе и других процессах.

Метаболизм мышьяка чрезвычайно сложен и существенно различен для органических и неорганических его соединений. Некоторые виды бактерий и грибов способны трансформировать арсениты в арсенаты и наоборот, а неорганические соединения мышьяка способны в анаэробных условиях подвергаться биометилированию и инкорпорироваться в липиды клеточных мембран. Ряд тропических водорослей таким образом обезвреживают мышьяк, в то время как для сходных водорослей из не тропических водоемов характерно токсическое действие. Последнее обусловлено высоким содержанием фосфатов в таких водах и вследствие этого неспособности связывания с фосфолипидами, что приводит к накоплению продуктов метаболизма мышьяка в клеточных белках и гибели. Абсорбция, трансплацентарный транспорт, распределение в организме, элиминация и биотрансформация мышьяка во многом видоспецифичны, зависят от путей поступления и химической структуры As-соединений. Необходимо отметить, что во многих живых организмах происходит конверсия пентавалентного As в более токсичный трехвалентный, а выделение идет обычно в виде метилированных производных — наиболее общий путь детоксикации мышьяка у различных организмов — от микробов до человека), в то время как органические As-соединения элиминируются без превращения в неорганические или простые метилированные формы. Кроме того, следует указать, что до сих пор отсутствуют адекватные модели на экспериментальных животных, позволяющие изучать судьбу мышьяка в организме людей; например, метаболизм этого элемента у крыс существенно отличается от такового у человека. Вместе с тем показано, что мышьяк накапливается в организме млекопитающих, представляющих собой заключительные звенья трофических цепей.

2.7.4 Сурьма

Сурьма (лат. Stibium), Sb, химический элемент V группы периодической системы, атомный номер 51, атомная масса 121,75, металл серебристо-белого цвета с синеватым оттенком. В природе

известны два стабильных изотопа ^{121}Sb (57,25%) и ^{123}Sb (42,75%). Из искусственно полученных радиоактивных изотопов важнейшие ^{122}Sb ($T_{1/2} = 2,8$ сут), ^{124}Sb ($T_{1/2} = 60,2$ сут) и ^{125}Sb ($T_{1/2} = 2$ года).

2.7.4.1 Сурьма. Распространение в природе

Среднее содержание сурьмы в земной коре (кларк) 5×10^{-5} % по массе. В магме и биосфере она находится в рассеянном состоянии, но из горячих подземных вод концентрируется в гидротермальных месторождениях. Известны собственно сурьмяные месторождения, а также сурьмяно-ртутные, сурьмяно-свинцовые, золото-сурьмяные, сурьмяно-вольфрамовые. Из 27 минералов главное промышленное значение имеет антимонит (Sb_2S_3). Благодаря сродству с серой сурьма в виде примеси часто встречается в сульфидах мышьяка, висмута, никеля, свинца, ртути, серебра и других элементов.

2.7.4.2 Сурьма. Физические и химические свойства

Сурьма известна в кристаллической и трёх аморфных формах (взрывчатая, чёрная и жёлтая). Взрывчатая сурьма (плотность 5,64-5,97 г/см³) взрывается при любом соприкосновении: образуется при электролизе раствора SbCl_3 , чёрная (плотность 5,3 г/см³) - при быстром охлаждении паров сурьмы, жёлтая - при пропускании кислорода в сжиженный SbH_3 . Жёлтая и чёрная виды сурьмы неустойчивы, при пониженных температурах переходят в обыкновенную сурьму. Наиболее устойчивая кристаллическая сурьма, кристаллизуется в тригональной системе, $a = 4,5064\text{Å}$, плотность 6,61-6,73 г/см³ (жидкой - 6,55 г/см³), $t_{\text{пл}} 630,5$ °С, $t_{\text{кип}} 1635-1645$ °С.

В отличие от большинства металлов, сурьма хрупка, легко раскалывается по плоскостям спайности, истирается в порошок и не поддаётся ковке (иногда её относят к полуметаллам). Механические свойства зависят от чистоты металла. Конфигурация внешних электронов атома $\text{Sb}5s^25p^3$. В соединениях проявляет степени окисления главным образом +5, +3 и -3.

В химическом отношении сурьма малоактивна. На воздухе не окисляется вплоть до температуры плавления. С азотом и водородом не реагирует. Углерод незначительно растворяется в расплавленной сурьме. Металл активно взаимодействует с хлором и другими галогенами, образуя галогениды. С кислородом взаимодействует при температуре выше 630 °С с образованием Sb_2O_3 . При сплавлении с серой получают сульфиды, так же взаимодействует с фосфором и мышьяком. Сурьма устойчива по отношению к воде и разбавленным кислотам. Концентрированные соляная и серная кислоты медленно ее

растворяют с образованием хлорида SbCl_3 и сульфата $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$, концентрированная азотная кислота окисляет сурьму до высшего окисла, образующегося в виде гидратированного соединения $x\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Практический интерес представляют труднорастворимые соли сурьмяной кислоты - антимонаты ($\text{MeSbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, где Me - Na, K) и соли не выделенной метасурьмянистой кислоты - метаантимониты ($\text{MeSbO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), обладающие восстановительными свойствами.

2.7.4.3 Сурьма в организме

Содержание сурьмы (на 100 г сухого вещества) составляет в растениях 0,006 мг, в морских животных 0,02 мг, в наземных животных 0,0006 мг. В организм животных и человека она поступает через органы дыхания или желудочно-кишечный тракт. Выделяется главным образом с фекалиями, в незначительном количестве - с мочой. Биологическая роль неизвестна. Она избирательно концентрируется в щитовидной железе, печени, селезёнке. В эритроцитах накапливается преимущественно в степени окисления + 3, в плазме крови - в степени окисления + 5. Предельно допустимая концентрация сурьмы 10^{-5} - 10^{-7} г на 100 г сухой ткани. При более высокой концентрации этот элемент инактивирует ряд ферментов липидного, углеводного и белкового обмена (возможно в результате блокирования сульфгидрильных групп).

2.7.5 Висмут

Висмут (лат. Bismuthum), Bi, химический элемент V группы периодической системы, атомный номер 83, атомная масса 208,980, серебристо-серый металл с розоватым оттенком. Природный висмут состоит из одного стабильного изотопа ^{209}Bi .

Содержание в земной коре $2 \cdot 10^{-5}\%$ по массе, он встречается в природе в виде многочисленных минералов, из которых главнейшие - висмутовый блеск Bi_2S_3 , висмут самородный Bi, бисмит Bi_2O_3 и некоторые другие. В большем количестве, но в малых концентрациях висмут встречается как изоморфная примесь в свинцово-цинковых, медных, молибденово-кобальтовых и олово-вольфрамовых рудах. Около 90% мирового потребления покрывается попутной его добычей при переработке полиметаллических руд.

2.7.5.1 Висмут. Физические и химические свойства

Висмут имеет ромбоэдрическую решётку с периодом $a = 4,7457 \text{ \AA}$ и углом $\alpha = 57^\circ 14' 13''$. Плотность $9,80 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} 271,3^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} 1560^\circ\text{C}$.

При комнатной температуре он хрупок, легко раскалывается по плоскостям спайности, в фарфоровой ступке растирается в порошок. При температуре 120-150°C ковок, горячим прессованием (при 240-250° С) из него можно изготовить проволоку диаметром до 0,1 мм, а также пластинки толщиной 0,2-0,3 мм. При плавлении висмут уменьшается в объёме на 3,27%.

В сухом воздухе он устойчив, во влажном происходит поверхностное окисление. При нагревании выше 1000°C сгорает голубоватым пламенем с образованием окиси Bi_2O_3 . В ряду напряжений стоит между водородом и медью, поэтому в разбавленной серной и соляной кислотах не растворяется, растворение в концентрированных серной и азотной кислотах идёт с выделением SO_2 и соответствующих окислов азота.

Висмут проявляет валентность 2, 3 и 5, его соединения низших валентностей имеют основной характер, высших - кислотный. Трехокись Bi_2O_3 , при нагревании меняющая свой жёлтый цвет на красно-коричневый. Bi_2O_3 применяют для получения висмутовых солей.

В разбавленных растворах висмутовые соли гидролизуются. Хлорид BiCl_3 гидролизуеться с выпадением хлорокиси BiOCl , нитрат $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ - с выпадением основной соли $\text{BiONO}_3 \cdot \text{BiOОН}$. Способность солей висмута гидролизоватьься используется для его очистки. Соединения 5-валентного висмута получаються с трудом, они являются сильными окислителями. Соль KBiO_3 (соответствующая ангидриду Bi_2O_5) образуеться в виде буро-красного осадка на платиновом аноде при электролизе кипящего раствора смеси KOH , KCl и взвеси Bi_2O_3 . Висмут легко соединяется с галогенами и серой, при действии кислот на его сплав с магнием образуеться висмутин (висмутистый водород) BiH_3 , в отличие от арсина AsH_3 , висмутин - соединение неустойчивое и в чистом виде (без избытка водорода) не получено. С некоторыми металлами (свинцом, кадмием, оловом) образуються легкоплавкие эвтектики, с натрием, калием, магнием и кальцием - интерметаллические соединения с температурой плавления, значительно превышающей температуры плавления исходных компонентов. С расплавами алюминия, хрома и железа висмут не взаимодействует.

2.8 Главная подгруппа шестой группы

Элементы главной подгруппы шестой группы периодической системы это: кислород, сера, селен, теллур и полоний – рисунок 2.8.

8	16,0
O 0,136	
16	32,06
S 0,182	
34	78,9
Se 0,193	
52	127,6
Te 0,211	
84	209
Po	

Рисунок 2.8 - Главная подгруппа шестой группы

Последний из перечисленных - радиоактивный металл. Во внешней электронной оболочке всех этих элементов находится 6 электронов - два на s-орбитали и четыре на p-орбитали. Атом кислорода отличается от атомов других элементов подгруппы от других элементов подгруппы отсутствием d-подуровня во внешнем электронном слое. Все элементы данной подгруппы, за исключением полония - неметаллы.

В таблице 2.8 приведены электронные конфигурации атомов элементов в той же последовательности, в которой они рассмотрены ниже, Конфигурации побочной подгруппы приведены в этой же таблице, чтобы показать сходство и различие электронных оболочек подгрупп.

Таблица 2.8 - Электронные конфигурации атомов элементов шестой группы

Атом	1 s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d 6f	7 s
Шестая группа, главная подгруппа							
O 8	2	2 4					
S 16	2	2 6	2 4				
Se 34	2	2 6	2 6 10	2 4			
Te 52	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 4		
Po 84	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 4	
Шестая группа, побочная подгруппа							
Cr 24	2	2 6	2 6 5	1			
Mo 42	2	2 6	2 6 10	2 6 5 1			
W 74	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 4	2	

2.8.1 Кислород

Кислород (латинское Oxxygenium), O, химический элемент VI группы периодической системы, атомный номер 8, атомная масса 15,9994. При нормальных условиях - газ без цвета, запаха и вкуса.

2.8.1.1 Кислород. Распространение в природе

Кислород - самый распространённый химический элемент на Земле. В связанном состоянии составляет около $\frac{6}{7}$ массы водной оболочки Земли - гидросферы (85,82% по массе), почти половину литосферы (47% по массе), и только в атмосфере, где он находится в свободном состоянии, занимает второе место (23,15% по массе) после азота.

Кислород стоит на первом месте по числу образуемых им минералов (1364), среди минералов, содержащих кислород, преобладают силикаты (полевые шпаты, слюды и другие), кварц, окислы железа, карбонаты и сульфаты. В живых организмах его в среднем около 70%, он входит в состав большинства важнейших органических соединений (в том числе: белков, жиров, углеводов) и в состав неорганических соединений скелета. Исключительно велика роль свободного кислорода в биохимических и физиологических процессах, особенно в дыхании. За исключением некоторых микроорганизмов-анаэробов, все животные и растения получают необходимую для жизнедеятельности энергию за счёт окисления биологического различных веществ с его помощью.

Вся масса свободного кислорода Земли возникла и сохраняется благодаря жизнедеятельности зелёных растений суши и Мирового океана, выделяющих его в процессе фотосинтеза. На земной поверхности, где протекает фотосинтез и господствует свободный кислород, формируются резко окислительные условия. Напротив, в магме, а также глубоких горизонтах подземных вод, в илах морей и озёр, в болотах, где свободный кислород отсутствует, формируется восстановительная среда.

Окислительно-восстановительные процессы с участием кислорода определяют концентрацию многих элементов и образование месторождений полезных ископаемых, в том числе угля, нефти, серы, руд железа, меди. Изменения в круговорот кислорода вносит хозяйственная деятельность человека. В некоторых промышленных странах при сгорании топлива его расходуется больше, чем выделяют растения при фотосинтезе. Всего же на сжигание топлива в мире ежегодно потребляется около $9 \cdot 10^9$ т кислорода.

Кислород имеет три устойчивых изотопа: ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O , среднее содержание которых составляет соответственно 99,759%, 0,037% и 0,204% от общего числа его атомов на Земле. Резкое преобладание в смеси изотопов наиболее лёгкого из них ^{16}O связано с тем, что ядро атома ^{16}O состоит из 8 протонов и 8 нейтронов. А такие ядра, как уже упоминалось, обладают более высокой устойчивостью.

Электроны атома располагаются на двух оболочках: 2 - на внутренней и 6 - на внешней (конфигурация $1s^2 2s^2 2p^4$). Поскольку внешняя оболочка атома не заполнена, а потенциал ионизации и сродство к электрону составляют соответственно 13,61 и 1,46 эВ, атом кислорода в химических соединениях обычно приобретает электроны и имеет отрицательный эффективный заряд. Напротив, крайне редки соединения, в которых электроны отрываются (точнее оттягиваются) от атома O (таковы, например, F_2O , F_2O_2). Раньше, исходя единственно из положения кислорода в периодической системе, атому O в окислах и в большинстве других соединений приписывали отрицательный заряд (-2). Однако, как показывают экспериментальные данные, ион O^{2-} не существует ни в свободном состоянии, ни в соединениях, и отрицательный эффективный заряд атома O практически никогда существенно не превышает единицы.

В обычных условиях молекула кислорода двухатомна (O_2), в тихом электрическом разряде образуется также трёхатомная молекула O_3 - озон, при высоких давлениях обнаружены в небольших количествах молекулы O_4 . Электронное строение O_2 представляет

большой теоретический интерес. В основном состоянии молекула O_2 имеет два неспаренных электрона, для неё неприменима «обычная» классическая структурная формула $O=O$ с двумя двухэлектронными связями. Исчерпывающее объяснение этого факта дано в рамках теории молекулярных орбиталей. Энергия ионизации молекулы кислорода ($O_2 - e \rightarrow O_2^+$) составляет 12,2 эв, а сродство к электрону ($O_2 + e \rightarrow O_2^-$) - 0,94 эв. Диссоциация молекулярного кислорода на атомы при обычной температуре ничтожно мала, она становится заметной лишь при $1500^\circ C$, при $5000^\circ C$ молекулы O_2 почти полностью диссоциированы на атомы.

2.8.1.2 Кислород. Физические свойства и химические свойства

Кислород - бесцветный газ, сгущающийся при $-182,9^\circ C$ и нормальном давлении в бледно-синюю жидкость, которая при $-218,7^\circ C$ затвердевает, образуя синие кристаллы. Плотность в газообразном состоянии (при $0^\circ C$ и нормальном давлении) - $1,42897$ г/л. Критическая температура довольно низка ($t_{крит} = -118,84^\circ C$), ниже, чем у Cl_2 , CO_2 , SO_2 и некоторых других газов. Кислород мало растворим в воде: при $20^\circ C$ и 1 атм в 1 м³ воды растворяется $0,031$ м³, а при $0^\circ C$ - $0,049$ м³. Хорошими твёрдыми поглотителями являются платиновая чернь и активный древесный уголь.

Он образует химические соединения со всеми элементами, кроме лёгких инертных газов. Будучи наиболее активным (после фтора) неметаллом, взаимодействует с большинством элементов непосредственно, исключения составляют тяжелые инертные газы, галогены, золото и платина, их соединения с кислородом получают косвенным путем. Почти все реакции O_2 с другими веществами - реакции окисления экзотермичны, то есть сопровождаются выделением энергии. С водородом при обычных температурах реагирует крайне медленно, выше $550^\circ C$ эта реакция идёт со взрывом: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$. С серой, углеродом, азотом и фосфором взаимодействует при обычных условиях очень медленно. При повышении температуры скорость реакции возрастает и при некоторой, характерной для каждого элемента температуре воспламенения начинается горение. Реакция азота с O_2 благодаря особой прочности молекулы N_2 эндотермична и становится заметной лишь выше $1200^\circ C$ или в электрическом разряде: $N_2 + O_2 = 2NO$. O_2 активно окисляет почти все металлы, особенно легко - щелочные и щёлочноземельные. Активность взаимодействия металла с

кислородом зависит от многих факторов - состояния поверхности металла, степени измельчения, присутствия примесей.

В процессе взаимодействия вещества с кислородом исключительно важна роль воды. Например, даже такой активный металл, как калий, с совершенно лишённым влаги O_2 не реагирует, но воспламеняется в O_2 при обычной температуре в присутствии даже ничтожных количеств паров воды. Подсчитано, что в результате коррозии ежегодно теряется до 10% всего производимого металла.

Окиси некоторых металлов, присоединяя кислород, образуют перекисные соединения, содержащие два или более связанных между собой атомов О. Так, перекиси Na_2O_2 и BaO_2 включают перекисный ион O_2^{2-} , надперекиси NaO_2 и KO_2 - ион O_2^- , а озониды NaO_3 , KO_3 , RbO_3 и CsO_3 - ион O_3^- . Кислород экзотермически взаимодействует со многими сложными веществами. Так, аммиак горит в кислороде в отсутствие катализаторов, реакция идёт по уравнению: $4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$. Окисление аммиака кислородом в присутствии катализатора даёт NO. Особое значение имеет горение углеводородов (природного газа, бензина, керосина), например $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$. Многие органические соединения (углеводороды с двойной или тройной связью, альдегиды, фенолы, а также скипидар, высыхающие масла) энергично присоединяют кислород. Окисление питательных веществ в клетках служит источником энергии живых организмов.

2.8.2 Сера

Сера (лат. Sulfur) S, химический элемент VI группы периодической системы, атомный номер 16, атомная масса 32,06. Природная сера состоит из четырёх стабильных изотопов: ^{32}S (95,02%), ^{33}S (0,75%), ^{34}S (4,21%), ^{36}S (0,02%). Получены также искусственные радиоактивные изотопы ^{31}S ($T_{1/2} = 2,4$ сек), ^{35}S ($T_{1/2} = 87,1$ сут), ^{37}S ($T_{1/2} = 5,04$ мин).

2.8.2.1 Сера. Распространение в природе

Сера относится к весьма распространённым химическим элементам (кларк $4,7 \cdot 10^{-2}$), встречается в свободном состоянии (сера самородная) и в виде соединений - сульфидов, полисульфидов, сульфатов. Вода морей и океанов содержит сульфаты натрия, магния, кальция. Известно более 200 минералов серы, образующихся при эндогенных процессах. В биосфере образуется свыше 150 минералов (преимущественно сульфатов), широко распространены процессы окисления сульфидов до сульфатов, которые в свою очередь

восстанавливаются до вторичного H_2S и сульфидов. Эти реакции происходят при участии микроорганизмов.

Многие процессы биосферы приводят к концентрации серы, она накапливается в гумусе почв, углях, нефти, морях и океанах ($8,9 \cdot 10^{-2}\%$), подземных водах, в озёрах и солончаках. В глинах и сланцах ее в 6 раз больше, чем в земной коре в целом, в гипсе - в 200 раз, в подземных сульфатных водах - в десятки раз. В биосфере происходит круговорот серы - она приносится на материки с атмосферными осадками и возвращается в океан со стоком. Ее источником в геологическом прошлом Земли служили главным образом продукты извержения вулканов, содержащие SO_2 и H_2S . Хозяйственная деятельность человека ускорила ее миграцию при этом интенсифицировалось окисление сульфидов.

2.8.2.2 Сера. Физические и химические свойства

Сера - твёрдое кристаллическое вещество, устойчивое в виде двух аллотропических модификаций. Ромбическая $\alpha\text{-S}$ лимонно-жёлтого цвета, плотность $2,07 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} 112,8 \text{ }^\circ\text{C}$, устойчива ниже $95,6^\circ\text{C}$, моноклинная $\beta\text{-S}$ медово-жёлтого цвета, плотность $1,96 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} 119,3 \text{ }^\circ\text{C}$, устойчива между $95,6 \text{ }^\circ\text{C}$ и температурой плавления. Обе эти формы образованы восьмичленными циклическими молекулами S_8 с энергией связи $\text{S} - \text{S} 225,7 \text{ кДж/моль}$.

При плавлении она превращается в подвижную жёлтую жидкость, которая выше $160 \text{ }^\circ\text{C}$ буреет, а около $190 \text{ }^\circ\text{C}$ становится вязкой тёмно-коричневой массой. Выше 190°C вязкость уменьшается, а при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ сера вновь становится жидкотекучей. Это обусловлено изменением строения молекул: при $160 \text{ }^\circ\text{C}$ кольца S_8 начинают разрываться, переходя в открытые цепи, дальнейшее нагревание выше $190 \text{ }^\circ\text{C}$ уменьшает среднюю длину таких цепей.

В парах при температуре кипения, кроме молекул S_8 , существуют также S_6 , S_4 и S_2 . При дальнейшем нагревании крупные молекулы распадаются, и при 900°C остаются лишь S_2 , которые приблизительно при 1500°C заметно диссоциируют на атомы. При замораживании жидким азотом сильно нагретых паров серы получается устойчивая ниже -80°C пурпурная модификация, образованная молекулами S_2 .

Сера - плохой проводник тепла и электричества. В воде она практически нерастворима, хорошо растворяется в безводном аммиаке, сероуглероде и в ряде органических растворителей (фенол, бензол, дихлорэтан). Конфигурация внешних электронов атома $\text{S } 3s^2 3p^4$. В соединениях проявляет степени окисления $-2, +4, +6$.

Сера химически активна и особенно легко при нагревании соединяется почти со всеми элементами, за исключением N_2 , I_2 , Au, Pt и инертных газов. С O_2 на воздухе выше $300\text{ }^\circ\text{C}$ образует окислы: SO_2 - сернистый ангидрид и SO_3 - серный ангидрид, из которых получают соответственно сернистую кислоту и серную кислоту, а также их соли сульфиты и сульфаты. Уже на холоду S энергично соединяется с F_2 , при нагревании реагирует с Cl_2 , с бромом образует только S_2Br_2 , иодиды серы неустойчивы.

При нагревании ($150 - 200\text{ }^\circ\text{C}$) наступает обратимая реакция с H_2 с получением сернистого водорода. S образует также многосернистые водороды общей формулы H_2S_x , - сульфаны. Известны многочисленные сераорганические соединения. При нагревании S взаимодействует с металлами, образуя соответствующие сернистые соединения (сульфиды) и многосернистые металлы (полисульфиды). При температуре $800-900\text{ }^\circ\text{C}$ пары серы реагируют с углеродом, образуя сероуглерод CS_2 . Соединения S с азотом (N_4S_4 и N_2S_5) могут быть получены только косвенным путём.

2.8.2.3 Сера в организме

В виде органических и неорганических соединений сера постоянно присутствует во всех живых организмах и является важным биогенным элементом. Её среднее содержание в расчёте на сухое вещество составляет: в морских растениях около $1,2\%$, наземных - $0,3\%$, в морских животных $0,5-2\%$, наземных - $0,5\%$. Биологическая роль определяется тем, что она входит в состав широко распространённых в живой природе соединений: аминокислот (метионин, цистеин), и следовательно белков и пептидов, коферментов (кофермент А, липоевая кислота), витаминов (биотин, тиамин), глутатиона и другие Сульфгидрильные группы (- SH) остатков цистеина играют важную роль в структуре и каталитической активности многих ферментов. Образуя дисульфидные связи (- S - S -) внутри отдельных полипептидных цепей и между ними, эти группы участвуют в поддержании пространственной структуры молекул белков. У животных сера обнаружена также в виде органических сульфатов и сульфокислот - хондроитинсерной кислоты (в хрящах и костях), таурохолиевой кислоты (в жёлчи), гепарина, таурина. В некоторых железосодержащих белках (например, ферродоксинах) она обнаружена в форме кислотлабильного сульфида. Сера способна к образованию богатых энергией связей в макроэргических соединениях.

Неорганические соединения серы в организмах высших животных обнаружены в небольших количествах, главным образом в виде сульфатов (в крови, моче), а также роданидов (в слюне, желудочном соке, молоке, моче). Морские организмы богаче неорганическими соединениями серы, чем пресноводные и наземные. Для растений и многих микроорганизмов сульфат (SO_4^{2-}) наряду с фосфатом и нитратом служит важнейшим источником минерального питания. Перед включением в органические соединения сера претерпевает изменения в валентности и превращается затем в органическую форму в своём наименее окисленном состоянии, таким образом сера широко участвует в окислительно-восстановительных реакциях в клетках.

В клетках сульфаты, взаимодействуя с аденозинтрифосфатом (АТФ), превращаются в активную форму – аденилилсульфат – рисунок 2.9.

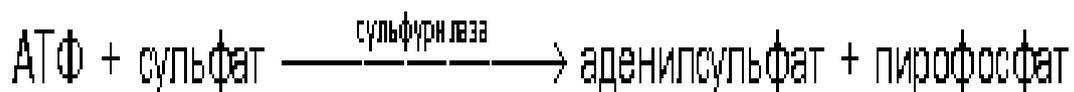


Рисунок 2.9 - Взаимодействие сульфатов с аденозинтрифосфатом

Катализирующий эту реакцию фермент - сульфурилаза (АТФ: сульфат - аденилилтрансфераза) широко распространён в природе. В такой активированной форме сульфонильная группа подвергается дальнейшим превращениям - переносится на другой акцептор или восстанавливается.

Животные усваивают серу в составе органических соединений. Автотрофные организмы получают всю серу, содержащуюся в клетках, из неорганических соединений, главным образом в виде сульфатов. Способностью к ее автотрофному усвоению обладают высшие растения, многие водоросли, грибы и бактерии. (Из культуры бактерий был выделен специальный белок, осуществляющий перенос сульфата через клеточную мембрану из среды в клетку.) Большую роль в круговороте серы в природе играют микроорганизмы - десульфурierende бактерии и серобактерии. Многие разрабатываемые месторождения - биогенного происхождения.

2.8.3 Селен

Селен (Selenium), Se, химический элемент VI группы периодической системы, атомный номер 34, атомная масса 78, 96, преимущественно неметалл. Природный селен представляет собой

смесь шести устойчивых изотопов (%) - ^{74}Se (0,87), ^{76}Se (9,02), ^{77}Se (7,58), ^{78}Se (23,52), ^{80}Se (49,82), ^{82}Se (9,19). Из 16 радиоактивных изотопов наибольшее значение имеет ^{75}Se с периодом полураспада 121 сут.

2.8.3.1 Селен. Распространение в природе

Селен - очень редкий и рассеянный элемент, его содержание в земной коре (кларк) $5 \cdot 10^{-6}\%$ по массе. История селена в земной коре тесно связана с историей серы. Он обладает способностью к концентрации и, несмотря на низкий кларк, образует 38 самостоятельных минералов - селенидов природных, селенитов, селенатов и других. Характерны его изоморфные примеси в сульфидах и самородной сере.

В биосфере селен энергично мигрирует. Источником для накопления в живых организмах служат изверженные горные породы, вулканические дымы, вулканические термальные воды. Поэтому в районах современного и древнего вулканизма почвы и осадочные породы нередко обогащены им (в среднем в глинах и сланцах - $6 \cdot 10^{-5}\%$).

2.8.3.2 Селен. Физические и химические свойства

Конфигурация внешней электронной оболочки атома $\text{Se } 4s^2 4p^4$, у двух p-электронов спины спарены, а у остальных двух - не спарены, поэтому атомы селена способны образовывать молекулы Se_2 или цепочки атомов Se_n . Цепи атомов Se могут замыкаться в кольцевые молекулы Se_8 . Разнообразие молекулярного строения обуславливает существование Se в различных аллотропических модификациях: аморфной (порошкообразный, коллоидный, стекловидный) и кристаллический. Стекловидный (чёрный) Se (плотность $4,28 \text{ г/см}^3$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$) получают при нагревании любой модификации Se выше $220 \text{ }^\circ\text{C}$ с последующим быстрым охлаждением.

Стекловидный Se обладает стеклянным блеском, хрупок. Термодинамически наиболее устойчив гексагональный (серый) селен. Он получается из других форм нагреванием до плавления с медленным охлаждением до $180\text{-}210 \text{ }^\circ\text{C}$ и выдержкой при этой температуре. Решётка его построена из расположенных параллельно спиральных цепочек атомов. Атомы внутри цепей связаны ковалентно. Постоянные решётки $a = 4,36 \text{ \AA}$, $c = 4,95 \text{ \AA}$, атомный радиус $1,6 \text{ \AA}$, ионные радиусы $\text{Se}^{2-} 1,98 \text{ \AA}$ и $\text{Se}^{4+} 0,69 \text{ \AA}$, плотность $4,807 \text{ г/см}^3$ при $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} 217 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} 685 \text{ }^\circ\text{C}$.

Пары селена желтоватого цвета, в них в равновесии находятся четыре полимерные формы $\text{Se}_8 \rightleftharpoons \text{Se}_6 \rightleftharpoons \text{Se}_4 \rightleftharpoons \text{Se}_2$. Выше 900°C доминирует Se_2 . На воздухе селен устойчив, кислород, вода, соляная и разбавленная серная кислоты на него не действуют, хорошо растворим в концентрированной азотной кислоте и царской водке, в щелочах растворяется с окислением. Se в соединениях имеет степени окисления -2, +2, +4, +6. Энергия ионизации $\text{Se}^0 \rightarrow \text{Se}^{1+} \rightarrow \text{Se}^{2+} \rightarrow \text{Se}^{3+}$ соответственно 0,75, 21,5, 32 эв.

С кислородом он образует ряд окислов: SeO , Se_2O_5 , SeO_2 , SeO_3 . Два последних являются ангидридами селенистой H_2SeO_3 и селеновой H_2SeO_4 кислот (соли - селениты и селенаты). Наиболее устойчив SeO_2 . С галогенами Se даёт соединения SeF_6 , SeF_4 , SeCl_4 , SeBr_4 , Se_2Cl_2 и др. Сера и теллур образуют непрерывный ряд твёрдых растворов с Se. С азотом он даёт Se_4N_4 , с углеродом - CSe_2 . Известны соединения с фосфором P_2Se_3 , P_4Se_3 , P_2Se_5 . Водород взаимодействует с Se при $t \geq 200^\circ\text{C}$, образуя H_2Se , раствор H_2Se в воде называется селеноводородной кислотой. При взаимодействии с металлами Se образует селениды. Получены многочисленные комплексные соединения селена.

2.8.3.3 Селен в организме

Большинство живых существ содержит в тканях от 0,01 до 1 мг/кг селена. Его концентрируют некоторые микроорганизмы, грибы, морские организмы и растения. Известны бобовые (например, астрагал, нептуния, акация), крестоцветные, мареновые, сложноцветные, накапливающие селен до 1000 мг/кг (на сухую массу), для некоторых растений селен - необходимый элемент. В растениях-концентраторах обнаружены различные селеноорганические соединения, главным образом селеновые аналоги серосодержащих аминокислот - селенцистатинин, селенгомоцистеин, метилселенметионин. Важную роль в его биогенной миграции играют микроорганизмы, восстанавливающие селениты до металлического состояния и окисляющие селениды. Существуют биогеохимические провинции селена.

Потребность человека и животных в селене не превышает 50-100 мкг/кг рациона. Он обладает антиоксидантными свойствами, повышает восприятие света сетчаткой глаза, влияет на многие ферментативные реакции. При содержании в рационе более 2 мг/кг селена у животных возникают острые и хронические формы отравлений. Высокие концентрации ингибируют окислительно-восстановительные ферменты, нарушают синтез метионина и рост

опорно-покровных его тканей, вызывают анемию. С недостатком селена в кормах связывают появление так называемой беломышечной болезни животных, некротической дегенерации печени, экссудативного диатеза, для предупреждения этих заболеваний используют селенит натрия. Все соединения селена ядовиты.

2.8.4 Теллур

Теллур (лат. Tellurium), Te, химический элемент VI группы главной подгруппы периодической системы, атомный номер 52, атомная масса 127,60, относится к редким рассеянными элементам. В природе встречается в виде восьми стабильных изотопов с массовыми числами 120, 122-126, 128, 130, из которых наиболее распространены ^{128}Te (31,79%) и ^{130}Te (34,48%).

2.8.4.1 Теллур. Распространение в природе

Теллур - один из наиболее редких элементов, среднее содержание в земной коре (кларк) $\sim 1 \times 10^{-7}\%$ по массе. В магме и биосфере находится в рассеянном состоянии, из некоторых горячих подземных источников осаждается вместе с S, Ag, Au, Pb и другими элементами. Известны гидротермальные месторождения Au и цветных металлов, обогащенные теллуrom, с ними связаны около 40 минералов этого элемента (важнейшие - алтаит, теллуrowисмутит и другие природные теллуриды). Характерна примесь теллура в пирите и других сульфидах.

2.8.4.2 Теллур. Физические и химические свойства

Теллур серебристо-белого цвета с металлическим блеском, хрупок, при нагреве становится пластичным. Кристаллизуется в гексагональной системе: $a = 4,4570\text{А}$, $c = 5,9290\text{А}$, плотность $6,25\text{г/см}^3$ при 20°C , $t_{\text{пл}} 450^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} 990 \pm 1,0^\circ\text{C}$. Атомный радиус $1,7\text{А}$, ионные радиусы: $\text{Te}^{2-} 2,22\text{А}$, $\text{Te}^{4+} 0,89\text{А}$, $\text{Te}^{6+} 0,56\text{А}$. Конфигурация внешней электронной оболочки атома Te $5s^2 5p^4$. В соединениях проявляет степени окисления -2 , $+4$, $+6$, реже $+2$.

Он является химическим аналогом серы и селена с более резко выраженными металлическими свойствами. С кислородом образует окись TeO, двуокись TeO_2 и трёх-окись TeO_3 . TeO существует выше 1000°C в газовой фазе. TeO_2 получается при сгорании Te на воздухе, обладает амфотерными свойствами, трудно растворима в воде, но легко - в кислых и щелочных растворах. TeO_3 неустойчива, может быть получена только при разложении теллуrowой кислоты.

При нагревании Te взаимодействует с водородом с образованием теллуридоворода H_2Te - бесцветного ядовитого газа с резким, неприятным запахом. С галогенами реагирует легко, для него характерны галогениды типа TeX_2 и TeX_4 (где X-Cl и Br), получены также TeF_4 , TeF_6 , все они легколетучи, водой гидролизуются. Te непосредственно взаимодействует с неметаллами (S, P), а также с металлами, он реагирует при комнатной температуре с концентрированными азотной и серной кислотами, в последнем случае образуется $TeSO_3$, окисляющаяся при нагревании до $TeOSO_4$.

Известны относительно слабые кислоты Te: теллуридовородная (раствор H_2Te в воде), теллуристая H_2TeO_3 и теллурическая H_6TeO_6 , их соли (соответственно теллуриды, теллуриты и теллуриаты) слабо или совсем нерастворимы в воде (за исключением солей щелочных металлов и аммония). Известны некоторые органические производные Te, например $RTeH$, диалкилтеллуриды R_2Te - легкокипящие жидкости с неприятным запахом.

2.8.4.3 Теллур в организме

Теллур постоянно присутствует в тканях растений и животных. В растениях, произрастающих на почвах, богатых теллурием, его концентрация достигает 2×10^{-4} - $2,5 \times 10^{-3}\%$, в наземных животных - около $2 \times 10^{-6}\%$. Умеренно токсичен для растений и высокотоксичен для млекопитающих (вызывает задержку роста, потерю шерсти, параличи).

2.8.5 Полоний

Полоний (лат. Polonium), Po, радиоактивный химический элемент VI группы периодической системы, атомный номер 84. Известно 25 радиоактивных изотопов с массовыми числами от 194 до 218. Наиболее долгоживущим является искусственно полученный α -радиоактивный ^{209}Po (период полураспада $T_{1/2} = 103$ года). В природе встречаются 7 изотопов с массовыми числами 210-212, 214-216 и 218 как члены радиоактивных рядов урана, актиноурана и тория. Наиболее устойчив из них α -радиоактивный ^{210}Po ($T_{1/2} = 138$ сут). Миллиграммовые количества ^{210}Po можно выделить не только из природных объектов, но и синтезировать искусственно по ядерной реакции нейтронов с висмутом. Практически все сведения об этом элементе получены с использованием ^{210}Po .

Полоний - редкий элемент, содержание его в земной коре около $2 \times 10^{-15}\%$. В свободном виде это мягкий серебристо-белый металл, плотность $9,3 \text{ г/см}^3$, $t_{пл} 254 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{кип} 1162 \text{ }^\circ\text{C}$. Конфигурация внешней

электронной оболочки атома $6s^26p^4$. По химическим свойствам он ближе всего к теллуру. В соединениях (как и Te) проявляет степени окисления -2, +2, +4 и +6. Известны окислы PoO , PoO_2 и PoO_3 . При действии Zn на солянокислый раствор полония образуется летучий гидрид PoH_2 . В растворах существуют ионы PoO^{2-}_4 , PoO^{2-}_3 , Po^{4+} и Po^{2+} . Известна гидроокись - $PoO(OH)_2$.

В весовых количествах синтезированы легко гидролизующиеся тетрагалогениды Po и сульфаты различных составов. Методом носителей (используя аналог Po - теллур) синтезированы полонийорганические соединения, в которых осуществляется связь Po - углерод [получены, например, дифенил Po - $(C_6H_5)_2Po$, дифенилдихлорид Po - $(C_6H_5)_2PoCl_2$]. Он чрезвычайно токсичен и поэтому работы с ним проводят в специальных боксах.

2.8.5.1 Полоний в организме

Полоний-210 (^{210}Po) - обычный компонент естественных радиоактивных выпадений. В растения поступает из почвы через корни или из атмосферы в результате отложения на надземных органах. В небольших количествах (10^{-4} пкюри/г) ^{210}Po находится в морской воде, может накапливаться морскими организмами (у морской водоросли *Porphyra umbilicalis* коэффициент накопления его ~ 1000). В опытах на животных показана высокая токсичность этого радионуклида в больших концентрациях. Так, концентрации ^{210}Po выше 0,0003 мккюри/г живого веса снижали продолжительность жизни белых крыс, изменяли состав периферической крови, вызывали циррозы печени, в отдалённые сроки у животных развивались опухоли почек, толстого кишечника, семенников и ряда др. органов. Биологическое действие малых концентраций ^{210}Po изучено недостаточно.

2.9 Галогены

Входящие в главную подгруппу седьмой группы элементы: фтор, хлор, бром, йод и астат называют галогенами. Это название, которое можно перевести как - солерождающие - элементы получили за способность взаимодействовать с металлами с образованием типичных солей.

В таблице 2.9 приведены электронные конфигурации атомов элементов в той же последовательности, в которой они рассмотрены ниже, Конфигурации побочной подгруппы приведены в этой же

таблице, чтобы показать сходство и различие электронных оболочек подгрупп.

2.9.1 Фтор

Фтор (лат. Fluorum), F, химический элемент VII группы периодической системы, относится к галогенам, атомный номер 9, атомная масса 18,998403, при нормальных условиях (0°C, 0,1 Мн/м², или 1 кгс/см²) - газ бледно-жёлтого цвета с резким запахом. Природный фтор состоит из одного стабильного изотопа ¹⁹F. Искусственно получены пять радиоактивных изотопов: ¹⁶F с периодом полураспада T_{1/2} < 1 сек, ¹⁷F (T_{1/2} = 70 сек), ¹⁸F (T_{1/2} = 111 мин), ²⁰F (T_{1/2} = 11,4 сек), ²¹F (T_{1/2} = 5 сек).

Таблица 2.9 - Электронные конфигурации атомов элементов седьмой группы

Атом	1 s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d 6f	7 s
Седьмая группа, главная подгруппа							
F 9	2	2 5					
Cl 17	2	2 6	2 5				
Br 35	2	2 6	2 6 10	2 5			
I 53	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 5		
At 85	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 5	
Седьмая группа, побочная подгруппа							
Mn 25	2	2 6	2 6 5	2			
Tc 43	2	2 6	2 6 10	2 6 5 2			
Re 75	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 5	2	

2.9.1.1 Фтор. Распространение в природе

Среднее содержание фтора в земной коре (кларк) $6,25 \cdot 10^{-2}$ % по массе, в кислых изверженных породах (гранитах) оно составляет $8 \cdot 10^{-2}$ %, в основных - $3,7 \cdot 10^{-2}$ %, в ультраосновных - $1 \cdot 10^{-2}$ %. Фтор присутствует в вулканических газах и термальных водах. Важнейшие его соединения - флюорит, криолит и топаз. Всего известно 86 фторсодержащих минералов, соединения фтора также находятся в апатитах, фосфоритах. Фтор - важный биогенный элемент. В истории Земли источником его поступления в биосферу были продукты извержения вулканов.

2.9.1.2 Фтор. Физические и химические свойства

Газообразный фтор имеет плотность 1,693 г/л (0°C и 0,1 Мн/м², или 1 кгс/см²), жидкий - 1,5127 г/см³ (при температуре кипения), $t_{пл}$ - 219,61°C, $t_{кип}$ - 188,13°C. Молекула состоит из двух атомов (F₂), при 1000°C 50% молекул диссоциирует, энергия диссоциации около 155 ± 4 кдж/моль (37 ± 1 ккал/моль). Он плохо растворим в жидком фтористом водороде, растворимость 2,5·10⁻³ г в 100 г HF при -70°C и 0,4·10⁻³ при -20°C, в жидком виде неограниченно растворим в жидком кислороде и озоне. Конфигурация внешних электронов атома F 2s²2p⁵. В соединениях проявляет степень окисления - 1. Ковалентный радиус атома 0,72Å, ионный радиус 1,33Å. Сродство к электрону 3,62 эв, энергия ионизации (F → F⁺) 17,418 эв. Высокими значениями сродства к электрону и энергии ионизации объясняется сильная электроотрицательность атома, наибольшая среди всех элементов.

Высокая реакционная способность обуславливает экзотермичность фторирования, которая, в свою очередь, определяется аномально малой величиной энергии диссоциации молекулы F₂ и большими величинами энергии связей атома F с другими атомами. Прямое фторирование имеет цепной механизм и легко может перейти в горение и взрыв. Фтор реагирует со всеми элементами, кроме гелия, неона и аргона. С кислородом взаимодействует в тлеющем разряде, образуя при низких температурах фториды кислорода O₂F₂, O₃F₂. Реакции F с другими галогенами экзотермичны, в результате образуются межгалогенные соединения. Хлор взаимодействует с F₂ при нагревании до 200-250°C, давая монофтористый хлор ClF и трёхфтористый хлор ClF₃. Известен также ClF₅, получаемый фторированием ClF₃ при высокой температуре и давлении 25 Мн/м² (250 кгс/см²). Бром и йод воспламеняются в атмосфере фтора при обычной температуре, при этом могут быть получены BrF₃, BrF₅, IF₅, IF₇. Фтор непосредственно реагирует с криптоном, ксеноном и радоном, образуя соответствующие фториды (например, XeF₄, XeF₆, KrF₂). Известны также оксифториды ксенона.

Взаимодействие F₂ с серой сопровождается выделением тепла и приводит к образованию многочисленных фторидов серы. Селен и теллур образуют высшие фториды SeF₆ TeF₆. С водородом фтор реагирует с воспламенением, при этом образуется фтористый водород. Это радикальная реакция с разветвлением цепей: HF* + H₂ = HF + H₂*, H₂* + F₂ = HF + H + F (где HF* и H₂* - молекулы в колебательно-возбуждённом состоянии), реакция используется в

химических лазерах. С азотом F_2 реагирует лишь в электрическом разряде.

Древесный уголь при взаимодействии с фтором воспламеняется при обычной температуре, графит реагирует с ним при сильном нагревании, при этом возможно образование твёрдого фтористого графита $(CF)_x$ или газообразных перфторуглеродов CF_4 , C_2F_6 . С бором, кремнием, фосфором, мышьяком F_2 взаимодействует на холоду, образуя соответствующие фториды. Он энергично соединяется с большинством металлов, щелочные и щёлочноземельные металлы воспламеняются в его атмосфере на холоду, Bi , Sn , Ti , Mo , W - при незначительном нагревании, Hg , Pb , U , V реагируют с F_2 при комнатной температуре, Pt - при температуре темно-красного каления. При взаимодействии металлов с F_2 образуются, как правило, высшие фториды, например UF_6 , MoF_6 , HgF_2 . Некоторые металлы (Fe , Cu , Al , Ni , Mg , Zn) реагируют с F_2 с образованием защитной плёнки фторидов, препятствующей дальнейшей реакции.

При взаимодействии F_2 с окислами металлов на холоду образуются фториды металлов и кислород, возможно также образование оксифторидов металлов (например, MoO_2F_2). Окислы неметаллов либо присоединяют фтору, например $SO_2 + F_2 = SO_2F_2$, либо кислород в них замещается на F , например $SiO_2 + 2F_2 = SiF_4 + O_2$. Стекло очень медленно реагирует с F_2 - в присутствии воды реакция идёт быстро. Вода взаимодействует с F_2 : $2H_2O + 2F_2 = 4HF + O_2$, при этом образуется также OF_2 и перекись водорода H_2O_2 . Окислы азота NO и NO_2 легко присоединяют F_2 с образованием соответственно фтористого нитрозила FNO и фтористого нитрила FNO_2 . Окись углерода присоединяет фтор при нагревании с образованием фтористого карбонила: $CO + F_2 = COF_2$.

Гидроокиси металлов реагируют с F_2 , образуя фторид металла и кислород, например $2Ba(OH)_2 + 2F_2 = 2BaF_2 + 2H_2O + O_2$. Водные растворы $NaOH$ и KOH реагируют с F_2 при $0^\circ C$ с образованием OF_2 . Галогениды металлов или неметаллов взаимодействуют с F_2 на холоду, причём F_2 замещает все галогены. Легко фторируются сульфиды, нитриды и карбиды. Гидриды металлов образуют с F_2 на холоду фторид металла и HF , аммиак (в парах) - N_2 и HF . F_2 замещает водород в кислотах или металлы в их солях, например HNO_3 (или $NaNO_3$) + $F_2 \rightarrow FNO_3 + HF$ (или NaF), в более жёстких условиях F_2 вытесняет кислород из этих соединений, образуя сульфурфторид, например $Na_2SO_4 + 2F_2 = 2NaF + SO_2F_2 + O_2$. Карбонаты щелочных и щёлочноземельных металлов реагируют с F_2 при обычной

температуре, при этом получают соответствующий фторид, CO_2 и O_2 . Также энергично он реагирует с органическими веществами.

2.9.1.3 Фтор в организме

Фтор постоянно входит в состав животных и растительных тканей и известен как микроэлемент. В виде неорганических соединений содержится главным образом в костях животных и человека - 100-300 мг/кг, особенно много его в зубах, считается, что он необходим для повышения их прочности. Кости морских животных богаче фтором по сравнению с костями наземных. Он поступает в организм животных и человека преимущественно с питьевой водой, оптимальное содержание в которой 1-1,5 мг/л. При его недостатке у человека развивается кариес зубов, при повышенном поступлении - флюороз.

Высокие концентрации ионов F опасны ввиду их способности к ингибированию ряда ферментативных реакций, а также к связыванию важных в биологическом отношении элементов (P, Ca, Mg и других), нарушающему их баланс в организме. Органические производные фтора обнаружены только в некоторых растениях (например, в южноафриканском *Dichapetalum sumosum*). Основные из них - производные фторуксусной кислоты, токсичные как для растений, так и для животных. Его биологическая роль изучена недостаточно. Установлена связь обмена фтора с образованием костной ткани скелета и особенно зубов. Необходимость его для растений не доказана.

2.9.2 Хлор

Хлор (лат. Chlorum), Cl, химический элемент VII группы периодической системы, атомный номер 17, атомная масса 35,453, относится к семейству галогенов. При нормальных условиях (0°C , 0,1 Мн/м² или 1 кгс/см²) жёлто-зелёный газ с резким раздражающим запахом. Природный хлор состоит из двух стабильных изотопов: ³⁵Cl (75,77%) и ³⁷Cl (24,23%). Искусственно получены радиоактивные изотопы с массовыми числами 32, 33, 34, 36, 38, 39, 40 и периодами полураспада ($T_{1/2}$) соответственно 0,31, 2,5, 1,56 сек, $3,1 \times 10^5$ лет, 37,3, 55,5 и 1,4 мин.

2.9.2.1 Хлор. Распространение в природе

Хлор встречается в природе только в виде соединений. Среднее его содержание в земной коре (кларк) $1,7 \times 10^{-2}\%$ по массе, в кислых изверженных породах - гранитах и других - $2,4 \times 10^{-2}$, в основных и

ультраосновных 5×10^{-3} . Основную роль в истории хлора в земной коре играет водная миграция. В виде иона Cl он содержится в Мировом океане (1,93%), подземных рассолах и соляных озёрах. Число собственных минералов (преимущественно природных хлоридов) - 97, главный из них галит NaCl. Известны также крупные месторождения хлоридов калия и магния и смешанных хлоридов: сильвин KCl, сильвинит (Na, K) Cl, карналлит $KCl \times MgCl_2 \times 6H_2O$, каинит $KCl \times MgSO_4 \times 3H_2O$, бишофит $MgCl_2 \times 6H_2O$. В истории Земли большое значение имело поступление содержащегося в вулканических газах HCl в верхние части земной коры.

2.9.2.2 Хлор. Физические и химические свойства

Хлор имеет $t_{\text{кип}} -34,05^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} -101^\circ\text{C}$. Плотность в газообразном состоянии при нормальных условиях - 3,214 г/л, насыщенного пара при 0°C - 12,21 г/л, жидкого при температуре кипения - 1,557 г/см³, твёрдого при 102°C - 1,9 г/см³. Ниже $9,6^\circ\text{C}$ в водных растворах образуются гидраты Cl переменного состава $Cl \times nH_2O$ (где $n = 6, 8$), это жёлтые кристаллы кубической сингонии, разлагающиеся при повышении температуры на хлор и воду. Он хорошо растворяется в $TiCl_4$, $SiCl_4$, $SnCl_4$ и некоторых органических растворителях (особенно в гексане C_6H_{14} и четырёххлористом углероде CCl_4). Молекула Cl двухатомна (Cl_2). Степень термической диссоциации $Cl_2 + 243 \text{ кдж} \leftrightarrow 2Cl$ при 1000K равна $2,07 \times 10^{-40}\%$, при 2500K 0,909%. Внешняя электронная конфигурация атома Cl $3s^2 3p^5$. В соответствии с этим хлор в соединениях проявляет степени окисления -1, +1, +3, +4, +5, +6 и +7. Ковалентный радиус атома 0,99, ионный радиус Cl^- 1,82, сродство атома к электрону 3,65 эв, энергия ионизации 12,97 эв.

Химически он очень активен, непосредственно соединяется почти со всеми металлами (с некоторыми только в присутствии влаги или при нагревании) и с неметаллами (кроме углерода, азота, кислорода, инертных газов), образуя соответствующие хлориды, вступает в реакцию со многими соединениями, замещает водород в предельных углеводородах и присоединяется к ненасыщенным соединениям. Хлор вытесняет бром и йод из их соединений с водородом и металлами, из этих соединений он вытесняется фтором.

Щелочные металлы в присутствии следов влаги взаимодействуют с Cl с воспламенением, большинство металлов реагирует с ним в сухом состоянии только при нагревании. Сталь, а также некоторые металлы стойки в атмосфере сухого хлора в условиях невысоких температур, поэтому их используют для изготовления аппаратуры и хранилищ для сухого хлора. Фосфор

воспламеняется в его атмосфере, образуя PCl_3 , а при дальнейшем хлорировании - PCl_5 , сера с ним при нагревании даёт S_2Cl_2 , SCl_2 и другие S_nCl_m . Мышьяк, сурьма, висмут, стронций, теллур энергично взаимодействуют с хлором, а смесь с водородом горит бесцветным или жёлто-зелёным пламенем с образованием хлористого водорода (это цепная реакция), максимальная температура водородно-хлорного пламени 2200°C . Смеси Cl с водородом, содержащие от 5,8 до 88,5% H_2 , взрывоопасны.

С кислородом он образует окислы: Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 , Cl_2O_7 , Cl_2O_8 , а также гипохлориты (соли хлорноватистой кислоты), хлориты, хлораты и перхлораты. Все кислородные соединения хлора образуют взрывоопасные смеси с легко окисляющимися веществами. Окислы хлора нестойки и могут самопроизвольно взрываться, гипохлориты при хранении медленно разлагаются, хлораты и перхлораты могут взрываться под влиянием инициаторов.

В воде он гидролизуется, образуя хлорноватистую и соляную кислоты: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HClO} + \text{HCl}$. При хлорировании водных растворов щелочей на холоду образуются гипохлориты и хлориды: $2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 = \text{NaClO} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, а при нагревании - хлораты. Хлорированием сухой гидроокиси кальция получают хлорную известь.

При взаимодействии с ним аммиака образуется трёххлористый азот. При хлорировании органических соединений хлор либо замещает водород: $\text{R-H} + \text{Cl}_2 = \text{RCl} + \text{HCl}$, либо присоединяется по кратным связям, образуя различные хлорсодержащие органические соединения X. образует с др. галогенами межгалогенные соединения. Фториды ClF , ClF_3 , ClF_5 очень реакционноспособны, например, в атмосфере ClF_3 стеклянная вата самовоспламеняется. Известны соединения хлора с кислородом и фтором - оксифториды Cl : ClO_3F , ClO_2F_3 , ClOF , ClOF_3 и перхлорат фтора FClO_4 .

2.9.2.3 Хлор в организме

Хлор - один из биогенных элементов, постоянный компонент тканей растений и животных, его содержание в растениях (особенно много в галофитах) - от тысячных долей процента до целых процентов, у животных - десятые и сотые доли процента. Суточная потребность взрослого человека в хлоре (2-4 г) покрывается за счёт пищевых продуктов. С пищей он поступает обычно в избытке в виде хлорида натрия и хлорида калия. Особенно богаты им хлеб, мясные и молочные продукты. В организме животных хлор - основное осмотически активное вещество плазмы крови, лимфы,

спинномозговой жидкости и некоторых тканей. Играет роль в водно-солевом обмене, способствуя удержанию тканями воды. Регуляция кислотно-щелочного равновесия в тканях осуществляется наряду с другими процессами путём изменения в распределении хлора между кровью и другими тканями.

Хлор участвует в энергетическом обмене у растений, активируя как окислительное фосфорилирование, так и фотофосфорилирование. Также он положительно влияет на поглощение корнями кислорода и необходим для образования кислорода в процессе фотосинтеза изолированными хлоропластами. В состав большинства питательных сред для искусственного культивирования растений он не входит. Возможно, для развития растений достаточны очень малые концентрации.

2.9.3 Бром

Бром (лат. Bromum), Br, химический элемент VII группы периодической системы, относится к галогенам, атомный номер 35, атомная масса 79,904, красно-бурая жидкость с сильным неприятным запахом. Природный бром состоит из 2 стабильных изотопов ^{79}Br (50,54%) и ^{81}Br (49,46%).

2.9.3.1 Бром. Распространение в природе

Содержание брома в земной коре ($1,6 \cdot 10^{-4}\%$ по массе) оценивается в 10^{15} - 10^{16} т. В основном он находится в рассеянном состоянии в магматических породах, а также в широко распространённых галогенидах. Бром - постоянный спутник хлора. Бромистые соли (NaBr , KBr , MgBr_2) встречаются в отложениях хлористых солей (в поваренной соли до 0,03% Br, в калийных солях - сильвине и карналлите - до 0,3% Br), а также в морской воде (0,065% Br), рапе соляных озёр (до 0,2% Br) и подземных рассолах, обычно связанных с соляными и нефтяными месторождениями (до 0,1% Br). Благодаря хорошей растворимости в воде бромистые соли накапливаются в остаточных рассолах морских и озёрных водоёмов.

Бром мигрирует в виде легко растворимых соединений, очень редко образуя твёрдые минеральные формы, представленные бромиритом AgBr , эмболитом $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br})$ и йодэмболитом $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$. Образование минералов происходит в зонах окисления сульфидных серебросодержащих месторождений, формирующихся в засушливых пустынных областях.

2.9.3.2 Бром. Физические и химические свойства

При $-7,2^{\circ}\text{C}$ жидкий бром застывает, превращаясь в красно-коричневые игольчатые кристаллы со слабым металлическим блеском. Пары жёлто-бурого цвета, $t_{\text{кип}} 58,78^{\circ}\text{C}$. Плотность в жидком состоянии (при 20°C) $3,1 \text{ г/см}^3$. В воде он растворим ограниченно, но лучше других галогенов ($3,58 \text{ г Br}$ в $100 \text{ г H}_2\text{O}$ при 20°C). Ниже $5,84^{\circ}\text{C}$ из воды осаждаются гранатово-красные кристаллы $\text{Br}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Особенно хорошо бром растворим во многих органических растворителях, чем пользуются для извлечения его из водных растворов. В твёрдом, жидком и газообразном состоянии он состоит из 2-атомных молекул. Заметная диссоциация на атомы начинается при температуре около 800°C , диссоциация наблюдается и при действии света.

Конфигурация внешних электронов атома - $4s^2 4p^5$, валентность в соединениях переменна, степень окисления равна - 1 (в бромидах, например KBr), + 1 (в гипобромидах, NaBrO), + 3 (в бромидах, NaBrO_3), + 5 (в броматах, KBrO_3) и + 7 (в перброматах, NaBrO_4). Химически он очень активен, занимая по реакционной способности место между хлором и йодом. Взаимодействие с серой, селеном, теллуrom, фосфором, мышьяком и сурьмой сопровождается сильным разогреванием, иногда даже появлением пламени.

Так же энергично реагирует с некоторыми металлами, например калием и алюминием. Однако многие металлы реагируют с безводным бромом с трудом из-за образования на их поверхности защитной плёнки бромида, нерастворимого в бrome. Из металлов наиболее устойчивы к действию Br_2 , даже при повышенных температурах и в присутствии влаги, серебро, свинец, платина и тантал (золото, в отличие от платины, энергично реагирует с Br_2). С кислородом, азотом и углеродом он непосредственно не соединяется даже при повышенных температурах. Соединения Br с этими элементами получают косвенным путём. Таковы крайне непрочные окислы Br_2O , BrO_2 и Br_3O_8 (последний получают, например, действием озона на Br при 80°C). С галогенами Br взаимодействует непосредственно, образуя BrF_3 , BrF_5 , BrCl , IBr и другие.

Бром - сильный окислитель. Так, он окисляет сульфиты и тиосульфаты в водных растворах до сульфатов, нитриты до нитратов, аммиак до свободного азота ($3\text{Br}_2 + 8\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 6\text{NH}_4\text{Br}$). Br_2 вытесняет йод из его соединений, но сам вытесняется хлором и фтором. Свободный Br_2 выделяется из водных растворов бромидов также под действием сильных окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) в кислой среде. При растворении в воде Br_2 частично реагирует с ней с

образованием бромистоводородной кислоты HBr и неустойчивой бромноватистой кислоты HBrO . Раствор брома в воде называется бромной водой. При его растворении в растворах щелочей на холоду происходит образование бромида и гипобромита ($2\text{NaOH} + \text{Br}_2 = \text{NaBr} + \text{NaBrO} + \text{H}_2\text{O}$), а при повышенных температурах (около 100°C) - бромида и бромата ($6\text{NaOH} + 3\text{Br}_2 = 5\text{NaBr} + \text{NaBrO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$). Из реакций Br с органическими соединениями наиболее характерны присоединение по двойной связи $\text{C}=\text{C}$, а также замещение водорода (обычно при действии катализаторов или света).

2.9.3.3 Бром в организме

Бром - постоянная составная часть тканей животных и растений. Наземные растения содержат в среднем $7 \cdot 10^{-4}\%$ брома на сырое вещество, животные $\sim 1 \cdot 10^{-4}\%$

2.9.4 Йод

Йод (лат. Iodum), I, химический элемент VII группы периодической системы, относится к галогенам (в литературе встречается также символ J), атомный номер 53, атомная масса 126,9045, кристаллы черно-серого цвета с металлическим блеском. Природный йод состоит из одного стабильного изотопа с массовым числом 127.

2.9.4.1 Йод. Распространение в природе

Среднее содержание йода в земной коре $4 \cdot 10^{-5}\%$ по массе. В мантии и магмах и в образовавшихся из них породах (гранитах, базальтах и других) его соединения рассеяны, глубинные минералы неизвестны. История йода в земной коре тесно связана с живым веществом и биогенной миграцией (рисунок 2.10). В биосфере наблюдаются процессы его концентрации, особенно морскими организмами (водорослями, губками).

Известны 8 гипергенных минералов йода, образующихся в биосфере, однако они очень редки. Основным его резервуаром для биосферы служит Мировой океан (в 1 л в среднем содержится $5 \cdot 10^{-5}$ г йода). Из океана его соединения, растворённые в каплях морской воды, попадают в атмосферу и переносятся ветрами на континенты. (Местности, удалённые от океана или отгороженные от морских ветров горами, обеднены им).



Рисунок 2.10 - Круговорот йода

Йод легко адсорбируется органическими веществами почв и морских илов. При уплотнении этих илов и образовании осадочных горных пород происходит десорбция, часть соединений переходит в подземные воды. Так образуются используемые для его добычи иодобромные воды, особенно характерные для районов нефтяных месторождений (местами 1 л этих вод содержит свыше 100 мг йода).

2.9.4.2 Йод. Физические и химические свойства

Плотность йода $4,94 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} 113,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} 184,35 \text{ }^\circ\text{C}$. Молекула в жидком и газообразном состоит из двух атомов (I_2). Заметная диссоциация наблюдается выше 700°C , а также при действии света. Уже при обычной температуре он испаряется, образуя резко пахнущий фиолетовый пар. При слабом нагревании - возгоняется, оседая в виде блестящих тонких пластинок, этот процесс служит для очистки в лабораториях и в промышленности. Он плохо растворим в воде (0,33 г/л при $25 \text{ }^\circ\text{C}$), хорошо - в сероуглероде и органических растворителях (бензоле, спирте), а также в водных растворах иодидов.

Конфигурация внешних электронов атома $5s^25p^5$. В соответствии с этим он проявляет в соединениях переменную валентность (степень окисления): - 1, + 1 в HI , + 3 в ICl_3 , + 5 в HIO_3 , и + 7 в HIO_4 , KIO_4 . Химически I_2 довольно активен, хотя и в меньшей степени, чем хлор и бром. С металлами при лёгком нагревании I_2 энергично взаимодействует, образуя иодиды ($\text{Hg} + \text{I}_2 = \text{HgI}_2$). С водородом реагирует только при нагревании и не полностью, образуя иодистый водород. С углеродом, азотом, кислородом I_2 непосредственно не соединяется. Элементарный I_2 - окислитель, менее сильный, чем хлор и бром. Сероводород H_2S , тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и другие восстановители восстанавливают его до I^- ($\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{S} + 2\text{HI}$). Хлор и другие сильные окислители в водных растворах переводят его в IO_3^- ($5\text{Cl}_2 + \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{HIO}_3 + 10\text{HCl}$). При растворении в воде I_2 частично реагирует с ней в горячих водных растворах щелочей образуются иодид и иодат ($3\text{I}_2 + 6\text{NaOH} = 5\text{NaI} + \text{NaIO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$). Адсорбируясь на крахмале, окрашивает его в тёмно-синий цвет, это используется в иодометрии и качественном анализе для его обнаружения.

2.9.4.3 Иод в организме

Иод - необходимый для животных и человека микроэлемент. Иод входит в состав всех растений. Некоторые морские растения (пузырчатая водоросль - *Fucus vesiculosus*, морская губка *Spongia maritima*) обладают способностью концентрировать йод. В почвах и растениях таёжно-лесной нечернозёмной, сухостепной, пустынной и горных биогеохимических зон содержится в недостаточном количестве или его содержание не сбалансировано с некоторыми другими микроэлементами (Co, Mn, Cu), с этим связано распространение в этих зонах эндемического зоба. Кларк иода в почвах около $3 \cdot 10^{-4}\%$, в растениях около $2 \cdot 10^{-5}\%$. В поверхностных питьевых водах его мало (от 10^{-7} до $10^{-9}\%$), в приморских областях в 1 м^3 воздуха его содержание может достигать 50 мкг, в континентальных и горных - составляет 1 или даже 0,2 мкг.

Поглощение иода растениями зависит от содержания в почвах его соединений и от вида растений. Некоторые организмы, например морские водоросли - фукус, ламинария, филлофора, накапливают его до 1% , некоторые губки - до 8,5% (в скелетном веществе спонгине). В животный организм он поступает с пищей, водой, воздухом. Основной источник - растительные продукты и корма. Его всасывание происходит в передних отделах тонкого кишечника.

В различных биогеохимических провинциях его содержание в суточном рационе колеблется (для человека от 20 до 240 мкг, для овцы от 20 до 400 мкг). Потребность животного зависит от его физиологического состояния, времени года, температуры, адаптации организма к содержанию в среде. Суточная потребность в иоде человека и животных - около 3 мкг на 1 кг массы (возрастает при беременности, усиленном росте, охлаждении). При введении в организм он повышает основной обмен, усиливает окислительные процессы, тонизирует мышцы, стимулирует половую функцию.

В связи с большим или меньшим недостатком иода в пище и воде, применяют иодирование поваренной соли, содержащей обычно 10-25 г иодистого калия на 1 т соли. Применение удобрений, содержащих иод, может удвоить и утроить его содержание в сельскохозяйственных культурах.

2.9.5 Астат

Астат (лат. Astatium), астатин, At, радиоактивный химический элемент VII группы периодической системы, атомный номер 85. Стабильных изотопов нет, известно не менее 20 радиоактивных изотопов, из которых наиболее долгоживущий ^{210}At имеет период полураспада $T_{1/2}$ 8,3 ч. Астат хорошо адсорбируется на металлах (Ag, Au, Pt), легко испаряется в обычных условиях и в вакууме.

Астат обладает своеобразными химическими свойствами - он близок как к иоду, так и к полонию, - проявляет свойства и неметалла (галогена) и металла. Такое сочетание свойств обусловлено его положением в периодической системе: он является наиболее тяжёлым (и следовательно, наиболее «металлическим») элементом группы галогенов. Подобно галогенам он даёт нерастворимую соль AgAt , подобно иоду окисляется до 5-валентного состояния (соль AgAtO_3 аналогична AgIO_3). Однако, как и типичные металлы, он осаждается сероводородом даже из сильно кислых растворов, вытесняется цинком из сернокислых растворов, а при электролизе осаждается на катоде.

2.10 Благородные газы. Восьмая группа

Главную подгруппу восьмой группы периодической системы составляют благородные газы: гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и радон. Все эти элементы характеризуются очень низкой химической активностью, в связи с чем они и получили название - благородных или инертных. Все перечисленные атомы не соединяются в молекулы. Кроме гелия, все они имеют в наружном электронном слое атома

восемь электронов, образующих устойчивую систему. Все они характеризуются высокими энергиями ионизации и, как правило, отрицательными значениями энергии сродства к электрону.

В таблице 2.10 приведены электронные конфигурации атомов элементов в той же последовательности, в которой они рассмотрены ниже. Конфигурации побочной подгруппы приведены в этой же таблице, чтобы показать сходство и различие электронных оболочек подгрупп.

Таблица 2.10 - Электронные конфигурации атомов элементов восьмой группы

Атом	1 s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d 6f	7 s
Восьмая группа, главная подгруппа							
He 2	2						
Ne 10	2	2 6					
Ar 18	2	2 6	2 6				
Kr 36	2	2 6	2 6 10	2 6			
Xe 54	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6		
Rn 86	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	
Восьмая группа, побочная подгруппа							
Fe 26	2	2 6	2 6 6	2			
Co 27	2	2 6	2 6 7	2			
Ni 28	2	2 6	2 6 2	2			
Ru 44	2	2 6	2 6 10	2 6 7 1			
Rh 45	2	2 6	2 6 10	2 6 8 1			
Pd 46	2	2 6	2 6 10	2 6 10 0			
Os 76	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 6	2	
Ir 77	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 7	2	
Pt 78	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 9	1	

На рисунке 2.11 приведены элементы главной подгруппы восьмой группы. В верхнем левом углу показан атомный номер, в верхнем правом углу - атомная масса, внизу, посередине - радиус атома в нм.

2.10.1 Гелий

Гелий (лат. Helium), символ He, химический элемент VIII группы периодической системы, относится к инертным газам, порядковый номер 2, атомная масса 4,0026, газ без цвета и запаха.

Природный гелий состоит из 2 стабильных изотопов: ^3He и ^4He (содержание ^4He резко преобладает).

2	4,0	He 0,122
10	20,17	Ne 0,160
18	39,94	Ar 0,192
36	83,8	Kr 0,198
54	131,3	Xe 0,218
86	222	Rn

Рисунок 2.11 - Инертные газы

2.10.1.1 Гелий в природе

Впервые гелий был открыт не на Земле, где его мало - каждый метр кубический воздуха содержит всего $5,24 \text{ см}^3$, а каждый килограмм земного материала - $0,003 \text{ мг}$ гелия, а в атмосфере Солнца. По распространённости же во Вселенной он занимает второе место после водорода: на его долю приходится около 23% космической массы.

На Земле гелий (точнее, изотоп ^4He) постоянно образуется при распаде урана, тория и других радиоактивных элементов (всего в земной коре содержится около 29 радиоактивных изотопов, продуцирующих ^4He). Примерно половина всего объема элемента сосредоточена в земной коре, главным образом в её гранитной

оболочке, аккумулировавшей основные запасы радиоактивных элементов. Его содержание в земной коре невелико - $3 \cdot 10^{-7}\%$ по массе. Он накапливается в свободных газовых скоплениях недр и в нефтях, такие месторождения достигают промышленных масштабов. Максимальные концентрации гелия (10-13%) выявлены в свободных газовых скоплениях и газах урановых рудников и (20-25%) в газах, спонтанно выделяющихся из подземных вод. Чем древнее возраст газоносных осадочных пород и чем выше в них содержание радиоактивных элементов, тем больше его в составе природных газов. Вулканическим газам свойственно обычно низкое содержание гелия.

В природном гелии любого происхождения (атмосферном, из природных газов, из радиоактивных минералов, метеоритном) преобладает изотоп ^4He . Содержание ^3He обычно мало (в зависимости от его источника оно колеблется от $1,3 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-8}\%$) и только в гелии, выделенном из метеоритов, достигает 17-31,5%. Скорость образования ^4He при радиоактивном распаде невелика: в 1 т гранита, содержащего, например, 3 г урана и 15 г тория, образуется 1 мг гелия за 7,9 млн. лет, однако, поскольку этот процесс протекает постоянно, за время существования Земли он должен был бы обеспечить содержание этого газа в атмосфере, литосфере и гидросфере, значительно превышающее наличное (оно составляет около $5 \cdot 10^{14}$ м³).

Такой дефицит объясняется постоянным улетучиванием его из атмосферы. Лёгкие атомы гелия, попадают в верхние слои атмосферы и постепенно улетучиваются. Одновременное образование и улетучивание гелия приводят к тому, что концентрация его в атмосфере практически постоянна. Изотоп ^3He , в частности, образуется в атмосфере при бета-распаде тяжёлого изотопа водорода - трития (Т), возникающего, в свою очередь, при взаимодействии нейтронов космического излучения с азотом воздуха.

Ядра атома ^4He (состоящие из 2 протонов и 2 нейтронов), называют альфа-частицами или гелионами, - самые устойчивые среди составных ядер. Энергия связи нуклонов (протонов и нейтронов) в ^4He имеет максимальное по сравнению с ядрами других элементов значение (28,2937 Мэв), поэтому образование ядер ^4He из ядер водорода (протонов) ^1H сопровождается выделением огромного количества энергии. Считают, что эта ядерная реакция: $4^1\text{H} = ^4\text{He} + 2\text{b}^+ + 2\text{n}$ [одновременно с ^4He образуются 2 позитрона (b^+) и 2 нейтрино (n)] служит основным источником энергии Солнца и других схожих с ним звёзд. Благодаря этому процессу и накапливаются весьма значительные запасы гелия во Вселенной.

2.10.1.2 Гелий. Физические и химические свойства

При нормальных условиях гелий - одноатомный газ без цвета и запаха. Плотность 0,17846 г/л, $t_{\text{кип}}$ - 268,93°C. Это единственный элемент, который в жидком состоянии не отвердевает при нормальном давлении, как бы глубоко его ни охлаждали. Наименьшее давление перехода жидкого гелия в твёрдый 2,5 Мн/м² (25 ат), $t_{\text{пл}}$ при этом равна - 272,1°C. Радиус атома, определённый различными методами, составляет от 0,85А до 1,33А. В 1 л воды при 20°C растворяется около 8,8 мл. Энергия первичной ионизации гелия больше, чем у любого другого элемента, - $39,38 \cdot 10^{-13}$ дж (24,58 эв), сродством к электрону он не обладает.

Относительно слабое взаимодействие атомов гелия приводит к тому, что он остаётся газообразным до более низких температур, чем любой другой газ. Максимальная температура, ниже которой он может быть сжижен (его критическая температура $T_{\text{к}}$), равна 5,20 К. Жидкий гелий это единственная незамерзающая жидкость: при нормальном давлении, он остаётся жидким при сколь угодно низких температурах и затвердевает лишь при давлениях, превышающих 2,5 Мн/м² (25 ат).

2.10.2 Неон

Неон (лат. Neonum), Ne, химический элемент VIII группы периодической системы, относится к инертным газам, атомный номер 10, атомная масса 20,179. На Земле присутствует главным образом в атмосфере, в которой его содержание оценивается в $7,1 \times 10^{11}$ т. В 1 м³ воздуха находится около 16 см³ неона, атмосферный пул состоит из смеси трёх стабильных изотопов: ²⁰Ne, ²¹Ne и ²²Ne, преобладает ²⁰Ne (90,92%).

При обычных условиях это газ без цвета и запаха. При 0 °С и 760 мм рт. ст. (101 кн/м²) его плотность 0,900 г/л, $t_{\text{пл}}$ - 248,6 °С, $t_{\text{кип}}$ (при 101 кн/м²) - 245,9°C, растворимость в воде 10,4 мл/л, кристаллическая решётка твёрдого элемента - кубическая, параметр а элементарной ячейки равен 4,52 при - 253°C. Молекула одноатомна, на внешней электронной оболочке атома содержится 8 электронов, что придает высокую устойчивость. В химическом отношении инертен.

2.10.3 Аргон

Аргон (лат. Argon), Ar, химический элемент VIII группы периодической системы, относится к инертным газам, атомный номер

18, атомная масса 39,948. При обычных условиях это газ без цвета, запаха и вкуса.

В природе он присутствует только в свободном виде. Атмосфера содержит $16 \cdot 10^{12}$ т этого газа, земная кора $0,165 \cdot 10^{12}$ т, вода $0,752 \cdot 10^{12}$ т. Объёмная концентрация аргона в воздухе 0,93%. В атмосфере он состоит из трёх стабильных изотопов: ^{36}Ar (0,337%), ^{38}Ar (0,063%) и ^{40}Ar (99,600%). Преобладание тяжёлого изотопа связано с его образованием при радиоактивном распаде природного калия ^{40}K (в результате общее его количество в атмосфере непрерывно возрастает). Вследствие высокого содержания ^{40}Ar атомная масса Ar больше, чем у следующего за ним в таблице Менделеева калия.

Плотность аргона (при 0°C и $101\,325\text{ н/м}^2$) $1,7839\text{ кг/м}^3$, $t_{\text{пл}}$ - $189,3^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}}$ - $185,9^\circ\text{C}$. В 1 л воды при нормальных условиях растворяется $51,9\text{ см}^3$ аргона. В металлах он практически не растворим. Молекула аргона, как и у других инертных газов одноатомна. Энергия первичной ионизации велика и составляет $15,755\text{ эв}$ или $2,5241 \cdot 10^{-18}\text{ Кдж}$, сродством к электрону он не обладает. Все попытки получить валентные соединения оканчивались неудачей, он способен образовывать соединения включения (клатраты) с веществами, имеющими в своих кристаллических решётках полости с размерами, приблизительно соответствующими диаметру атома - (H_2O , D_2O , фенол, гидрохинон). Наиболее полно изучен $\text{Ar} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, впервые синтезированный при кристаллизации воды в атмосфере аргона при давлении $15,5\text{ Мн/м}^2$. температура разложения $\text{Ar} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при $101\,325\text{ н/м}^2$ - $42,0^\circ\text{C}$. С фенолом даёт соединение $\text{Ar} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. В соединениях включения, например в $\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, можно SO_2 изоморфно заместить Ar, что даёт возможность синтезировать $\text{Ar} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при нормальном давлении.

2.10.4 Криптон

Криптон (лат. Kryptonum), Kr, химический элемент VIII группы периодической системы, относится к инертным газам, атомный номер 36, атомная масса 83,80. На Земле присутствует главным образом в атмосфере и состоит из смеси 6 стабильных изотопов, среди которых преобладает ^{84}Kr (56,90%). При нормальных условиях 1 м^3 воздуха содержит около 1 см^3 криптона.

Криптон -это одноатомный газ без цвета и запаха, с плотностью при 0°C и 100 кн/м^2 (760 мм рт. см.) $3,745\text{ г/л}$, $t_{\text{пл}}$ - $157,1^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}}$ - $153,2^\circ\text{C}$. В твёрдом состоянии он обладает кубической решёткой с параметром $a=5,706\text{ \AA}$ (-184°C). После синтеза в 1961 фторида

ксенона было установлено, что и Kr способен вступать в химические реакции. В частности, при взаимодействии Kr и фтора (например, в электрическом разряде) можно получить фториды KrF_4 или KrF_2 , устойчивые только при пониженной температуре. Действием раствора Ba(OH)₂ на KrF_4 получен криптонат бария BaKrO₄. Как и другие инертные газы, Kr образует соединения включения: Kr·3C₆H₅OH и другие.

2.10.5 Ксенон

Ксенон (лат. Xenonum), Xe, химический элемент VIII группы периодической системы, относится к инертным газам, атомный номер - 54, атомная масса - 131,30. На Земле он присутствует главным образом в атмосфере и состоит из 9 стабильных изотопов, среди которых преобладают ¹²⁹Xe, ¹³¹Xe и ¹³²Xe. Xe очень редкий элемент, при нормальных условиях 1000 м³ воздуха содержат его около 87 см³.

Ксенон - одноатомный газ без цвета и запаха с плотностью при 0°C и 10⁵ н/м³ (760 мм рт. ст.) - 5,851 г/л, $t_{пл}$ -111,8 °C, $t_{кип}$ -108,1 °C. В твёрдом состоянии обладает кубической решёткой с параметром элементарной ячейки $a = 6,25\text{Å}$ (при -185 °C). Пятая, внешняя электронная оболочка атома содержит 8 электронов и весьма устойчива. Однако притяжение внешних электронов к ядру в атоме экранировано большим количеством промежуточных электронных оболочек, и первый потенциал ионизации, хотя и довольно велик (12, 13 эВ), но значительно меньше, чем у других стабильных инертных газов. Поэтому он был первым инертным газом, для которого удалось получить химическое соединение - XePtF₆. Было показано, что ксенон способен проявлять валентности I, II, IV, VI и VIII.

Лучше всего изучены его соединения со фтором: XeF₂, XeF₄, XeF₆, XeF₈, которые получают в специальных условиях, используя никелевую аппаратуру. Так, XeF₄ можно синтезировать при простом пропускании смеси Xe и F₂ через нагретую никелевую трубку. Синтез XeF₂ возможен при облучении смеси Xe и F₂ ультрафиолетовым излучением. Получить же фториды XeF₆ и XeF₈ удаётся только при использовании высоких давлений (до 20 Мн/м², или 200 ат) и повышенной температуры (300-600°C). XeF₄ наиболее устойчив (длительное время сохраняется при комнатной температуре), наименее устойчив XeF₈ (сохраняется при температуре ниже 77 К).

При осторожном упаривании раствора XeF₄ в воде образуется весьма неустойчивый нелетучий окисел XeO₃ - сильное взрывчатое вещество. Действием раствора Ba(OH)₂ на XeF₆ можно получить ксенонат бария Ba₃XeO₆. Известны и соли, содержащие

восьмивалентный Хе, - перхсенонаты, например $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Действуя на него серной кислотой, можно получить высший окисел XeO_4 . Известны двойные соли $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$, $\text{XeF}_6 \cdot \text{AsF}_3$, перхлорат XeClO_4 - очень сильный окислитель.

2.10.6 Радон

Радон (лат. Radonum), Rn, радиоактивный химический элемент VIII группы периодической системы, атомный номер 86, относится к инертным газам. Три α -радиоактивных изотопа радона встречаются в природе как члены естественных радиоактивных рядов: ^{219}Rn (член ряда актиноурана, период полураспада $T_{1/2} = 3,92$ сек), ^{220}Rn (ряд тория, $T_{1/2} = 54,5$ сек) и ^{222}Rn (ряд урана - радия, $T_{1/2} = 3,823$ сут). Изотоп ^{219}Rn называется также актинон (символ An), ^{220}Rn - торон (Tn), а ^{222}Rn называется истинным радоном и часто обозначают просто символом Rn. Искусственно, с помощью ядерных реакций получено свыше 20 изотопов с массовыми числами между 201 и 222.

Радон - один из самых редких элементов. Содержание его в земной коре глубиной до 1,6 км около 115 т. Образующийся в радиоактивных рудах и минералах радон постепенно поступает на поверхность земли, в гидросферу и в атмосферу. Средняя концентрация в атмосфере около $6 \times 10^{-17}\%$ (по массе), в морской воде - до 0,001 пкюри/л.

При нормальных условиях это газ без цвета, запаха и вкуса, $t_{\text{кип}} -61, 8$ °C, $t_{\text{пл}} -71$ °C. Плотность при 0 °C около 9,9 г/л. В 1 объёме воды при 0°C растворяется около 0,5 объёма (в органических растворителях значительно больше). На внешней электронной оболочке атома находится 8 электронов (конфигурация $6s^2 6p^6$), именно поэтому химически Rn весьма неактивен. Как и ксенон, он даёт фторид (вероятно, состава RnF_2), который при 500 °C восстанавливается водородом до элементарного Rn. Он также может образовывать клатраты с водой, фенолом, толуолом и другими веществами.

2.11 Побочные группы периодической системы

В каждой группе периодической системы Менделеева имеются две подгруппы: основная или главная и побочная. В предыдущих разделах мы рассмотрели некоторые свойства и распространение в природе химических элементов главных подгрупп, ниже рассмотрим в той же очередности свойства и распространение элементов побочных подгрупп.

2.12 Первая группа периодической системы. Подгруппа меди

У элементов побочных подгрупп имеются общие свойства, по которым их относят к переходным элементам. Переходные элементы или переходные металлы - химические элементы Iб - VIIIб подгрупп периодической системы элементов. Особенность строения атомов заключается в незавершённости их внутренних электронных оболочек, соответственно различают d-элементы, у которых происходит заполнение 3d-, 4d-, 5d- и 6d-подоболочек, и f-элементы, у которых заполняется 4f-подоболочка (лантаноиды) и 5f-подоболочка (актиноиды). Такое строение электронных оболочек определяет некоторые специфические свойства переходных элементов - способность к комплексообразованию, ферромагнетизм и другие. Общее число переходных элементов составляет 61.

К подгруппе меди относятся три элемента: - медь, серебро и золото (рисунок 2.12). Как и атомы щелочных металлов, атомы этих элементов имеют в наружном слое по одному электрону, но предпоследний их электронный слой, в отличие от атомов щелочных металлов, содержит восемнадцать электронов.

2.12.1 Медь

Медь (лат. Cuprum), Cu, химический элемент I группы периодической системы, атомный номер 29, атомная масса 63,546, мягкий, ковкий металл красного цвета. Природная медь состоит из смеси двух стабильных изотопов - ^{63}Cu (69,1 %) и ^{65}Cu (30,9 %).

2.12.1.1 Медь. Распространение в природе

Среднее содержание меди в земной коре (кларк) $4,7 \cdot 10^{-3}$ % (по массе), в нижней части земной коры, сложенной основными породами, её больше ($1 \cdot 10^{-2}$ %), чем в верхней ($2 \cdot 10^{-3}$ %), где преобладают граниты и другие кислые изверженные породы. Этот металл энергично мигрирует как в горячих водах глубин, так и в холодных растворах биосферы, сероводород осаждаёт из природных вод различные сульфиды, имеющие большое промышленное значение. Среди многочисленных минералов меди преобладают сульфиды, фосфаты, сульфаты, хлориды, известны также самородная медь, карбонаты и окислы.

29	63,54
Cu	
0,098	
47	107,87
Ag	
0,113	
79	196,97
Au	
0,137	

Рисунок 2.12 - Подгруппа меди

Медь - важный элемент жизни, она участвует во многих физиологических процессах. Ее среднее содержание в живом веществе $2 \cdot 10^{-4}$ %, известны организмы - концентраторы меди. В таёжных и других ландшафтах влажного климата она сравнительно легко выщелачивается из кислых почв, здесь местами наблюдается дефицит меди и связанные с ним болезни растений и животных (особенно на песках и торфяниках). В степях и пустынях (с характерными для них слабощелочными растворами) медь малоподвижна, на участках её месторождений наблюдается избыток в почвах и растениях, отчего болеют домашние животные.

В речной воде очень мало меди, $1 \cdot 10^{-7}$ %. Приносимая в океан со стоком она сравнительно быстро переходит в морские илы. Поэтому глины и сланцы несколько обогащены ею ($5,7 \cdot 10^{-3}$ %), а морская вода резко недосыщена медью ($3 \cdot 10^{-7}$ %). В морях прошлых геологических эпох местами происходило значительное накопление меди. в илах, приведшее к образованию месторождений. Она энергично мигрирует и в подземных водах биосферы, с этими процессами связано накопление медных руд в песчаниках.

2.12.1.2 Медь. Физические и химические свойства

Цвет меди красный, в изломе розовый, при просвечивании в тонких слоях зеленовато-голубой. Металл имеет гранцентрированную кубическую решётку с параметром $a = 3,6074\text{Å}$, плотность $8,96\text{ г/см}^3$ (20 °C). Атомный радиус $1,28\text{Å}$, ионные радиусы Cu^+ $0,98\text{Å}$, Cu^{2+} $0,80\text{Å}$, $t_{\text{пл.}}$ 1083 °C , $t_{\text{кип.}}$ 2600 °C .

По химическим свойствам медь занимает промежуточное положение между элементами первой триады VIII группы и щелочными элементами I группы системы Менделеева. Так же как и Fe, Co, Ni, она склонна к комплексообразованию, даёт окрашенные соединения, нерастворимые сульфиды и так далее. Сходство с щелочными металлами незначительно. Медь образует ряд одновалентных соединений, однако для неё более характерно 2-валентное состояние. Соли одновалентной меди в воде практически нерастворимы и легко окисляются до соединений 2-валентной, соли 2-валентной меди, напротив, хорошо растворимы в воде и в разбавленных растворах полностью диссоциированы. Гидратированные ионы Cu^{2+} окрашены в голубой цвет. Известны также соединения, в которых медь 3-валентна. Так, действием перекиси натрия на раствор куприта натрия Na_2CuO_2 получен окисел Cu_2O_3 - красный порошок, начинающий отдавать кислород уже при 100 °C . Cu_2O_3 - сильный окислитель (например, выделяет хлор из соляной кислоты).

Химическая активность меди невелика. Компактный металл при температурах ниже 185 °C с сухим воздухом и кислородом не взаимодействует. В присутствии влаги и CO_2 на поверхности металла образуется зелёная плёнка основного карбоната. При нагревании меди на воздухе идёт поверхностное окисление, ниже 375 °C образуется CuO , а в интервале $375\text{-}1100\text{ °C}$ при ее неполном окислении-двухслойная окалина, в поверхностном слое которой находится CuO , а во внутреннем - Cu_2O . Влажный хлор взаимодействует с медью уже при обычной температуре, образуя хлорид CuCl_2 , хорошо растворимый в воде, также легко она соединяется и с другими галогенами. Особое сродство проявляет медь к сере и селену, так, она горит в парах серы. С водородом, азотом и углеродом не реагирует даже при высоких температурах. Растворимость водорода в твёрдом металле незначительна и при 400 °C составляет $0,06\text{ мг}$ в 100 г . Водород и другие горючие газы (CO , CH_4), действуя при высокой температуре на слитки металла, содержащие Cu_2O , восстанавливают её до металла с образованием CO_2 и водяного пара. Эти продукты, будучи нерастворимыми в меди, выделяются из неё, вызывая

появление трещин, что резко ухудшает механические свойства металла.

При пропускании NH_3 над раскалённой медью образуется Cu_3N . Уже при температуре каления она подвергается воздействию окислов азота, а именно NO , N_2O (с образованием Cu_2O) и NO_2 (с образованием CuO). Карбиды Cu_2C_2 и CuC_2 могут быть получены действием ацетилена на аммиачные растворы ее солей. Нормальный электродный потенциал Cu для реакции $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ равен +0,337 в, а для реакции $\text{Cu}^+ + e \rightarrow \text{Cu}$ равен +0,52 в. Поэтому медь вытесняется из своих солей более электроотрицательными элементами. В азотной кислоте медь растворяется с образованием $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и окислов азота, в горячей концентрации H_2SO_4 - с образованием CuSO_4 и SO_2 , в нагретой разбавленной H_2SO_4 - при продувании через раствор воздуха.

Медь в двух- и одновалентном состоянии образует многочисленные весьма устойчивые комплексные соединения. Примеры комплексных соединений одновалентной: $(\text{NH}_4)_2\text{CuBr}_3$, $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ - комплексы типа двойных солей, $[\text{Cu} \{\text{SC}(\text{NH}_2)\}_2]\text{Cl}$ и другие. Примеры комплексных соединений меди 2-валентной: CsCuCl_3 , K_2CuCl_4 - тип двойных солей.

2.12.1.3 Медь в организме

Медь - необходимый для растений и животных микроэлемент. Ее основная биохимическая функция - участие в ферментативных реакциях в качестве активатора или в составе медьсодержащих ферментов. Количество меди в растениях колеблется от 0,0001 до 0,05 % (на сухое вещество) и зависит от вида растения и содержания ее в почве. В растениях она входит в состав ферментов-оксидаз и белка пластоцианина. В оптимальных концентрациях - повышает холодостойкость растений, способствует их росту и развитию. Среди животных наиболее богаты медью некоторые беспозвоночные (у моллюсков и ракообразных в гемоцианине содержится 0,15-0,26 %). Поступая с пищей, она всасывается в кишечнике, связывается с белком сыворотки крови - альбумином, затем поглощается печенью, откуда в составе белка церулоплазмина возвращается в кровь и доставляется к органам и тканям.

При недостатке меди злаковые растения поражаются так называемой болезнью обработки, плодовые - экзантемой, у животных уменьшаются всасывание и использование железа, что приводит к анемии, сопровождающейся поносом и истощением. Применяются медные микроудобрения и подкормка животных солями меди.

Отравление медью приводит к анемии, заболеванию печени, болезни Вильсона.

2.12.2 Серебро

Серебро (лат. Argentum), Ag, химический элемент I группы периодической системы, атомный номер 47, атомная масса 107,868, металл белого цвета, пластичный, хорошо полируется. В природе находится в виде смеси двух стабильных изотопов ^{107}Ag и ^{109}Ag , из радиоактивных изотопов практически важен ^{110}Ag ($T_{1/2} = 253$ сут).

2.12.2.1 Серебро. Распространение в природе

Среднее содержание серебра в земной коре (кларк) $7 \cdot 10^{-6}\%$ по массе. Встречается преимущественно в средне- и низкотемпературных гидротермальных месторождениях, в зоне обогащения сульфидных месторождений, изредка - в осадочных породах (среди песчаников, содержащих углистое вещество) и россыпях. Известно свыше 50 минералов серебра. В биосфере оно в основном рассеивается, в морской воде его содержание $3 \cdot 10^{-8}\%$, это один из наиболее дефицитных элементов.

2.12.2.2 Серебро. Физические и химические свойства

Серебро имеет гранцентрированную кубическую решётку ($a = 4,0772 \text{ \AA}$ при 20°C). Атомный радиус $1,44 \text{ \AA}$, ионный радиус Ag^+ $1,13 \text{ \AA}$. Плотность при 20°C $10,5 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}}$ $960,8^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}}$ 2212°C , теплота плавления 105 кДж/кг ($25,1 \text{ кал/г}$). Конфигурация внешних электронов атома Ag $4d^{10}5s^4$. Серебро проявляет химические свойства, характерные для элементов 16 подгруппы периодической системы. В соединениях обычно одновалентно, находится в конце электрохимического ряда напряжений, его нормальный электродный потенциал $\text{Ag} \hat{=} \text{Ag}^+ + e^-$ равен $0,7978 \text{ в}$.

При обычной температуре Ag не взаимодействует с O_2 , N_2 и H_2 . При действии свободных галогенов и серы на поверхности металла образуется защитная плёнка малорастворимых галогенидов и сульфида Ag_2S (кристаллы серо-чёрного цвета). Под влиянием сероводорода H_2S , находящегося в атмосфере, на поверхности серебряных изделий образуется Ag_2S в виде тонкой плёнки, чем объясняется потемнение этих изделий. Сульфид можно получить действием сероводорода на растворимые соли или на водные суспензии солей. Растворимость Ag_2S в воде $2,48 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ (25°C). Известны аналогичные соединения - селенид Ag_2Se и теллурид Ag_2Te .

Из окислов Ag устойчивыми являются закись Ag_2O и окись AgO. Закись образуется на поверхности серебра в виде тонкой плёнки в результате адсорбции кислорода, которая увеличивается с повышением температуры и давления.

Растворимость Ag_2O в воде - 0,0174 г/л. Суспензия Ag_2O обладает антисептическими свойствами. При 200 °С закись серебра разлагается. Водород, окись углерода, многие металлы восстанавливают Ag_2O до металлического Ag. Озон окисляет Ag_2O с образованием AgO. При 100°С AgO разлагается на элементы со взрывом. Серебро растворяется в азотной кислоте при комнатной температуре с образованием AgNO_3 . Горячая концентрированная серная кислота растворяет металл с образованием сульфата Ag_2SO_4 (растворимость сульфата в воде 0,79% по массе при 20 °С). В царской водке металл не растворяется из-за образования защитной плёнки AgCl. В отсутствие окислителей при обычной температуре HCl, HBr, HI не взаимодействуют элементом благодаря образованию на поверхности металла защитной плёнки малорастворимых галогенидов.

Большинство солей серебра, кроме AgNO_3 , AgF, AgClO_4 обладают малой растворимостью. Ag образует комплексные соединения, большей частью растворимые в воде.

2.12.2.3 Серебро в организме

Серебро - постоянная составная часть растений и животных. Его содержание составляет в среднем в морских растениях 0,025 мг на 100 г сухого вещества, в наземных - 0,006 мг, в морских животных - 0,3-1,1 мг, в наземных - следовые количества (10^{-2} - 10^{-4} мг). У животных накапливается в некоторых эндокринных железах, пигментной оболочке глаза, в эритроцитах, выводится главным образом с фекалиями. В организме оно образует комплексы с белками (глобулинами крови, гемоглобином). Блокируя сульфгидрильные группы, участвующие в формировании активного центра ферментов - вызывает ингибирование последних, в частности инактивирует аденозинтрифосфатазную активность миозина. Биологическая роль изучена недостаточно. При парентеральном введении серебро фиксируется в зонах воспаления, в крови связывается преимущественно глобулинами сыворотки.

2.12.3 Золото

Золото (лат. Aurum), Au, химический элемент 1 группы периодической системы, атомный номер 79, атомная масса 196,9665,

тяжёлый металл жёлтого цвета. Состоит из одного устойчивого изотопа ^{197}Au .

2.12.3.1 Золото. Распространённость в природе

Золото было первым металлом, известным человеку. Его среднее содержание в литосфере составляет $4,3 \cdot 10^{-7}\%$ по массе. В магме и магматических породах оно рассеяно, но из горячих вод в земной коре образуются гидротермальные месторождения, имеющие важное промышленное значение (кварцевые золотоносные жилы). В рудах оно в основном находится в свободном (самородном) состоянии и лишь очень редко образует минералы с селеном, теллуром, сурьмой, висмутом. Пирит и другие сульфиды часто содержат примесь золота, которое извлекают при переработке медных, полиметаллических и других руд.

В биосфере золото мигрирует в комплексе с органическими соединениями и механическим путём в речных взвешах. 1 л морской и речной воды содержит около $4 \cdot 10^{-9}$ г этого элемента. На участках золоторудных месторождений подземные воды содержат золото приблизительно 10^{-6} г/л. Оно мигрирует в почвах и оттуда попадает в растения, некоторые из них концентрируют золото, например хвощи, кукуруза. Разрушение эндогенных месторождений приводит к образованию россыпей, имеющих промышленное значение.

2.12.3.2 Золото. Физические и химические свойства

Золото - мягкий, очень пластичный, тягучий металл (может быть проковано в листки толщиной до $8 \cdot 10^{-5}$ мм, протянуто в проволоку, 2 км которой весят 1 г), хорошо проводит тепло и электричество, весьма стойко против химических воздействий. Кристаллическая решётка - гранецентрированная кубическая, $a = 4,704 \text{ \AA}$. Атомный радиус $1,44 \text{ \AA}$, ионный радиус Au^{1+} $1,37 \text{ \AA}$. Плотность (при 20°C) $19,32 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} 1064,43^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} 2947^\circ\text{C}$. Конфигурация внешних электронов атома - $5d^{10} 6s^1$.

В соединениях золото имеет валентности 1 и 3 (известны комплексные соединения, в которых оно 2-валентно). С неметаллами (кроме галогенов) оно не взаимодействует. С галогенами образует галогениды, например $2\text{Au} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{AuCl}_3$. В смеси соляной и азотной кислот растворяется, образуя золотохлористоводородную кислоту $\text{H}[\text{AuCl}_4]$. В растворах цианида натрия NaCN (или калия KCN) при одновременном доступе кислорода превращается в цианоаурат (I) натрия $2\text{Na} [\text{Au} (\text{CN})_2]$. Для золота характерна лёгкая восстановимость его из соединений до металла и способность к

комплексообразованию. Существование закиси, то есть оксида Au (I) Au_2O , сомнительно. Хлорид (I) $AuCl$ получается при нагревании хлорида Au (III): $AuCl_3 = AuCl + Cl_2$.

Хлорид Au (III) $AuCl_3$ получается действием хлора на порошок или тонкие листочки золота при 200 °С. Красные иглы $AuCl_3$ дают с водой коричнево-красный раствор комплексной кислоты: $AuCl_3 + H_2O = H_2[AuOCl_3]$.

При осаждении раствора $AuCl_3$ едкой щёлочью выпадает амфотерная жёлто-коричневая гидроокись Au(III) $Au(OH)_3$ с преобладанием кислотных свойств, поэтому её называют золотой кислотой, а её соли - ауратами (III). При нагревании гидроокись Au (III) превращается в окись золота Au_2O_3 , которая выше 220° разлагается по реакции: $2Au_2O_3 = 4Au + 3O_2$.

При восстановлении солей Au хлоридом олова (II) $2AuCl_3 + 3SnCl_2 = 3SnCl_4 + 2Au$ образуется весьма стойкий пурпуровый коллоидный раствор (кассиев пурпур), это используется в анализе для обнаружения Au. Количественное определение Au основано на его осаждении из водных растворов восстановителями ($FeSO_4$, H_2SO_3 , $H_2C_2O_4$ и др.) или на применении пробирного анализа.

2.13 Побочная подгруппа второй группы

Элементы этой подгруппы - цинк, кадмий и ртуть (рис.2.13) - характеризуются наличием двух электронов в наружном слое атома и восемнадцатью в предыдущем. Восстановительные свойства элементов подгруппы цинка выражены значительно слабее, чем у элементов главной подгруппы. Это объясняется меньшими размерами атомов и, соответственно, более высокими энергиями ионизации этих элементов по сравнению с соответствующими элементами главной подгруппы.

2.13.1 Цинк

Цинк (лат. *Zincum*), Zn, химический элемент II группы периодической системы, атомный номер 30, атомная масса 65,38, синевато-белый металл. Известно 5 стабильных изотопов с массовыми числами 64, 66, 67, 68 и 70, наиболее распространён ^{64}Zn (48,89%). Искусственно получены 9 радиоактивных изотопов, среди которых наиболее долгоживущий ^{65}Zn с периодом полураспада $T_{1/2} = 245$ сут, применяется как изотопный индикатор.

2.13.1.1 Цинк. Распространение в природе

Среднее содержание в земной коре (кларк) - $8,3 \times 10^{-3}\%$ по массе, в основных изверженных породах его несколько больше ($1,3 \times 10^{-2}\%$), чем в кислых ($6 \times 10^{-3}\%$). Известно 66 минералов цинка, важнейшие из них - цинкит, сфалерит, виллемит, каламин, смитсонит, франклинит $ZnFe_2O_4$. Zn- энергичный водный мигрант, особенно характерна его миграция в термальных водах вместе с Pb, из этих вод осаждаются его сульфиды, имеющие важное промышленное значение. Zn также энергично мигрирует в поверхностных и подземных водах, главным осадителем для него является H_2S , меньшую роль играет сорбция глинами и другие процессы. Цинк - важный биогенный элемент, в живом веществе содержится в среднем $5 \times 10^{-4}\%$ Zn, но имеются и организмы-концентраторы (например, некоторые фиалки).

30	60,38
Zn	
0,104	
48	112,41
Cd	
0,120	
80	200,5
Hg	
0,138	

Рисунок 2.13 - Вторая группа. Подгруппа цинка

2.13.1.2 Цинк. Физические и химические свойства

Цинк - металл средней твердости. В холодном состоянии хрупок, а при $100-150^\circ C$ весьма пластичен и легко прокатывается в листы и фольгу толщиной около сотых долей миллиметра. При $250^\circ C$ вновь становится хрупким. Полиморфных модификаций не имеет. Кристаллизуется в гексагональной решетке с параметрами $a = 2,6594 \text{ \AA}$, $c = 4,9370 \text{ \AA}$. Атомный радиус $1,37 \text{ \AA}$, ионный $Zn^{2+} - 0,83$.

Плотность в твердом состоянии - 7,133 г/см³ (20 °С), в жидком - 6,66 г/см³ (419,5 °С), $t_{пл}$ 419,5 °С, $t_{кип}$ 906 °С. Внешняя электронная конфигурация атома Zn 3d¹⁰4s². Степень окисления в соединениях +2. Нормальный окислительно-восстановительный потенциал, равный 0,76 в, характеризует Zn как активный металл и энергичный восстановитель. На воздухе при температуре до 100°С быстро тускнеет, покрываясь поверхностной плёнкой основных карбонатов. Во влажном воздухе, особенно в присутствии CO₂, происходит разрушение металла даже при обычных температурах. При сильном нагревании на воздухе или в кислороде - интенсивно сгорает голубоватым пламенем с образованием белого дыма цинка окиси ZnO.

Сухие фтор, хлор и бром не взаимодействуют с Zn на холоду, но в присутствии паров воды металл может воспламениться, образуя, например, ZnCl₂. Нагретая смесь порошка цинка с серой даёт сульфид - ZnS. Сульфид цинка выпадает в осадок при действии сероводорода на слабокислые или аммиачные водные растворы солей Zn. Гидрид ZnH₂ получается при взаимодействии LiAlH₄ с Zn (CH₃)₂ и другими его соединениями - металлоподобное вещество, разлагающееся при нагревании на элементы. Нитрид Zn₃N₂ - чёрный порошок, образуется при нагревании до 600 °С в токе аммиака, на воздухе устойчив до 750 °С, вода его разлагает. Карбид - ZnC₂ получен при нагревании цинка в токе ацетилена. Сильные минеральные кислоты энергично растворяют этот металл, особенно при нагревании, с образованием соответствующих солей.

При взаимодействии с разбавленными HCl и H₂SO₄ выделяется H₂, а с HNO₃ - кроме того, NO, NO₂, NH₃. С концентрированными HCl, H₂SO₄ и HNO₃ цинк реагирует, выделяя соответственно H₂, SO₂, NO и NO₂. Интенсивность действия кислот и щелочей на Zn зависит от наличия в нём примесей. Чистый Zn менее реакционноспособен по отношению к этим реагентам из-за высокого перенапряжения на нём водорода. В воде соли Zn при нагревании гидролизуются, выделяя белый осадок гидроокиси Zn (OH)₂. Известны комплексные соединения, содержащие цинк, например [Zn (NH₃)₄] SO₄ и др.

2.13.1.3 Цинк в организме

Цинк как один из биогенных элементов постоянно присутствует в тканях растений и животных. Среднее его содержание в большинстве наземных и морских организмов - тысячные доли процента. Богаты цинком грибы, особенно ядовитые, лишайники, хвойные растения и некоторые беспозвоночные морские животные, например устрицы (0,4% сухой массы). В зонах повышенных

содержаний цинка в горных породах встречаются концентрирующие его так называемые галмейные растения. В организм растений цинк поступает из почвы и воды, животных - с пищей. Биологическая роль цинка связана с его участием в ферментативных реакциях, протекающих в клетках. Он входит в состав важнейших ферментов: карбоангидразы, различных дегидрогеназ, фосфатаз, связанных с дыханием и другими физиологическими процессами, протеиназ и пептидаз, участвующих в белковом обмене, ферментов нуклеинового обмена (РНК- и ДНК-полимераз) и других, играет существенную роль в синтезе молекул информационной РНК на соответствующих участках ДНК (транскрипция), в стабилизации рибосом и биополимеров (РНК, ДНК, некоторые белки).

В растениях наряду с участием в дыхании, белковом и нуклеиновом обменах цинк регулирует рост, влияет на образование аминокислоты триптофана, повышает содержание гиббереллинов. Он стабилизирует макромолекулы различных биологических мембран и может быть их интегральной частью, влияет на транспорт ионов, участвует в надмолекулярной организации клеточных органелл. В его присутствии в культуре *Ustilago sphaerogena* формируется большее число митохондрий, при недостатке у *Euglena gracilis* исчезают рибосомы. Он необходим для развития яйцеклетки и зародыша (в его отсутствии не образуются семена). Он повышает засухо-, жаро- и холодостойкость растений. Недостаток цинка ведёт к нарушению деления клеток, различным функциональным болезням - побелению верхушек кукурузы, розеточности растений и другим расстройствам.

У животных, помимо участия в дыхании и нуклеиновом обмене, Цинк повышает деятельность половых желёз, влияет на формирование скелета плода. Показано, что его недостаток у грудных крыс уменьшает содержание РНК и синтез белка в мозге, замедляет развитие мозга. Из слюны околоушной железы человека выделен цинксодержащий белок, предполагается, что он стимулирует регенерацию клеток вкусовых лукович языка и поддерживает их вкусовую функцию. Цинк играет защитную роль в организме при загрязнении среды кадмием.

2.13.2 Кадмий

Кадмий (Cadmium), Cd, химический элемент II группы периодической системы, атомный номер 48, атомная масса 112,40, белый, блестящий, тяжёлый, мягкий, тягучий металл. Элемент состоит из смеси 8 стабильных изотопов с массовыми числами: 106

(1,215%), 108 (0,875%), 110 (12,39%), 111 (12,75%), 112 (24,07%), 113 (12,26%), 114 (28,86%), 116 (7,58%).

2.13.2.1 Кадмий. Распространение в природе

Кадмий - редкий и рассеянный элемент с кларком литосферы $1,3 \times 10^{-5}$ % по массе. Для него характерны миграция в горячих подземных водах вместе с цинком и другими халькофильными элементами и концентрация в гидротермальных месторождениях. Минерал сфелерит ZnS местами содержит до 0,5-1% Cd, максимально до 5%. Реже встречается гринокит CdS . Концентрируется кадмий в морских осадочных породах - сланцах, в песчаниках, в которых он также связан с цинком и др. халькофильными элементами. В биосфере известны 3 очень редких самостоятельных минерала - карбонат $CdCO_3$ (отавит), окись CdO (монтепонит) и селенид $CdSe$.

Кадмий относится к рассеянным элементам и содержится в виде примеси во многих минералах. Его средняя концентрация в морской воде — около 0,1 мкг/л, а в земной коре — 0,1 мг/кг и обычно он сопутствует цинку. Глобальные выделения кадмия из природных источников представлены в таблице 2.12.

Таблица 2.12 - Глобальные выделения кадмия из природных источников (в тысячах тонн в год)

Природный источник	Диапазон величин	Среднее значение
Переносимые частицы почвы ветром	0,01-0,04	0,21
Аэрозоль морской соли	0—0,11	0,06
Вулканы	0,14—1,5	0,82
Лесные пожары	0—0,22	0,11
Биогенные континентальные частицы	0—0,83	0,15
Биогенные летучие вещества континентальные	0—0,8	0,04
Биогенные морские источники	0—0,1	0,05
Общая эмиссия	0,15—2,6	1,3

Кадмий находит широкое применение в ядерной энергетике для изготовления стержней атомных реакторов, в гальванотехнике в качестве антикоррозийных и декоративных покрытий, производстве аккумуляторов (никель-кадмиевые батареи), используется как

стабилизатор поливинилхлорида, пигмент в стекле и пластмассах, электродный материал, компонент различных сплавов. Основными источниками загрязнения окружающей среды этим элементом являются: производство цветных металлов, сжигание твердых отходов, угля, сточные воды горнометаллургических комбинатов, производство минеральных удобрений, красителей.

Антропогенная эмиссия кадмия в биосферу превышает природную в несколько раз. Например, в воздушную среду ежегодно поступает около 9000 тонн кадмия, причем 7700 тонн (т.е. более 85%) — в результате деятельности человека. Только в Балтийское море каждый год попадает 200 тонн кадмия. Кадмий легко аккумулируется многими организмами, в особенности бактериями и моллюсками, где уровни биоконцентрации достигают порядка нескольких тысяч.

2.13.2.2 Кадмий. Физические и химические свойства

Кристаллическая решётка кадмия гексагональная, $a = 2,97311\text{Å}$, $c = 5,60694\text{Å}$ (при 25 °C), атомный радиус $1,56\text{Å}$, ионный радиус Cd^{2+} $1,03\text{Å}$. Плотность $8,65\text{ г/см}^3$ (20 °C), $t_{\text{пл}} 320,9\text{°C}$, $t_{\text{кип}} 767\text{ °C}$. В соответствии с внешней электронной конфигурацией атома $4d^{10} 5s^2$ валентность Cd в соединениях равна 2 (впрочем, имеются указания на образование ионов Cd_2^{2+} при его растворении в расплавленном CdCl_2). На воздухе Cd тускнеет, покрываясь тонкой плёнкой окиси CdO , которая защищает металл от дальнейшего окисления. При сильном нагревании на воздухе Cd сгорает в окись CdO - кристаллический порошок от светло-коричневого до темно-бурого цвета, плотность $8,15\text{ г/см}^3$, при 700°C CdO возгоняется, не плавясь.

Кадмий непосредственно соединяется с галогенами, эти соединения бесцветны, CdCl_2 , CdBr_2 и CdI_2 очень легко растворимы в воде (около 1 ч. безводной соли в 1 ч. воды при 20 °C), CdF_2 растворим труднее (1 ч. в 25 ч. воды). С серой Cd образует сульфид CdS от лимонно-жёлтого до оранжево-красного цвета, нерастворимый в воде и разбавленных кислотах. Cd легко растворяется в азотной кислоте с выделением окислов азота и образованием нитрата, который даёт гидрат $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$. Из кислот - соляной и разбавленной серной он медленно выделяет водород, при выпаривании растворов из них кристаллизуются гидраты хлорида $2\text{CdCl}_2 \times 5\text{H}_2\text{O}$ и сульфата $3\text{CdSO}_4 \times 8\text{H}_2\text{O}$. Растворы солей Cd имеют кислую реакцию вследствие гидролиза, едкие щёлочи осаждают из них белую гидроокись $\text{Cd}(\text{OH})_2$, нерастворимую в избытке реактива, впрочем, при действии концентрированных растворов щёлочи на $\text{Cd}(\text{OH})_2$ были получены гидрооксокадмиаты, например $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{OH})]$. Катион Cd^{2+} легко

образует комплексные ионы с аммиаком $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и с цианом $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ и $[\text{Cd}(\text{CN})_6]^{4-}$. Известны многочисленные основные, двойные и комплексные соли.

2.13.2.3 Кадмий в организме

Содержание кадмия в растениях составляет $10^{-4}\%$ (на сухое вещество), у некоторых животных (губок, кишечнорастворимых, червей, иглокожих и оболочников) - 4×10^{-5} - $3 \times 10^{-3}\%$ сухого вещества. Обнаружен у всех позвоночных животных. Наиболее богата этим металлом печень. Физиологическое значение кадмия изучено недостаточно, но известно, что он. влияет на углеводный обмен, на синтез в печени гиппуровой кислоты, и на активность некоторых ферментов. Наибольшее содержание кадмия обнаруживается преимущественно в почках, жабрах и печени гидробионтов, в почках, печени и скелете наземных видов. В растениях кадмий концентрируется в основном в корнях и в меньшей степени в листьях. В пресноводной среде кадмий в основном поглощается за счет абсорбции или адсорбции непосредственно из воды, в то же время морские организмы, напротив, поглощают кадмий из пищи.

Соединения кадмия ядовиты, особенно опасно вдыхание паров его окиси.

2.13.3 Ртуть

Ртуть (лат. Hydrargyrum), Hg, химический элемент II группы периодической системы, атомный номер 80, атомная масса 200,59, серебристо-белый тяжёлый металл, жидкий при комнатной температуре. В природе она представлена семью стабильными изотопами с массовыми числами: 196 (0,2%), 198 (10,0%), 199 (16,8%), 200 (23,1%), 201 (13,2%), 202 (29,8%), 204 (6,9%).

2.13.3.1 Ртуть. Распространение ртути в природе

Ртуть принадлежит к числу весьма редких элементов, её среднее содержание в земной коре (кларк) близко к $4,5 \times 10^{-6}\%$ по массе. Приблизительно в таких количествах она содержится в изверженных горных породах. Важную роль в геохимии ртути. играет её миграция в газообразном состоянии и в водных растворах. В земной коре она преимущественно рассеяна, осаждается из горячих подземных вод, образуя ртутные руды (содержание в которых составляет несколько процентов). Известно 35 ртутных минералов, главнейший из них - киноварь HgS.

В биосфере ртуть в основном рассеивается и лишь в незначительных количествах сорбируется глинами и илами (в глинах и сланцах в среднем $4 \times 10^{-5}\%$). В морской воде содержится $3 \times 10^{-9}\%$ ртути. Самородная ртуть, встречающаяся в природе, образуется при окислении киновари в сульфат и разложении последнего, при вулканических извержениях (редко), гидротермальным путём (выделяется из водных растворов).

2.13.3.2 Ртуть. Физические и химические свойства

Ртуть - единственный металл, жидкий при комнатной температуре. В твердом состоянии она кристаллизуется в ромбические сингонии, $a = 3,463\text{Å}$, $c = 6,706\text{Å}$, плотность в твёрдом состоянии - $14,193 \text{ г/см}^3$ ($-38,9 \text{ }^\circ\text{C}$), жидкой $13,52 \text{ г/см}^3$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), атомный радиус $1,57\text{Å}$, ионный радиус Hg^{2+} $1,10\text{Å}$, $t_{\text{пл}} - 38,89 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} 357,25 \text{ }^\circ\text{C}$. Конфигурация внешних электронов атома Hg $5d^{10}6s^2$, в соответствии с чем при химических реакциях образуются катионы Hg^{2+} и Hg_2^{2+} .

Химическая активность Hg невелика. В сухом воздухе (или кислороде) она при комнатной температуре сохраняет свой блеск неограниченно долго. С кислородом даёт два соединения: чёрную закись Hg_2O и красную окись HgO . Hg_2O появляется в виде чёрной плёнки на поверхности ртути при действии озона. HgO образуется при нагревании Hg на воздухе ($300\text{-}350 \text{ }^\circ\text{C}$), а также при осторожном нагревании нитратов $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Гидроокись Hg практически не образуется. При взаимодействии с металлами, которые Hg смачивает, образуются амальгамы. Из сернистых соединений важнейшим является HgS , которую получают растиранием Hg с серным цветом при комнатной температуре, а также осаждением растворов солей Hg^{2+} сероводородом или сульфидом щелочного металла. С галогенами (хлором, иодом) Hg соединяется при нагревании, образуя почти недиссоциирующие, в большинстве ядовитые соединения типа HgX_2 . В соляной и разбавленной серной кислотах ртуть не растворяется но растворима в царской водке, азотной и горячей концентрированной серной кислотах.

Почти все соли Hg^{2+} плохо растворимы в воде. К хорошо растворимым относится нитрат $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Большое значение имеют хлориды Hg - Hg_2Cl_2 (каломель) и HgCl_2 (сулема) Известны соли окисной ртути, цианистой и роданистой кислот, а также ртутная соль гремучей кислоты $\text{Hg}(\text{ONC})_2$, - гремучая ртуть. При действии аммиака на соли образуются многочисленные комплексные соединения, например $\text{HgCl}_2 \times 2\text{NH}_3$ (плавкий белый преципитат) и HgNH_2Cl

(неплавкий белый преципитат). Применение находят ртутьорганические соединения.

2.13.3.3 Ртуть в организме

Содержание ртути в организмах составляет около $10^{-6}\%$. В среднем в организм человека с пищей ежедневно поступает 0,02-0,05 мг Hg. Концентрация в крови человека составляет в среднем 0,023 мкг/мл, в моче - 0,1-0,2 мкг/мл. В связи с загрязнением воды промышленными отходами в теле многих ракообразных и рыб концентрация Hg (главным образом в виде её органических соединений) может значительно превышать допустимый санитарно-гигиенический уровень. Ионы Hg и её соединения, связываясь с сульфгидрильными группами ферментов, могут инактивировать их. Попадая в организм, она влияет на поглощение и обмен микроэлементов - Cu, Zn, Cd, Se. В целом биологическая роль ртути в организме изучена недостаточно.

Отравления ртутью и её соединениями возможны на ртутных рудниках и заводах, при производстве некоторых измерительных приборов, ламп, фармацевтических препаратов, инсектофунгицидов и других. Основную опасность представляют пары металлической ртути, выделение которых с открытых поверхностей возрастает при повышении температуры воздуха. При вдыхании она попадает в кровь. В организме Hg циркулирует в крови, соединяясь с белками, частично откладывается в печени, в почках, селезёнке, ткани мозга. Токсическое действие связано с блокированием сульфгидрильных групп тканевых белков, нарушением деятельности головного мозга (в первую очередь, гипоталамуса). Из организма ртуть выводится через почки, кишечник, потовые железы.

2.14 Третья группа, побочная подгруппа

Элементы побочной подгруппы третьей группы и семейство, состоящее из 14 f-элементов с порядковыми номерами от 58 до 71 (рис.2.14), очень близкие по своим химическим и физико-химическим свойствам. Эти элементы следуют в периодической системе после лантана и потому называются лантаноидами (лантанидами). Иногда их вместе с элементами побочной подгруппы третьей группы называют редкоземельными металлами.

2.14.1 Скандий

Скандий (лат. Scandium), Sc, химический элемент III группы периодической системы, атомный номер 21, атомная масса 44,9559.

Лёгкий металл с характерным жёлтым отливом, который появляется при контакте металла с воздухом. Известен один природный стабильный изотоп ^{45}Sc . Из 10 искусственных радиоактивных изотопов важнейший ^{46}Sc с периодом полураспада 84 сут.

21	44,96
Sc	
0,083	
39	88,91
Y	
0,097	
57	138,91
La	
0,104	
89	227
Ac	
0,111	

Рисунок 2.14 - Побочная подгруппа третьей группы

2.14.1.1 Скандий. Распространение в природе

Среднее содержание скандия в земной коре (кларк) $2,2 \times 10^{-3}\%$ по массе. В горных породах его содержание различно: в ультраосновных 5×10^{-4} , в основных $2,4 \times 10^{-3}$, в средних $2,5 \times 10^{-4}$, в гранитах и сиенитах $3 \cdot 10^{-4}$, в осадочных породах $(1-1,3) \cdot 10^{-4}$. Он концентрируется в земной коре в результате магматических, гидротермальных и гипергенных (поверхностных) процессов. Известно два собственных минерала скандия - тортвейтит и стерреттит, они встречаются чрезвычайно редко. В целом это типичный рассеянный элемент, слабый мигрант, его содержание в морской воде 4×10^{-5} г/л.

2.14.1.2 Скандий. Физические и химические свойства

Скандий существует в двух кристаллических модификациях: а и б, при обычной температуре устойчива а-модификация с

гексагональной решёткой ($a = 3,3080\text{Å}$ и $c = 5,2653\text{Å}$), выше 1350°C - b-модификация с кубической объёмноцентрированной решёткой. Плотность в а-форме при 25°C $3,020\text{ г/см}^3$, атомный радиус $1,64\text{Å}$, ионный радиус $0,75\text{Å}$, $t_{\text{пл}} 1539 \pm 5^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} 2700^\circ\text{C}$, выше 1600°C летуч. Sc - первый переходный элемент с одним 3d электроном, конфигурация внешних электронов атома $3d^14s^2$.

По химическим свойствам сходен с другими переходными элементами в степени окисления +3 (например, Ti^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+}), элементами подгруппы Al, Be, а также элементами иттриевой подгруппы, вместе с которыми его иногда относят к редкоземельным элементам. На воздухе покрывается защитной окисной плёнкой толщиной до 600Å , заметное окисление начинается при 250°C . При взаимодействии с водородом (450°C) образуется гидрид ScH_2 , с азотом ($600\text{-}800^\circ\text{C}$) - нитрид ScN , с галогенами ($400\text{-}600^\circ\text{C}$) - соединения типа ScCl_3 , реагирует с бором и кремнием при температуре выше 1000°C . Металл легко растворяется в соляной, азотной и серной кислотах (с понижением концентрации кислоты скорость растворения резко падает и с $0,001\text{ н.}$ растворами он не реагирует).

Соли соляной, серной, азотной, роданистоводородной и уксусной кислот хорошо растворяются в воде, а соли фосфорной, щавелевой и плавиковой кислот мало растворимы, некоторой летучестью обладают ацетилацетонат и его фторпроизводные. На Sc практически не действуют разбавленные растворы NaOH (10%) и смесь концентрированных HNO_3 и HF (1: 1). В воде его соединения заметно гидролизуются с образованием основных солей. Ионы Sc^{3+} склонны к полимеризации, образованию комплексных ионов различного типа, состав которых зависит от природы аниона и pH среды, например $\text{Sc}(\text{CO}_3)_2^-$, $\text{Sc}(\text{SO}_4)_3^{3-}$. Основные соли в растворе легко переходят в аморфную гидроокись.

2.14.2 Иттрий

Иттрий (Yttrium), Y, химический элемент III группы периодической системы, атомный номер 39, атомная масса 88,9059. В природе представлен одним стабильным изотопом ^{89}Y . Вместе со скандием, лантаном и лантаноидами составляет группу так называемых редкоземельных элементов. Эти элементы очень сходны по химическим свойствам, совместно встречаются в природе, имеют общую историю открытия. Иттрий - лёгкий металл (плотность $4,472\text{ г/см}^3$). Изотоп ^{89}Y имеет малое сечение захвата тепловых нейтронов.

2.14.3 Лантаноиды

Лантаноиды (от лантан и греч. eidos - образ, вид), лантаниды, семейство из 14 химических элементов с атомным номером от 58 до 71, расположенных в 6-м периоде системы вслед за лантаном. Лантан и сходные с ними элементы скандий, иттрий и лантан образуют группу редкоземельных элементов. Такое название объясняется тем, что все эти элементы встречаются редко и дают тугоплавкие, нерастворимые в воде окислы, по старинной терминологии, - «земли». Редкоземельные элементы входят в побочную подгруппу III группы периодической системы.

По химическим свойствам лантаноиды весьма сходны между собой, что объясняется строением электронных оболочек их атомов: по мере увеличения заряда ядра структура двух внешних электронных оболочек не меняется, так как происходит заполнение электронами третьей снаружи оболочки - глуболежащего 4f-уровня. Максимально возможное число электронов на f-уровне равно 14, что определяет число элементов семейства. Они подразделяются на две подгруппы: цериевую, включающую церий Ce, празеодим Pr, неодим Nd, прометий Pm, самарий Sm, европий Eu, и иттриевую, включающую гадолиний Gd, тербий Tb, диспрозий Dy, гольмий Ho, эрбий Er, тулий Tm, иттербий Yb, лютеций Lu. Это деление обусловлено периодичностью изменения некоторых свойств внутри семейства, названия подгрупп возникли исторически.

2.14.3.1 Лантаноиды. Распространение в природе

Суммарное содержание лантана и лантаноидов в земной коре составляет $1,78 \times 10^{-2}\%$ по массе, причём кларки у элементов с чётными атомными номерами больше, чем у соседних нечётных. Они характерные элементы земной коры, в породах мантии, в каменных метеоритах их мало. При магматических процессах накапливаются в гранитоидах и особенно в щелочных породах. Известно 33 минерала церия и 9 лантана, остальные входят как изоморфные примеси в кристаллическую решётку других минералов, преимущественно редкоземельных. Во многих минералах лантаноиды изоморфно замещают Ca, U, Tb и другие элементы.

В биосфере элементы этой группы малоподвижны, с чем связано накопление их в россыпях. Их содержание в природных водах и организмах ничтожно, а водная и биогенная миграция изучены недостаточно. Лантаноиды все еще называют "редкоземельными элементами", но содержание их в почве тундр достигает 0,5% , а в золе южного ореха гикори содержится до 2,5% лантаноидов

2.14.3.2 Лантаноиды. Физические и химические свойства

Лантаноиды - металлы серебристо-белого цвета (некоторые слегка желтоваты, например Pr и Nd). Кристаллическая структура большинства элементов гексагональная плотноупакованная. Исключения составляют g-Ce и a-Yb (кубическая гранецентрированная), Sm (ромбоэдрическая), Eu - кубическая объёмноцентрированная. То обстоятельство, что при переходе от Ce к Lu число электронов на двух внешних оболочках, как правило, не меняется, а положительный заряд ядра постепенно возрастает, вызывает более сильное притяжение электронов к ядру и приводит к так называемому лантаноидному сжатию, у нейтральных атомов подгруппы и ионов одинаковой валентности при увеличении атомного номера радиусы несколько уменьшаются. Температуры плавления у элементов подгруппы церия значительно ниже, чем у элементов подгруппы иттрия.

Химические свойства лантаноидов отличаются высокой активностью. При нагревании они реагируют с водородом, углеродом, азотом, фосфором, углеводородами, окисью и двуокисью углерода, разлагают воду, растворяются в соляной, серной и азотной кислотах, выше 180-200°C быстро окисляются на воздухе. Для всех лантаноидов характерна валентность 3, некоторые из них проявляют, кроме того, валентность 4 или 2.

Большинство простых солей лантаноидов склонно к образованию двойных солей с солями щелочных металлов, аммония, магния, кроме того они дают комплексные соединения с многими органическими веществами. Среди них важное значение имеют комплексы, образуемые с лимонной кислотой и рядом аминополиуксусных кислот: нитрилотриуксусной, этилендиаминтетрауксусной кислотой и др. «комплексонами».

2.14.3 Актиноиды

Актиноиды, актиниды, семейство из 14 химических элементов с атомными номерами Z 90 - 103, расположенных в 7 периоде системы Менделеева за актинием Ac и относящихся, как и актиний, к III группе системы. К ним принадлежат: торий Th ($Z=90$), протактиний Pa(91), уран U (92), нептуний Np(93), плутоний Pu (94), америций Am (95), кюрий Cm(96), берклий Bk (97), калифорний Cf (98), эйнштейний Es (99), фермий Fm (100), менделевий Md (101), элемент № 102, не имеющий пока общепринятого названия, и лоуренсий Lr (103). Все они радиоактивны, то есть не имеют стабильных изотопов. Th, Pa и U

принадлежат к естественно-радиоактивным элементам, встречающимся в природе.

Близость химических свойств актиноидов между собой и их сходство с лантаноидами связаны с особенностями строения электронных оболочек атомов этих семейств. Отличие актиноидов (и соответственно лантаноидов) от других химических элементов состоит в том, что при переходе от Th ($Z = 90$) ко второму - Pa ($Z = 91$) и вплоть до последнего представителя - Lr ($Z = 103$), каждый новый электрон, появляющийся в атомах параллельно с увеличением атомного номера (Z), попадает не на внешние оболочки (6-ю и 7-ю от ядра), как это происходит обычно, а заполняет более близкую к ядру 5-ю оболочку.

У лантаноидов (число оболочек 6) также заполняется электронами более близкая к ядру 4-я оболочка (а не наружные - 5-я и 6-я). Таким образом, у элементов обоих семейств происходит заполнение 3-й снаружи электронной оболочки, а строение 2 наружных оболочек оказывается сходным. Число электронов на этих наружных оболочках у актиноидов и лантаноидов, как правило, не отличается более чем на 1, причём почти во всех случаях представители каждого из семейств, равноудалённые соответственно от лантана и актиния, содержат на 2 наружных оболочках строго одинаковое число электронов.

То обстоятельство, что при переходе от Th к Lr число электронов на двух внешних оболочках, как правило, не изменяется, а положительный заряд ядра постепенно возрастает, вызывает более сильное притяжение внешних электронов к ядру и приводит к актиноидному сжатию: - у нейтральных атомов и ионов актиноидов одинаковой валентности при увеличении атомного номера радиусы не увеличиваются, как это обычно бывает, а даже несколько уменьшаются (например, радиус U^{3+} равен 1,03А, Np^{3+} - 1,01А, Pu^{3+} - 1,00А, Am^{3+} - 0,99А и т. д.).

Химические свойства элемента зависят в основном от числа электронов на наружных слоях и размера атомных и ионных радиусов, поэтому не удивительно, что во-первых, свойства членов подгруппы близки между собой, и, во-вторых, химическое поведение актиноидов и лантаноидов обладает большим сходством. Это сходство особенно заметно тогда, когда элементы находятся в одинаковом валентном состоянии. Так, 3-валентные актиноиды образуют те же нерастворимые соединения (гидроокиси, фториды, карбонаты, оксалаты), что и 3-валентные лантаноиды, трифториды, трихлориды и другие аналогичные соединения 3-валентных

Однако, кроме общих черт, между актиноидами и лантаноидами имеется и существенная разница. Так, актиноиды часто образуют соединения в состояниях окисления, значительно более высоких, чем +3, что не характерно для лантаноидов. В своих соединениях актиноиды проявляют следующие валентности (наиболее типичная выделена жирным шрифтом): Th (3, **4**), Pa (3, 4,**5**), U (3, 4, 5, **6**), Np (3, 4, **5**, 6, 7), Pu (3,**4**,5, 6, 7), Am (**3**, 4, 5, 6), Cm (**3**, 4), Bk (**3**,4), Cf (**2**, 3), Es (3), Fm (3), Md (**2**, 3), No (**2**, 3). Таким образом, валентность 3 характерна для актиноидов только после Am.

Первые члены семейства актиноидов (Th, Pa и U) в своих соединениях чаще бывают соответственно 4-, 5- и 6-валентными. Актиниды в большей степени, чем лантаноиды, склонны к комплексообразованию. Эти особенности актиноидов объясняются тем, что «вновь пришедшие» на 5-ю от ядра оболочку электроны (5f-электроны или электроны 5f-подуровня) по энергии связи с ядром очень близки к электронам 6-й оболочки (6d-электронам или электронам 6d-подуровня), эти 6d-электроны и могут проявлять себя как дополнительные валентные. У лантаноидов же «вновь пришедшие» 4f-электроны всегда связаны с ядром значительно прочнее, чем 5d-электроны. Близость энергии связи с ядром 5f- и 6d-электронов у Th, Pa и U приводит к тому, что f-электроны 5-й оболочки также могут проявлять себя как валентные.

Из-за близости химических свойств актиноидов, особенно трансуранивых, отделить их друг от друга крайне сложно. Для их разделения очень полезным оказался метод ионообменной хроматографии, которым широко пользуются и для разделения лантаноидов.

2.15 Подгруппа титана

В подгруппу титана, входят элементы побочной подгруппы четвертой группы: титан, цирконий, гафний и искусственно полученный гафний. Металлические свойства у этих элементов выражены сильнее, чем у металлов главной подгруппы - олова и свинца.

2.15.1 Титан

Титан (лат. Titanium), Ti, химический элемент IV группы периодической системы, атомный номер 22, атомная масса 47,90, серебристо-белого цвета, относится к лёгким металлам. Природный титан состоит из смеси пяти стабильных изотопов: ^{46}Ti (7,95%), ^{47}Ti (7,75%), ^{48}Ti (73,45%), ^{49}Ti (5,51%), ^{50}Ti (5,34%). Известны

искусственные радиоактивные изотопы ^{45}Ti ($T_{1/2} = 3,09\text{ч}$, ^{51}Ti ($T_{1/2} = 5,79$ мин) и другие.

2.15.1.1 Титан. Распространение в природе

Титан - один из распространённых элементов, среднее содержание его в земной коре (кларк) составляет 0,57% по массе (среди конструкционных металлов по распространённости занимает четвертое место, уступая железу, алюминию и магнию). Больше всего титана в основных породах так называемой «базальтовой оболочки» (0,9%), меньше в породах «гранитной оболочки» (0,23%) и ещё меньше в ультраосновных породах (0,03%). К горным породам, обогащенным титаном относятся пегматиты основных пород, щелочные породы, сиениты и связанные с ними пегматиты. Известно 67 минералов титана, в основном магматического происхождения, важнейшие - рутил и ильменит.

В биосфере титан в основном рассеян. В морской воде содержится $1 \cdot 10^{-7}\%$, его относят к слабым мигрантам.

2.15.1.2 Титан. Физические и химические свойства

Титан существует в виде двух аллотропических модификаций: ниже температуры $882,5^\circ\text{C}$ устойчива а-форма с гексагональной плотноупакованной решёткой ($a = 2,951\text{А}$, $c = 4,679\text{А}$), а выше этой температуры - б-форма с кубической объёмно-центрированной решёткой $a = 3,269\text{А}$. Примеси и легирующие добавки могут существенно изменять температуру а/б превращения. Плотность а-формы при 20°C $4,505\text{ г/см}^3$ а при 870°C $4,35\text{ г/см}^3$ б-формы при 900°C $4,32\text{ г/см}^3$, атомный радиус Ti $1,46\text{А}$, ионные радиусы Ti^+ $0,94\text{А}$, Ti^{2+} $0,78\text{А}$, Ti^{3+} $0,69\text{А}$, Ti^{4+} $0,64\text{А}$, $t_{\text{пл}}$ $1668 \pm 5^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}}$ 3227°C

Чистый титан. - химически активный переходный элемент, в соединениях имеет степени окисления + 4, реже +3 и +2. При обычной температуре и вплоть до $500\text{-}550^\circ\text{C}$ коррозионно устойчив, что объясняется наличием на его поверхности тонкой, но прочной окисной плёнки.

С кислородом воздуха заметно взаимодействует при температуре выше 600°C с образованием TiO_2 . Тонкая титановая стружка при недостаточной смазке может загораться в процессе механической обработки. При достаточной концентрации кислорода в окружающей среде и повреждении окисной плёнки путём удара или трения возможно загорание металла при комнатной температуре и в сравнительно крупных кусках.

Окисная плёнка не защищает его в жидком состоянии от дальнейшего взаимодействия с кислородом (в отличие, например, от алюминия), и поэтому его плавка и сварка должны проводиться в вакууме, в атмосфере нейтрального газа или под флюсом. Титан обладает способностью поглощать атмосферные газы и водород, образуя хрупкие сплавы, непригодные для практического использования, при наличии активированной поверхности поглощение водорода происходит уже при комнатной температуре с небольшой скоростью, которая значительно возрастает при 400°C и выше.

Растворимость водорода в титане является обратимой, и этот газ можно удалить почти полностью отжигом в вакууме. С азотом он реагирует при температуре выше 700 °C, причём получаются нитриды типа TiN, в виде тонкого порошка или проволоки Ti может гореть в атмосфере азота. Скорость диффузии азота и кислорода в Ti значительно ниже, чем водорода. Получаемый в результате взаимодействия с этими газами слой отличается повышенными твёрдостью и хрупкостью. Ti энергично взаимодействует с сухими галогенами, по отношению к влажным галогенам устойчив, так как влага играет роль ингибитора.

Металл устойчив в азотной кислоте всех концентраций (за исключением красной дымящейся, вызывающей коррозионное растрескивание титана, причём реакция иногда идёт со взрывом), в слабых растворах серной кислоты (до 5% по массе), соляная, плавиковая, концентрированная серная, а также горячие органические кислоты: щавелевая, муравьиная и трихлоруксусная реагируют с ним.

Он коррозионно устойчив в атмосферном воздухе, морской воде и морской атмосфере, во влажном хлоре, хлорной воде, горячих и холодных растворах хлоридов, в различных технологических растворах и реагентах, применяемых в химической, нефтяной, бумагоделательной и других отраслях промышленности, а также в гидрометаллургии. Ti образует с C, B, Se, Si металлоподобные соединения, отличающиеся тугоплавкостью и высокой твёрдостью. Карбид TiC ($t_{пл}$ 3140 °C) получают нагреванием смеси TiO₂ с сажей при 1900-2000 °C в атмосфере водорода, нитрид TiN ($t_{пл}$ 2950 °C) - нагреванием порошка Ti в азоте при температуре выше 700 °C. Известны силициды TiSi₂, Ti₅Si₃, TiSi и бориды TiB, Ti₂B₅, TiB₂.

При температурах 400-600°C Ti поглощает водород с образованием твёрдых растворов и гидридов (TiH, TiH₂). При сплавлении TiO₂ со щелочами образуются соли титановых кислот мета- и ортитанаты (например, Na₂TiO₃ и Na₄TiO₄), а также

полититанаты (например, $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ и $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$). К титанатам относятся важнейшие минералы Ti, например ильменит FeTiO_3 , перовскит CaTiO_3 . Все титанаты малорастворимы в воде. Двоокись Ti, титановые кислоты (осадки), а также титанаты растворяются в серной кислоте с образованием растворов, содержащих титанилсульфат TiOSO_4 . При разбавлении и нагревании растворов в результате гидролиза осаждается H_2TiO_3 , из которой получают двоокись. При добавлении перекиси водорода в кислые растворы, содержащие соединения Ti (IV), образуются перекисные (надтитановые) кислоты состава H_4TiO_5 и H_4TiO_8 и соответствующие им соли, эти соединения окрашены в жёлтый или оранжево-красный цвет, в зависимости от концентрации титана.

2.15.1.3 Титан в организме

Титан постоянно присутствует в тканях растений и животных. В наземных растениях его концентрация - около $10^{-4}\%$, в морских - от $1,2 \times 10^{-3}$ до $8 \times 10^{-2}\%$, в тканях наземных животных - менее $2 \times 10^{-4}\%$, морских - от 2×10^{-4} до $2 \times 10^{-2}\%$. Накапливается у позвоночных животных преимущественно в роговых образованиях, селезёнке, надпочечниках, щитовидной железе, плаценте, плохо всасывается из желудочно-кишечного тракта. Фосфорсодержащие комплексоны титана интенсифицируют рост и развитие растений. Применение их в производстве картофеля повышает урожайность до 30-40%, снижает нитраты на 25-30%, нейтрализует вредное воздействие неблагоприятных экологических и метеорологических факторов. Соединения этого элемента ускоряют биосинтез аминокислот, активизируют липоксигеназную активность. Сопrotивляемость к разным заболеваниям повышается в два раза.

2.15.2 Цирконий

Цирконий (лат. Zirconium), Zr, химический элемент IV группы периодической системы, атомный номер 40, атомная масса 91,22, серебристо-белый металл с характерным блеском. Известно пять природных изотопов - ^{90}Zr (51,46%), ^{91}Zr (11,23%), ^{92}Zr (17,11%) ^{94}Zr (17,4%), ^{96}Zr (2,8%). Из искусственных радиоактивных изотопов важнейший ^{95}Zr ($T_{1/2} = 65$ сут).

2.15.2.1 Цирконий. Распространение в природе

Среднее содержание циркония в земной коре (кларк) $1,7 \cdot 10^{-2}\%$ по массе, в гранитах, песчаниках и глинах несколько больше ($2 \cdot 10^{-2}\%$), чем в основных породах ($1,3 \cdot 10^{-2}\%$). Максимальная

концентрации - в щелочных породах ($5 \cdot 10^{-2}\%$), он слабо участвует в водной и биогенной миграции, в морской воде содержится 0,00005 мг/л циркония. Известно 27 его минералов в том числе бадделеит ZrO_2 , циркон. Основные типы месторождений - щелочные породы с малаконом и цитролитом, магнетит-форстерит-апатитовые породы и карбонатиты с бадделеитом, прибрежно-морские и элювиально-делювиальные россыпи.

2.15.2.2 Цирконий. Физические и химические свойства

Цирконий существует в двух кристаллических модификациях: а-формы с гексагональной плотноупакованной решёткой ($a = 3,228\text{Å}$, $c = 5,120\text{Å}$) и b-формы с кубической объёмноцентрированной решёткой ($a = 3,61\text{Å}$). Переход $a \rightarrow b$ происходит при 862 °C . Плотность а-Zr (20 °C) $6,45\text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} 1825 \pm 10\text{ °C}$, $t_{\text{кип}} 3580-3700\text{ °C}$. Чистый цирконий пластичен, легко поддаётся холодной и горячей обработке (прокатке, ковке, штамповке). Наличие растворённых в металле малых количеств кислорода, азота, водорода и углерода (или соединений этих элементов) вызывает хрупкость циркония. Внешняя электронная конфигурация атома Zr $4d^2 5s^2$. Для Zr характерна степень окисления +4. Более низкие степени окисления +2 и +3 известны для Zr только в его соединениях с хлором, бромом и йодом.

Компактный Zr медленно начинает окисляться в пределах $200-400\text{ °C}$, покрываясь плёнкой циркония двуокиси ZrO_2 , выше 800 °C энергично взаимодействует с кислородом воздуха. Порошкообразный металл пирофорен - может воспламеняться на воздухе при обычной температуре. Zr активно поглощает водород уже при 300 °C , образуя твёрдый раствор и гидриды ZrH и ZrH_2 , при $1200-1300\text{ °C}$ в вакууме гидриды диссоциируют и весь водород может быть удалён из металла.

С азотом Zr образует при $700-800\text{ °C}$ нитрид ZrN , взаимодействует с углеродом при температуре выше 900 °C с образованием карбида ZrC . Карбид и нитрид Zr - твёрдые тугоплавкие соединения. Zr вступает в реакцию с фтором при обычной температуре, а с хлором, бромом и иодом при температуре выше 200 °C , образуя высшие галогениды ZrX_4 (где X - галоген). Zr устойчив в воде и водяных парах до 300 °C , не реагирует с соляной и серной (до 50%) кислотами, а также с растворами щелочей (это единственный металл, стойкий в щелочах, содержащих аммиак).

С азотной кислотой и царской водкой взаимодействует при температуре выше 100 °C . Растворяется в плавиковой и горячей концентрированной (выше 50%) серной кислотах. Из кислых растворов могут быть выделены соли соответствующих кислот

разного состава, зависящего от концентрации кислоты. Так, из концентрированных сернокислых растворов Zr осаждается кристаллогидрат $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, из разбавленных растворов - основные сульфаты общей формулы $xZrO_2 \cdot ySO_3 \cdot zH_2O$ (где $x: y > 1$). Сульфаты Zr при 800-900°C полностью разлагаются с образованием двуокиси Zr. Из азотнокислых растворов кристаллизуется $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ или $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (где $x = 2-6$), из солянокислых растворов - $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, который обезвоживается при 180-200 °С.

Соединения циркония, полученные из рудного сырья, всегда содержат примесь гафния. Zr отделяют от этой примеси фракционной кристаллизацией K_2ZrF_6 , экстракцией из кислых растворов органическими растворителями (например, трибутилфосфатом), ионообменными методами, избирательным восстановлением тетрахлоридов ($ZrCl_4$ и $HfCl_4$).

2.15.3 Гафний

Гафний (лат. Hafnium), Hf, химический элемент IV группы периодической системы, порядковый номер 72, атомная масса 178,49, серебристо-белый металл. В состав природного гафния входят 6 стабильных изотопов с массовыми числами 174, 176-180.

Гафний не имеет собственных минералов и в природе обычно сопутствует цирконию. В земной коре содержится $3,2 \cdot 10^{-4}\%$ Hf по массе, в большинстве циркониевых минералов его содержание составляет от 1-2 до 6-7%, во вторичных минералах - иногда до 35%. Наиболее ценным промышленным типом месторождений гафния являются морские и аллювиальные россыпи минерала циркона.

2.15.3.1 Гафний. Физические и химические свойства

При обычной температуре гафний имеет гексагональную решётку с периодами $a = 3,1946 \text{ \AA}$ и $c = 5,0511 \text{ \AA}$. Плотность - $13,09 \text{ г/см}^3$ (20 °С). Он тугоплавок, его $t_{пл} 2222 \pm 30 \text{ °С}$, $t_{кип} 5400 \text{ °С}$.

По химическим свойствам он очень похож на цирконий вследствие почти одинаковых размеров ионов этих элементов и полного сходства электронной структуры. Однако химическая активность гафния несколько меньше, чем Zr. Основная валентность Hf равна четырем, однако известны соединения с 3-, 2- и 1-валентностью.

При комнатной температуре компактный Hf совершенно устойчив к атмосферным газам. Однако при нагревании выше 600 °С быстро окисляется и взаимодействует, подобно цирконию, с азотом и водородом. Hf отличается коррозионной стойкостью в чистой воде и

водяных парах до температур 400 °С.. Двоокись - HfO_2 - белое тугоплавкое (плавится 2780 °С) вещество, обладающее высокой химической стойкостью. Двоокись Hf и соответствующие ей гидроокиси [$\text{HfO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{HfO}(\text{OH})_2$] амфотерны с преобладанием основных свойств. При нагревании HfO_2 с щелочами и окислами щелочноземельных металлов образуются гафнаты, например Me_2HfO_3 , Me_4HfO_4 , $\text{Me}_2\text{Hf}_2\text{O}_5$.

При нагревании он реагирует с галогенами, образуя соединения типа HfX_4 (тетрафторид HfF_4 , тетрахлорид HfCl_4). При высокой температуре Hf взаимодействует с углеродом, бором, азотом, кремнием, образуя металлоподобные, тугоплавкие, весьма устойчивые по отношению к химическим реагентам соединения: HfB , HfB_2 ($t_{\text{пл}}$ 3250 °С), HfC ($t_{\text{пл}}$ 3887 °С), HfN ($t_{\text{пл}}$ 3310 °С), Hf_2Si , HfSi , HfSi_2 . Металлический Hf растворяется в плавиковой и концентрированной серной кислотах и расплавленных фторидах щелочных металлов. Он практически не растворим в азотной, соляной, фосфорной и органических кислотах и весьма устойчив по отношению к растворам щелочей. К числу хорошо растворимых в воде соединений Hf, принадлежат тетрахлорид и оксихлорид - HfCl_4 и $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, нитраты и сульфаты Hf - $\text{HfO}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2$ и 6), $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Для него характерно образование комплексов с различными органическими кислородсодержащими соединениями.

2.15.4 Курчатовий

Курчатовий (лат. Kurchatovium), Ku, искусственно полученный радиоактивный химический элемент IV группы периодической системы, атомный номер 104. Известны только радиоактивные изотопы: ^{260}Ku и ^{259}Ku (периоды полураспада 0,1 и 4,5 сек), Курчатовий. синтезирован за счёт реакции слияния ядер при бомбардировке изотопа $_{94}^{242}\text{Pu}$ ускоренными ионами $_{10}^{22}\text{Ne}$ на циклотроне.

Курчатовий является первым «трансактиноидным» элементом. Электронная конфигурация атомов Ku в газовой фазе $5f^{14}6d^27s^2$ аналогична конфигурации первого «транслантаноидного» элемента гафния (Hf) $4f^{14}5d^26s^2$. Это подтверждается аналогией химических свойств Ku и Hf. Так, безводный хлорид Ku по летучести близок к четырёххлористому гафнию ($t_{\text{возг}}$ 313 °С) и намного более летуч, чем хлориды актиноидных элементов ($t_{\text{кип}}$ выше 1500 °С).

2.16 Подгруппа ванадия

К подгруппе ванадия относятся элементы побочной подгруппы пятой группы: ванадий, ниобий и тантал. Во внешнем электронном слое атома находится один или два электрона, но отличаются от элементов основной подгруппы наличием металлических свойств. Для ванадия и его аналогов наиболее типичны соединения, в которых их степень окисленности равна +5.

2.16.1 Ванадий

Ванадий (Vanadium), V, химический элемент V группы периодической системы, атомный номер 23, атомная масса 50,942, металл серо-стального цвета. Природный ванадий состоит из двух изотопов: ^{51}V (99,75%) и ^{50}V (0,25%), последний слабо радиоактивен (период полураспада $T_{1/2} = 10^{14}$ лет).

Содержание ванадия в земной коре составляет 1,5-10⁻²% по массе, это довольно распространённый, но рассеянный в породах и минералах элемент. Из большого числа минералов ванадия промышленное значение имеют патронит, роскоэлит, деклуазит, карнотит, ванадинит и некоторые другие. Важным источником ванадия служат титаномагнетитовые и осадочные (фосфористые) железные руды, а также окисленные медно-свинцово-цинковые руды. Ванадий извлекают как побочный продукт при переработке уранового сырья, фосфоритов, бокситов и различных органических отложений (асфальтиты, горючие сланцы).

2.16.1.1 Ванадий. Физические и химические свойства

Ванадий имеет объёмноцентрированную кубическую решётку с периодом $a = 3,0282\text{Å}$. В чистом состоянии он ковкий, легко поддаётся обработке давлением. Плотность 6,11 г/см³, $t_{\text{пл}} 1900 \pm 25^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} 3400^\circ\text{C}$. При обычной температуре он не подвержен действию воздуха, морской воды и растворов щелочей, устойчив к неокисляющим кислотам, за исключением плавиковой. По коррозионной стойкости в соляной и серной кислотах он значительно превосходит титан и нержавеющую сталь. При нагревании на воздухе выше 300°C поглощает кислород и становится хрупким. При 600-700°C интенсивно окисляется с образованием пятиоксида V_2O_5 , а также и низших окислов, а при нагревании выше 700°C в токе азота образуется нитрид VN ($t_{\text{пл}} 2050^\circ\text{C}$), устойчивый в воде и кислотах. С углеродом он взаимодействует при высокой температуре, давая тугоплавкий карбид VC ($t_{\text{пл}} 2800^\circ\text{C}$), обладающий высокой твёрдостью.

Ванадий даёт соединения, отвечающие валентностям 2, 3, 4 и 5, соответственно этому известны окислы: VO и V₂O₃ (имеющие основной характер), VO₂ (амфотерный) и V₂O₅ (кислотный). Соединения 2- и 3-валентного V неустойчивы и являются сильными восстановителями. Практическое значение имеют соединения высших валентностей. Склонность V к образованию соединений различной валентности обуславливает каталитические свойства V₂O₅. Пятиокись V растворяется в щелочах с образованием ванадатов.

2.16.1.2 Ванадий в организме

Ванадий - постоянная составная часть растительных и животных организмов. Его источником служат изверженные породы и сланцы (содержат около 0,013% ванадия), а также песчаники и известняки (около 0,002%). В почвах его около 0,01% (в основном в гумусе), в пресных и морских водах $1 \cdot 10^{-7}$ - $2 \cdot 10^{-7}$ %. В наземных и водных растениях содержание ванадия значительно выше (0,16-0,2%), чем в наземных и морских животных ($1,5 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-4}$ %). Концентраторами ванадия являются: мшанка *Plumatella*, моллюск *Pleurobranchus plumula*, голотурия *Stichopus moubii*, некоторые асцидии, из плесеней - чёрный аспергилл, из грибов - поганка (*Amanita muscaria*). Его биологическая роль изучена на асцидиях, в кровяных клетках которых ванадий находится в 3- и 4-валентном состоянии, то есть существует динамическое равновесие

Физиологическая роль ванадия у асцидии связана не с дыхательным переносом кислорода и углекислого газа, а с окислительно-восстановительными процессами - переносом электронов при помощи так называемой ванадиевой системы, возможно имеющей физиологическое значение и у других организмов.

Соединения ванадия ядовиты, отравление возможно при вдыхании пыли, содержащей его соединения, они вызывают раздражение дыхательных путей, лёгочные кровотечения, головокружения, нарушения деятельности сердца, почек.

2.16.2 Ниобий

Ниобий (лат. Niobium), Nb, химический элемент V группы периодической системы, атомный номер 41, атомная масса 92,9064, металл серо-стального цвета. Элемент имеет один природный изотоп ⁹³Nb.

2.16.2.1 Ниобий. Распространение в природе

Среднее содержание ниобия в земной коре (кларк) $2 \cdot 10^{-3}\%$ по массе. Только в щелочных изверженных породах - нифелиновых сиенитах его содержание повышено до 10^{-2} - $10^{-1}\%$. В этих породах и связанных с ними пегматитах, карбонатитах, а также в гранитных пегматитах обнаружено 23 минерала ниобия и около 130 других минералов, содержащих его повышенные количества. Это в основном сложные и простые окислы. В минералах Nb связан с редкоземельными элементами и с Ta, Ti, Ca, Na, Th, Fe, Ba (тантало-ниобаты, титанаты). Из шести промышленных минералов наиболее важны пироклор и колумбит. Промышленные месторождения связаны с массивами щелочных пород (например, на Кольском полуострове), их корами выветривания, а также с гранитными пегматитами. Важное значение имеют и россыпи тантало-ниобатов.

В биосфере геохимия ниобия изучена плохо. Установлено только, что в районах щелочных пород, обогащенных этим металлом, он мигрирует в виде соединений с органическими и другими комплексами. Известны минералы ниобия, образующиеся при выветривании щелочных пород (мурманит, герасимовскит). В морской воде лишь около $1 \cdot 10^{-9}\%$ ниобия по массе.

2.16.2.2 Ниобий. Физические и химические свойства

Кристаллическая решётка ниобия объёмноцентрированная кубическая с параметром $a = 3,294 \text{ \AA}$. Плотность $8,57 \text{ г/см}^3$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), $t_{\text{пл}} 2500 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} 4927 \text{ }^\circ\text{C}$.

По химическим свойствам он близок к танталу. Оба они чрезвычайно устойчивы (тантал более чем Nb) на холоду и при небольшом нагревании к действию многих агрессивных сред. Компактный Nb заметно окисляется на воздухе только выше $200 \text{ }^\circ\text{C}$. На Nb действуют: хлор выше $200 \text{ }^\circ\text{C}$, водород при $250 \text{ }^\circ\text{C}$ (интенсивно при $360 \text{ }^\circ\text{C}$), азот при $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Практически не действуют на него очищенные от примеси кислорода жидкие Na, K и их сплавы, Li, Bi, Pb, Hg, Sn, применяемые в качестве жидкометаллических теплоносителей в атомных реакторах.

Nb устойчив к действию многих кислот и растворов солей. На него не действуют царская водка, соляная и серная кислоты при $20 \text{ }^\circ\text{C}$, азотная, фосфорная, хлорная кислоты, водные растворы аммиака, но плавиковая кислота, её смесь с азотной кислотой и щёлочи растворяют Nb. В кислых электролитах на поверхности образуется анодная окисная плёнка с высокими диэлектрическими характеристиками.

Конфигурация внешних электронов атома Nb $4d^45s^1$. Наиболее устойчивы соединения пентавалентного Nb, но известны и соединения со степенями окисления +4, +3, +2 и +1, к образованию которых Nb склонен более, чем тантал. Например, в системе Nb - кислород установлены фазы: пентоокись Nb_2O_5 ($t_{пл}$ 1512°C, цвет белый), нестехеометрические $NbO_{2,47}$ и $NbO_{2,42}$, диоксид NbO_2 ($t_{пл}$ 2080 °C, цвет чёрный), оксид NbO ($t_{пл}$ 1935 °C, цвет серый) и твёрдый раствор кислорода в Nb. NbO_2 - полупроводник, NbO , сплавленная в слиток, обладает металлическим блеском и электропроводностью металлического типа, заметно испаряется при 1700°C, интенсивно - при 2300-2350 °C. Nb_2O_5 имеет кислотный характер, ниобиевые кислоты не выделены в виде определённых химических соединений, но известны их соли - ниобаты.

С водородом Nb образует твёрдый раствор внедрения и гидрид состава от $NbH_{0,7}$ до NbH . Растворимость водорода в Nb (в г/см³) при 20°C - 104, при 500°C - 74,4, при 900°C 4,0. Поглощение водорода обратимо: при нагревании, особенно в вакууме. С углеродом при 1800-2000 °C Nb образует три фазы: а-фаза - твёрдый раствор внедрения углерода в ниобий, содержащий до 2 атомных% C при 2335 °C, б-фаза - Nb_2C , д-фаза - NbC . С галогенами он даёт галогениды, оксигалогениды и комплексные соли. Из них наиболее важны и лучше других изучены пентафторид NbF_5 , пентахлорид $NbCl_5$, окситрихлорид $NbOCl_3$, фторониобат калия K_2NbF_7 и оксифторониобат калия $K_2NbOF_7 \cdot H_2O$. Небольшое различие в давлении паров $NbCl_5$ и $TaCl_5$ используют для их весьма полного разделения и очистки методом ректификации.

2.16.3 Тантал

Тантал (латинское Tantalum), Ta, химический элемент V группы периодической системы, атомный номер 73, атомная масса 180,948, металл серого цвета со слегка свинцовым оттенком. В природе находится в виде двух изотопов: стабильного ^{181}Ta (99,99%) и радиоактивного ^{180}Ta (0,012%, $T_{1/2} = 10^{12}$ лет). Из искусственно полученных радиоактивный ^{182}Ta ($T_{1/2} = 115,1$ сут) используют как радиоактивный индикатор.

2.16.3.1 Тантал. Распространение в природе

Среднее содержание тантала в земной коре (кларк) $2,5 \times 10^{-4}\%$ по массе. Характерный элемент гранитной и осадочной оболочек (среднее содержание достигает $3,5 \times 10^{-4}\%$), в глубинных частях земной коры и особенно в верхней мантии его мало (в ультраосновных

породах $1,8 \times 10^{-6}\%$). В большинстве магматических пород и биосфере он рассеян, его содержание в гидросфере и организмах не установлено.

Известно 17 собственных минералов тантала и более 60 танталсодержащих минералов, все они образовались в связи с магматической деятельностью (танталит, колумбит, лопарит, пироклор). В минералах тантал находится совместно с ниобием вследствие сходства их физических и химических свойств. Руды тантала известны в пегматитах гранитных и щелочных пород, карбонатитах, в гидротермальных жилах, а также в россыпях.

2.16.3.2 Тантал. Физические и химические свойства

Тантал имеет кубическую объёмно-центрированную решётку ($a = 3,296 \text{ \AA}$), атомный радиус $1,46 \text{ \AA}$, ионные радиусы $\text{Ta}^{2+} 0,88 \text{ \AA}$, $\text{Ta}^{5+} 0,66 \text{ \AA}$, плотность $16,6 \text{ г/см}^3$ при $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} 2996 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} 5300 \text{ }^\circ\text{C}$. Конфигурация внешних электронов атома Та $5d^3 6s^2$. Наиболее характерная степень окисления Та + 5, известны соединения с низкой степенью окисления (например, TaCl_4 , TaCl_3 , TaCl_2), однако их образование для Та менее характерно, чем для ниобия.

В химическом отношении Та при обычных условиях малоактивен (сходен с ниобием). На воздухе чистый компактный Та устойчив, окисляться начинает при $280 \text{ }^\circ\text{C}$. Имеет лишь один стабильный окисел - пятиокись Ta_2O_5 , которая существует в двух модификациях: а-форме белого цвета ниже $1320 \text{ }^\circ\text{C}$ и б-форме серого цвета выше $1320 \text{ }^\circ\text{C}$, имеет кислотный характер. С водородом при температуре около $250 \text{ }^\circ\text{C}$ Та образует твёрдый раствор, содержащий до 20 атомных % водорода при $20 \text{ }^\circ\text{C}$, при этом Та становится хрупким, при $800\text{-}1200 \text{ }^\circ\text{C}$ в высоком вакууме водород выделяется из металла и его пластичность восстанавливается. С азотом при температуре около 300°C образует твёрдый раствор и нитриды Ta_2N и TaN , в глубоком вакууме выше $2200 \text{ }^\circ\text{C}$ поглощённый азот вновь выделяется из металла. В системе Та - С при температуре до $2800 \text{ }^\circ\text{C}$ установлено существование трёх фаз: твёрдого раствора углерода в Та, низшего карбида Ta_2C и высшего карбида TaC . Та реагирует с галогенами при температуре выше 250°C (с фтором при комнатной температуре), образуя галогениды преимущественно типа TaX_5 (где $X = \text{F, Cl, Br, I}$). При нагревании Та взаимодействует с С, В, Si, P, Se, Te, водой, CO , CO_2 , NO , HCl , H_2S .

Чистый Та исключительно устойчив к действию многих жидких металлов: Na, K и их сплавов, Li, Pb и других, а также сплавов U - Mg и Pu - Mg. Та характеризуется чрезвычайно высокой коррозионной

устойчивостью к действию большинства неорганических и органических кислот: азотной, соляной, серной, хлорной, царской водки, а также многих других агрессивных сред. Действуют на Ta фтор, фтористый водород, плавиковая кислота и её смесь с азотной кислотой, растворы и расплавы щелочей. Известны соли танталовых кислот - танталаты общей формулы $xMe_2O \cdot yTa_2O_5 \cdot zH_2O$: метатанталаты $MeTaO_3$, ортотанталаты Me_3TaO_4 , соли типа Me_5TaO_5 , где Me - щелочной металл, в присутствии перекиси водорода образуются также пертанталаты. Наиболее важны танталаты щелочных металлов - $KTaO_3$ и $NaTaO_3$, эти соли - сегнетоэлектрики.

2.17 Подгруппа хрома

Шестую побочную подгруппу хрома: хром, молибден, вольфрам - объединяют сходные химические свойства. Все они, в отличие от элементов главной подгруппы, металлы. В наружном электронном слое содержат один или два электрона, что обуславливает металлический характер, но вместе с тем, их максимальная степень окисления равна +6, так как помимо наружных электронов в образовании связей могут участвовать электроны нижележащего недостроенного слоя.

2.17.1 Хром

Хром (лат. Chromium), Cr, химический элемент VI группы периодической системы, атомный номер 24, атомная масса 51,996, металл голубовато-стального цвета. Природные стабильные изотопы: ^{50}Cr (4,31%), ^{52}Cr (87,76%), ^{53}Cr (9,55%) и ^{54}Cr (2,38%). Из шести искусственных радиоактивных изотопов наиболее важен ^{51}Cr (период полураспада $T_{1/2} = 27,8$ сут), который применяется как изотопный индикатор.

2.17.1.1 Хром. Распространение в природе

Среднее содержание хрома в земной коре (кларк) $8,3 \times 10^{-3}\%$. Этот элемент, вероятно, более характерен для мантии Земли, так как ультраосновные породы, которые, как полагают, ближе всего по составу к мантии Земли, обогащены хромом ($2 \times 10^{-1}\%$). Он образует массивные и вкрапленные руды в ультраосновных горных породах, с ними связано образование крупнейших месторождений. В основных породах его содержание достигает лишь $2 \times 10^{-2}\%$, в кислых - $2,5 \times 10^{-3}\%$, в осадочных породах (песчаниках) - $3,5 \times 10^{-3}\%$, глинистых сланцах

- $9 \times 10^{-3}\%$. Хром сравнительно слабый водный мигрант, а его содержание в морской воде - 0,00005 мг/л.

В целом хром - металл глубинных зон Земли, каменные метеориты (аналоги мантии) тоже обогащены им - ($2,7 \times 10^{-1}\%$). Известно свыше 20 минералов хрома, промышленное значение имеют только хромшпинелиды (до 54% Cr), кроме того, хром содержится в ряде других минералов, которые нередко сопровождают хромовые руды, но сами не представляют практической ценности (уваровит, волконскоит, кемерит, фуксит).

Хром относится к элементам, с повсеместным распространением, его содержание в земной коре составляет $8,3 \times 10^{-3}\%$. Практически всегда хром встречается в трехвалентном состоянии (обычно в виде минерала хромита), однако месторождения крокоита, представляющего собой минерал, содержащий шестивалентный хром, были описаны еще М.В.Ломоносовым на Урале в середине XVIII века. Поступление хрома в окружающую среду происходит как из естественных источников (всасывание растениями из почвы, эрозия горных пород и почв, а также в весьма небольших масштабах с вулканическими выбросами), так и, главным образом, в результате антропогенной деятельности (использование хрома, сжигание угля, и, в меньшей степени, добыча руды и производство металла).

Основными областями применения хрома являются производства феррохромовых сплавов и легированной стали для нужд химической промышленности, нагревательных элементов электрических цепей, огнеупорных кирпичей, хромовой кислоты и хроматов, применяемых для синтеза красителей в текстильной промышленности, дубильных веществ в кожевенном производстве. Содержание аэрозолей, в состав которых входит хром, в зоне заводов по выплавке хромистых сталей достигает 1 мг/куб.м (фоновое содержание 10^{-6} мг/куб.м. Частицы этих аэрозолей с ветром разносятся на большие расстояния и выпадают на поверхность Земли с атмосферными осадками. Установлено увеличение уровня содержания хрома в донных осадках за счет техногенных источников. Большие количества хрома могут содержаться в поверхностных и подземных водах в результате сбросов химических заводов и особенно предприятий по обработке металлов. Так, приток реки Урала - Илек загрязняется шестивалентным хромом через подземные горизонты из прудов-накопителей актюбинских заводов. В 1995 году в районе детской клинической больницы в Канищеве (Рязанская область) был в несанкционированном месте слит хромовый ангидрид. Концентрация Cr - VI составила 2360 мг/л (ПДК 0,005 мг/л). Эта

опасная "лужа" не была ликвидирована по крайней мере в течение года и хромовый ангидрид поступал в атмосферу, почву, и грунтовые воды.

2.17.1.2 Хром. Физические и химические свойства

Хром - твёрдый, тяжёлый, тугоплавкий металл. Чистый хром пластичен. Кристаллизуется в объёмноцентрированной решётке, $a = 2,885 \text{ \AA}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), при $\sim 1830 \text{ }^\circ\text{C}$ возможно превращение в модификацию с гранцентрированной решёткой, $a = 3,69 \text{ \AA}$. Атомный радиус $1,27 \text{ \AA}$, ионные радиусы Cr^{2+} $0,83 \text{ \AA}$, Cr^{3+} $0,64 \text{ \AA}$, Cr^{6+} $0,52 \text{ \AA}$. Плотность $7,19 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}}$ $1890 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}}$ $2480 \text{ }^\circ\text{C}$. Внешняя электронная конфигурация атома - $3d^5 4s^1$. В соединениях обычно проявляет степени окисления +2, +3, +6, среди них наиболее устойчивы Cr^{3+} , известны отдельные соединения, в которых он имеет степени окисления +1, +4, +5, химически малоактивен. При обычных условиях устойчив к кислороду и влаге, но соединяется с фтором, образуя CrF_3 . Выше $600 \text{ }^\circ\text{C}$ взаимодействует с парами воды, давая Cr_2O_3 , азотом - Cr_2N , CrN , углеродом - Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , Cr_3C_2 , серой - Cr_2S_3 . При сплавлении с бором образует борид CrB , с кремнием - силициды Cr_3Si , Cr_2Si_3 , CrSi_2 . Со многими металлами даёт сплавы.

Взаимодействие с кислородом протекает сначала довольно активно, затем резко замедляется благодаря образованию на поверхности металла окисной плёнки. При $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ плёнка разрушается и окисление снова идёт быстро. Хром загорается в кислороде при $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ с образованием темно-зелёной окиси - Cr_2O_3 . Помимо окиси, известны другие соединения с кислородом, например CrO , CrO_3 , получаемые косвенным путём. Он легко реагирует с разбавленными растворами соляной и серной кислот с образованием хлорида и сульфата и выделением водорода, царская водка и азотная кислота пассивируют хром.

С увеличением степени окисления возрастают кислотные и окислительные свойства. Производные Cr^{2+} - очень сильные восстановители. Ион Cr^{2+} образуется на первой стадии растворения Cr в кислотах или при восстановлении Cr^{3+} в кислом растворе цинком. Гидрат закиси $\text{Cr}(\text{OH})_2$ при обезвоживании переходит в CrO_4^{2-} . Соединения Cr^{3+} устойчивы на воздухе. Могут быть и восстановителями и окислителями. Cr^{3+} можно восстановить в кислом растворе цинком до Cr^{2+} или окислить в щелочном растворе до CrO_4^{2-} бромом и др. окислителями. Гидроокись $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (вернее $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - амфотерное соединение, образующее соли с катионом Cr^{3+} или соли хромистой кислоты HCrO_2 - хромиты (например,

KCrO₂, NaCrO₂). Соединения Cr⁶⁺: хромовый ангидрид CrO₃, хромовые кислоты и их соли, среди которых наиболее важны хроматы и дихроматы- сильные окислители. Cr образует большое число солей с кислородсодержащими кислотами. Известны комплексные соединения Cr, особенно многочисленны комплексные соединения Cr³⁺, в которых он имеет координационное число 6. Существует значительное число перекисных соединений.

2.17.1.3 Хром в организме

Хром - один из биогенных элементов, постоянно входит в состав тканей растений и животных. Среднее его содержание в растениях - 0,0005% (92-95% накапливается в корнях), у животных - от десятитысячных до десятиллионных долей процента. В планктонных организмах коэффициент накопления хрома огромен - 10 000 - 26 000. Высшие растения не переносят его концентрации выше 3×10^{-4} моль/л. В листьях он присутствует в виде низкомолекулярного комплекса, не связанного с субклеточными структурами. Необходимость его для растений не доказана. У животных он участвует в обмене липидов, белков (входит в состав фермента трипсина), углеводов (структурный компонент глюкозоустойчивого фактора). Основной источник поступления хрома в организм животных и человека - пища. Снижение его содержания в пище и крови приводит к уменьшению скорости роста, увеличению холестерина в крови и снижению чувствительности периферийных тканей к инсулину.

В растительных и животных организмах хром всегда присутствует (он входит в состав ДНК), хотя вопрос, является ли этот элемент незаменимым питательным элементом для биологических объектов до сих пор не изучен. Некоторые, в частности лекарственные растения, способны его накапливать в значительных количествах (например, листья наперстянки). Концентрация хрома в продуктах питания широко варьирует: в мясе содержится до 60, в некоторых видах сыров - до 130, в орехах - до 140, а в яичном желтке - до 200 мг/кг Cr. Очень высоки концентрации хрома в перце и пивных дрожжах.

Хром - один из наименее токсичных тяжелых металлов и некоторые виды млекопитающих способны без видимых последствий переносить 100-200-кратное увеличение содержания этого элемента в организме. Большинство микроорганизмов способно аккумулировать хром. Токсичность этого элемента проявляется в подавлении роста и торможении метаболических процессов. Беспозвоночные (насекомые,

многощетинковые черви, ракообразные) в целом более чувствительны к токсическим эффектам хрома, чем позвоночные животные. Вместе с тем и среди последних встречаются особо чувствительные виды, например для лососевых рыб опасными представляются концентрации выше 0,02 мг/л.

Большинство из испытанных соединений шестивалентного хрома (но не трехвалентного) обладают выраженной генотоксичностью - они вызывают генные мутации у бактерий и в культуре клеток млекопитающих, хромосомные aberrации и обмен сестринских хроматид, а также клеточную трансформацию *in vitro*. Эмбриотоксические и тератогенные эффекты отмечаются в экспериментах на животных. В опытах на крысах получены убедительные доказательства канцерогенности хромата кальция и ряда относительно нерастворимых соединений шестивалентного хрома (они вызывают, в основном, опухоли легких).

2.17.2 Молибден

Молибден (лат. Molybdaenum), Mo, химический элемент VI группы периодической системы, атомный номер 42, атомная масса 95,94, светло-серый тугоплавкий металл. В природе элемент представлен семью стабильными изотопами с массовыми числами 92, 94-98 и 100, из которых наиболее распространён ⁹⁸Mo (23,75 %).

2.17.2.1 Молибден. Распространение в природе

Молибден - типичный редкий элемент, его содержание в земной коре $1,1 \times 10^{-4}$ % (по массе). Общее число минералов - 15, большая часть их (различные молибдаты) образуется в биосфере. В магматических процессах связан преимущественно с кислой магмой, с гранитоидами. В мантии его мало, в ультраосновных породах лишь 2×10^{-5} %. Накопление связано с глубинными горячими водами, из которых он осаждается в форме молибденита MoS₂, образуя гидротермальные месторождения. Важнейшим осадителем из вод служит H₂S.

Геохимия молибдена в биосфере тесно связана с живым веществом и продуктами его распада, среднее содержание в организмах 1×10^{-5} %. На земной поверхности, особенно в щелочных условиях, Mo (IV) легко окисляется до молибдатов, многие из которых сравнительно растворимы. В ландшафтах сухого климата легко мигрирует, накапливаясь при испарении в соляных озёрах (до 1×10^{-3} %) и солончаках. Во влажном климате, в кислых почвах часто

малоподвижен, здесь требуются удобрения, содержащие молибден (например, для бобовых).

В речных водах его мало (10^{-7} - 10^{-8} %). Поступая со стоком в океан, молибден частично накапливается в морской воде (в результате её испарения его здесь 1×10^{-6} %), частично осаждается, концентрируясь в глинистых илах, богатых органическим веществом и H_2S . Помимо молибденовых руд, его источником служат также некоторые молибденосодержащие медные и медно-свинцово-цинковые руды.

2.17.2.2 Молибден. Физические и химические свойства

Молибден кристаллизуется в кубической объёмно-центрированной решётке с периодом $a = 3,14 \text{ \AA}$. Атомный радиус $1,4 \text{ \AA}$, ионные радиусы $Mo^{4+} 0,68 \text{ \AA}$, $Mo^{6+} 0,62 \text{ \AA}$. Плотность $10,2 \text{ г/см}^3$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), $t_{пл} 2620 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{кип}$ около $4800 \text{ }^\circ\text{C}$.

На воздухе при обычной температуре молибден устойчив. Начало окисления (цвета побежалости) наблюдается при $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Начиная с $600 \text{ }^\circ\text{C}$ металл быстро окисляется с образованием MoO_3 . Пары воды при температурах выше $700 \text{ }^\circ\text{C}$ интенсивно его окисляют до MoO_2 . С водородом он химически не реагирует вплоть до плавления. Фтор действует на Mo при обычной температуре, хлор при $250 \text{ }^\circ\text{C}$, образуя MoF_6 и $MoCl_5$. При действии паров серы и сероводорода соответственно выше 440 и $800 \text{ }^\circ\text{C}$ образуется дисульфид MoS_2 . С азотом Mo выше $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ образует нитрид (вероятно, Mo_2N). Твёрдый углерод и углеводороды, а также окись углерода при 1100 - $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ взаимодействуют с металлом с образованием карбида Mo_2C (плавится с разложением при $2400 \text{ }^\circ\text{C}$). Выше $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ Mo реагирует с кремнием, образуя силицид $MoSi_2$, обладающий высокой устойчивостью на воздухе вплоть до 1500 - $1600 \text{ }^\circ\text{C}$.

В соляной и серной кислотах Mo несколько растворим лишь при 80 - $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Азотная кислота, царская водка и перекись водорода медленно растворяют металл на холоду, быстро - при нагревании. Хорошим растворителем Mo служит смесь азотной и серной кислот. Вольфрам в смеси этих кислот не растворяется. В холодных растворах щелочей Mo устойчив, но несколько корродирует при нагревании. Конфигурация внешних электронов атома $Mo 4d^5 5s^1$, наиболее характерная валентность 6. Известны также соединения молибдена с валентностью 5-, 4-, 3- и 2-.

Mo образует два устойчивых окисла - трёхокись MoO_3 (белые кристаллы с зеленоватым оттенком, $t_{пл} 795 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{кип} 1155 \text{ }^\circ\text{C}$) и

двуокись MoO_2 (тёмно-коричневого цвета). Кроме того, известны промежуточные окислы, соответствующие по составу гомологическому ряду $\text{Mo}_n \text{O}_{3n-1}$ (Mo_9O_{26} , Mo_8O_{23} , Mo_4O_{11}), все они термически неустойчивы и выше 700°C разлагаются с образованием MoO_3 и MoO_2 . Трёхокись MoO_3 образует простые (или нормальные) кислоты Мо- моногидрат H_2MoO_4 , дигидрат $\text{H}_2\text{MoO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ и изополикислоты - $\text{H}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, $\text{H}_4\text{Mo}_6\text{O}_{24}$, $\text{H}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ и др. Соли нормальной кислоты называются нормальными молибдатами, а поликислот - полимолибдатами.

Кроме названных выше, известно несколько надкислот $\text{Mo-N}_2\text{MoO}_x$, (x - от 5 до 8) и комплексных гетерополисоединений с фосфорной, мышьяковой и борной кислотами. Одна из распространённых солей гетерополикислот - фосформолибдат аммония $(\text{NH}_4)_3 [\text{P} (\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \times 6\text{H}_2\text{O}$. Из галогенидов и оксигалогенидов Мо наибольшее значение имеют фторид MoF_6 ($t_{\text{пл}} 17,5^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} 35^\circ\text{C}$) и хлорид MoCl_5 ($t_{\text{пл}} 194^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} 268^\circ\text{C}$).

Достоверно установлено существование трёх сульфидов Мо - MoS_3 , MoS_2 и Mo_2S_3 . Практическое значение имеют первые два. Дисульфид MoS_2 встречается в природе в виде минерала молибденита, может быть получен действием серы на Мо или при сплавлении MoO_3 с содой и серой. Дисульфид практически нерастворим в воде, HCl , разбавленной H_2SO_4 . Распадается выше 1200°C с образованием Mo_2S_3 . При пропускании сероводорода в нагретые подкисленные растворы молибдатов осаждается MoS_3 .

2.17.2.3 Молибден в организме

Молибден в организме растений, животных и человека постоянно присутствует как микроэлемент, участвующий преимущественно в азотном обмене. Он необходим для активности ряда окислительно-восстановительных ферментов (флавопротеидов), катализирующих восстановление нитратов и азотфиксацию у растений (его много в клубеньках бобовых), а также реакции пуринового обмена у животных. В растениях он стимулирует биосинтез нуклеиновых кислот и белков, повышает содержание хлорофилла и витаминов. При недостатке молибдена бобовые, овёс, томаты, салат и другие растения заболевают особым видом пятнистости, не плодоносят и погибают. Поэтому растворимые молибдаты в небольших дозах вводят в состав микроудобрений.

Животные обычно не испытывают недостатка в молибдене. Избыток его в корме жвачных животных (биогеохимические провинции с высоким содержанием молибдена известны в

Кулундинской степи, на Алтае, Кавказе) приводит к хроническим молибденовым токсикозам, сопровождающимся поносом, истощением, нарушением обмена меди и фосфора. Токсическое действие снимается введением соединений меди.

2.17.3 Вольфрам

Вольфрам (лат. Wolframium), W, химический элемент VI группы периодической системы, порядковый номер 74, атомная масса 183,85, тугоплавкий тяжёлый металл светло-серого цвета. Природный вольфрам состоит из смеси пяти стабильных изотопов с массовыми числами 180, 182, 183, 184 и 186.

Вольфрам мало распространён в природе, его содержание в земной коре $1 \cdot 10^{-4}\%$ по массе. В свободном состоянии не встречается, образует собственные минералы, главным образом вольфраматы, из которых промышленное значение имеют вольфрамит (Fe, Mn) WO₄ и шеелит CaWO₄.

2.17.3.1 Вольфрам. Физические и химические свойства

Вольфрам кристаллизуется в объёмноцентрированной кубической решётке с периодом $a = 3,1647 \text{ \AA}$, плотность $19,3 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} 3410 \pm 20^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} 5900^\circ\text{C}$. В обычных условиях он химически стоек. При $400\text{-}500^\circ\text{C}$ компактный металл заметно окисляется на воздухе до WO₃. Пары воды интенсивно окисляют его выше 600°C до WO₂. Галогены, сера, углерод, кремний, бор взаимодействуют с ним при высоких температурах (фтор с порошкообразным вольфрамом - при комнатной). С водородом он не реагирует вплоть до температуры плавления, с азотом выше 1500°C образует нитрид. При обычных условиях стоек к соляной, серной, азотной и плавиковой кислотам, а также к царской водке, при 100°C слабо взаимодействует с ними, быстро растворяется в смеси плавиковой и азотной кислот. В растворах щелочей при нагревании он слегка растворяется, а в расплавленных щелочах при доступе воздуха или в присутствии окислителей - растворяется быстро, при этом образуются вольфраматы. В соединениях проявляет валентность от двух до шести, наиболее устойчивы соединения высшей валентности.

Вольфрам образует четыре окисла: высший - трёхокись WO₃ (вольфрамовый ангидрид), низший - двуокись WO₂ и два промежуточных W₁₀O₂₉ и W₄O₁₁. Вольфрамовый ангидрид - кристаллический порошок лимонно-жёлтого цвета, растворяющийся в растворах щелочей с образованием вольфраматов. При его восстановлении водородом последовательно образуются низшие

окислы и вольфрам. Вольфрамовому ангидриду соответствует вольфрамовая кислота H_2WO_4 - жёлтый порошок, практически не растворимый в воде и в кислотах.

При её взаимодействии с растворами щелочей и аммиака образуются растворы вольфраматов. При $188^\circ C$ H_2WO_4 отщепляет воду с образованием WO_3 . С хлором W образует ряд хлоридов и оксихлоридов. Наиболее важные из них: WCl_6 ($t_{пл} 275^\circ C$, $t_{кип} 348^\circ C$) и WO_2Cl_2 ($t_{пл} 266^\circ C$, выше $300^\circ C$ сублимирует), получают при действии хлора на вольфрамовый ангидрид в присутствии угля. С серой вольфрам образует два сульфида WS_2 и WS_3 . Карбиды вольфрама WC ($t_{пл} 2900^\circ C$) и W_2C ($t_{пл} 2750^\circ C$) - твёрдые тугоплавкие соединения, получают при взаимодействии W с углеродом при $1000-1500^\circ C$.

2.17.3.2 Вольфрам. Действие на организм

Физиологическая роль вольфрама практически не изучена. Повышенное содержание вольфрама в организме возможно у работников металлургических предприятий. Хроническое поступление вольфрамовой пыли может приводить к развитию клинического синдрома - «болезнь тяжелых металлов». Наиболее частые симптомы этого заболевания - кашель, нарушения дыхания, атопическая астма, изменения в легких.

В литературе встречаются данные о биологической значимости вольфрама и его необходимости в оптимальных количествах для нормальной жизнедеятельности.

2.18 Подгруппа марганца

В состав этой подгруппы входят элементы побочной группы седьмой группы: марганец, технеций и рений. Отношение между ними и элементами главной подгруппы седьмой группы -галогенами - приблизительно такое же, как и между главной и побочной подгрупп шестой группы. Имея в наружном электронном слое атома два электрона, марганец и его аналоги не способны присоединять электроны, и, в отличие от галогенов, соединений с водородом не образуют. Однако высшие кислородные соединения этих элементов до некоторой степени сходны до некоторой степени с соответствующими соединениями галогенов.

2.18.1 Марганец

Марганец (лат. Manganum), Mn, химический элемент VII группы периодической системы, атомный номер 25, атомная масса 54,9380, тяжёлый серебристо-белый металл. В природе элемент представлен одним стабильным изотопом ^{55}Mn .

2.18.1.1 Марганец. Распространение в природе

Среднее содержание марганца в земной коре 0,1 %, в большинстве изверженных пород 0,06-0,2 % по массе, где он находится в рассеянном состоянии в форме Mn^{2+} (аналог Fe^{2+}). На земной поверхности Mn^{2+} легко окисляется, здесь известны также минералы Mn^{3+} и Mn^{4+} . В биосфере он энергично мигрирует в восстановительных условиях и малоподвижен в окислительной среде. Наиболее подвижен в кислых водах тундры и лесных ландшафтов, где он находится в форме Mn^{2+} . Его содержание здесь часто повышено и культурные растения местами страдают от избытка марганца, в почвах, озёрах, болотах образуются железо-марганцевые конкреции, озёрные и болотные руды. В сухих степях и пустынях в условиях щелочной окислительной среды он малоподвижен, организмы бедны им, культурные растения часто нуждаются в марганцевых микроудобрениях.

Речные воды бедны марганцем (10^{-6} - 10^{-5} г/л), однако суммарный вынос этого элемента реками огромен, причём основная его масса осаждается в прибрежной зоне. Ещё меньше его в воде озёр, морей и океанов, во многих местах океанического дна распространены железо-марганцевые конкреции, образовавшиеся в прошлые геологические периоды.

2.18.1.2 Марганец. Физические и химические свойства

Плотность марганца 7,2-7,4 г/см³, $t_{пл}$ 1245 °С, $t_{кип}$ 2150 °С. Он имеет 4 полиморфные модификации: а-Mn (кубическая объёмноцентрированная решётка с 58 атомами в элементарной ячейке), b-Mn (кубическая объёмноцентрированная с 20 атомами в ячейке), g-Mn (тетрагональная с 4 атомами в ячейке) и d-Mn (кубическая объёмноцентрированная). Его атомный радиус - 1,30А, ионные радиусы : Mn²⁺ 0,91А, Mn⁴⁺ 0,52А, Mn⁷⁺ 0,46А.

Химически марганец достаточно активен, при нагревании энергично взаимодействует с неметаллами - кислородом (образуется смесь окислов разной валентности), азотом (Mn₄N, Mn₂N₁, Mn₃N₂), серой (MnS, MnS₂), углеродом (Mn₃C, Mn₂₃C₆, Mn₇C₃, Mn₅C₆), фосфором (Mn₂P, MnP) и другими. При комнатной температуре на воздухе не изменяется, очень медленно реагирует с водой. В кислотах (соляной, разбавленной серной) легко растворяется, образуя соли двухвалентного Mn. При нагревании в вакууме он легко испаряется даже из сплавов.

Mn образует сплавы со многими химическими элементами, большинство металлов растворяется в отдельных его модификациях и стабилизирует их. Так, Cu, Fe, Co, Ni и другие стабилизируют g-модификацию. Al, Ag и другие расширяют области b- и s-Mn в двойных сплавах. Это имеет важное значение для получения сплавов на основе Mn, поддающихся пластической деформации (ковке, прокатке, штамповке). В соединениях Mn обычно проявляет валентность от 2 до 7 (наиболее устойчивы степени окисления +2, +4 и +7). С увеличением степени окисления возрастают окислительные и кислотные свойства соединений Mn.

Соединения Mn(+2) - восстановители. Окись MnO - порошок серо-зелёного цвета, обладает основными свойствами, нерастворима в воде и щелочах, хорошо растворима в кислотах. Гидроокись Mn(OH)₂ - белое вещество, нерастворимое в воде. Соединения Mn(+4) могут выступать и как окислители и как восстановители.

Двуокись MnO₂ - черно-бурого цвета, соответствующая гидроокись Mn(OH)₄ - темно-бурого цвета. Оба соединения в воде нерастворимы, оба амфотерны с небольшим преобладанием кислотной функции. Соли типа K₄MnO₄ называются манганитами. Из соединений Mn(+6) наиболее характерны марганцовистая кислота и её соли манганаты. Весьма важны соединения Mn(+7) - марганцовая кислота, марганцовый ангидрид и перманганаты.

2.18.1.3 Марганец в организме

Марганец широко распространён в природе, являясь постоянной составной частью растительных и животных организмов. Содержание в растениях составляет десятитысячные - сотые, а в животных - сотысячные - тысячные доли процента. Беспозвоночные животные богаче им чем позвоночные. Среди растений значительное количество марганца накапливают некоторые ржавчинные грибы, водяной орех, ряска, бактерии родов *Leptothrix*, *Crenothrix* и некоторые диатомовые водоросли (*Cocconeis*) (до нескольких процентов в золе), среди животных - рыжие муравьи, некоторые моллюски и ракообразные (до сотых долей процента).

Марганец - активатор ряда ферментов, участвует в процессах дыхания, фотосинтезе, биосинтезе нуклеиновых кислот и других, усиливает действие инсулина и других гормонов, влияет на кроветворение и минеральный обмен. Недостаток у растений вызывает некрозы, хлороз яблони и цитрусовых, пятнистость злаков, ожоги у картофеля, ячменя. Марганец обнаружен во всех органах и тканях человека (наиболее богаты им печень, скелет и щитовидная железа). Суточная потребность животных и человека в этом элементе - несколько мг (ежедневно с пищей человек получает 3-8 мг Mn). Потребность повышается при физической нагрузке, при недостатке солнечного света, дети нуждаются в большем количестве, чем взрослые. Показано, что недостаток марганца в пище животных отрицательно влияет на их рост и развитие, вызывает анемию, так называемую лактационную тетанию, нарушение минерального обмена костной ткани. Для предотвращения указанных заболеваний в корм вводят соли молибдена.

2.18.2 Технеций

Технеций (лат. Technetium), Tc, радиоактивный химический элемент VII группы периодической системы, атомный номер 43, атомная масса 98, 9062, ковкий и пластичный металл. Стабильных изотопов не имеет, из радиоактивных изотопов (около 20) практическое значение имеют два: ^{99}Tc и $^{99\text{m}}\text{Tc}$ с периодами полураспада соответственно $T_{1/2} = 2,12 \times 10^5$ лет и $T_{1/2} = 6,04$ ч. В природе элемент находится в незначительных количествах - 10^{-10} г в 1 т урановой смолки.

2.18.2.1 Технеций. Физические и химические свойства

Металлический технеций в виде порошка имеет серый цвет (напоминает Re, Mo, Pt), компактный металл (слитки плавленого

металла, фольга, проволока) серебристо-серого цвета. В кристаллическом состоянии имеет гексагональную решётку плотной упаковки ($a = 2,735\text{Å}$, $c = 4,391\text{Å}$), в тонких слоях (менее 150 Å) - кубическую гранцентрированную решётку ($a = 3,68 \pm 0,0005\text{Å}$), плотность Тс (с гексагональной решёткой) $11,487\text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} 2200 \pm 50\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} 4700\text{ }^\circ\text{C}$. Конфигурация внешней электронной оболочки атома Тс $4d^55s^2$, атомный радиус $1,358\text{Å}$, ионный радиус $\text{Tc}^{7+} 0,56\text{Å}$.

По химическим свойствам Тс близок к Мп и особенно к Ре, в соединениях проявляет степени окисления от -1 до +7. Наиболее устойчивы и хорошо изучены соединения Тс в степени окисления +7. При взаимодействии технеция или его соединений с кислородом образуются окислы Tc_2O_7 и TcO_2 , с хлором и фтором - галогениды TcX_6 , TcX_5 , TcX_4 , возможно образование оксигалогенидов, например TcO_3X (где X - галоген), с серой - сульфиды Tc_2S_7 и TcS_2 . Тс образует также технециевую кислоту HTcO_4 и её соли пертехнаты MTcO_4 (где М - металл), карбонильные, комплексные и металлоорганические соединения. В ряду напряжений Тс стоит правее водорода, он не реагирует с соляной кислотой любых концентраций, но легко растворяется в азотной и серной кислотах, царской водке, перекиси водорода, бромной воде.

2.18.3 Рений

Рений (Rhenium), Re, химический элемент VII группы периодической системы, атомный номер 75, атомная масса 186,207. Светло-серый металл. В природном составе два изотопа: стабильный ^{185}Re (37,07%) и слаборадиоактивный ^{187}Re (с периодом полураспада $T_{1/2} = 10^{11}$ лет).

2.18.3.1 Рений. Распространение в природе

Рений. - типичный рассеянный элемент. Среднее содержание его в земной коре $7 \times 10^{-8}\%$ по массе. Известны три его минерала-окисел, сульфид и сульфуренат меди CuReS_4 (минерал джезказганит). Как примесь он встречается в минералах других[элементов, его повышенные концентрации отмечены в колумбитах, танталитах, цирконатах, минералах редких земель, сульфидах меди и особенно в молибдените MoS_2 (от 0,1 до $10^{-5}\%$). Связь рения с молибденитом обусловлена изоморфизмом MoS_2 и ReS_2 . Важный источник элемента - некоторые медные сульфидные концентраты (0,002-0,005% Re).

2.18.3.2 Рений. Физические и химические свойства

Рений кристаллизуется в гексагональной плотноупакованной решётке ($a = 2,760\text{Å}$, $c = 4,458\text{Å}$). Атомный радиус $1,373\text{Å}$, ионный радиус $\text{Re}^{7+} 0,56\text{Å}$. Плотность $21,03 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 3180 \pm 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 5900 \text{ }^\circ\text{C}$. У атома Re семь внешних электронов, конфигурация высших энергетических уровней $5d^5 6s^2$.

На воздухе при обычной температуре он устойчив, окисление металла с образованием окислов (ReOs , Re_2O_7) наблюдается начиная с 300°C и интенсивно протекает выше 600°C . С водородом не реагирует вплоть до температуры плавления. С азотом не взаимодействует вообще и, в отличие от других тугоплавких металлов, не образует карбидов. Фтор и хлор реагируют с рением при нагревании с образованием ReFe и ReCl_5 , с бромом и йодом металл непосредственно не взаимодействует. Пары серы при $700\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$ дают с Re сульфид ReS_2 .

Re не корродирует в соляной и плавиковой кислотах любых концентраций на холоду и при нагревании до $100 \text{ }^\circ\text{C}$. В азотной кислоте, горячей концентрированной серной кислоте, в перекиси водорода металл растворяется с образованием рениевой кислоты. В растворах щелочей при нагревании медленно корродирует, расплавленные щёлочи растворяют его быстро. Для Re известны все валентные состояния от $+7$ до -1 , что обуславливает многочисленность и разнообразие его соединений. Наиболее устойчивы соединения семивалентного Re. Рениевый ангидрид ReO_7 - светло-жёлтое вещество, хорошо растворимое в воде. Рениевая кислота HReO_4 - бесцветная, сильная, сравнительно слабый окислитель (в отличие от марганцевой HMnO_4). При взаимодействии HReO_4 с щелочами, окислами или карбонатами металлов образуются её соли - перренаты. Соединения иных степеней окисления Re - оранжево-красная трёхокись ReO_3 , тёмно-коричневая двуокись ReO_2 , легколетучие хлориды и оксихлориды ReCl_5 , ReOCl_4 , ReO_3Cl .

2.19 Побочная группа восьмой подгруппы

Побочная подгруппа восьмой группы охватывает три триады d-элементов. Первую триаду образуют элементы железа, кобальт и никель. Вторую триаду - рутений, родий и палладий, третью триаду - осмий, иридий и платина. Большинство этих элементов имеют два электрона на внешнем электронном слое. Все они металлы. Кроме наружных электронов в образовании химических связей принимают участие электроны из предыдущего недостроенного слоя.

2.20 Семейство железа

В это семейство входят три элемента с достаточно близкими химическими свойствами: железо, кобальт и никель.

2.20.1 Железо

Железо (латинское Ferrum), Fe, химический элемент VIII группы периодической системы, атомный номер 26, атомная масса 55,847, блестящий серебристо-белый металл. Элемент в природе состоит из четырёх стабильных изотопов: ^{54}Fe (5,84%), ^{56}Fe (91,68%), ^{57}Fe (2,17%) и ^{58}Fe (0,31%).

2.20.1.1 Железо. Распространённость в природе

По содержанию в литосфере (4,65% по массе) железо занимает второе место среди металлов (на первом алюминий). Оно энергично мигрирует в земной коре, образуя около 300 минералов (окислы, сульфиды, силикаты, карбонаты, титанаты, фосфаты и другие) и принимает активное участие в магматических, гидротермальных и гипергенных процессах, с которыми связано образование различных типов его месторождений. Железо - металл земных глубин, оно накапливается на ранних этапах кристаллизации магмы, в ультраосновных (9,85%) и основных (8,56%) породах (в гранитах его всего 2,7%). В биосфере накапливается во многих морских и континентальных осадках, образуя осадочные руды.

Важную роль в геохимии железа играют окислительно-восстановительные реакции - переход 2-валентного металла в 3-валентное и обратно. В биосфере при наличии органических веществ Fe^{3+} восстанавливается до Fe^{2+} и легко мигрирует, а при встрече с кислородом воздуха Fe^{2+} окисляется, образуя скопления гидроокисей 3-валентного Fe^{3+} . Широко распространённые соединения 3-валентного Fe^{3+} имеют красный, жёлтый, бурый цвета. Этим определяется окраска многих осадочных горных пород и их наименование - «красно-цветная формация» (красные и бурые суглинки и глины, жёлтые пески).

2.20.1.2 Железо. Физические и химические свойства

Железо может существовать в виде двух кристаллических решёток: а- и g- объёмноцентрированной кубической (ОЦК) и гранцентрированной кубической (ГЦК). Ниже 910 °С устойчиво а - Fe с ОЦК-решёткой ($a = 2,86645\text{Å}$ при 20°C). Между 910°C и 1400°C

устойчива g-модификация с ГЦК-решёткой ($a = 3,64\text{Å}$). Выше 1400°C вновь образуется ОЦК-решётка d-Fe ($a = 2,94\text{Å}$), устойчивая до температуры плавления (1539°C). α -Fe ферромагнитно вплоть до 769°C (точка Кюри). Модификация g-Fe и d-Fe парамагнитны.

Углерод образует с Fe твёрдые растворы внедрения, в которых атомы C, имеющие небольшой атомный радиус ($0,77\text{Å}$), размещаются в междоузлиях кристаллической решётки металла, состоящей из более крупных атомов (атомный радиус Fe $1,26\text{Å}$). Твёрдый раствор углерода в g-Fe называется аустенитом, а в α -Fe- ферритом. Насыщенный твёрдый раствор углерода в g-Fe содержит 2,0% C по массе при 1130°C , α -Fe растворяет всего 0,02- 0,04% C при 723°C , и менее 0,01% при комнатной температуре. Поэтому при закалке аустенита образуется мартенсит - пересыщенный твёрдый раствор углерода в α -Fe, очень твёрдый и хрупкий. Сочетание закалки с отпуском (нагревом до относительно низких температур для уменьшения внутренних напряжений) позволяет придать стали требуемое сочетание твёрдости и пластичности.

Конфигурация внешней электронной оболочки атома Fe $3d^64s^2$. Fe проявляет переменную валентность (наиболее устойчивы соединения 2- и 3-валентного железа). С кислородом образует закись FeO, окись Fe_2O_3 и закись-окись Fe_3O_4 (соединение FeO с Fe_2O_3 , имеющее структуру шпинели). Во влажном воздухе при обычной температуре оно покрывается рыхлой ржавчиной ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Вследствие своей пористости ржавчина не препятствует доступу кислорода и влаги к металлу и поэтому не предохраняет его от дальнейшего окисления.

При нагревании железа в сухом воздухе выше 200°C оно покрывается тончайшей окисной плёнкой, которая защищает металл от коррозии при обычных температурах, это лежит в основе технического метода защиты металла- воронения. При нагревании в водяном паре оно окисляется с образованием Fe_3O_4 (ниже 570°C) или FeO (выше 570°C) и выделением водорода.

Гидроокись Fe $(\text{OH})_2$ образуется в виде белого осадка при действии едких щелочей или аммиака на водные растворы солей Fe^{2+} в атмосфере водорода или азота. При соприкосновении с воздухом Fe $(\text{OH})_2$ вначале зеленеет, затем чернеет и наконец быстро переходит в красно-бурую гидроокись Fe $(\text{OH})_3$. Закись FeO проявляет основные свойства. Окись Fe_2O_3 амфотерна и обладает слабо выраженной кислотной функцией, реагируя с более основными окислами (например, с MgO), она образует ферриты - соединения типа $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MeO}$, имеющие ферромагнитные свойства и широко

применяющиеся в радиоэлектронике. Кислотные свойства выражены и у 6-валентного Fe, существующего в виде ферратов, например K_2FeO_4 , солей не выделенной в свободном состоянии железной кислоты.

Fe легко реагирует с галогенами и галогеноводородами, давая соли, например хлориды $FeCl_2$ и $FeCl_3$. При нагревании с серой образуются сульфиды FeS и FeS_2 . Карбиды - Fe_3C (цементит) и Fe_2C (ε-карбид) - выпадают из твёрдых растворов углерода в железе при охлаждении. Fe_3C выделяется также из растворов углерода в жидком металле при высоких концентрациях C. Азот, подобно углероду, даёт с железом твёрдые растворы внедрения, из них выделяются нитриды Fe_4N и Fe_2N . С водородом Fe даёт лишь малоустойчивые гидриды, состав которых точно не установлен. При нагревании оно энергично реагирует с кремнием и фосфором, образуя силициды (например, Fe_3Si) и фосфиды (например, Fe_3P).

Соединения Fe со многими элементами (O, S и другими), образующие кристаллическую структуру, имеют переменный состав (так, содержание серы в моносulfиде может колебаться от 50 до 53,3 ат.%). Это обусловлено дефектами кристаллической структуры. Например, в закиси часть ионов Fe^{2+} в узлах решётки замещена ионами Fe^{3+} , для сохранения электронейтральности некоторые узлы решётки, принадлежавшие ионам Fe^{2+} , остаются пустыми и фаза (вюстит) в обычных условиях имеет формулу $Fe_{0,947}O$.

Своеобразно взаимодействие Fe с азотной кислотой. Концентрированная HNO_3 (плотность $1,45 \text{ г/см}^3$) пассивирует железо вследствие возникновения на его поверхности защитной окисной плёнки, более разбавленная HNO_3 растворяет его с образованием ионов Fe^{2+} или Fe^{3+} , восстанавливаясь до MnH_3 или N_2O и N_2 .

Растворы солей 2-валентного Fe на воздухе неустойчивы - Fe^{2+} постепенно окисляется до Fe^{3+} . Водные растворы солей Fe вследствие гидролиза имеют кислую реакцию. Добавление к растворам солей Fe^{3+} тиоцианат-ионов SCN^- даёт яркую кроваво-красную окраску вследствие возникновения $Fe(SCN)_3$, что позволяет открывать присутствие 1 части Fe^{3+} примерно в 10^6 частях воды. Для Fe характерно образование комплексных соединений.

2.20.1.3 Железо в организме

Железо присутствует в организмах всех животных и в растениях (в среднем около 0,02%), оно необходимо главным образом для кислородного обмена и окислительных процессов. Существуют организмы - концентраторы - способные накапливать его в больших

количествах (например, железобактерии - до 17-20%). Почти всё железо в организмах животных и растений связано с белками. Его недостаток вызывает задержку роста и явления хлороза растений, связанные с пониженным образованием хлорофилла. Вредное влияние на развитие растений оказывает и избыток железа, вызывая, например, стерильность цветков риса и хлороз. В щелочных почвах образуются недоступные для усвоения корнями растений соединения железа, и растения не получают его в достаточном количестве, в кислых почвах оно переходит в растворимые соединения в избыточном количестве. При недостатке или избытке в почвах усвояемых соединений заболевания растений могут наблюдаться на значительных территориях.

В организм животных и человека железо поступает с пищей (наиболее богаты им печень, мясо, яйца, бобовые, хлеб, крупы, шпинат, свёкла). У животных потребность ориентировочно составляет (на 1 кг сухого вещества рациона): для дойных коров - не менее 50 мг, для молодняка - 30-50 мг, для поросят - до 200 мг, для супоросных свиной - 60 мг.

2.20.2 Кобальт

Кобальт (лат. Cobaltum), Co, химический элемент первой триады VIII группы периодической системы, атомный номер 27, атомная масса 58,9332, тяжёлый металл серебристого цвета с розоватым отливом. В природе элемент представлен одним устойчивым изотопом ^{59}Co , из полученных искусственно радиоактивных изотопов важнейший ^{60}Co .

2.20.2.1 Кобальт. Распространение в природе

Содержание кобальта в литосфере - $1,8 \cdot 10^{-3}\%$ по массе. В земной коре он мигрирует в магмах, горячих и холодных водах. При магматической дифференциации - накапливается главным образом в верхней мантии: его среднее содержание в ультраосновных породах $2 \cdot 10^{-2}\%$. С магматическими процессами связано образование так называемых ликвационных месторождений кобальтовых руд. Концентрируясь из горячих подземных вод, он образует гидротермальные месторождения, в них Co связан с Ni, As, S, Cu. Известно около 30 минералов кобальта.

В биосфере он преимущественно рассеивается, однако на участках, где есть растения - концентрирующие этот элемент, образуются кобальтовые месторождения. В верхней части земной коры наблюдается резкая дифференциация кобальта - в глинах и

сланцах в среднем содержится $2 \cdot 10^{-3}\%$, в песчаниках $3 \cdot 10^{-5}$, в известняках $1 \cdot 10^{-5}$. Наиболее бедны им песчаные почвы лесных районов. В поверхностных водах его мало, в Мировом океане лишь $5 \cdot 10^{-8}\%$. Будучи слабым водным мигрантом, кобальт легко переходит в осадки, адсорбируясь гидроокисями марганца, глинами и другими высокодисперсными минералами.

2.20.2.2 Кобальт. Физические и химические свойства

При обычной температуре и до 417°C кристаллическая решётка кобальта - гексагональная плотноупакованная (с периодами $a = 2,5017\text{A}$, $c = 4,614\text{A}$), выше этой температуры решётка кубическая гранецентрированная ($a = 3,5370\text{A}$). Атомный радиус $1,25\text{A}$, ионные радиусы $\text{Co}^{2+} 0,78\text{A}$ и $\text{Co}^{3+} 0,64\text{A}$. Плотность $8,9 \text{ г/см}^3$ (при 20°C): $t_{\text{пл}} 1493^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} 3100^\circ\text{C}$.

Конфигурация внешних электронных оболочек атома $3d^7 4s^2$. В соединениях он проявляет переменную валентность. В простых соединениях наиболее устойчив Co (II) , в комплексных - Co (III) . Для Co (I) и Co (IV) получены только немногочисленные комплексные соединения. При обыкновенной температуре компактный металл стоек против действия воды и воздуха. Мелко раздробленный кобальт, полученный восстановлением его окиси водородом при 250°C (пирофорный Co), на воздухе самовоспламеняется, превращаясь в CoO . Компактный Co начинает окисляться на воздухе выше 300°C , при красном калении он разлагает водяной пар: $\text{Co} + \text{H}_2\text{O} = \text{CoO} + \text{H}_2$. С галогенами он легко соединяется при нагревании, образуя галогениды CoX_2 . При нагревании Co взаимодействует с S , Se , P , As , Sb , C , Si , B , причём состав получающихся соединений иногда не удовлетворяет указанным выше валентным состояниям (например, Co_2P , Co_2As , CoSb_2 , Co_3C , CoSi_3).

В разбавленных соляной и серной кислотах Co медленно растворяется с выделением водорода и образованием соответственно хлорида CoCl_2 и сульфата CoSO_4 . Разбавленная азотная кислота растворяет Co с выделением окислов азота и образованием нитрата $\text{Co(NO}_3)_2$. Концентрированная HNO_3 пассивирует металл. Названные соли Co (II) хорошо растворимы в воде [при 25°C 100 г воды растворяют $52,4 \text{ г}$ CoCl_2 , $39,3 \text{ г}$ CoSO_4 , $136,4 \text{ г}$ $\text{Co (NO}_3)_2$]. Едкие щёлочи осаждают из растворов солей Co^{2+} синюю гидроокись Co (OH)_2 , которая постепенно буреет вследствие окисления кислородом воздуха до Co (OH)_3 . Нагревание в кислороде при $400\text{-}500^\circ\text{C}$ переводит CoO в чёрную закись-окись Co_3O_4 , или $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$ - соединение типа шпинели. Соединение того же типа CoAl_2O_4 или

CoAl_2O_3 синего цвета (тенарова синь) получается при прокаливании смеси CoO и Al_2O_3 при температуре около 1000°C .

Из простых соединений Co (III) известны лишь немногие. При действии фтора на порошок Co или CoCl_2 при $300-400^\circ\text{C}$ образуется коричневый фторид CoF_3 . Комплексные соединения Co (III) весьма устойчивы и получаются легко. Например, KNO_2 осаждает из растворов солей Co (II), содержащих CH_3COOH , жёлтый труднорастворимый гексанитрокобальтат (III) калия $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Весьма многочисленны кобальтаминны (кобальтиаки) - комплексные соединения Co (III), содержащие аммиак или некоторые органические амины. Минералы кобальта редки и не образуют значительных рудных скоплений.

2.20.2.3 Кобальт в организме

Постоянно присутствуя в тканях животных и растений, кобальт участвует в обменных процессах. В животном организме его содержание зависит от его уровня в кормовых растениях и почвах. Концентрация в растениях пастбищ и лугов в среднем составляет $2,2 \cdot 10^{-5}$ - $4,5 \cdot 10^{-5}\%$ на сухое вещество. Способность к накоплению кобальта у бобовых выше, чем у злаковых и овощных растений. В связи с высокой способностью к концентрации кобальта морские водоросли по его содержанию мало отличаются от наземных растений, хотя в морской воде его значительно меньше, чем в почвах. Суточная потребность человека равна примерно 7-15 мкг и удовлетворяется за счёт его поступления с пищей.

Потребность животных в кобальте зависит от их вида, возраста и продуктивности. Наиболее нуждаются в этом элементе жвачные, которым он необходим для развития симбиотической микрофлоры в желудке (главным образом в рубце). Суточная потребность у дойных коров составляет 7-20 мг, у овец - около 1 мг, при недостатке в рационе снижается продуктивность животных, нарушаются обмен веществ и кроветворение, у жвачных возникают эндемичные заболевания - а kobальтозы. Биологическая активность определяется его участием в построении молекулы витамина B_{12} и его коферментных форм, фермента транскарбоксилазы. Он необходим для проявления активности ряда ферментов, влияет на обмен белка и синтез нуклеиновых кислот, на обмен углеводов и жиров, окислительно-восстановительные реакции в животном организме. Кобальт - мощный активатор кроветворения и синтеза эритропоэтинов. Также он участвует в ферментных системах клубеньковых бактерий, осуществляющих фиксацию атмосферного

азота, стимулирует рост, развитие и продуктивность бобовых и растений ряда других семейств.

2.20.3 Никель

Никель (лат. Niccolum), Ni, химический элемент первой триады VIII группы периодической системы, атомный номер 28, атомная масса 58,70, серебристо-белый металл, ковкий и пластичный. Природный никель состоит из смеси пяти стабильных изотопов: ^{58}Ni (67,76%), ^{60}Ni (26,16%), ^{61}Ni (1,25%), ^{63}Ni (3,66%), ^{64}Ni (1,16%).

2.20.3.1 Никель. Распространение в природе

Никель - элемент земных глубин (в ультраосновных породах мантии его 0,2% по массе). Существует гипотеза, что земное ядро состоит из никелистого железа, в соответствии с этим среднее содержание его в земле в целом по оценке около 3%. В земной коре, где никеля $5,8 \times 10^{-3}\%$, он также тяготеет к более глубокой, так называемой базальтовой оболочке. Ni в земной коре - спутник Fe и Mg, что объясняется сходством их валентности (II) и ионных радиусов, в минералы двухвалентных железа и магния никель входит в виде изоморфной примеси. Собственных его минералов известно 53, большинство из них образовалось при высоких температурах и давлениях, при застывании магмы или из горячих водных растворов.

Месторождения никеля связаны с процессами в магме и коре выветривания. Промышленные месторождения никеля (сульфидные руды) обычно сложены минералами Ni и меди. На земной поверхности, в биосфере Ni - сравнительно слабый мигрант. Его относительно мало в поверхностных водах, в живом веществе. В районах, где преобладают ультраосновные породы, почва и растения обогащены никелем.

2.20.3.2 Никель. Физические и химические свойства

При обычных условиях Ni существует в виде b-модификации, имеющей гранецентрированную кубическую решётку ($a = 3,5236\text{Å}$). Но Ni, подвергнутый катодному распылению в атмосфере H_2 , образует a-модификацию, имеющую гексагональную решётку плотнейшей упаковки ($a = 2,65\text{Å}$, $c = 4,32\text{Å}$), которая при нагревании выше $200\text{ }^\circ\text{C}$ переходит в кубическую. Компактный кубический Ni имеет плотность $8,9\text{ г/см}^3$ ($20\text{ }^\circ\text{C}$), атомный радиус $1,24\text{Å}$, ионные радиусы: Ni^{2+} $0,79\text{Å}$, Ni^{3+} $0,72\text{Å}$, $t_{\text{пл}}$ $1453\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}}$ около $3000\text{ }^\circ\text{C}$.

В химическом отношении Ni сходен с Fe и Co, но также и с Cu и благородными металлами. В соединениях проявляет переменную

валентность (чаще всего 2-валентен), это металл средней активности, Поглощает (особенно в мелкодробленном состоянии) большие количества газов (в том числе H_2 , CO), насыщение никеля газами ухудшает его механические свойства. Взаимодействие с кислородом начинается при $500\text{ }^\circ\text{C}$, в мелкодисперсном состоянии, на воздухе он самовоспламеняется. Из окислов наиболее важна закись NiO - зеленоватые кристаллы, практически нерастворимые в воде (минерал бунзенит). Гидроокись выпадает из растворов никелевых солей при прибавлении щелочей в виде объёмистого осадка яблочно-зелёного цвета. При нагревании Ni соединяется с галогенами, образуя NiX_2 . Сгорая в парах серы, даёт сульфид, близкий по составу к Ni_3S_2 . Моносульфид NiS может быть получен нагреванием NiO с серой.

С азотом Ni не реагирует даже при высоких температурах (до $1400\text{ }^\circ\text{C}$). Растворимость азота в твёрдом Ni приблизительно $0,07\%$ по массе (при $445\text{ }^\circ\text{C}$). Нитрид Ni_3N может быть получен пропусканием NH_3 над NiF_2 , $NiBr_2$ или порошком металла при $445\text{ }^\circ\text{C}$. Под действием паров фосфора при высокой температуре образуется фосфид Ni_3P_2 в виде серой массы. В системе $Ni - As$ установлено существование трёх арсенидов: Ni_5As_2 , Ni_3As (минерал маухерит) и $NiAs$. Структурой никель-арсенидного типа (в которой атомы As образуют плотнейшую гексагональную упаковку, все октаэдрические пустоты которой заняты атомами Ni) обладают многие металлиды. Неустойчивый карбид Ni_3C может быть получен медленным (сотни часов) науглероживанием (цементацией) порошка Ni в атмосфере CO при $300\text{ }^\circ\text{C}$. В жидком состоянии Ni растворяет заметное количество C , выпадающего при охлаждении в виде графита.

В ряду напряжений Ni стоит правее Fe (их нормальные потенциалы соответственно $-0,44$ в и $-0,24$ в) и поэтому медленнее, чем Fe , растворяется в разбавленных кислотах. По отношению к воде он устойчив. Органические кислоты действуют на него лишь после длительного соприкосновения. Серная и соляная кислоты медленно растворяют Ni , разбавленная азотная - очень легко, концентрированная HNO_3 пассивирует Ni , однако в меньшей степени, чем железо.

При взаимодействии с кислотами образуются соли 2-валентного Ni . Почти все соли Ni (II) и сильных кислот хорошо растворимы в воде, растворы их вследствие гидролиза имеют кислую реакцию. Труднорастворимы соли таких сравнительно слабых кислот, как угольная и фосфорная. Большинство солей Ni разлагается при прокаливании ($600-800\text{ }^\circ\text{C}$). Одна из наиболее употребительных солей

- сульфат NiSO_4 кристаллизуется из растворов в виде изумруднозелёных кристаллов $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ - никелевого купороса.

Сильные щёлочи на Ni не действуют, но он растворяется в аммиачных растворах в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с образованием растворимых аммиакатов, окрашенных в интенсивно-синий цвет, для большинства из них характерно наличие комплексов $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_4]$. На избирательном образовании аммиакатов основываются гидрометаллургические методы извлечения Ni из руд. NaOCl и NaOBr осаждают из растворов солей Ni (II), гидроксид Ni $(\text{OH})_3$ чёрного цвета. В комплексных соединениях Ni, в отличие от Co, обычно 2-валентен.

При повышенных температурах Ni взаимодействует с окислами азота, SO_2 и NH_3 . При действии CO на его тонкоизмельчённый порошок при нагревании образуется карбонил - $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

2.20.3.3 Никель в организме

Никель является необходимым микроэлементом. Среднее содержание его в растениях $5,0 \cdot 10^{-5}\%$ на сырое вещество, в организме наземных животных $1,0 \times 10^{-5}\%$, в морских - $1,6 \times 10^{-5}\%$. В животном организме никель обнаружен в печени, коже и эндокринных железах, накапливается в ороговевших тканях (особенно в перьях). Его физиологическая роль изучена недостаточно. Установлено, что никель активирует фермент аргиназу, влияет на окислительные процессы, у растений принимает участие в ряде ферментативных реакций (карбоксилирование, гидролиз пептидных связей и других). На обогащенных никелем почвах содержание его в растениях может повыситься в 30 раз и более, что приводит к эндемическим заболеваниям (у растений - уродливые формы, у животных - заболевания глаз, связанные с его повышенным накоплением в роговице: кератиты, кератоконъюнктивиты).

2.21 Платиновые металлы

Под общим названием платиновые металлы объединяют элементы второй и третьей триад восьмой группы периодической системы: рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платину. Эти элементы создают группу довольно редких металлов, по своим свойствам сходных друг с другом настолько, что это представляет проблему для их разделения.

Платиновые металлы, платиноиды, химические элементы второй и третьей триад VIII группы периодической системы. К ним

принадлежат: рутений (Ruthenium) Ru, родий (Rhodium) Rh, палладий (Palladium) Pd (лёгкие металлы, плотность ~ 12 г/см³), осмий (Osmium) Os, иридий (Iridium) Ir, платина (Platinum) Pt (тяжёлые металлы, плотность ~ 22 г/см³). Серебристо-белые тугоплавкие металлы, благодаря красивому внешнему виду и высокой химической стойкости Платиновые металлы наряду с Ag и Au называют благородными металлами.

2.21.1 Платиновые металлы. Распространение в природе

Платиновые металлы принадлежат к наиболее редким элементам, их среднее содержание в земной коре (кларки) точно не установлено, существуют ориентировочные значения. Самые редкие в земной коре - Rh и Ir (1×10^{-7} % по массе), наиболее распространён Os (5×10^{-6} %). Содержание платиновых металлов повышено в ультраосновных и основных изверженных породах, происхождение которых связано с глубинными магматическими процессами. К этим породам приурочены месторождения. Ещё выше их среднее содержание в каменных метеоритах, которые считаются аналогами средней мантии Земли (кларки в каменных метеоритах составляют $n \times 10^{-4}$ - $n \times 10^{-5}$ % по массе).

Для земной коры характерно самородное состояние платиновых металлов, а у Rh, Pd, Os и Pt известны также немногочисленные соединения с серой, мышьяком и сурьмой. Установлено около 30 минералов элементов этой подгруппы, больше всего их у Pd (13) и Pt (9). Все минералы образовались на больших глубинах при высоких температурах и давлениях. Платина и другие элементы этих триад встречаются в виде примеси во многих сульфидах и силикатах ультраосновных и основных пород, их геохимия в биосфере почти не изучена, а содержание в гидросфере и живом веществе не установлено. Некоторые осадочные марганцевые руды обогащены Pt (до 1×10^{-3} %), в углях наблюдалась концентрация Pt и Pd (1×10^{-6} %), повышенное содержание металлов платиновой группы отмечалось в фосфоритах (вятских), в золе деревьев, растущих на месторождениях Pt.

2.21.2 Платиновые металлы. Физические и химические свойства

Ru и Os очень тверды и хрупки (возможно вследствие присутствия примесей). Rh и Ir обладают меньшими твёрдостью и хрупкостью, а Pd и Pt ковкие, поддаются прокатке, волочению, штамповке при комнатной температуре. Интересна способность

некоторых металлов подгруппы (Ru, Pd, Pt) поглощать водород. Особенно это свойственно Pd, объём которого поглощает до 900 объёмов H_2 . При этом Pd сохраняет металлический вид, но растрескивается и становится хрупким.

Согласно давно установившейся традиции, их принято помещать в VIII группу периодической системы элементов. В соответствии с этим следовало ожидать, что все они должны иметь высшую степень окисления +8. Однако это наблюдается только у Ru и Os, прочие же проявляют валентность не выше +6. Объясняется это тем, что у атомов Ru и Os остаются незаполненными соответственно внутренние подуровни 4f и 5f. Поэтому для атомов Ru и Os возможно возбуждение не только с подуровней 5s и 6s на подуровни 5p и 6p, но и с подуровней 4d и 5d на подуровни 4f и 5f. Вследствие этого в атомах Ru и Os появляется по 8 непарных электронов и валентность +8. Электронные конфигурации атомов Rh, Ir, Pd, Pt такой возможности не допускают. Поэтому в некоторых вариантах таблицы Менделеева эти элементы (а также Co и Ni) выносят за пределы VIII группы. Все металлы платиновой группы легко образуют комплексные соединения, в которых имеют различные степени окисления и различные координационные числа. Комплексные соединения, как правило, окрашены и очень прочны.

Их химические свойства имеют много общего. Все они в компактном виде (кроме Os) малоактивны. Однако в виде черни - мелкодисперсного порошка - легко адсорбируют S, галогены и другие неметаллы. (Чернь обычно получают восстановлением платиновых металлов из водных растворов их соединений.) Компактные Ru, Rh, Os, Ir, будучи сплавлены с Pt, Zn, Pb, Bi, переходят в раствор при действии царской водки, хотя она не действует на эти металлы, взятые отдельно.

Семейство платиновых металлов можно разделить на 3 диады (двойки), образованные двумя стоящими один под другим лёгким и тяжёлым элементом, а именно: Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt.

При нагревании с O_2 и сильными окислителями Ru и Os образуют легкоплавкие кристаллы - четырёхокиси (тетроксиды) - оранжевую RuO_4 и желтоватую OsO_4 . Оба соединения летучи, пары их имеют неприятный запах и весьма ядовиты. При действии восстановителей превращаются в низшие окислы RuO_2 и OsO_2 или в металлы. Со щелочами RuO_4 образует рутенаты, например рутенат калия K_2RuO по реакции:

Четырёхокись OsO_4 даёт с KOH комплексное соединение $K_2[OsO_4(OH)_2]$. С фтором и др. галогенами Ru и Os легко реагируют

при нагревании, образуя соединения типа RuF_3 , RuF_4 , RuF_5 , RuF_6 . Осмий даёт подобные же соединения, кроме OsF_3 , существование OsF_8 не подтверждено. Получены комплексные соединения Ru с ксеноном Xe $[\text{RuF}_6]$, с молекулярным азотом - $[(\text{NO})(\text{NH}_3)_4 \text{N}_2\text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \text{NO}] \text{Cl}$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2] \text{Cl}_2$.

На компактные Rh и Ir царская водка не действует. При прокаливании в O_2 образуются окислы Rh_2O_3 и Ir_2O_3 , разлагающиеся при высоких температурах. Pd легко растворяется при нагревании в HNO_3 и концентрированной H_2SO_4 с образованием нитрата $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ и сульфата PdSO_4 . На Pt эти кислоты не действуют. Царская водка растворяет Pd и Pt, причём образуются комплексные кислоты - тетрахлооропалладиевая кислота $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ и гексахлороплатиновая - коричнево-красные кристаллы состава $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \times 6\text{H}_2\text{O}$. Способностью сорбировать H_2 и катализировать многие химические реакции обладает Ru, он входит в состав некоторых сплавов, обладающих высокой твёрдостью и стойкостью против истирания и окисления.

2.21.3 Платиновые металлы в организме

В организме платиновые металлы представлены главным образом элементом рутением, а также искусственными радиоизотопами рутения и родия. Морские и пресноводные водоросли концентрируют радиоизотопы рутения в сотни и тысячи раз (по сравнению со средой), ракообразные - в десятки и сотни, моллюски - до десятков, рыбы и головастики лягушек - от единиц до сотен. ^{106}Ru интенсивно мигрирует в почве, накапливаясь в корнях наземных растений. У наземных млекопитающих радиоизотопы Ru всасываются через пищеварительный тракт, проникают в лёгкие, отлагаются в почках, печени, мышцах, скелете. Радиоизотопы Ru - составная часть радиоактивного загрязнения биосферы.

Заключение

Представления о роли химических элементов в жизнедеятельности организмов претерпевали значительные изменения даже в последние десятилетия. Вещества, считавшиеся нейтральными или, безусловно, вредными, оказывались жизненно необходимыми. Благодаря биохимическим и биогеохимическим исследованиям была установлена биологическая роль многих веществ, в том числе металлов, относящихся к тяжелым, и показана их роль в деятельности ферментов.

Биогеохимия - сравнительно новое научное направление, возникшее на стыке между геологией, химией и биологией. Общим объектом исследования являются химические элементы и их движение в различных объектах биосферы. Распространенность элементов, их количественные величины, участие в метаболических процессах живых организмов зависят от происхождения, строения, химических свойств и физических характеристик, определяющих роль и значение в системах различных уровней.

В данном пособии, являющимся второй частью, представлены данные о свойствах химических элементов, их распространении в природе. Единство происхождения, свойств и взаимодействия элементов обуславливает высокую согласованность процессов жизни, а механизмы гомеостаза обеспечивают динамическое постоянство состава и свойств внутренней среды и устойчивость основных физиологических функций организма.

Литература

Основная

- 1 Гельфман М.И., Юстратов В.П. Химия. — СПб. : Лань, 2000. — 480 с.
- 2 Глинка Н.Л. Общая химия. — Л. : Химия, 1984. — 704 с.
- 3 Жолнин А.В. Химия биогенных элементов. — Челябинск: ЧГМА, 2001. — 65 с.
- 4 Лидин Р.А. и др. Химические свойства неорганических веществ. — М. : Химия, 2000. — 480 с.
- 5 Паничев С.А., Юффа А.О. Химия. — М. : Химия, 2000. — 539 с.
- 6 Роуз С. Химия жизни. — М. : Мир, 1969, — 303 с.
- 7 Слейбо У., Персонс Т. Общая химия. — М. : Мир, 1979. — 550 с.

Дополнительная

- 8 Безуглова О.С., Орлов Д.С. Биогеохимия. — М. : Высшая школа, 1997. — 323 с.
- 9 Виноградов А.П. Проблемы геохимии и космохимии. — М. : Наука, 1988. — 336 с.
- 10 Добровольский В.В. Геология. — М. : Владос, 2001. — 320 с.
- 11 Добровольский В.В. Основы биогеохимии. — М. : Академия, 2003. — 400 с.
- 12 Добровольский В.В. Основы биогеохимии. — М. : Высшая школа, 1998. — 411 с.
- 13 Кальвин М. Химическая эволюция. — М. : Мир, 1971. — 240 с.
- 14 Ковда В.А. Биогеохимические циклы в биосфере. — М. : 1976. — 298 с.

Приложение А (информационное) Глоссарий

Абсорбция - (лат. absorptio - поглощение, от absorbeo - поглощаю), поглощение веществ из газовой смеси жидкостями.

Гемоцианин - (от гемо... и греч. kuanos - синий), дыхательный пигмент гемолимфы моллюсков, высших ракообразных и некоторых паукообразных, осуществляющий в организме транспорт кислорода. Гемоцианин - белок, относящийся к хромопротеидам, молярная масса 350 000 - 6 500 000. Соединение кислорода с гемоцианином обусловлено наличием в его составе меди. В окисленном состоянии он окрашен в синий цвет, в восстановленном - бесцветен.

Гиббереллины - ростовые вещества растений.

Гидролиз (от гидро... и греч. lysis - разложение, распад) - реакция ионного обмена между различными веществами и водой.

Гомеостаз, гомеостазис (от гомео... и греч. stasis - состояние, неподвижность) - в физиологии, относительное динамическое постоянство состава и свойств внутренней среды и устойчивость основных физиологических функций организма человека, животных и растений.

Изоморфизм - (от изо... и греч. morphé - вид, форма) - свойство веществ, аналогичных по химическому составу, кристаллизоваться в одинаковых формах.

Инкорпорация (позднелат. incorporatio) - включение в свой состав, от лат. in - в и corpus - тело, единое целое.

Кальдера (исп. caldera, буквально - большой котёл) - обширные овальные или круглые котловины вулканического происхождения с крутыми, часто ступенчатыми склонами.

Карбин - кристаллическая модификация углерода, получена искусственно. Он представляет собой мелкокристаллический порошок чёрного цвета (плотность 1,9-2 г/см³). Построен из длинных цепочек атомов углерода, уложенных параллельно друг другу.

Клатраты - один из видов соединений включения. Широко известны клатраты, образуемые инертными газами (аргоном, криптоном, ксеноном), а также компонентами природного газа с водой. При этом молекулы газа внедряются в пустоты кристаллических структур, составленных из молекул Н₂О.

Литосфера (от лито... и сфера) - внешняя сфера «твёрдой» Земли, включающая земную кору и верхний слой мантии (субстрат).

Осмоз (от греч. ὄσμος - толчок, давление) - диффузия вещества, обычно растворителя, через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и чистый растворитель или два раствора различной концентрации. Полупроницаемая мембрана - перегородка, пропускающая малые молекулы растворителя, но непроницаемая для более крупных молекул растворённого вещества. Выравнивание концентраций по обе стороны такой мембраны возможно лишь при односторонней диффузии растворителя. Поэтому всегда идёт от чистого растворителя к раствору или от разбавленного раствора к концентрированному. Перенос растворителя через мембрану обусловлен осмотическим давлением. Оно равно избыточному внешнему давлению, которое следует приложить со стороны раствора, чтобы прекратить осмос, т. е. создать условия осмотического равновесия.

Протеолитические ферменты, протеазы, пептид-гидролазы - ферменты класса гидролаз; содержатся во всех живых организмах; катализируют гидролиз пептидных связей в клеточных белках и белках пищи.

Синдром - (от греч. syndrome - скопление, стечение), определённое сочетание признаков болезни.

Тератология (от греч. téras, родительный падеж tératos - чудовище, урод, уродство и... логия) - наука, изучающая уродства.

Уровская болезнь, Кашина – Бека болезнь - эндемическое заболевание суставов с нарушением процессов окостенения, роста, преждевременным изнашиванием костно-суставного аппарата. Наблюдается в виде эндемических очагов в Восточной Сибири, Северном Китае и Северной Корее. Предполагаемые причины – нарушение поступления в организм минеральных веществ (избыток стронция, бария, недостаток кальция и пр.), употребление хлеба из зерна, пораженного грибом из рода фузариум.

Хромосомные абберации – хромосомные перестройки при которых происходит разрыв хромосом и соединение их в другом порядке.

Элювиальные бокситы – образуются в коре выветривания влажных тропиков из-за слабой подвижности алюминия в алюмосиликатах, что и определяет его остаточное накопление.

Эндемия (от греч. éndemos - местный) - постоянное наличие в данной местности определённых заболеваний, обусловленных ее природными особенностями и своеобразием условий жизни населения. Так, эндемия некоторых инфекционных заболеваний связаны с наличием природных очагов инфекции. Особенности

химического состава почв, воды, воздуха обуславливают избыточное или недостаточное поступление определенных веществ в организм, что может вести к эндемическим заболеваниям.

Эритропоэтины – вещества способствующие образованию элементов крови.

Содержание

2	Химические элементы. Свойства и биологическое значение	5
2.1	Электронная конфигурация.	5
2.2	Водород	5
2.3	Первая группа периодической системы	10
2.3.1	Литий	11
2.3.2	Натрий	12
2.3.3	Калий	14
2.3.4	Рубидий	17
2.3.5	Цезий	19
2.3.6	Франций	21
2.4	Вторая группа периодической системы.....	22
2.4.1	Бериллий	23
2.4.2	Магний.....	25
2.4.3	Кальций	27
2.4.4	Стронций.....	31
2.4.5	Барий.....	34
2.4.6	Радий.....	35
2.5	Третья группа периодической системы	36
2.5.1	Бор.....	36
2.5.4	Алюминий	41
2.5.5	Галлий.....	43
2.5.6	Индий.....	44
2.5.7	Таллий	45
2.6	Четвертая группа периодической системы	47
2.6.1	Углерод.....	48
2.6.2	Кремний.....	52
2.6.3	Германий	55
2.6.4	Олово	57
2.6.5	Свинец	59
2.7	Главная подгруппа пятой группы.....	63
2.7.1	Азот.....	64
2.7.2	Фосфор	68
2.7.3	Мышьяк	72
2.7.4	Сурьма	77
2.7.5	Висмут	79
2.8	Главная подгруппа шестой группы.....	81
2.8.1	Кислород	82
2.8.2	Сера.....	85
2.8.3	Селен.....	88

2.8.4	Теллур.....	91
2.8.5	Полоний.....	92
2.9	Галогены.....	93
2.9.1	Фтор.....	94
2.9.2	Хлор.....	97
2.9.3	Бром.....	100
2.9.4	Йод.....	102
2.9.5	Астат.....	105
2.10	Благородные газы. Восьмая группа.....	105
2.10.1	Гелий.....	106
2.10.2	Неон.....	109
2.10.3	Аргон.....	109
2.10.4	Криптон.....	110
2.10.5	Ксенон.....	111
2.10.6	Радон.....	112
2.11	Побочные группы периодической системы.....	112
2.12	Первая группа периодической системы. Подгруппа меди ...	113
2.12.1	Медь.....	113
2.12.2	Серебро.....	117
2.12.3	Золото.....	118
2.13	Побочная подгруппа второй группы.....	120
2.13.1	Цинк.....	120
2.13.2	Кадмий.....	123
2.13.3	Ртуть.....	126
2.14	Третья группа, побочная подгруппа.....	128
2.14.1	Скандий.....	128
2.14.2	Иттрий.....	130
2.14.3	Актиноиды.....	132
2.15	Подгруппа титана.....	134
2.15.1	Титан.....	134
2.15.2	Цирконий.....	137
2.15.3	Гафний.....	139
2.15.4	Курчатовий.....	140
2.16	Подгруппа ванадия.....	141
2.16.1	Ванадий.....	141
2.16.2	Ниобий.....	142
2.16.3	Тантал.....	144
2.17	Подгруппа хрома.....	146
2.17.1	Хром.....	146
2.17.2	Молибден.....	150
2.17.3	Вольфрам.....	153

2.18	Подгруппа марганца	155
2.18.1	Марганец	155
2.18.2	Технеций	157
2.18.3	Рений.....	158
2.19	Побочная группа восьмой подгруппы	159
2.20	Семейство железа.....	160
2.20.1	Железо	160
2.20.2	Кобальт.....	163
2.20.3	Никель	166
2.21	Платиновые металлы	168
	Заключение	172
	Литература	173
	Приложение А (информационное) Глоссарий	174